



Etude rhéologique de formulations thermodurcissables, pour la modélisation de procédés de type SMC

Alexandre Rothan

► To cite this version:

Alexandre Rothan. Etude rhéologique de formulations thermodurcissables, pour la modélisation de procédés de type SMC. Mécanique [physics]. Université de Strasbourg, 2016. Français. NNT : 2016STRAE003 . tel-01412658

HAL Id: tel-01412658

<https://theses.hal.science/tel-01412658>

Submitted on 8 Dec 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.



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

ÉCOLE DOCTORALE 182
unité de recherche : UPR22-CNRS

THÈSE présentée par :
Alexandre Rothan
soutenue le : **25 janvier 2016**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**
Discipline/ Spécialité : Physique / Rhéologie & Matériaux Composites

**Etude rhéologique de formulations
thermodurcissables, pour la
modélisation de procédés de type SMC**

THÈSE dirigée par :
Pr. Muller René

Professeur, université de Strasbourg

RAPPORTEURS :
Pr. Grohens Yves
Mr. Marchal Philippe

Professeur, Université de Bretagne-Sud
Ingénieur de Recherche CNRS, Université de Lorraine

AUTRES MEMBRES DU JURY :
Examineur interne
Mr. Hébraud Pascal

Directeur de Recherches CNRS, Université de Strasbourg

Co-directeur de Thèse
Dr. Bouquey Michel

Maître de conférences, Université de Strasbourg

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse René Muller, pour sa disponibilité, son soutien, et sa confiance tout au long de ces trois années. Nos discussions étaient très agréables et profitables, et j'en garderai un bon souvenir.

Mes remerciements vont aussi vers mon co-directeur, le Docteur Michel Bouquey, qui a lui aussi toujours répondu présent lorsque j'avais besoin de son aide, ainsi qu'au Professeur Pascal Hébraud, avec qui j'ai eu de très bon échanges sur la rhéologie des suspensions.

Je remercie également mes rapporteurs Monsieur Philippe Marchal et le Professeur Yves Grohens pour leurs remarques très constructives, qui m'ont permis d'améliorer le niveau de ce manuscrit.

Je remercie chaleureusement le Professeur Yves Grohen ainsi que le Docteur Mickael Castro pour m'avoir très bien accueilli dans leur laboratoire à Lorient pendant deux semaines. Sans vous, le deuxième chapitre de ce manuscrit n'existerait pas. Ce deuxième chapitre, je le dois tout autant à ma compagne Pauline et à François-Xavier pour leur aide précieuse.

Alexandre Collard, je te remercie pour ton aide et ton implication pour les caractérisations chimiques. J'ai tout autant apprécié travailler avec toi que j'ai apprécié nos discussions moins formelles.

Je dois énormément à ceux qui ont contribué à l'ambiance du laboratoire. Merci à François pour tes blagues pendant ces trois années. Merci à Thibaud pour ta patience remarquable lorsqu'on jouait au tennis. Merci à Wei pour les histoires et les « snacks » que tu ramenaes de Chine. Merci à Stéphane, Camille, Pierre, Stéphanie, Matthieu, Rigoberto, Morgane pour m'avoir supporté et pour votre bonne humeur.

Enfin, merci à toi Pauline, pour tes encouragements, ton soutien sans faille, et pour ta lecture de ce manuscrit.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I Etude d'une formulation pour Sheet Moulding Compound	2
1.1 Introduction	3
1.1.1 Sheet Moulding Compound (SMC)	4
1.1.1.1 Composition.....	4
1.1.1.2 Procédé de fabrication	4
1.1.1.2.1 Préparation de la pâte mère	5
1.1.1.2.2 Préparation des feuillets de SMC.....	5
1.1.1.2.3 Mûrissement	5
1.1.1.2.4 Moulage	6
1.1.1.3 Rôle et description des constituants du SMC.....	7
1.1.1.3.1 Résine polymère	7
1.1.1.3.2 Agent anti-retrait	8
1.1.1.3.3 Les charges minérales	9
1.1.1.3.4 Les renforts fibreux	10
1.1.1.3.5 Le système catalytique.....	11
1.1.1.3.6 L'agent de mûrissement	13
1.1.1.3.7 Divers additifs	13
1.1.1.4 Domaines d'applications du SMC.....	13
1.1.1.5 Avantages du SMC.....	14
1.1.1.6 Comparaison avec les procédés similaires	14
1.1.1.6.1 RTM (Resin Transfer Moulding)	14
1.1.1.6.2 BMC (Bulk Moulding Compound)	14
1.1.1.6.3 GMT (Glass Mat Thermoplastic)	14
1.1.1.6.4 (D-SMC) Direct Sheet Moulding Compound	15
1.1.1.7 L'écoulement des SMC	15
1.1.2 Polymérisation radicalaire et réticulation	18
1.1.2.1 Amorçage.....	18
1.1.2.2 Propagation	19

1.1.2.3	Terminaison.....	19
1.1.2.4	Réticulation du styrène	20
1.1.3	Mécanismes de mûrissement.....	21
1.1.3.1	Introduction.....	21
1.1.3.2	Réaction homogène	22
1.1.3.3	Réactions hétérogènes.....	25
1.1.3.4	Conclusion	26
1.1.3.5	Les polyesters cristallins, une technique de mûrissement différente	26
1.1.4	Projet SMCéCO	27
1.1.5	Rhéologie des SMC	28
1.1.5.1	Rhéométrie par compression.....	28
1.1.5.2	Rhéométrie par cisaillement	29
1.1.5.3	Moule spirale ou « spiral flow mould ».....	29
1.1.6	Approche adoptée pour l'étude rhéologique	31
1.2	Etudes rhéologiques – écriture des lois de comportement	32
1.2.1	Partie expérimentale	32
1.2.1.1	Préparation des pâtes	32
1.2.1.2	Mesures de viscosité avec la géométrie Couette	33
1.2.1.3	Mesures de viscosité avec le rhéomètre capillaire	34
1.2.1.4	Mesures de viscosité avec la géométrie plan-plan	35
1.2.1.5	Mesures du taux de réticulation par DSC	36
1.2.2	Résultats	37
1.2.2.1	Loi de comportement d'une pâte non mûrie, non réactive	37
1.2.2.2	Loi de comportement pour une pâte mûrie, non réactive	42
1.2.2.3	Loi de comportement pour une pâte mûrie et réactive	44
1.2.2.3.1	Suivi par DSC	44
1.2.2.3.2	Suivi par rhéométrie	46
1.2.2.3.3	Corrélation entre DSC et rhéométrie	46
1.2.2.3.4	Ecriture de la loi de comportement d'une pâte mûrie et réactive.....	48

1.2.2.4	Détermination des énergies d'activation	49
1.2.2.4.1	Suivi par DSC	49
1.2.2.4.2	Suivi par rhéométrie	51
1.2.2.4.3	Corrélation entre DSC et rhéométrie.....	52
1.3	Influence de l'histoire de température et de cisaillement sur la viscosité de la pâte mûrie non réactive	52
1.3.1	Histoire de température	53
1.3.1.1	Résultats de rhéométrie capillaire	53
1.3.1.2	Résultats de rhéométrie oscillatoire	54
1.3.2	Histoire de cisaillement	56
1.3.2.1	Description du mélangeur RMX	56
1.3.2.2	Partie expérimentale	59
1.3.2.3	Résultats et discussions	59
1.4	Calculs de pression analytique-comparaison avec la simulation numérique	62
1.4.1	Calcul avec un contact collant	62
1.4.2	Calcul pour une compression lubrifiée : écoulement purement élongationnel.....	65
1.4.3	Applications numériques	67
1.4.4	Comparaison calcul analytique / simulation numérique.....	68
1.5	Essais de compression et simulation numérique	70
1.5.1	Partie expérimentale	70
1.5.1.1	Préparation des échantillons.....	70
1.5.1.2	Essais de compression	72
1.5.2	Résultats et simulation numérique.....	74
1.6	Conclusion.....	82
1.7	Bibliographie	85
Chapitre II Un comportement rhéologique inhabituel, la Rhéopexie Négative		90
2.1	Introduction	91
2.1.1	Rhéologie indépendante du temps	91
2.1.2	Rhéologie dépendante du temps	92
2.1.2.1	Thixotropie	92

2.1.2.2	Anti-thixotropie	92
2.1.2.3	Rhéopexie	93
2.1.2.4	Rhéopexie négative	93
2.1.3	Rhéologie des suspensions	94
2.1.4	Stabilisation d'une suspension	95
2.1.5	Origine de la floculation	95
2.1.6	Précaution au niveau de l'interprétation des résultats	96
2.2	Partie expérimentale	97
2.2.1	Préparation des échantillons	97
2.2.2	Nature des constituants du mélange	97
2.2.2.1	Particules de carbonate de calcium	97
2.2.2.2	BYK W996	98
2.2.2.3	Résines	98
2.2.2.4	PBQ	99
2.2.3	Procédure de mesure	99
2.3	Résultats	101
2.3.1	Influence du taux de cisaillement et de la concentration en particules	101
2.3.1.1	Viscosité en écoulement	101
2.3.1.2	Modules dynamiques	103
2.3.2	Influence du temps pendant lequel γ^2 est maintenu	105
2.3.3	Influence des constituants du mélange	106
2.4	Discussions	109
2.4.1	Nature des interactions	109
2.4.2	Origines possibles du phénomène	109
2.4.2.1	Formation et destruction d'un réseau	109
2.4.2.2	Adsorption et désorption du dispersant et/ou des résines	111
2.4.3	Temps caractéristiques observables	111
2.4.3.1	Explication de la démarche	111
2.4.3.2	Résultats	113
2.5	Conclusion	115

Conclusion générale.....	116
2.6 Bibliographie	117
3 Annexes	122
3.1 Détermination des propriétés thermiques de la pâte.....	122
3.1.1 Mesure de capacité calorifique massique	122
3.1.1.1 Calibration pour DSC modulée	122
3.1.1.2 Mesure de Cp de la pâte.....	123
3.1.2 Mesure de conductivité thermique	123
3.1.2.1 Dispositif commercial	123
3.1.2.2 Dispositif expérimental.....	124
3.1.2.2.1 Partie expérimentale	124
3.1.2.2.2 Calculs	125
3.1.2.2.3 Problèmes rencontrés.....	132
3.1.2.2.4 Résultats.....	133
3.2 Caractérisation du BYK W996	135
3.2.1 RMN	136
3.2.2 Infra-Rouge	138
3.2.3 Spectrométrie de masse	139

Introduction générale

La thèse présentée dans ce manuscrit est axée autour de deux chapitres distincts et indépendants l'un de l'autre.

Le premier chapitre se penche sur l'étude d'une formulation pour un procédé de moulage thermodurcissable : le Sheet Moulding Compound. Cette étude vise à écrire des lois de comportement rhéologiques qui serviront, via des simulations numériques, à prédire les forces mises en jeu lors de la compression de la matière.

Le second chapitre est motivé par une observation rhéologique inattendue lors de l'étude des mêmes composés que ceux utilisés dans les formulations étudiées dans le premier chapitre. Un approfondissement de cette observation a permis de mettre en évidence le comportement de rhéopexie négative exhibé par le mélange. A l'instar de la thixotropie par exemple, la rhéopexie négative est un comportement rhéologique dépendant du temps, mais cette dernière a été observée beaucoup plus rarement.

Le premier chapitre correspond au sujet de thèse tel qu'il a été défini à l'origine, et se confronte à des problématiques industrielles. Le second chapitre est plus académique.

Chapitre I

Etude d'une formulation pour Sheet Moulding Compound

1.1 Introduction

Ces dernières années, les matériaux composites ont été de plus en plus utilisés par l'industrie, dans de nombreux secteurs. A masse égale, leurs propriétés mécaniques concurrencent, et dans certains cas dépassent largement, celles des métaux. Pour cette raison, les composites ont trouvé une place de choix dans les applications où une économie de masse, associée à de bonnes propriétés mécaniques, est recherchée. C'est le cas par exemple du domaine automobile. En outre, la mise en œuvre des matériaux composites est beaucoup plus simple que celle des métaux.

Une certaine classe de composite est constituée de renforts fibreux, liés par une matrice polymère. Certains de ces composites font intervenir des fibres longues voire tissées, c'est le cas par exemple du RTM (Resin Transfer Moulding). D'autres, dits composites à renforts discontinus, font intervenir des fibres courtes. C'est le cas du BMC (Bulk Moulding Compound) ou du SMC (Sheet Moulding Compound). Nous nous pencherons par la suite sur ce dernier.

1.1.1 Sheet Moulding Compound (SMC)

Le « Sheet Moulding Compound (SMC) » ou moulage de feuillets composites pré-imprégnés, désigne à la fois un procédé de moulage thermodurcissable, et le matériau sous forme de feuillets qu'il fait intervenir [1].

1.1.1.1 Composition

Un SMC est composé majoritairement de :

- 25 % en masse de résine polymère et d'agent anti-retrait : généralement des résines polyester insaturées
- 50 % en masse de charges minérales : généralement du carbonate de calcium
- 25 % en masse de renforts fibreux : généralement des fibres de verre

A ces composants s'ajoutent, en quantité très inférieure :

- Le système catalytique : composé d'un amorceur de polymérisation et d'un inhibiteur ou retardateur de polymérisation.
- Divers additifs : démoulants, colorants, agents ignifugeants.
- L'agent de mûrissement : généralement de l'oxyde de magnésium. Il a pour rôle d'augmenter grandement la viscosité de la pâte qui constitue les feuillets de SMC avant le moulage.

1.1.1.2 Procédé de fabrication

Le procédé de fabrication de SMC peut se diviser en 4 étapes, voir Figure 1 :

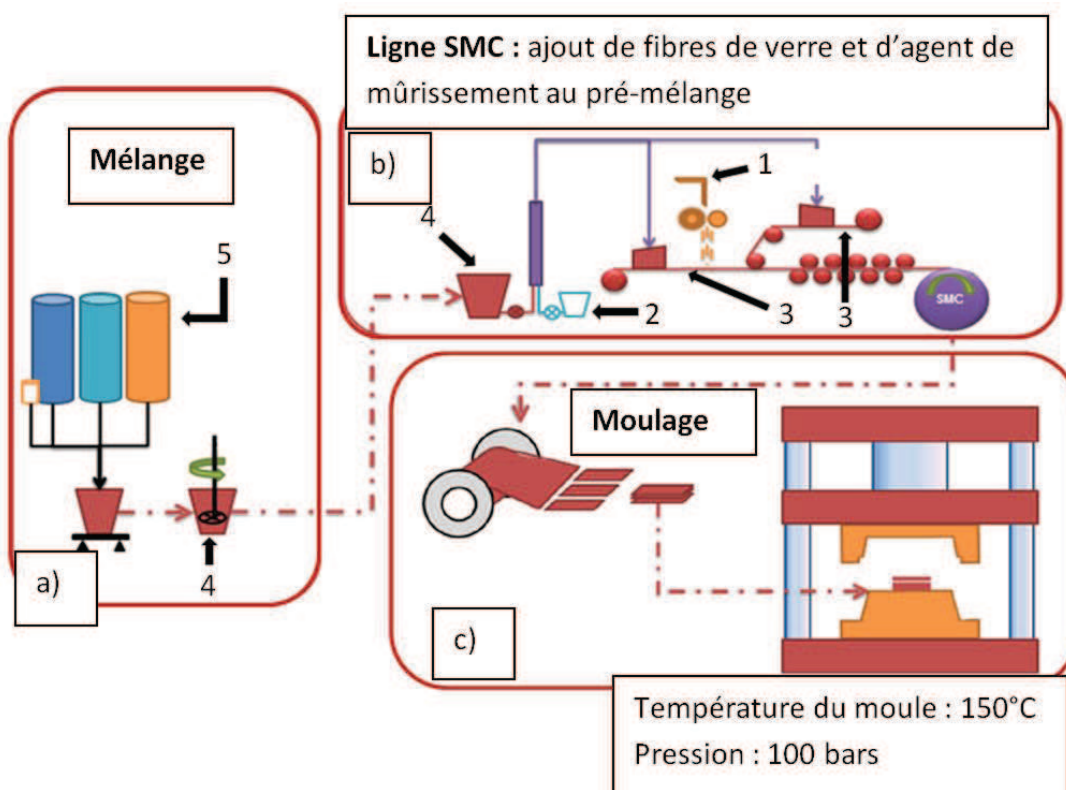


Figure 1 : procédé SMC.

1 : Fibres de verre

2 : Agent de mûrissement

3 : Feuilles de PE (polyéthylène)

4 : Pré-mélange

5 : Résines, système catalytique, charges, additifs (démoulants, colorants...)

1.1.1.2.1 Préparation de la pâte mère

Lors de cette étape, la résine, les charges, les additifs et le système catalytique sont mélangés. Voir Figure 1 a).

1.1.1.2.2 Préparation des feuillets de SMC

Lors de cette étape, l'agent de mûrissement est ajouté au mélange précédent. Le nouveau mélange ainsi obtenu est déposé sur un film de PE, et les renforts fibreux coupés sont déposés sur l'ensemble. Un autre film de PE recouvert du nouveau mélange vient se superposer au film précédent et passe à travers une série de rouleaux de calandrage afin d'obtenir une épaisseur uniforme et de bien imprégner les renforts fibreux dans la pâte. Voir Figure 1 b).

Une distribution homogène des fibres de verre dans l'épaisseur du SMC, ainsi qu'une imprégnation complète de ces dernières par la matrice est souhaitée à la fin de cette étape. C'est cependant un objectif difficile à réaliser en pratique : une viscosité trop élevée de la pâte ou un gonflement des fibres dû à la dissolution de l'ensimage dans la matrice peut aller à l'encontre de ces objectifs, et conduire à la présence d'air emprisonné dans le SMC [2]. Même si les défauts évoqués sont maîtrisés, la concentration en fibres de verre est plus élevée au cœur du flan du SMC que près des parois.

À la fin de l'étape de calandrage, le SMC est enroulé autour d'un rouleau. La tension appliquée pour enrouler le rouleau définit la pression appliquée sur les SMC lors de cette étape. Celle-ci doit être dosée soigneusement : en effet, une pression trop faible peut conduire à la formation de vides internes. Ceux-ci sont dus aux fibres de verre, qui se comportent comme des ressorts comprimés et exercent une force de rappel. En revanche une pression trop élevée peut conduire à un « essorage » du SMC, c'est-à-dire qu'une partie de la pâte est expulsée vers les surfaces libres du rouleau de SMC. Ces éventuels défauts dans le procédé sont tous deux accentués si la viscosité de la pâte est trop faible, et conduisent à autant de défauts géométriques, de faiblesses mécaniques et de défauts d'aspect de la pièce finale [1].

On obtient à la fin de cette étape un pré-imprégné se présentant sous la forme de feuillets souples de 2 à 3 millimètres d'épaisseur (la pâte est encore liquide à ce stade, mais le début de l'augmentation de viscosité due au mûrissement, ainsi que la forte teneur en fibre de verre, l'empêchent de s'écouler).

1.1.1.2.3 Mûrissement

Les feuillets préparés sont placés dans un local à une température entre 25°C et 35°C pendant une dizaine de jours. Sous l'effet de l'agent de mûrissement, la viscosité de la pâte augmente grandement : la pâte passe de l'état de liquide visqueux, (à la fin de l'étape 1) à celui de solide mou après l'étape de mûrissement (consistance proche de celle d'une pâte à modeler). L'étape de mûrissement permet d'obtenir des feuillets de

SMC plus rigides, mais gardant une certaine souplesse, et ayant un toucher propre, non collant. Ceci facilite grandement leur transport et l'opération de moulage.

Un bon contrôle de la vitesse de mûrissement est crucial. En effet, l'augmentation de viscosité liée au mûrissement est nécessaire pour garantir un entraînement des fibres lors de l'étape de moulage. Si la pâte est trop fluide, elle peut s'écouler en laissant les fibres de verre « derrière elle », entraînant une inhomogénéité dans la concentration en fibres de verre du produit fini. A l'inverse, une augmentation de viscosité précoce engendrerait des difficultés dans le mouillage des fibres de verre par la pâte.



Figure 2 : rouleau de SMC après mûrissement. (thèse du Dr. Olivier Giraud, Grenoble 2006)

1.1.1.2.4 Moulage

L'opération de moulage est manuelle, et nécessite l'intervention d'un ouvrier. Les films de PE recouvrant les feuillets de SMC sont retirés, et plusieurs flans de SMC, correspondant au volume nécessaire pour un remplissage complet du moule, sont empilés dans un moule ouvert, chauffé à 150°C (Figure 1, c). Le recouvrement, c'est-à-dire la surface occupée par les empilements de SMC par rapport à la surface totale du moule, varie généralement de 30 à 70%.

Pendant l'empilement, de l'air peut être emprisonné entre 2 flans de SMC, ce qui peut conduire à l'apparition de bulles ou de pores dans la pièce réticulée. Ceci peut être évité en partie en installant un système d'aspiration de l'air sur les parois du moule.

Une fois la matière placée dans le moule, le plateau supérieur est abaissé à une vitesse de quelques millimètres par seconde. Sous l'effet de la chaleur et de la pression de fermeture du moule, la pâte se fluidifie, s'écoule, et épouse les formes du moule, entraînant avec elle les fibres de verre. L'étape de fermeture du moule est brève (quelques secondes), après quoi le moule est maintenu fermé sous pression pendant une ou deux minutes.

Le système catalytique est normalement optimisé de telle sorte que la majorité de la réticulation ne commence qu'une fois l'écoulement du SMC terminé [3][4]. Cette condition est cruciale, car un début de réticulation avant remplissage complet du moule peut entraîner des difficultés pour la matière à remplir le moule. Il est en outre important que la température soit homogène au sein du moule, sans quoi les différences de températures entraîneront une réticulation non homogène, qui se traduira par des contraintes internes résiduelles, et un possible voilement des pièces [1]. La réticulation des pré-polymères polyester insaturés et du styrène se fait par polymérisation radicalaire. Après réticulation, la pièce solide ainsi formée est retirée du moule et ébavurée.

Les moules de SMC sont généralement en acier forgé ou coulé. Les surfaces sont polies et parfois traitées (chromage). Les moules peuvent être chauffés par une circulation de fluide (vapeur d'eau, huile). Cette solution permet une meilleure régulation thermique que les cartouches chauffantes électriques, car elle permet non seulement de chauffer le moule, mais aussi de le refroidir pendant les pics de réticulation où la température dépasse la température de consigne [1].

1.1.1.3 Rôle et description des constituants du SMC

1.1.1.3.1 Résine polymère

La résine est constituée de pré-polymères insaturés (généralement des polyesters de masse molaire 2000) et de 30 à 40 %m de monomères (généralement du styrène). Outre sa fonction de réticulation lors du moulage, le styrène sert également de solvant des pré-polymères, ce qui abaisse fortement la viscosité du mélange et rend possible les premières étapes du procédé. Les polyesters insaturés sont généralement des polymères linéaires issus de la polycondensation d'acides ou d'anhydrides avec des diols. Le co-produit de cette réaction est l'eau, et doit être éliminé.

Les résines les plus couramment utilisées sont les résines ortho, appelées aussi « general purpose ». Elles sont synthétisées à partir d'anhydride maléique, d'anhydride phtalique ou d'acide fumarique avec des glycols. Le 1,2-propylène glycol est le glycol le plus courant. Dans certains cas, du néopentyle glycol ou du bisphénol-A hydrogéné peut être utilisé, ce qui améliore les résistances thermiques et chimiques.

Les résines iso sont préparées avec les mêmes constituants que la résine ortho, en remplaçant l'anhydride phtalique par l'acide isophtalique. Ces résines sont plus chères, et ont une meilleure résistance thermique et chimique [5].

Les résines halogénées sont obtenues en utilisant des anhydrides ou phénols contenant des atomes de chlore ou de brome. Ceci permet d'augmenter grandement leurs propriétés ignifugeantes. Si la concentration de brome atteint 12% le polymère [6] peut même être auto-extinguible. Notons toutefois que pour des raisons de toxicité, l'usage des composés halogénés dans l'industrie est de plus en plus restreint.

Dans certains cas minoritaires, d'autres types de résines peuvent être utilisés :

- les résines phénoliques améliorent la résistance à la chaleur des pièces

- les résines époxydes et vinyle-esters améliorent les propriétés mécaniques
- des résines bio-sourcées peuvent également être utilisées [7][8][9].

1.1.1.3.2 Agent anti-retrait

L'agent anti-retrait est le plus souvent un polymère ou oligomère ne participant pas à la réaction de réticulation avec le reste de la résine. Il s'agit souvent de PMMA, de PVAc, ou de SBS [10], même si du polyéthylène [11] [12] ou du polystyrène [13] ont aussi été utilisés.

Le phénomène de retrait correspond à la réduction de volume de la pièce en sortie de moulage, et a pour origine le refroidissement de la pièce après moulage, ainsi que la réticulation. Lorsqu'il n'est pas contrôlé, il peut être supérieur à 7% pour la résine seule [5], et engendre des défauts à la surface et dans le cœur des pièces.

Le mode d'action de l'agent anti-retrait est le suivant : initialement dissous dans la résine, l'agent anti-retrait devient immiscible au cours de la réticulation, et se retrouve sous la forme de phase dispersée dans la résine. Ce changement de solubilité vient en partie de la baisse du moment dipolaire de la résine lorsqu'elle passe de l'état non réticulé à l'état réticulé. Un agent anti-retrait au moment dipolaire élevé sera donc plus facilement dissous dans la résine non réticulée, et aura tendance à précipiter lors de la réticulation [5]. Du fait de sa non miscibilité dans la résine, des zones mécaniquement plus fragiles apparaissent aux interfaces créées lors de la séparation de phases. Lors du refroidissement post-moulage, des micro-vides apparaissent à ces zones de fragilité. Le vide ainsi créé à l'intérieur de la matière permet de compenser le retrait [10][14] (voir Figure 3).

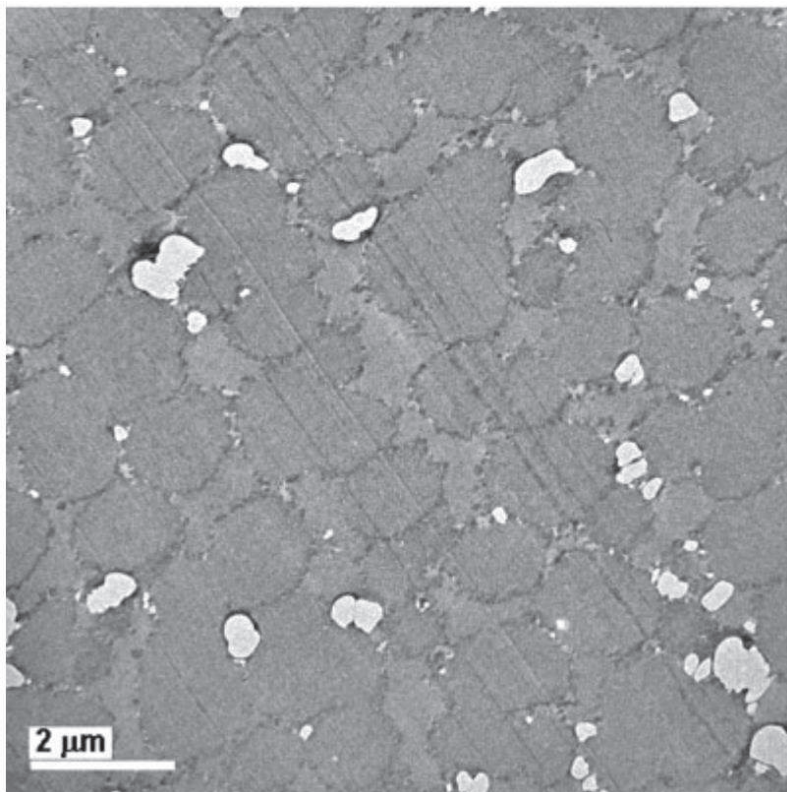


Figure 3 : clichés TEM (Microscopie Electronique par Transmission) d'un mélange polyester insaturé / styrène / PVAc (agent anti-retrait), sans charges, après réticulation. Les zones riches en polyester sont représentées par la phase gris foncé, les zones contenant le PVAc sont représentées par la phase gris clair. Les zones blanches représentent les micro-vides [15].

On appelle communément ces additifs « Low Shrink Agent » (LSA) ou « Low Profile Agent » (LPA). En pratique, les résines commerciales contiennent souvent l'agent anti-retrait dans leur formulation. On désigne par « Low Shrink Resin » une résine comportant jusqu'à 30% d'agent anti-retrait et permettant d'obtenir un retrait compris entre -0,05% et -0,3%. On désigne par « Low Profile Resin » une résine comprenant de 30 à 50% d'agent anti-retrait, et permettant d'obtenir un retrait inférieur à -0,05% [16], [17].

L'ajout d'agent anti-retrait abaisse de manière significative certaines propriétés mécaniques de la résine réticulée : le module de flexion et la résistance à la flexion subissent une baisse pouvant aller jusqu'à 40% et 20% respectivement, pour une concentration de LPA de 40% [18]. Une baisse du module de Young est également observée [19]. La baisse de module est attribuée à la nature des agents anti-retrait, qui sont des thermoplastiques dont le module est inférieur à celui des thermodurcissables.

Dans certains cas cependant, l'effet de l'agent anti-retrait sur les propriétés mécaniques peut aussi être positif. En effet, la déformation à la rupture en flexion diminue lorsque la quantité d'agent anti-retrait augmente, si cette quantité reste inférieure à une certaine valeur (10% en masse dans le cas de l'étude de Khoun et al.[18]). Mais la déformation à la rupture augmente avec la concentration d'agent anti-retrait lorsque celle-ci dépasse 10%. Cette double influence est attribuée à la compétition entre deux phénomènes : la baisse de la déformation à la rupture en flexion due à la baisse de la résistance en flexion, et l'augmentation de la déformation à la rupture liée à l'effet plastifiant de l'agent anti-retrait. Au vu des résultats mentionnés, il est supposé que le premier phénomène est prédominant à faible concentration d'agent anti-retrait, et que le second l'est à concentration élevée. Des tendances comparables ont été obtenues pour les propriétés de cisaillement.

Cependant, ces cas sont anecdotiques, et la baisse générale des propriétés mécaniques lors de l'ajout d'agent anti-retrait, mène à une préférence des « Low Shrink Resin » pour des applications structurelles, et à une préférence des « Low Profile Resin » lorsqu'un bel aspect est exigé. En outre, il a été constaté que certains agents anti-retrait abaissent le degré de conversion final [20], ainsi que la vitesse de réaction de réticulation [21].

1.1.1.3.3 Les charges minérales

Il s'agit généralement de carbonate de calcium (CaCO_3). Elles abaissent le coût de la pièce, améliorent ses propriétés ignifugeantes (car elles ne sont pas combustibles) et son aspect de surface. Aussi, les charges contribuent à abaisser le retrait. En effet, le retrait a pour origine la polymérisation de la résine et sa compression thermique lors du refroidissement. En remplaçant une part de la résine par des charges minérales, dont la dilatation thermique est faible, le retrait est abaissé d'autant.

Les charges sont également indispensables au procédé tel qu'il existe actuellement, car elles permettent d'augmenter la viscosité du mélange avant le mûrissement, suffisamment pour qu'il soit possible d'en faire des feuilles.

Dans des cas minoritaires, d'autres charges peuvent être utilisées comme des billes de verre creuses [16], qui ont l'avantage d'avoir une densité plus faible que le carbonate de calcium. Des charges d'hydroxyde d'aluminium sont également intéressantes pour leurs propriétés ignifugeantes supérieures, qui proviennent de leur décomposition endothermique à 220°C qui suit la réaction chimique suivante [1] :

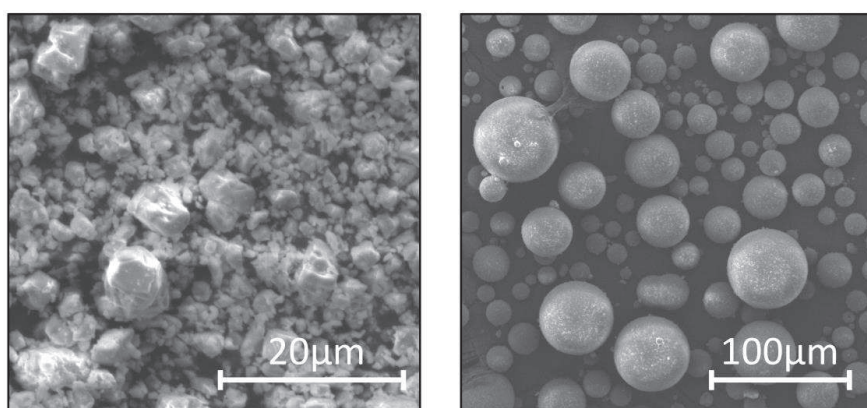


Figure 4 : micrographies MEB de CaCO_3 (a) et de billes de verre (b) [1]

1.1.1.3.4 Les renforts fibreux

Ils améliorent grandement les propriétés mécaniques de la pièce finale. Les fibres de verre de type E sont généralement choisies pour leur bon rapport propriétés/coût. Elles sont fabriquées par extrusion, puis étirage à grande vitesse pour abaisser le diamètre des filaments jusqu'à 15 µm. Ensuite, les filaments subissent un ensimage avant d'être utilisés, c'est-à-dire qu'une émulsion aqueuse de matière organique est déposée sur un ensemble de filaments en sortie de filière, et cet ensemble de filaments forme une mèche de fibre de verre. Différents composants sont utilisés, pour assurer les fonctions suivantes :

-les agents collants ont pour rôle de rassembler plusieurs centaines de filaments de verre d'un diamètre de 15 µm en une mèche qui a la forme d'une ellipse aplatie de grand axe 500 µm environ [1]. Une bonne intégrité des mèches est souhaitée avant qu'elles ne soient incorporées à la résine, car cela facilite leur manipulation et leur découpe. Suivant les applications, il peut être souhaitable que l'ensimage soit soluble dans la matrice, afin de disperser au mieux les filaments, et d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques. Celles-ci sont dues à l'augmentation de la surface de l'interphase entre les fibres et la pâte. Dans le cas du SMC, l'ensimage est souvent non soluble dans la résine car cela facilite un bon remplissage du moule et une distribution homogène des fibres [1].

-des tensio-actifs et des agents lubrifiants sont utilisés pour augmenter la résistance à l'abrasion des fibres

-des silanes sont utilisés pour améliorer l'adhésion entre les fibres et la matrice. Leur mécanisme d'action est présenté en Figure 5 et implique une hydrolyse en milieux aqueux, suivie de la formation d'un pont siloxane Si-O-Si. Le radical R peut comprendre une insaturation lui permettant de se lier chimiquement par copolymérisation avec le reste de la résine pendant l'étape de moulage.

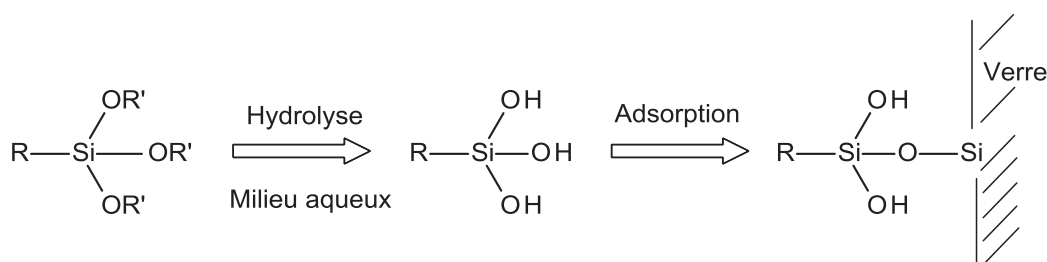


Figure 5 : adsorption des silanes à la surface des fibres de verre

Après un traitement thermique de plusieurs heures à plus de 100°C pour évaporer l'eau de l'ensimage [16], les mèches sont enroulées ensemble pour former une bobine de roving.

Bien que les fibres de verre soient largement majoritairement utilisées, d'autres fibres (kevlar, carbone) [22][23], peuvent également être utilisées si des propriétés mécaniques supérieures sont visées. En outre, des fibres bio-sourcées (lin, chanvre...) peuvent aussi être utilisées [24][25]. Outre les avantages d'ordre environnemental évidents, elles présentent des propriétés d'isolation thermique et sonore intéressantes ainsi qu'une densité réduite par rapport aux fibres de verre. Leurs propriétés mécaniques sont en général du même ordre de grandeur que celles des fibres de verre, même si elles sont souvent inférieures. Par ailleurs les fibres naturelles présentent une tendance à absorber l'eau, ce qui peut être un problème dans le cas des SMC, notamment car la présence d'eau a une influence importante sur le mûrissement. Elles sont également plus sensibles que les fibres de verre au vieillissement dû à la présence d'eau ou aux UV [1].

1.1.1.3.5 Le système catalytique

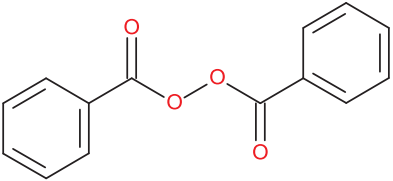
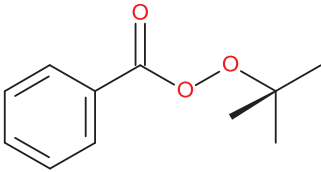
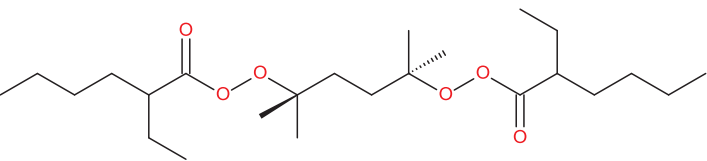
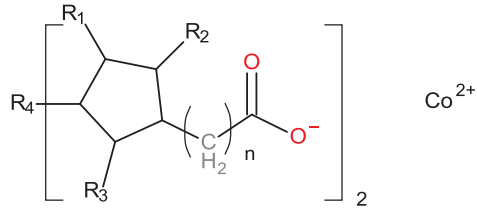
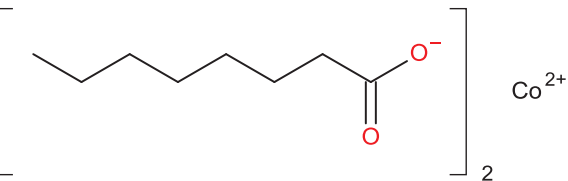
Il est composé d'un amorceur de polymérisation, généralement un peroxyde, et d'un inhibiteur ou retardateur de polymérisation, généralement une quinone. Un dosage fin du système catalytique est crucial pour le procédé SMC. En effet, il doit assurer une absence de réaction pendant les phases de mûrissement, de transport, et de stockage, sachant que la variation de température lors du transport en camion peut être très importante (de 0°C à 40°C).

Le système catalytique doit aussi laisser le temps au SMC de s'écouler dans le moule lors du moulage, sans quoi des problèmes de remplissage du moule ou de mauvais aspect de surface peuvent survenir du fait d'un début de réaction prématuré.

Paradoxalement, il doit assurer une réaction complète, et suffisamment rapide pour correspondre au temps de cycle de quelques minutes par pièce.

L’amorceur de polymérisation utilisé est défini par la température de réticulation désirée. Pour des températures autour de 75°C, du peroxyde de benzoyle peut être utilisé. Autour de 140°C on utilisera plutôt du perbenzoate de tert butyle. Dans les travaux présentés par la suite, le Trigonox 141, plus adapté à des températures autour de 100°C, a été utilisé. Certains catalyseurs métalliques, comme le naphténate de cobalt ou l’octanoate de cobalt, peuvent être ajoutés pour accélérer la réaction de décomposition des peroxydes [5].

Tableau 1 : quelques amorceurs de polymérisation et catalyseurs

	Peroxyde de benzoyle (60°C – 90°C)
	Perbenzoate de tert-butyle (130°C – 150°C)
	Trigonox 141 (Akzo Nobel) 2,5-Dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexane (100°C)
	Naphténate de cobalt R ₁ , R ₂ , R ₃ , R ₄ sont des chaînes carbonées ou des atomes d’Hydrogène
	Octanoate de cobalt

1.1.1.3.6 L'agent de mûrissement

Il s'agit le plus souvent d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques. Le plus couramment utilisé est l'oxyde de magnésium (MgO). Il a pour rôle d'augmenter grandement la viscosité de la pâte qui constitue les feuillets de SMC avant le moulage. Le principe de fonctionnement des agents de mûrissement sera détaillé dans la partie

1.1.1.3.7 Divers additifs

Les démoulants sont le plus souvent des stéarates de zinc ou de calcium, ou des acides gras stéariques [16]. On utilise généralement des démoulants internes, qui sont mélangés à la pâte, mais il existe aussi des démoulants externes, qui sont appliqués sur les parois du moule avant chaque moulage.

Des agents ignifugeants sont souvent nécessaires, notamment pour des applications automobiles ou électriques. A cet effet, de l'hydroxyde d'aluminium ou des composés organiques halogénés ou contenant du phosphore peuvent être ajoutés à la formulation [26]. Cependant les composés halogénés ont tendance à dégager des gaz toxiques lors de leur combustion, et sont souvent interdits pour cette raison.

Réduire l'évaporation du styrène présente un intérêt évident pour le SMC. Des études ont montré que cela peut être achevé en incorporant à la formulation de l'acide succinique substitué, ou de l'acide silicique pyrogène avec des groupements hydrophiles et hydrophobes [5].

Si une coloration est désirée, des pigments sont incorporés à la formulation. Ce sont en général des oxydes métalliques, des sels, ou du noir de carbone [1].

1.1.1.4 Domaines d'applications du SMC

Le procédé SMC est industriellement intéressant pour la production de moyennes séries. Il est particulièrement utilisé dans les domaines suivants :

-transport routier, pour les pièces de carrosserie (pare-chocs, ailes, portières, capots), et les pièces intérieures.

-transport ferroviaire et maritime

-électrique (armoires électriques, disjoncteurs, composants de panneaux solaires).

-sanitaire, pour la réalisation de baignoires, d'éviers, et d'assises de toilettes

-domestique pour des systèmes de ventilation, des panneaux de piscine et des miroirs paraboliques

-aéronautiques ou plus rarement aérospatial existent également, notamment en remplaçant les fibres de verre par des fibres de carbone, aux propriétés mécaniques supérieures [1] [16].

-sport.

1.1.1.5 Avantages du SMC

De nombreux avantages sont inhérents au procédé SMC :

Des pièces grandes, et à la géométrie complexe peuvent être réalisées. Il est par exemple possible, en une seule opération de moulage de SMC, de réaliser une pièce dont l'équivalent en acier aurait nécessité l'assemblage de plusieurs pièces [16]).

Par ailleurs, le procédé est relativement écologique car il génère peu de déchets. En outre seulement 25% en masse de la pièce provient de composés pétro-sourcés, le reste de la masse provenant de charges minérales et des fibres de verre.

En outre, les SMC sont des matériaux versatiles, de par les nombreuses variations de formulation possibles et un bon aspect de surface peut être obtenu.

1.1.1.6 Comparaison avec les procédés similaires

1.1.1.6.1 RTM (Resin Transfer Moulding)

Le procédé RTM consiste à remplir de résine un moule pré-rempli de fibres de verre ou autre renfort. Les renforts sont généralement longs, et parfois tissés, ce qui confère des propriétés mécaniques supérieures à la pièce. Notons que la grande dimension et le tissage des fibres abaissent la complexité géométrique des pièces qu'il est possible d'obtenir.

1.1.1.6.2 BMC (Bulk Moulding Compound)

Le BMC est également un procédé d'injection, mais contrairement au RTM, les renforts fibreux sont eux aussi injectés. Ils sont pour cette raison plus courts, et partiellement rompus en cours d'injection, ce qui entraîne des propriétés mécaniques moindres que celles obtenues par SMC. Le BMC présente par contre l'avantage d'être facilement automatisable, et de ne pas générer de déchet, contrairement au SMC où une étape d'ébavurage est nécessaire en fin de moulage. Au niveau des performances mécaniques des composites, le SMC se situe entre le RTM (Resin Transfer Moulding) et le BMC (Bulk Moulding Compound).

1.1.1.6.3 GMT (Glass Mat Thermoplastic)

Il existe aussi des procédés thermoplastiques, comme le GMT [27] (Glass Mat Thermoplastic) dont le procédé de fabrication est très similaire à celui des SMC : préparation d'un pré-produit, puis moulage par compression. Contrairement au SMC, il n'y a dans le cas du GMT aucun changement chimique du pré-produit au produit final, le polymère thermoplastique est simplement refondu lors du moulage. Les forces mises en jeu lors de la compression sont plus reproductibles pour le GMT, car il n'y a pas d'étape de mûrissement, cette dernière pouvant induire de fortes variations au niveau de la rhéologie en SMC. En outre, l'absence de styrène est un avantage fort de ce procédé par rapport SMC. En effet, le styrène est volatil et nocif, et son évaporation est elle aussi susceptible d'induire des changements rhéologiques lors du moulage SMC, ainsi qu'une détérioration des propriétés mécaniques de la pièce finale. En revanche, la résistance à la chaleur, et les

propriétés mécaniques des GMT sont inférieures à celle des SMC, et l'étape de préparation du pré-produit nécessite un apport de chaleur (car elle fait intervenir du polymère fondu) ce qui n'est pas le cas du SMC.

1.1.1.6.4 (D-SMC) Direct Sheet Moulding Compound

Notons qu'il existe des procédés automatisés, appelés Direct Sheet Moulding Compound (D-SMC) [28],[29], pour lesquels l'étape de moulage se fait automatiquement, sans quitter la ligne de production, directement après la fabrication des feuillets de SMC. Ce procédé permet un meilleur rendement que le SMC classique que nous venons d'évoquer. Sa production présente toutefois une contrainte importante. En effet, toute la chaîne de production doit se faire sur le même site de production, contrairement au SMC classique pour lequel il est possible de fabriquer le pré-produit sur un site A, puis de le déplacer vers un site B pour le moulage. Le D-SMC présente de grandes différences avec le SMC classique, car l'absence d'agent de mûrissement change les viscosités mises en jeu. Par conséquent, la problématique d'entraînement des fibres de verre et les pressions lors du moulage sont différentes. Aussi, le contrôle du système catalytique est beaucoup plus simple, car contrairement au SMC classique, le D-SMC n'a pas besoin de rester chimiquement stable pendant plusieurs jours avant le moulage.

1.1.1.7 L'écoulement des SMC

Cette partie consiste en une description non exhaustive de l'écoulement des SMC lors de leur compression à haute température.

La présence de fibres de verre et leur orientation préférentielle dans le plan (non anisotropie), le comportement non newtonien de la résine chargée, ainsi que la non-homogénéité thermique lors de la compression sont autant de facteurs qui rendent complexe la description de l'écoulement des SMC.

Pendant la phase de fermeture du moule, la température à la surface inférieure du SMC, puis celle à la surface supérieure (mise en contact avec la paroi du moule quelques instants plus tard) augmente rapidement et fortement, entraînant une chute importante de la viscosité. En revanche, la température à cœur reste initialement basse, et la viscosité élevée.

Une description simpliste de l'écoulement consisterait à dire que les couches externes (celles initialement en contact avec les parois du moule, peu visqueuses et pauvres en fibres) agissent comme couches lubrifiantes, et subissent un écoulement en cisaillement, alors que la couche centrale subit une compression lubrifiée, et donc un écoulement élongationnel de type bouchon [30][31][32].

Ce profil d'écoulement est schématisé sur la Figure 6. En plus du glissement de la couche centrale, Barone et Caulk ont remarqué que les flans de SMC pouvaient glisser les uns sur les autres à faible vitesse de fermeture du moule [30]. A vitesse de fermeture élevée, les flans de SMC sont solidaires entre eux et, au glissement à la paroi près, se déforment uniformément.

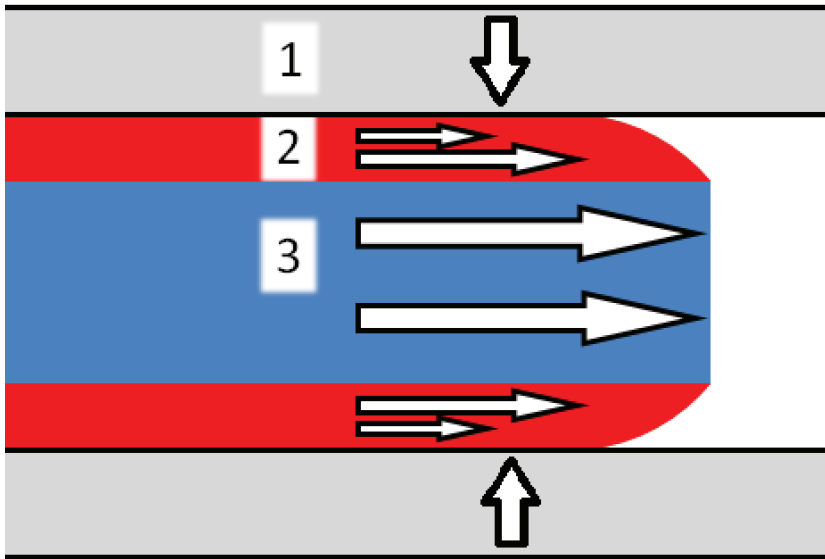


Figure 6 : représentation simplifiée de l'écoulement des SMC. 1) paroi supérieure du moule, 2) tranche de matière pauvre en fibres qui subit du cisaillement et agit comme couche lubrifiante, 3) tranche de matière riche en fibres qui subit une compression lubrifiée

Comme cela a été évoqué dans la partie « 1.1.1.2.2 : Préparation des feuillets de SMC », avant le moulage, le centre des flans de SMC est une zone riche en fibres de verre, alors que les parois sont pauvres en fibres de verre. Un empilement de flans de SMC avant moulage peut donc être vu comme une succession de couches pauvres en fibres de verre, et de couches riches en fibres de verre. Cette structure en strates disparaît en cours de compression (ce qui est favorable à l'aspect et aux propriétés mécaniques de la pièce). Cela implique donc que l'écoulement est plus complexe qu'un écoulement purement de type bouchon. En effet, les zones riches en pâte sans fibre jouent le rôle de réservoir, et cette pâte diffuse vers les zones voisines riches en fibres lors de la compression [33], ce qui contribue à homogénéiser la concentration en fibres de la pièce réticulée. Cependant, bien que la structure en strates disparaisse, le cœur de la pièce réticulée est toujours plus riche en fibres que les parois, ce qui implique aussi une migration de la pâte non seulement vers les zones riches en fibres, mais aussi vers les parois.

Odenberger et son équipe [32], ont représenté le front d'écoulement d'un SMC pendant la compression. Ses observations montrent que le flux peut se diviser en trois phases : expulsion de matière, écoulement, et ébullition.

Les auteurs ont observé la phase d'expulsion de matière, en photographiant les premiers instants d'un essai de compression (Figure 7). A cet effet, ils ont utilisé une caméra Panasonic F15HS. La caméra est translatée dans la direction de l'écoulement au cours de l'essai, afin de rester à tout moment centrée sur le front d'écoulement. Un empilement de 5 flans de SMC commerciaux, de forme circulaire, est disposé sur le plateau inférieur, avant d'être comprimé par une presse hydraulique.

Cette phase d'expulsion correspond au premier jet dans la direction de l'écoulement de la matière issue des couches adjacentes aux parois du moule. Lorsque la température du moule est homogène, la matière au contact du plateau inférieur est éjectée avant celle qui est au contact du plateau supérieur, car elle est plus

chaude que cette dernière du fait de sa plus longue mise en contact avec les parois. Pour faire en sorte que l'expulsion de matière se produise de manière simultanée au niveau de la paroi supérieure et au niveau de la paroi inférieure, il faut que la température du plateau supérieur soit plus élevée que celle du plateau inférieur. Cette situation est représentée sur la Figure 7, mais l'expulsion de matière est malgré cela plus prononcée au niveau du plateau inférieur.

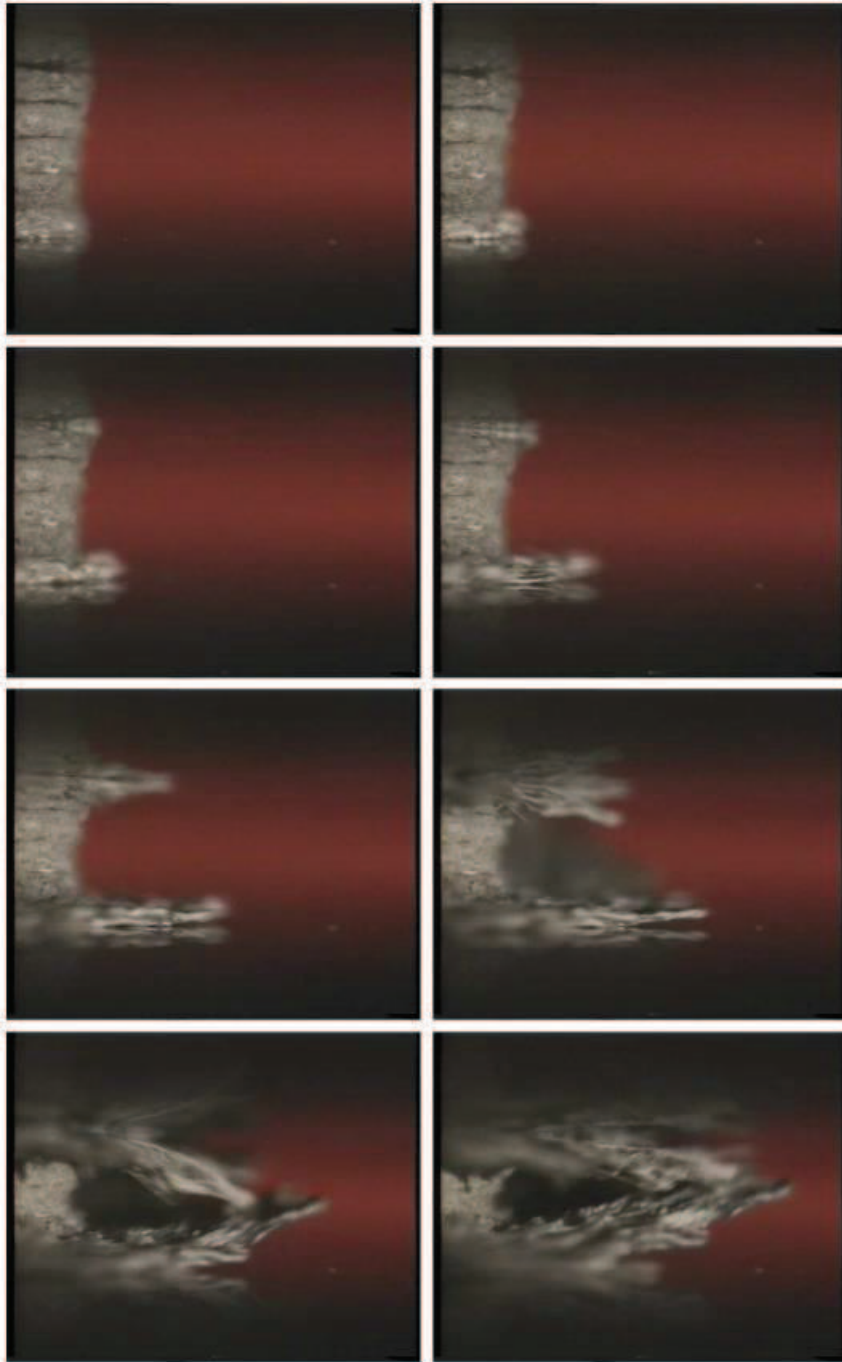


Figure 7 : [32] vitesse de fermeture : 2 mm/s, température du plateau inférieur : 135°C, température du plateau supérieur : 165°C. Intervalle de temps entre deux clichés : 0,32 sec.

Après cette phase d'expulsion, le front d'écoulement se stabilise, ce qui correspond à la phase d'écoulement. Au cours de cette phase, la formation de bulles (peut-être du styrène en ébullition) est observée au niveau du

front d'écoulement, car c'est la région où la pression est la plus faible. Remarquons qu'il est également possible que la phase d'expulsion de matière soit responsable d'encapsulation d'air, qui est une autre origine au phénomène d'apparition de bulles d'air.

La complexité des mécanismes d'écoulement est donc importante, même dans le cas simple d'un écoulement dans le plan. Dans les zones complexes du moule, telles que les angles ou les inserts, des mécanismes encore plus compliqués sont mis en jeu, et peuvent dans les cas les plus défavorables, mener à une séparation fibres/matrices [1]

1.1.2 Polymérisation radicalaire et réticulation

La réticulation se fait par voie radicalaire. Il s'agit du procédé de polymérisation en chaîne le plus utilisé en industrie, car il est facile à mettre en œuvre, et tolère beaucoup mieux la présence d'impuretés que la polymérisation cationique ou anionique. La polymérisation en chaîne, qui consiste à incorporer des monomères les uns après les autres sur le centre actif porté par la chaîne en croissance, s'oppose à la polymérisation par étapes comme la polyaddition ou la polycondensation.

La polymérisation radicalaire peut se diviser en 3 étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison. Chacune de ces étapes est régie par des lois de cinétique.

1.1.2.1 Amorçage

L'étape d'amorçage peut elle-même se subdiviser en 2 étapes : la production d'un radical et le transfert de ce radical vers un monomère.

La production d'un radical se fait très souvent par la décomposition d'un amorceur, qui est généralement un peroxyde. Sous l'action de la chaleur ou d'un rayonnement, la liaison O-O du peroxyde se rompt et deux radicaux sont produits. La Figure 8 présente la décomposition du peroxyde de benzoyle. Certains monomères, comme le styrène, sont capables de polymériser en l'absence d'amorceur, sous l'action de la chaleur ou d'un rayonnement. Pour empêcher cela, le styrène est généralement commercialisé « stabilisé », c'est-à-dire avec un inhibiteur de polymérisation.

Le transfert du radical vers un monomère est schématisé sur la Figure 9.

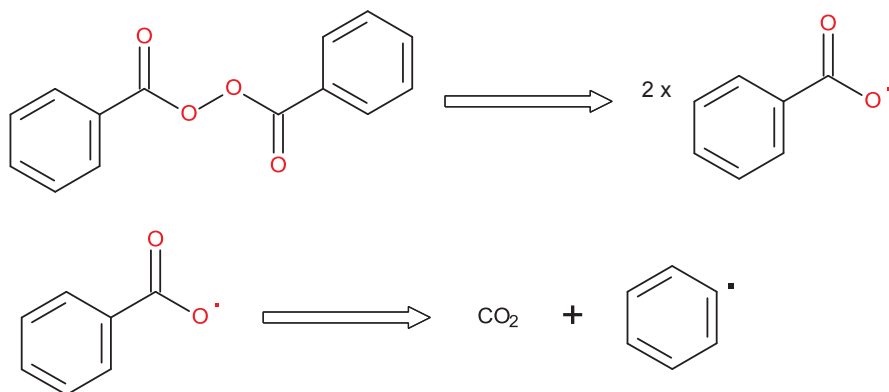


Figure 8 : schéma de décomposition du peroxyde de benzoyle

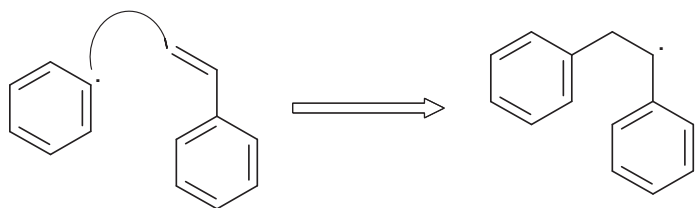


Figure 9 : amorçage, transfert au monomère styrène

1.1.2.2 Propagation

L'étape de propagation est une incorporation successive de monomères à la chaîne en croissance (Figure 10). Celle-ci se poursuit jusqu'à ce qu'une réaction de terminaison ou de transfert se produise.

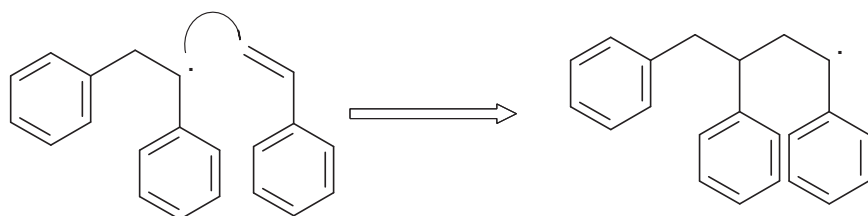


Figure 10 : propagation, polymérisation du styrène

1.1.2.3 Terminaison

L'étape de terminaison représente la fin de vie de la chaîne en croissance. Les radicaux sont détruits, et la chaîne cesse d'intégrer de nouveaux monomères. La terminaison fait intervenir deux radicaux de chaînes en croissance. Elle peut se faire par recombinaison (Figure 11), à savoir l'addition des deux chaînes en croissance, qui conduit à la formation d'un polymère de masse plus élevée, ou par dismutation (Figure 12), à savoir la capture du radical d'un polymère en croissance par le radical de l'autre polymère en croissance. La terminaison par dismutation n'a pas d'influence sur les masses molaires.

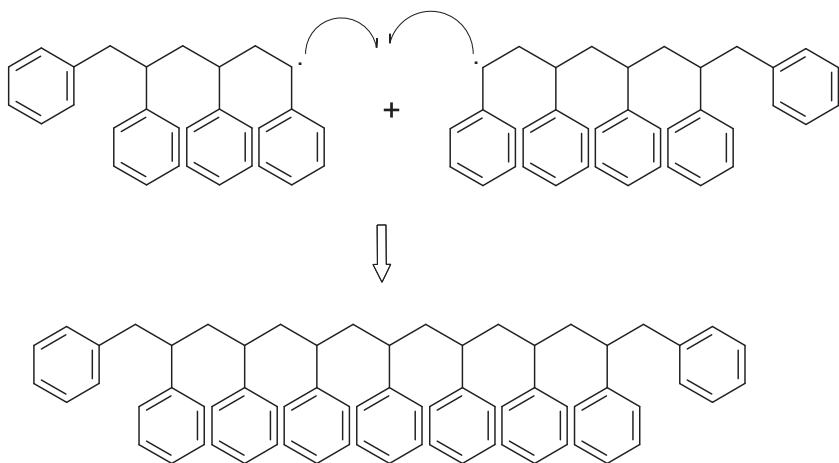


Figure 11 : terminaison par recombinaison

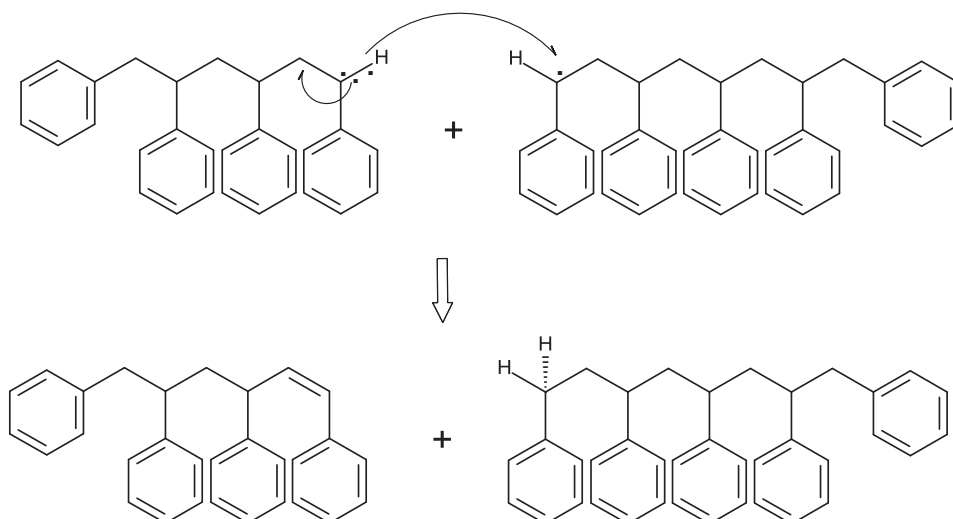


Figure 12 : terminaison par dismutation

A ces étapes s'ajoutent des réactions de transfert. En effet, un radical d'une chaîne en croissance est très réactif, et pourra être transféré à d'autres espèces chimiques présentes dans le milieu (solvant, monomère, polymère). Ceci aura pour effet de stopper la croissance de la chaîne qui a cédé le radical, et de créer un autre radical, qui génèrera éventuellement à son tour une chaîne de polymère.

1.1.2.4 Réticulation du styrène

Les figures présentées ci-dessus présentent l'homo-polymérisation du styrène. Le mécanisme est identique dans le cas de la réticulation des résines UP, à ceci près qu'il fait intervenir les insaturations des UP en plus du styrène. Une représentation est donnée en Figure 13.

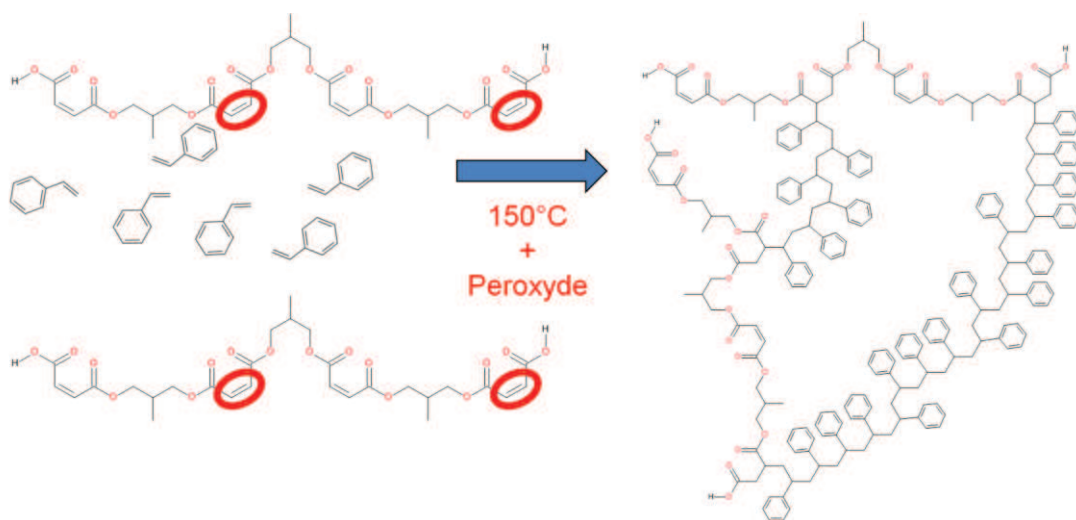


Figure 13 : réticulation de la résine styrène + polyester insaturé

L'étape de réticulation dure en général de 1 à 5 min [1]. Au niveau de la structure du matériau, elle peut se diviser en 3 étapes : induction, formation de micro-gel et macro-gélation.

-la première étape est la période d'induction, pendant laquelle les radicaux libres générés par les amorceurs sont consommés par l'inhibiteur. Il n'y a pas ou peu de polymérisation pendant cette étape.

-une fois la majeure partie de l'inhibiteur consommé, la réticulation commence et on assiste à la formation de micro-gels [34]. Les particules formées sont constituées de polymères hautement cyclisés et réticulés, mais elles ne sont pas connectées entre elles. La réactivité des radicaux des particules ainsi formées baisse avec leur taille du fait de l'encombrement stérique, si bien que seules une dizaine d'unités polyester insaturés sont incorporées dans une particule. A ce stade, la réactivité du radical, ou plutôt sa disponibilité stérique, est tellement abaissée qu'une réaction de transfert est plus probable qu'une réaction de propagation. La taille des particules formées n'augmente quasiment pas pendant cette phase, mais leur nombre augmente de façon importante [34]. Ainsi, il y a de moins en moins de monomères polyester insaturé disponible, et de plus en plus d'insaturations en paroi des particules de micro-gel. En effet, seules 15% des insaturations des polyesters formant les micro-gels ont réagi à ce stade) et ce jusqu'à ce que la réaction avec les insaturations à la surface des particules de micro-gel soit favorable à une réaction avec les molécules de polyester insaturé.

-commence alors l'étape de macro-gélation, lors de laquelle les particules formées à l'étape précédente se lient chimiquement entre elles, le plus souvent via les monomères de styrène. Une augmentation importante de la viscosité s'en suit [34].

1.1.3 Mécanismes de mûrissement

1.1.3.1 Introduction

Plusieurs chercheurs ont contribué à apporter une meilleure compréhension du mécanisme de la réaction de mûrissement. A ce jour, plusieurs théories sont toujours proposées. Les mécanismes en concurrence, s'ils sont tous scientifiquement rigoureux et plausibles, sont aussi tous, dans une certaine mesure, remis en cause par des résultats expérimentaux de la littérature.

Dans le cas d'un SMC, la réaction de mûrissement se produit en présence de MgO et de pré-polymères polyester insaturés contenant des groupements acides carboxyliques en bout de chaîne. Plus généralement, la réaction se produit entre de nombreux oxydes ou hydroxydes alcalino-métalliques (les alcalino-terreux étaient anciennement dénommés comme métaux du groupe IIA) et plusieurs molécules présentant des groupements acides carboxyliques. Cette réaction conduit souvent à une augmentation très importante de la viscosité, comme c'est le cas pour les composés SMC par exemple. Dans d'autres cas, elle conduit à la formation de cristaux [35]. Dans les deux cas, des liaisons ou associations sont créées. Leur nature et leur mécanisme de formation sont longuement discutés dans la littérature, et une tentative visant à faire un bref état de l'art de ce sujet est présentée ici.

1.1.3.2 Réaction homogène

Une des premières études publiant des résultats sur le mûrissement a été menée par Otocka et al. [36]. Ils ont fait réagir des polybutadiènes terminés par des groupements acides carboxyliques ou des groupements ester, avec des oxydes de métaux alcalins et d'alcalino-terreux. Ils ont remarqué une augmentation de la viscosité de façon importante, d'un facteur 1000 dans certains cas. Les auteurs postulaient la formation de sels d'acides, qui s'associent entre eux sous l'action des forces de Coulomb. Cette association serait à l'origine de la montée de la viscosité.

Les alcalins participeraient à la formation de sels monovalents, alors que les alcalino-terreux participeraient à la formation de sels bivalents. A stœchiométrie par rapport aux groupes acides équivalente, l'augmentation de viscosité observée est dans le même ordre de grandeur pour tous les oxydes métalliques. Une stœchiométrie équivalente correspond à x mol d'acides pour x mol d'alcalins, ou $x/2$ mol d'alcalino-terreux.

Alvey et al. ont poursuivi les investigations sur le sujet [37] en utilisant des résines commerciales composées d'un mélange de styrène et de polyester insaturés terminés par des groupements carboxyle, et du MgO.

En faisant varier le ratio $r = \text{MgO}/\text{équivalent carboxyle}$, ils remarquent que la vitesse d'augmentation de viscosité, ainsi que la viscosité finale, augmentent avec r , pour un maximum atteint à $r = 6,5$.

Selon eux, cette réaction n'est pas comparable à une polycondensation qui engendrerait la formation de longues chaînes lors de laquelle l'ion Mg^{2+} servirait de pont entre deux fonctions acides. L'augmentation de viscosité serait plutôt liée à des interactions ioniques entre chaînes neutralisées, et non pas à une augmentation de la longueur des chaînes. Ils avancent deux arguments :

- 1) si l'augmentation de viscosité était due à la formation de longs polymères, alors la viscosité maximale serait obtenue pour un ratio r environ égal à 1, et non pas 6,5.
- 2) et surtout, ils ont observé qu'à degré de neutralisation des fonctions acides équivalent par MgO et NaOH, l'ajout de NaOH à la place du MgO mène à une augmentation de viscosité similaire. Le caractère bivalent des ions Mg^{2+} n'est donc pas nécessaire à une augmentation de viscosité. Ces résultats sont soutenus par ceux d'Otocka cités précédemment.

Le fait que l'augmentation de viscosité n'est pas due à une polycondensation faisant intervenir des ions bivalents n'est pourtant vérifié que lorsque la quantité de MgO ou de NaOH est supérieure à la quantité nécessaire pour obtenir une neutralisation de 100 % ($r = 1$ pour NaOH et $r = 0,5$ pour MgO). En dessous de cette quantité, aucune montée de viscosité n'est observée dans le cas de l'ajout de NaOH, alors qu'une faible montée en viscosité est observée avec le MgO. Ceci laisse penser qu'il y a bien un allongement de chaînes comparable à une polycondensation lorsque des métaux bivalents sont utilisés. Cette augmentation de la longueur de chaîne entraîne une augmentation de viscosité, mais celle-ci est faible devant celle qui résulte des liaisons dipolaires entre les sels ioniques formés. Cette hausse de viscosité se produit que le métal utilisé soit bivalent (magnésium) ou monovalent (sodium). Ce résultat est soutenu par d'autres auteurs comme Han et Lem [38], qui ont caractérisé par GPC des résines commerciales après mûrissement. Ils observent une

augmentation de Mw de 100% par rapport à des résines non mûries, mais cette augmentation est faible, et ne suffit pas à expliquer l'augmentation de viscosité. En évaluant la longueur des chaînes par titrage des groupements carboxyliques, ils estiment que le Mw a augmenté de 300%, ce qui ne suffit toujours pas à expliquer la forte viscosité de 10^5 Pa.s.

Avec du MgO, Alvey postule donc un mécanisme en deux étapes :

- 1) formation d'un sel de polymère de masse molaire élevé.
- 2) liaisons dipolaires entre les chaînes neutralisées, qui sont responsables de la plus grande montée en viscosité.

L'eau joue un rôle crucial dans la réaction. L'ajout d'eau, jusqu'à une certaine quantité, augmente la vitesse de montée initiale de la viscosité, mais baisse la valeur de viscosité finale atteinte [37]. Ces observations vont être confirmées par la majorité des chercheurs ayant étudié le sujet. Alvey attribue le premier phénomène à une augmentation de la solubilité du MgO en présence d'eau, et le second à une hydrolyse possible du sel de Magnésium carboxylate en présence d'eau.

En 1973, Vancso-Szmercsanyi et al. [35] publient des résultats de recherche se penchant sur des solutions de polyester insaturés. Ces polyesters comportent des groupements carboxyliques en bout de chaîne, et leurs réactions avec des oxydes métalliques divalents (ZnO, MgO, et CaO) sont étudiées. Les sels sont formés en milieu aqueux. Les auteurs proposent le mécanisme réactionnel suivant : en présence d'eau, un oxyde métallique peut se lier à la fonction acide carboxylique du polymère, pour former un sel basique.

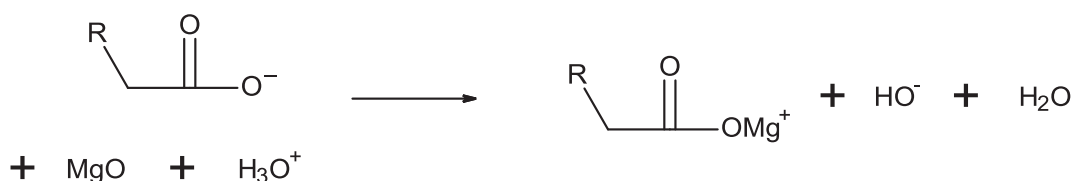


Figure 14 : formation d'un sel basique

A ce stade-là, la réaction peut se poursuivre, pour former un sel neutre, et un polymère de masse molaire supérieure.

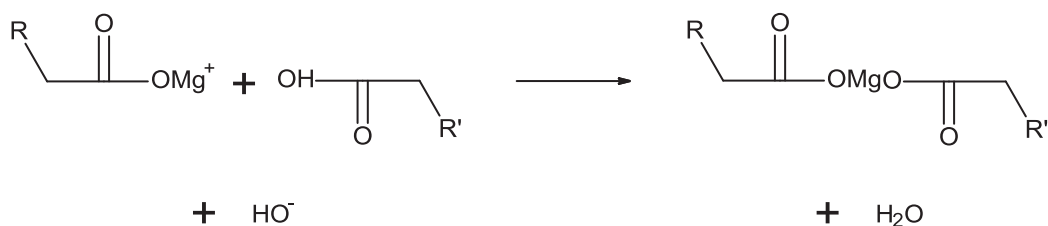


Figure 15 : formation d'un sel neutre

La formation du sel neutre peut aussi se faire sans augmentation de la masse molaire du polymère.

Le magnésium des produits des réactions présentées dans la Figure 14 et la Figure 15 est un accepteur d'électrons. Il peut interagir avec les groupements carbonyle (C=O) des esters, qui sont donneurs d'électrons.

Ceci conduirait à la formation d'un réseau tridimensionnel comme celui représenté sur la Figure 16.

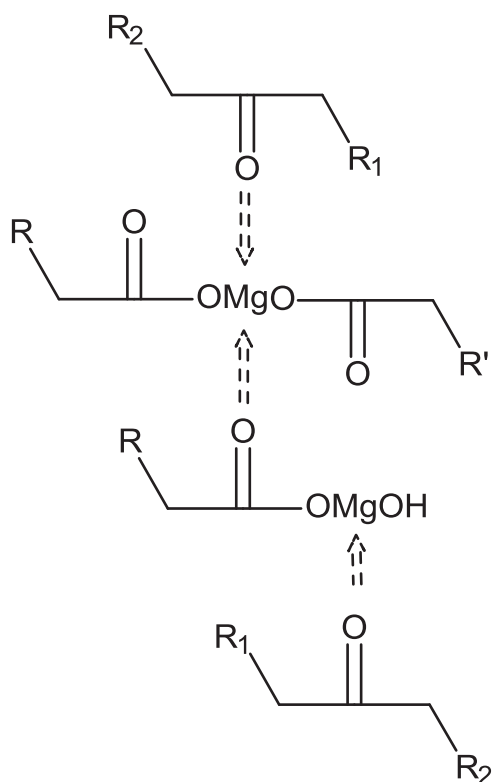


Figure 16 : interactions entre les carbonyles et le Mg des sels neutres et basiques

Des travaux postérieurs [39] des même auteurs, proposent une légère correction de la structure des sels neutres. Plutôt que d'être liés par un atome d'oxygène du groupement carboxylique uniquement (produit de la réaction représentée en Figure 15), les ions Mg^{2+} sont complexés par les groupements carboxyliques libres, qui agissent comme des ligands polychélatants (Figure 17).

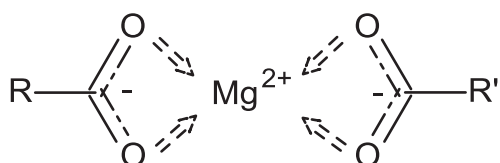


Figure 17 : complexation du Mg^{2+} par les carboxylates

A l'instar de la structure représentée sur la Figure 16, le métal central peut alors lier des ligands supplémentaires, comme des groupements hydroxyle ou ester. Cette étape est responsable de la hausse de la viscosité et est très lente, car la réaction est contrôlée par diffusion.

Contrairement aux travaux évoqués précédemment [35], ceux-ci [39] sont réalisés en milieu fondu. L'eau est donc présente en de très faibles proportions. Le rôle de l'eau est confirmé par le fait que lorsqu'elle est totalement absente du milieu, aucune réaction ne se produit, bien que des traces d'eau suffisent à initier la réaction. Lorsque la teneur en eau est plus importante, l'augmentation de viscosité observée est plus rapide mais atteint une valeur finale plus faible. Les auteurs attribuent cette valeur de viscosité plus faible au fait que l'eau se coordine aux sels de carboxylate de magnésium et entre donc en compétition avec les carbonyles des polyesters. Des résultats d'ATG confirment cette hypothèse.

Matsuda et al. [40] ont confirmé par FTIR, que les groupes carboxyliques sont bien dissociés en carboxylates (1^{ère} étape de la réaction d'après le mécanisme proposé par Vancso-Szmercsanyi). Ils observent, dans le cas de l'ajout de MgO au polymère, une augmentation importante des propriétés mécaniques, même en l'absence de liaisons ester, ce qui soutient les travaux d'Alvey [37]. Cependant, les travaux de Matsuda ne comprennent pas de comparaison entre des polymères contenant des esters, et ceux qui en sont dépourvus. Ils ne permettent donc pas à eux seuls de discuter du rôle des carbonyles sur l'augmentation de la viscosité.

Les travaux des auteurs cités jusqu'ici soutiennent tous, ou tout du moins ne s'opposent pas au mécanisme proposé par Vancso-Szmercsanyi (Figure 14 à Figure 17).

1.1.3.3 Réactions hétérogènes

D'autres chercheurs ont proposé des mécanismes de mûrissement différents de celui évoqué plus haut.

Judas et Fradet [41] soutiennent qu'après la formation des carboxylates de magnésium (qui est admise par tous les chercheurs cités ci-dessus), ceux-ci précipitent et s'agrègent pour former des domaines ioniques. Ces domaines, ainsi que l'entremêlement des chaînes de polymères qui y sont rattachées, sont responsables de l'augmentation de viscosité. Cette affirmation est soutenue par Rao et Gandhi [42] dont les résultats de SAXS et de TEM de la résine mûrie révèlent la formation d'agrégats d'ions Mg.

L'ajout d'eau ou de solvants polaires en quantité suffisante solvate les agrégats et les détruit, ce qui entraîne une chute de la viscosité. En revanche, de l'eau en faible quantité est favorable avec la première étape de formation des carboxylates de magnésium, en accord avec les auteurs cités dans la partie « 1.1.3.2 : Réaction homogène »

Eisemon et Lewis [43] proposent le mécanisme selon lequel les cristaux de MgO ne se dissolvent pas dans la résine. Au lieu de cela, les groupements carboxylates s'adsorbent dans les défauts de O^{2-} du cristal.

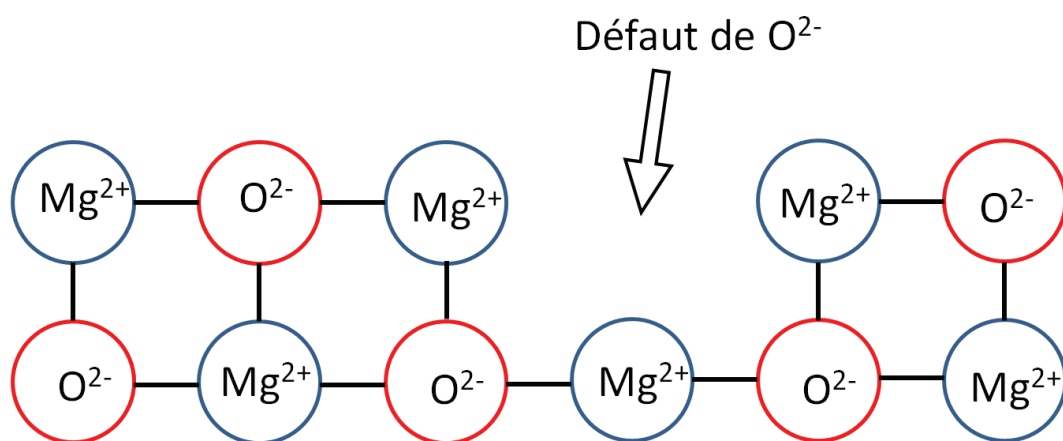


Figure 18 : défauts dans un cristal de MgO

Les cristaux jouent le rôle de nœud de réticulation, sur lesquels de nombreux polyesters viennent se greffer. L'origine de l'augmentation de la viscosité est en ce sens similaire à celle du mécanisme de Judas et Fradet [41], bien que pour ces derniers, les domaines ioniques sont constitués de carboxylate de magnésium précipités, alors que pour Eisemon et Lewis ces domaines sont les cristaux de MgO.

L'importance des défauts à la surface des cristaux a déjà été mise en évidence par plusieurs auteurs [44][45][46]. En l'absence de dissolution du MgO, ces défauts sont souvent à l'origine de sa réactivité.

Eisemon et Lewis font remarquer que la magnésie calcinée à très haute température (dead-burnt magnesite) n'est pas réactive : elle n'entraîne pas de réaction de mûrissement. Pourtant, sa composition chimique est identique à celle de la magnésie classique, seule sa surface est modifiée. D'après les auteurs, si la première étape de la réaction impliquait la dissolution du MgO, alors la surface des cristaux n'aurait pas d'influence sur la réactivité du MgO.

1.1.3.4 Conclusion

Il n'y a pas pour le moment de mécanisme réactionnel communément admis par la communauté scientifique. Le sujet est relativement peu couvert par la littérature, l'une des raisons possibles étant que le mûrissement n'intervient que dans certains procédés industriels (SMC, BMC) qui représentent globalement une petite part des matériaux polymères ou composites. Il est possible que le sujet soit mieux documenté dans la littérature de la chimie de coordination.

1.1.3.5 Les polyesters cristallins, une technique de mûrissement différente

Parallèlement à la technique de mûrissement classique discutée plus haut, d'autres chercheurs ont travaillé sur une technique de mûrissement se basant sur des polyesters cristallins [47][48][49], et s'affranchissant complètement d'oxydes métalliques. Ici, le principe du mûrissement est simplement la montée en viscosité due à la cristallisation des polyesters.

En incorporant environ 3% massique de polyesters cristallins à la formulation, ils arrivent à générer une forte montée en viscosité, compatible avec le procédé SMC, après cinq heures de mûrissement. L'avantage est double :

- d'une part, le temps nécessaire pour atteindre une viscosité satisfaisante est très inférieur aux 8 jours nécessaires au mûrissement à l'aide de MgO.
- d'autre part, la viscosité atteint un plateau, ce qui permet une meilleure reproductibilité des forces de compression mises en jeu lors du moulage qu'avec le mûrissement à l'aide de MgO, pour lequel la viscosité augmente continuellement pendant plusieurs jours.

En outre, des effets négatifs sur le taux de conversion final ont été reportés [5] [50] après mûrissement au MgO. Un mûrissement grâce à des polyesters instaurés permettrait donc d'obtenir un meilleur taux de conversion.

Lors de l'étape de moulage, les polyesters cristallins fondent, ce qui fait chuter de manière importante la viscosité des feuilles de SMC. Ceci est avantageux pour réduire les pressions mises en jeu lors du moulage, en revanche il est connu qu'une matrice trop fluide peut mener à des problèmes d'entraînement de fibres (voir partie « 1.1.1.2.3 : Mûrissement »). Les auteurs admettent avoir rencontré ces problèmes, la concentration en fibres de verre pouvant varier du simple au double suivant qu'elle soit mesurée respectivement au bord ou au centre de l'échantillon moulé.

Enfin, contrairement au procédé SMC classique, ce procédé requiert que la première étape de formation des feuilles de pré-imprégné soit réalisée à une température supérieure à la température de fusion des polyesters cristallins.

1.1.4 Projet SMCéCO

Classiquement, l'étape de moulage s'effectue à une pression de 80 bars et une température de 150°C. Le but du projet SMCéCO, dans le cadre duquel ce manuscrit s'inscrit, est d'élaborer une formulation et un procédé faisant intervenir une pression de 5 à 10 bars et une température de 100°C. Ces conditions opératoires plus douces offriraient plusieurs avantages économiques :

- l'économie d'énergie associée à la baisse de température
- la pression dans le moule étant plus faible, une même presse pourrait être utilisée pour un nombre plus important de moulages simultanés, ce qui augmenterait la productivité
- les moules, très chers, car classiquement réalisés en acier pourront être réalisés en aluminium ou en matériaux composites. Outre l'économie directe qui en découle, cela permettra de transférer le procédé SMC, jusqu'alors réservé aux moyennes séries, aux petites séries.

Le projet SMCéCO, regroupe un consortium constitué de deux laboratoires universitaires : le LPIM (Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires) de l'université de Mulhouse, et l'ICS (Institut Charles Sadron) de Strasbourg, le PEP (Centre Technique de la Plasturgie et des Composites) ainsi que plusieurs partenaires industriels : Mäder Research, Compositec et CCP Composites. Regrouper un nombre important de partenaires a pour but de couvrir le plus largement possible la démarche d'élaboration d'un nouveau procédé SMC.

Le LPIM s'est chargé de la mise au point du système catalytique : une étude de réactivité a été menée dans le cadre de la thèse d'Elodie Dreyer de l'UHA, car les systèmes catalytiques utilisés classiquement pour un moulage à 150°C ne sont évidemment pas adaptés à une température de 100°C.

Le PEP a eu la responsabilité de conduire des essais réels sur presse et de coordonner le projet.

Mäder Research a travaillé sur divers additifs de formulation (dispersant, agent anti-retrait) ainsi que sur les revêtements polymères des moules composites.

Compose-tools s'occupe de la réalisation des moules métalliques.

CCP Composites développe et fournit les résines.

L'étude rhéologique a été menée à l'ICS dans le cadre de la thèse présentée dans ce manuscrit. La nécessité de cette étude vient des objectifs du projet : un écoulement à 100°C sous 10 bars sera très différent d'un écoulement à 150°C sous 100 bars.

La thèse présentée vise à élaborer les lois de comportement des formulations, c'est-à-dire à définir l'expression de la viscosité des mélanges comme une fonction de la température, du taux de cisaillement, des constituants du mélange, et du taux de conversion pour les systèmes réactifs. Ces données rhéologiques serviront à alimenter des codes de calculs de simulation numérique, afin de prédire le comportement du matériau étudié dans le cas d'un essai de compression. Il s'agit donc de fournir des données de pression dans le cas d'une compression à vitesse imposée, ou des données de vitesse d'écoulement dans le cas d'une compression à force imposée. Les données de simulations numériques doivent ensuite être comparées avec des données expérimentales obtenues par des essais de compression.

1.1.5 Rhéologie des SMC

Des études ont montré que la rhéologie des SMC ne peut pas être caractérisée en utilisant des rhéomètres conventionnels, car les dimensions caractéristiques des appareils de mesure doivent être grandes devant la taille des fibres de verre. Pour cette raison, des auteurs ont conçu et réalisé des rhéomètres adaptés à des mesures rhéologiques sur des SMC.

1.1.5.1 Rhéométrie par compression

Des appareils de compression ont été mis au point [31] [51] [52]. Ils sont constitués de deux disques entre lesquels la matière SMC est placée. Le déplacement du disque supérieur est piloté par une presse puissante

(100 kN), et des capteurs de pression placés sur le disque inférieur permettent de remonter à des informations rhéologiques. D'autres auteurs ont mis au point des essais de compression simple (lubrifiée) [53][54], ou de compression canalisée unidirectionnelle [55][54]. Ce dernier test est similaire à un test de compression ou compression lubrifiée, à la différence près qu'une des directions de l'écoulement est bloquée, de sorte que l'échantillon ne s'écoule que suivant une unique direction (Figure 19).

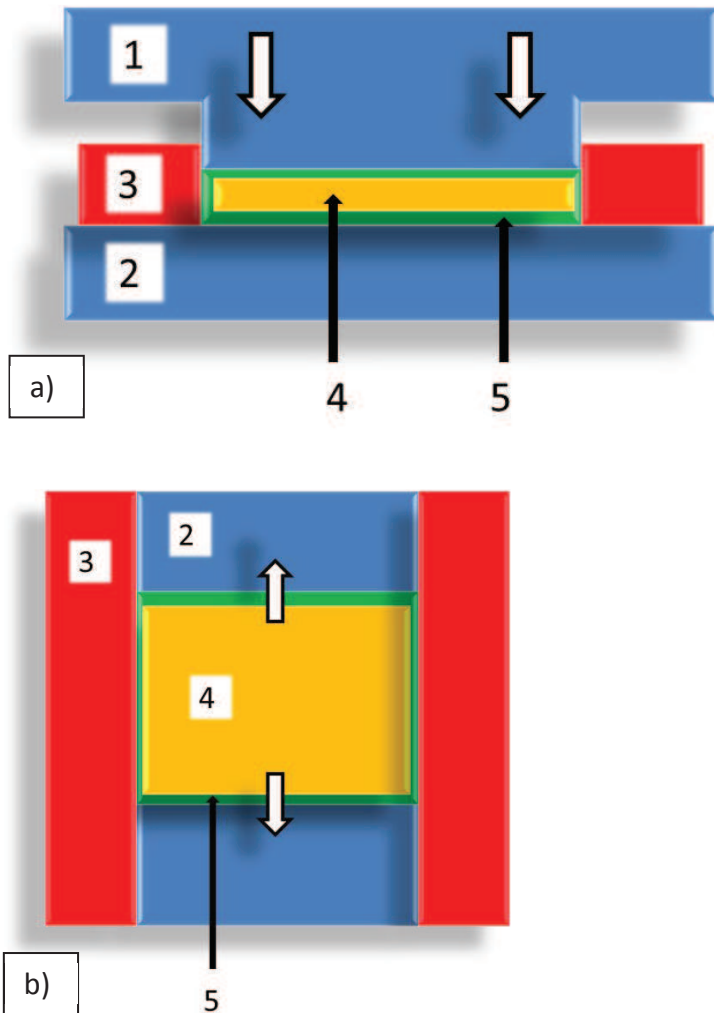


Figure 19 : schéma de l'essai de compression canalisée unidirectionnelle. a) vue de face, b) vue de dessus
1 : plateau mobile, 2 : plateau immobile, 3 : éléments canalisant l'écoulement, 4 : échantillon SMC, 5 : couche lubrifiante

1.1.5.2 Rhéométrie par cisaillement

Un rhéomètre capable de générer du cisaillement simple [53] a également été conçu. Son principe de fonctionnement est similaire à celui d'un rhéomètre rotatif équipé d'une géométrie plan-plan, mais au lieu d'utiliser un disque de matière, on utilise un anneau de matière, dont le diamètre externe est bien plus grand (40 cm) que celui des géométries plan-plan.

1.1.5.3 Moule spirale ou « spiral flow mould »

Le moule spirale a également été utilisé [56]. C'est un moule destiné à prédire qualitativement le comportement d'un thermodurcissable ou d'un thermoplastique lors du moulage ou de l'injection (Figure 20,

Figure 21). Il est composé d'un long canal en forme de spirale émanant du centre. La matière est injectée sous pression au centre, et sous l'effet de la pression, elle se propage le long de la spirale.

Cette technique est souvent utilisée pour comparer la capacité à s'écouler de matériaux différents. Celle-ci est évaluée en fonction de la distance maximale parcourue, ou de la vitesse d'écoulement le long de la spirale (à cet effet, des capteurs de pression peuvent être placés le long du canal). Les dimensions géométriques de la spirale sont choisies pour mettre en jeu des taux de cisaillement comparables à ceux mis en jeu dans le procédé pour lequel on cherche à prédire l'écoulement.

Dans le cas du moule spiral flow élaboré pour étudier les SMC [56] les dimensions des canaux ont été choisies grandes en raison de la présence des fibres de verre. En plus des informations classiques obtenues sur l'écoulement, ce dispositif est très intéressant pour évaluer la capacité de la formulation SMC étudiée à entraîner les fibres de verre. Il permet aussi d'évaluer la capacité d'écoulement du SMC en fonction de la température.



Figure 20 : "spiral flow mould" [57]. La partie du moule représentée est recouverte d'une autre partie identique, à gravure symétrique, ou lisse. La matière à étudier est injectée au milieu.



Figure 21 : produit du moulage avec un "spiral flow mould" [58]. La distance maximale parcourue par la matière injectée à une certaine pression donne des indications sur sa capacité à être moulée ou injectée.

1.1.6 Approche adoptée pour l'étude rhéologique

L'approche adoptée dans le cadre de cette thèse est différente de celle des travaux évoqués ci-dessus, et qui utilisent des outils rhéologiques adaptés à des pâtes riches en fibres de verre. Nous nous sommes concentrés sur une étude rhéologique de formulation SMC sans fibre, ce qui a permis la réalisation des caractérisations rhéologiques avec des instruments conventionnels (rhéomètre capillaire, rhéomètre rotationnel avec des géométries plan-plan ou cylindres coaxiaux). Les essais de compression destinés à valider la loi de comportement élaborée ont donc eux aussi été réalisés avec des formulations sans fibre. L'intérêt de cette démarche est double :

-d'une part, la comparaison des données expérimentales des essais de compression avec les données issues de simulation numérique permettra, en cas de bonne corrélation, de valider l'ensemble de la démarche, qui pourra être généralisée à d'autres procédés de moulage par compression. Ou alors, en cas de mauvaise corrélation, la démarche sera invalidée, en mettant en lumière les raisons pour lesquelles une telle approche ne permet pas d'estimer précisément les données issues d'essais de compression.

-d'autre part, en cas de succès, cette démarche pourra servir de base à l'étude rhéologique d'une formulation SMC complète, comprenant des fibres de verre. Idéalement, une loi de comportement de la formulation complète pourra être écrite comme une fonction de la loi de comportement d'une formulation sans fibre, et des caractéristiques des fibres de verre (longueur, fraction volumique...). Ce dernier point sort du contexte de cette thèse, qui se penchera uniquement sur des SMC sans fibre.

1.2 Etudes rhéologiques – écriture des lois de comportement

1.2.1 Partie expérimentale

1.2.1.1 Préparation des pâtes

Les pâtes étudiées ont été préparées avec les composants suivants :

-les résines, fournies par la société CCP composites, sont composées de polyesters insaturés dissous dans le styrène.

-le Giral, fourni par la société Mäder Research, et le BYK W996 sont des agents dispersants des particules de CaCO_3 . Les études présentées dans la suite du manuscrit présenteront des résultats obtenus avec des formulations contenant du BYK W996 ou du Giral. Le dispersant utilisé sera indiqué.

-la para benzoquinone (PBQ), achetée chez Sigma-Aldrich a été utilisée comme inhibiteur de polymérisation. Dans le cas des pâtes désignées comme non réactives dans la suite du manuscrit, la PBQ a été ajoutée en large quantité pour s'assurer qu'aucune polymérisation de styrène n'ait lieu. Dans le cas des pâtes réactives, la PBQ a été ajoutée dans des quantités optimales pour une réactivité à 100°C (Thèse d'Elodie Dreyer, LPIM, Mulhouse).

-l'amorceur de polymérisation a été acheté chez Akzo Nobel. Tout comme la PBQ, il a été ajouté dans les pâtes réactives pour une réactivité optimale à 100°C. Il n'a pas été ajouté dans les pâtes non réactives.

-le Stéarate de Zinc est un agent démoulant. Bien qu'il n'y en ait pas besoin pour les manipulations présentées dans la suite, il a été ajouté pour respecter la formulation industrielle.

-le VR3, acheté chez Ashland, est un agent réducteur de viscosité.

-le CaCO_3 est la charge minérale

-le MgO MK est l'agent de mûrissement. Il n'a pas été ajouté dans les pâtes désignées comme non-mûries.

Les produits ont été mélangés dans les proportions données par le Tableau 2, en suivant la procédure suivante :

-mélange à la spatule pendant 1 minute de la PBQ, du Giral et des résines pour dissoudre partiellement la PBQ.

-ajout des solides (stéarate de Zinc, VR3, CaCO_3) et mélange pendant 5 min / 300g de produit avec une pale défloculeuse (diamètre : 3.7 cm, vitesse : 2200 tours/min).

-ajout l'amorceur de polymérisation et du MgO (le cas échéant) et mélange pendant 1 min / 300g de produit à la pale défloculeuse.

Les pâtes non mûries ont été utilisées directement après préparation, ou le lendemain. Les pâtes mûries ont été placées dans un incubateur à 30°C pendant 8 jours avant les mesures.

Tableau 2 : produits utilisés

NOM DU PRODUIT	QUANTITE (PHR)
Résines (polyester insaturé + styrène)	100
Dispersant (BYK W996 ou Giral)	1 à 10
Inhibiteur de polymérisation	0 à 1
Amorceur de polymérisation	1 à 5
Démoulant (Stéarate de Zinc)	1 à 5
Agent modificateur de viscosité (VR3)	1.5
Charges minérales (CaCO ₃)	200
MgO	1 à 5

1.2.1.2 Mesures de viscosité avec la géométrie Couette

Le rhéomètre qui a été utilisé est un Physica MCR 301 de la société Anton Paar (Figure 22). La viscosité de pâtes non mûries et non réactives a été mesurée en mode écoulement avec une géométrie Couette, ou cylindres coaxiaux (hauteur : 40 mm, diamètre intérieur : 27 mm, diamètre extérieur : 29 mm). La contrainte au sein de l'échantillon varie proportionnellement à l'inverse du carré du rayon.

La géométrie Couette a été préférée à la géométrie cône-plan parce qu'elle permet une gamme de mesure plus étendue ; en effet, à très bas taux de cisaillement, le système Couette génère plus de couple que le système cône-plan, et à très haut taux de cisaillement, la matière s'échappe vers l'extérieur du système cône-plan, alors qu'elle reste de façon stable entre les cylindres coaxiaux. En outre, la quantité de produit bien plus importante utilisée dans le système Couette réduit de manière significative l'évaporation relative du styrène (qui engendre une augmentation de viscosité). Ainsi deux mesures identiques consécutives effectuées avec la géométrie Couette, même à haute température (120°C) présentent une augmentation de viscosité de moins de 10%.

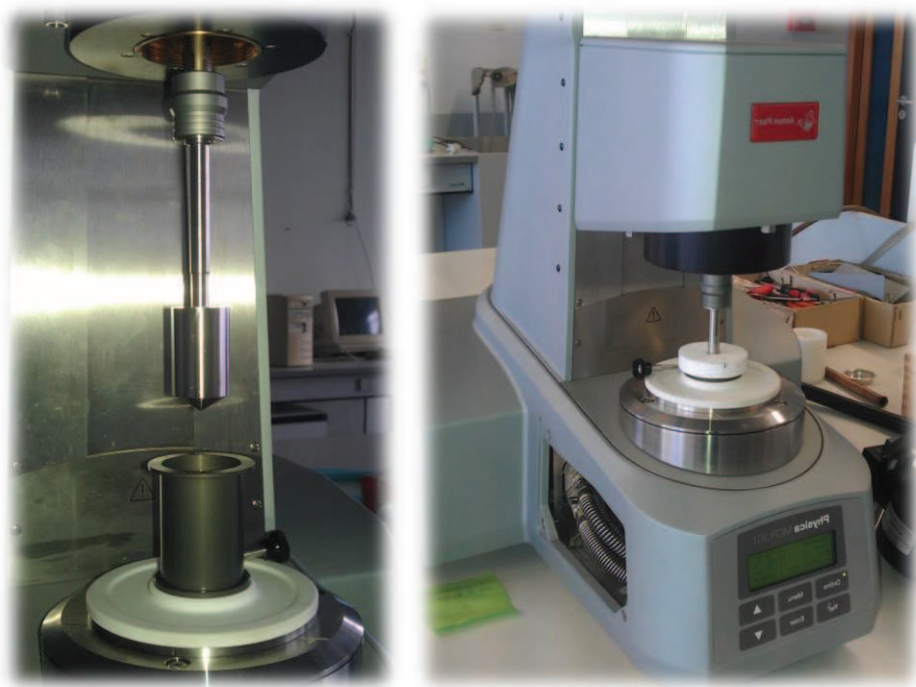


Figure 22 : rhéomètre Anton Paar MCR 301 – géométrie Couette

1.2.1.3 Mesures de viscosité avec le rhéomètre capillaire

La viscosité des pâtes mûries et non réactives a été mesurée avec le rhéomètre capillaire Rosand RH2000 de Malvern Instruments. Les corrections de Bagley et de Rabinovitch ont été appliquées. La filière utilisée pour les mesures avait une longueur de 21 mm, et celle utilisée pour la correction de Bagley avait une longueur théorique de 0 mm (en réalité <0.1 mm). Les deux filières avaient un diamètre intérieur de 1 mm et un angle d'entrée de 90°C . Comme avec le système Couette, la quantité importante de produit utilisée, ainsi que son relatif confinement, permet de limiter grandement l'évaporation du styrène.

Bien qu'il soit plus simple d'utilisation, le système Couette n'a pas pu être utilisé avec des pâtes mûries du fait de la viscosité trop importante de ces dernières. La Figure 23 donne une comparaison des valeurs de viscosité des pâtes mûries et non mûries. En pratique, la viscosité de la pâte mûrie était tellement élevée qu'il était impossible de la placer dans le système Couette.

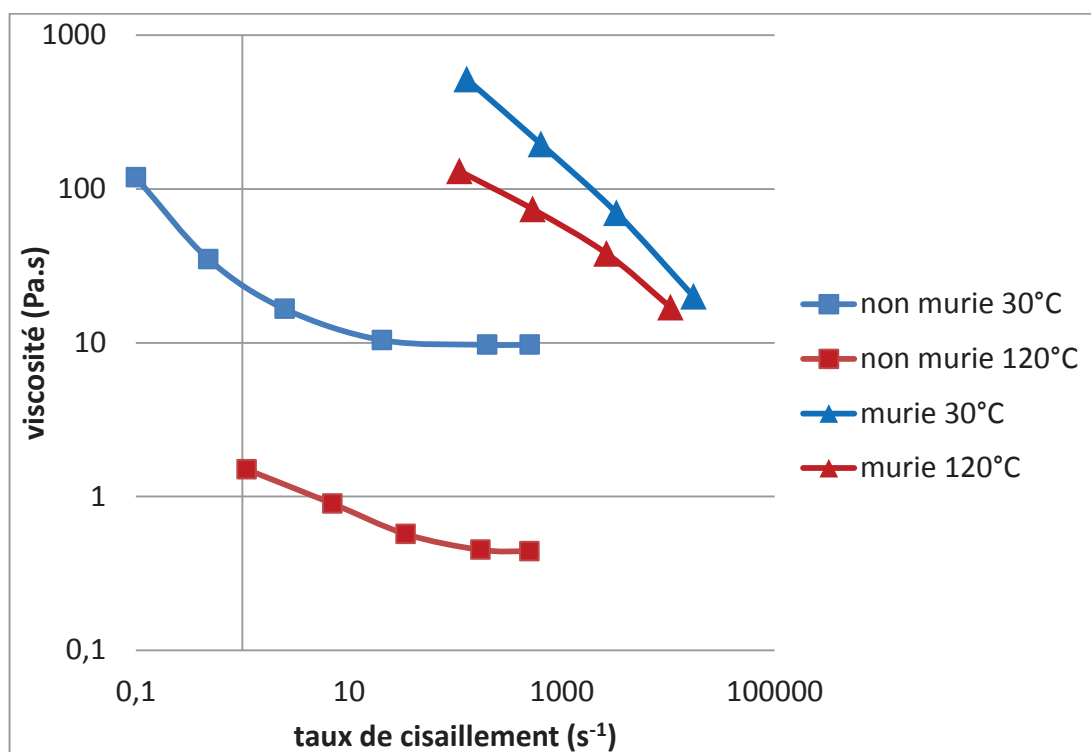


Figure 23 : comparaison des viscosités des pâtes mûries et des pâtes non mûries.

1.2.1.4 Mesures de viscosité avec la géométrie plan-plan

Rhéomètre utilisé : Anton Paar MCR 301. La viscosité dynamique des pâtes mûries et réactives a été mesurée avec une géométrie plan-plan (diamètre : 25 mm; déformation : 0.01 %; fréquence: 10 Hz). Bien que le système Couette et le rhéomètre capillaire auraient été préférables pour le contrôle de l'évaporation du styrène, ils n'ont pas pu être utilisés. Le premier car la viscosité de la pâte était trop importante, et le second par sécurité pour l'appareil : après réticulation, le mélange utilisé devient solide et insoluble et il aurait donc été difficile de nettoyer la pâte après réticulation dans le rhéomètre capillaire. Aussi, la réticulation s'accompagne d'une augmentation de volume (possiblement liée à l'élévation de température) qui aurait été susceptible d'endommager les fourreaux du rhéomètre capillaire.

Une mesure en mode écoulement avec la géométrie plan-plan aurait elle aussi été préférable par rapport à une mesure en mode dynamique car la loi de Cox-Merz, qui stipule que la viscosité en écoulement d'un produit en fonction du taux de cisaillement est égale au module de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire, n'est généralement pas applicable pour des systèmes à forte concentration de particules [59]. Après vérification, elle n'était effectivement pas applicable dans notre cas.

Une mesure en mode écoulement s'est malgré tout révélée impossible, car en dépit des tentatives de modification de surface des plateaux (collage de papier sulfurisé, de papier de verre, sablage des plateaux métalliques), et le collage d'un anneau de confinement autour des plateaux, des décollements entre la

matière et les plateaux apparaissaient, et la matière était évacuée vers l'extérieur des plateaux, ce qui faussait les mesures (Figure 24).



Figure 24 : tentative de mesure de pâte mûrie avec une géométrie plan-plan

1.2.1.5 Mesures du taux de réticulation par DSC

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry – DSC) permet de mesurer le flux de chaleur émis ou reçu par un échantillon en contrôlant la température tout au long de la mesure. Cette technique permet d'observer toute transformation de l'échantillon s'accompagnant d'un dégagement de chaleur (transformation exothermique) ou d'une absorption de chaleur (transformation endothermique), telle qu'un changement d'état (fusion, cristallisation) ou une réaction chimique (polymérisation radicalaire dans notre cas).

En outre cette technique permet également de mesurer la capacité calorifique massique (C_p) d'un échantillon et sa variation en fonction de la température, ce qui permet entre autre de mesurer une température de transition vitreuse.

Les mesures ont été effectuées avec une DSC Q200 de TA Instruments, sous un flux d'azote de 50 mL/min. Des capsules hermétiques Tzero ont été utilisées, avec 3 à 4 mg de produit. Les capsules ont été pesées avant et après les mesures pour s'assurer de l'absence d'évaporation de styrène. Toutes les mesures ont été effectuées 3 fois.

Le taux de réticulation des pâtes mûries et réactives a été déterminé par intégration de l'aire du pic de réticulation et en considérant qu'un taux de réticulation de 100% est obtenu en fin de mesure.

Pour les mesures en isotherme, la procédure suivante a été utilisée :

-équilibre à 35 °C

- saut à la température de consigne (ce qui nécessitait autour de 1,5 min)
- maintien de l'isotherme jusqu'à ce que la réaction de réticulation soit complète.

Pour les mesures sur rampes de température :

- équilibre à 35 °C
- rampe de température à la vitesse de consigne jusqu'à la fin de la réaction de réticulation

1.2.2 Résultats

Note : la description présentée ici est purement empirique. Elle servira par la suite à simuler le procédé de moulage.

1.2.2.1 Loi de comportement d'une pâte non mûrie, non réactive

Toute l'étude présentée dans cette partie a été réalisée en utilisant le système Couette du rhéomètre Anton Paar et le dispersant Giral. L'utilisation du BYK W996 mène à des résultats similaires.

Le but était ici d'établir une expression de la viscosité comme une fonction de la température et du taux de cisaillement. $\eta = f(T, \dot{\gamma})$

A cet effet, la viscosité en écoulement a été mesurée pour une plage de taux de cisaillement et de température (Figure 25). (Les valeurs à bas taux de cisaillement et à haute température ne sont pas présentées ici, et feront l'objet d'un autre chapitre de la thèse.)

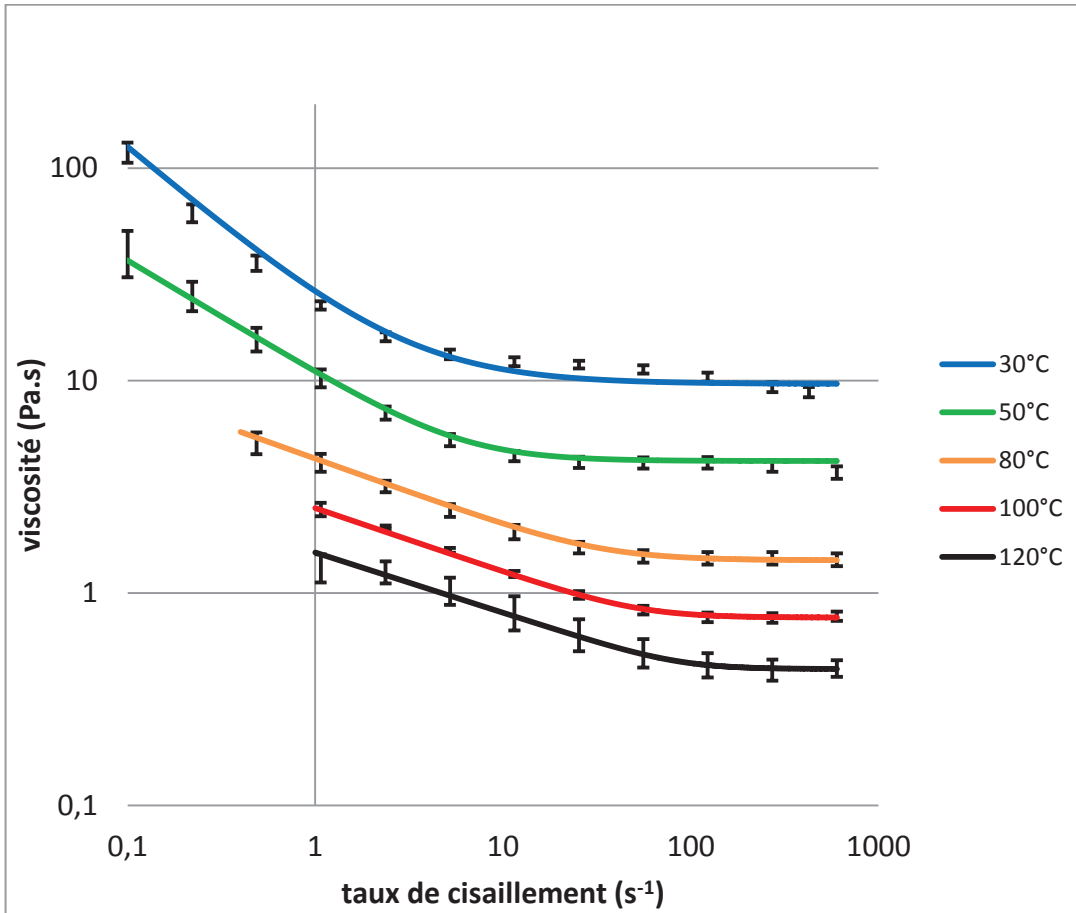


Figure 25 : viscosité d'une pâte non mûrie et non réactive. Les points expérimentaux sont représentés par les barres d'erreurs. Les points issus de la modélisation sont représentés par les lignes continues.

La viscosité au plateau Newtonien (relevée pour un taux de cisaillement de 300 s^{-1}) a été exprimée en fonction de la température (Figure 26). Elle suit la loi d'Arrhenius suivante :

$$\eta_N(T) = \eta_0(T_0) * \exp \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

Équation 1

$\eta_N(T)$: viscosité au plateau Newtonien

η_0 : 0.779 Pa.s : Viscosité au plateau newtonien à 373.15 K

T_0 : 373.15 K

R : 8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹ : Constante des gaz parfaits

Ea : 34,03 KJ/mol : Energie d'activation de la viscosité au plateau newtonien

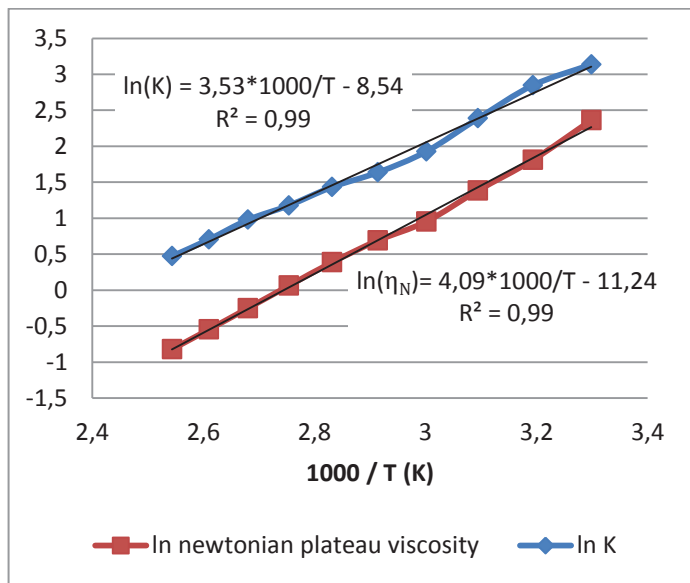


Figure 26 : viscosité au plateau Newtonien et K en fonction de la température

La viscosité à taux de cisaillement faibles a été ajustée avec la loi de puissance (Figure 27), c'est-à-dire de la forme suivante :

$$\eta = K * \dot{\gamma}^{n-1}$$

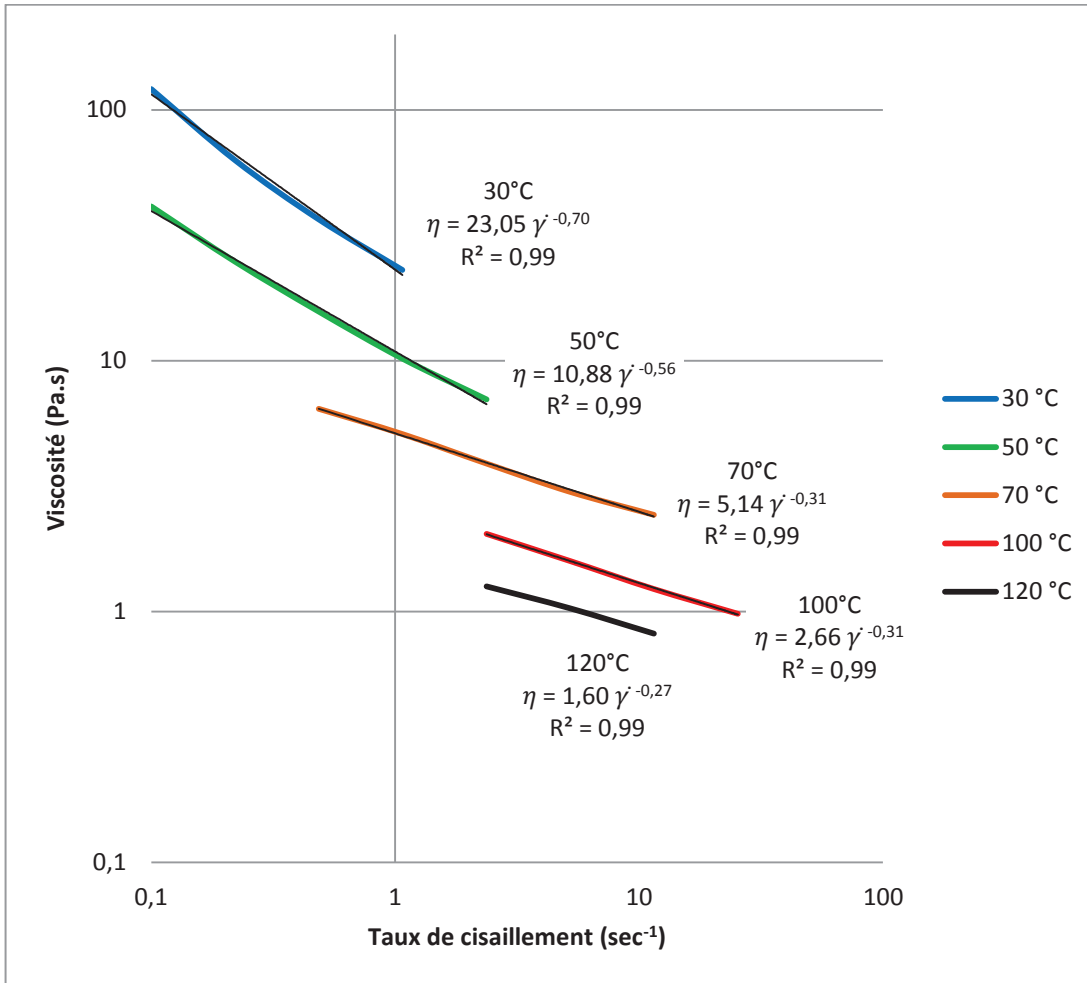


Figure 27 : viscosité dans le domaine rhéo-fluidifiant

K et $n - 1$ varient avec la température, et ont donc été exprimés comme des fonctions de la température. Tout comme la viscosité au plateau Newtonien, K suit une loi d'Arrhenius (Figure 26). Son expression est donnée par l'Équation 2 :

$$\frac{K}{1 \text{ Pa.s}^n} = \exp \left(3532 * \left(\frac{1 \text{ Kelvin}}{T} \right) - 8.54 \right)$$

$$K = \frac{1 \text{ Pa.s}^n}{5115.3} * \exp \left(3532 * \frac{1 \text{ Kelvin}}{T} \right)$$

Équation 2

Pour l'Équation 2, il est difficile d'écrire une loi d'Arrhenius comme cela a été fait pour l'Équation 1, car K s'exprime en Pa.s^n . Or n dépend de la température, ce qui fait que la dimensionnalité de K dépend de la température.

$n - 1$ a été ajusté avec la fonction exponentielle suivante :

$$n - 1 = y_0 + c_1 \left(1 - \exp \frac{T - T_0}{c_2} \right)$$

Équation 3

T : température (K)

$$y_0 = -0.7$$

$$c_1 = 0.415$$

$$T_0 = 313 \text{ K}$$

$$c_2 = -14.8$$

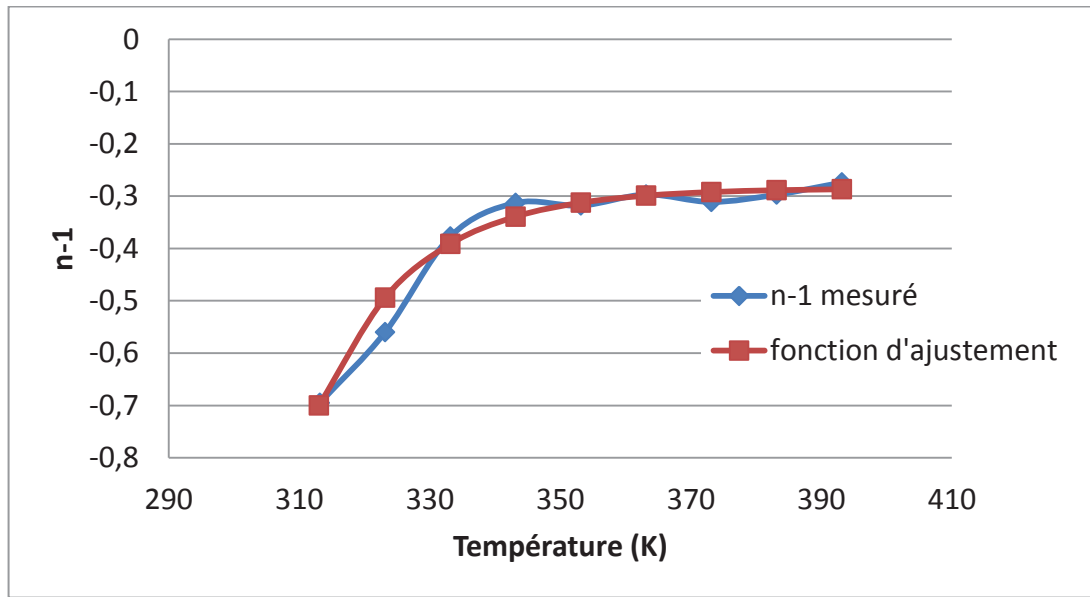


Figure 28 : ajustement de $n-1$

L'expression de K (Équation 2) et celle de $n - 1$ (Équation 3) nous permettent d'écrire une expression de la viscosité en fonction de la température et du taux de cisaillement dans le domaine en loi de puissance :

$$\eta_{LP} = K * \dot{\gamma}^{n-1}$$

$$\eta_{LP} = \frac{1 \text{ Pa.s}^n}{5115.3} * \exp \left(3532 * \frac{1\text{K}}{T} \right) * \dot{\gamma}^{-0.7+0.415* \left(1 - \exp \frac{T-313\text{K}}{-14.8} \right)}$$

Équation 4

L'Équation 4 permet à son tour, associée à l'expression de $\eta_N = f(T)$ au plateau Newtonien (Équation 1), d'écrire une expression globale de $\eta = f(T, \dot{\gamma})$ pour tout le domaine de température et de cisaillement mesuré :

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = \left(\left(\eta_0(T_0) * \exp \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right)^p + \left(\frac{1 \text{ Pa.s}^n}{5115.3} * \exp \left(3532 * \frac{1K}{T} \right) * \dot{\gamma}^{-0.7+0.415 * \left(1 - \exp \frac{T-313K}{-14.8} \right)} \right)^p \right)^{\frac{1}{p}}$$

Équation 5

L'artifice mathématique suivant a été utilisé pour écrire l'Équation 5 :

$$\eta = (\eta_N^p + \eta_{LP}^p)^{\frac{1}{p}}$$

η_N : viscosité au plateau Newtonien

η_{LP} : viscosité dans le domaine en loi de puissance

p est un nombre positif. Plus p est grand, et plus la plus faible (en valeur absolue) des deux expressions de η devient négligeable par rapport à la plus élevée. Ainsi, η prend des valeurs proches de η_N si $\eta_N > \eta_{LP}$, et prend des valeurs proches de η_{LP} si $\eta_{LP} > \eta_N$. Cette approche est empirique, et similaire à celle proposée par Sisko [60], à la différence près qu'il n'associait pas un exposant p aux viscosités.

Pour un meilleur ajustement, p a été défini comme une fonction linéaire de la température :

$$p = \frac{T(^{\circ}C)}{1^{\circ}C} * 0.075 - 0.75$$

Équation 6

La Figure 25 présente les valeurs de viscosité mesurées, ainsi que la viscosité modélisée avec l'Équation 5. On constate que ces dernières sont en bon accord avec les mesures.

1.2.2.2 Loi de comportement pour une pâte mûrie, non réactive

Les mesures rhéologiques présentées ici ont été obtenues avec le rhéomètre capillaire. Dans la gamme de cisaillement mesurée, (de 100 à 10 000 sec^{-1}) la viscosité suivait une loi de puissance, sans présenter de domaine Newtonien (Figure 29). Des taux de cisaillement inférieurs n'ont pas pu être étudiés avec précision avec le rhéomètre capillaire.

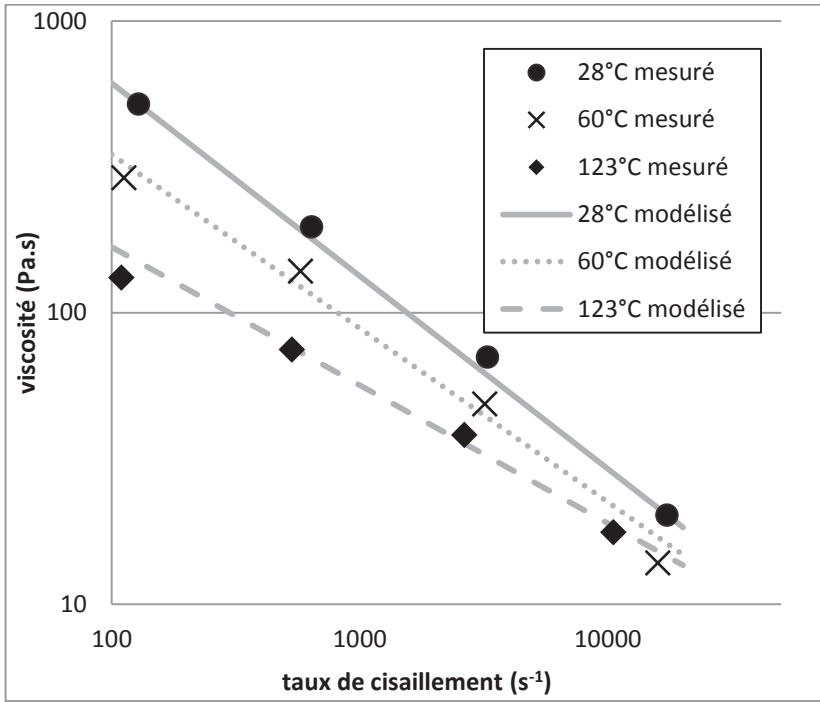


Figure 29 : viscosité de la pâte mûrie

La viscosité exprimée comme une fonction de la température et du taux de cisaillement avec une procédure similaire à celle utilisée pour les pâtes non mûries : les courbes ont été ajustées par des équations en loi de puissance $\eta = K * \dot{\gamma}^{n-1}$. Avec différentes valeurs (dépendantes de la température) pour K et $n - 1$. Ces deux paramètres ont donc été exprimés avec les fonctions suivantes :

$$K = 1 \text{ Pa.s}^n * 1.59 * \exp\left(2707 * \frac{1K}{T}\right)$$

Équation 7

(Comme avec l'Équation 2, la dimensionnalité de K dépend de la température, ce qui complique l'écriture de K sous la forme d'une loi d'Arrhenius.)

$$n = n_0(T_0) \exp\left(\frac{Ea}{R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$$

Équation 8

n_0 : valeur de n pour $T = 333.15 \text{ K}$

T_0 : 333.15 K

Ea : énergie d'activation négative pour n . $Ea = -4595.15 \text{ J/mol}$

Les expressions de n et de K nous mènent à l'expression générale de la viscosité pour une pâte mûrie non réactive :

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = 1 \text{ Pa.s}^n * 1.59 * \exp\left(2707 * \frac{1\text{K}}{T}\right) * \dot{\gamma}^{n_0(T_0) \exp\left(\frac{Ea}{R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) - 1}$$

Équation 9

Les points mesurés et les points modélisés sont représentés sur la Figure 29. La modélisation est en bon accord avec l'expérience.

Les différences de comportement rhéologique entre une pâte mûrie et une pâte non mûrie sont considérables. L'oxyde de magnésium a bien plus d'influence sur la rhéologie de la formulation que n'importe lequel des autres constituants. Pour cette raison, nous nous servons uniquement de la loi rhéologique de la pâte mûrie pour réaliser les simulations numériques.

1.2.2.3 Loi de comportement pour une pâte mûrie et réactive

Lorsqu'un amorceur de polymérisation est ajouté à la formulation, et lorsqu'elle est chauffée à température suffisamment élevée, le styrène subit une polymérisation radicalaire, et crée un réseau réticulé avec les polyesters insaturés. Cette réaction est exothermique, et augmente la viscosité, elle a donc été suivie par DSC et rhéométrie. Notre objectif est ici d'écrire une loi de comportement rhéologique dépendant comme précédemment de la température et du taux de cisaillement, mais également du taux de conversion. Le taux de conversion est lui-même dépendant de l'histoire thermique.

Il aurait été intéressant de déterminer un point de gel [61] lors du suivi de la réticulation par rhéométrie oscillatoire. Ceci n'a pas été effectué ici, car l'évaporation du styrène est significative lors de l'utilisation de la géométrie plan-plan. Ce dégagement de styrène entraîne une hausse importante de la viscosité au cours du temps, ce qui conduirait à fausser l'analyse du point de gel.

1.2.2.3.1 Suivi par DSC

Les échantillons ont été analysés à différentes isothermes jusqu'à ce que la réaction de réticulation soit complète. Une courbe typique de DSC obtenue pour une isotherme de 90 °C est présentée en Figure 30.

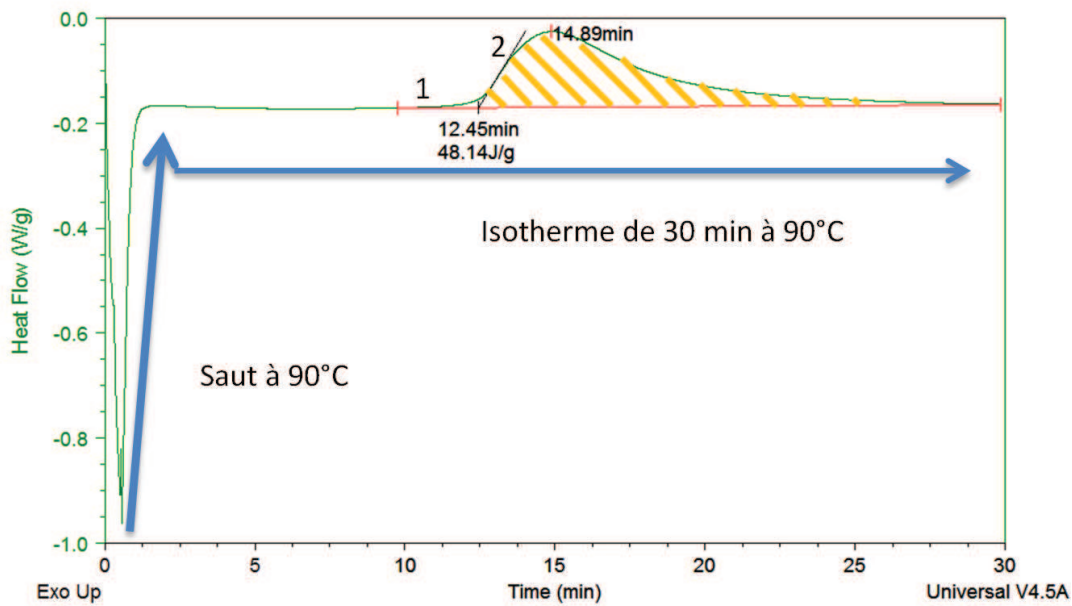


Figure 30 : Analyse DSC. Réticulation d'une pâte réactive à 90°C.

Grâce aux analyses par DSC, le taux d'avancement de la réaction de réticulation en fonction du temps peut être déterminé. Pour cela, on considère que la réaction est complète en fin d'expérience. L'aire totale sous la courbe (zone hachurée sur la Figure 30) correspond à un avancement de réaction de 100%. L'avancement à un temps t_1 est donné par le rapport de l'aire sous la courbe entre $t = 0$ et $t = t_1$, sur l'aire totale. Le taux d'avancement de la réaction en fonction du temps est représenté pour différentes températures sur la Figure 31.

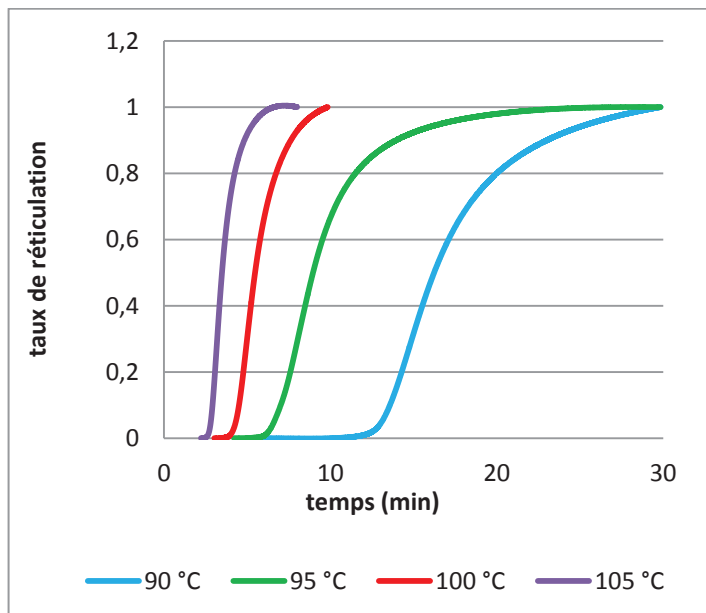


Figure 31 : suivi DSC de l'avancement de la réaction

1.2.2.3.2 Suivi par rhéométrie

Parallèlement, la cinétique de réticulation a été suivie par rhéométrie dynamique en utilisant une géométrie plan-plan (déformation : 0.01 %; fréquence : 10 Hz). Pour différentes isothermes, la viscosité dynamique des échantillons a été mesurée au cours du temps. Les mesures sont présentées sur la Figure 32.

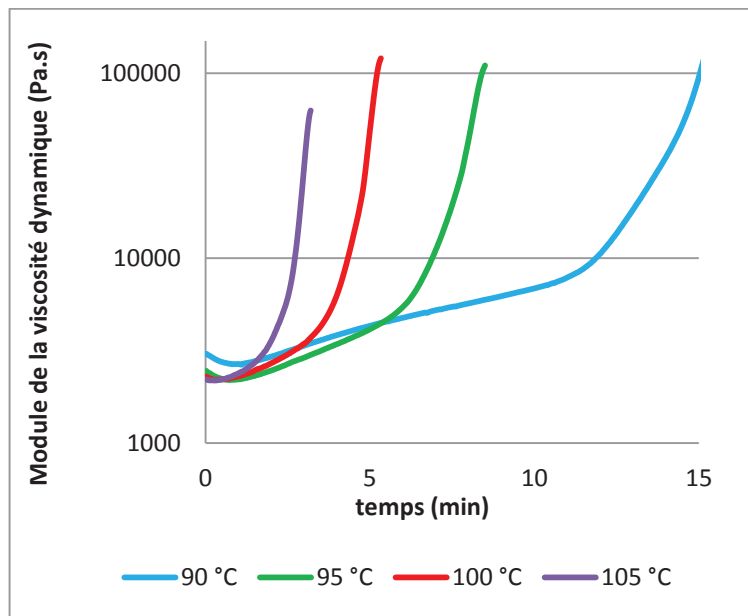


Figure 32 : suivi par rhéométrie dynamique de l'avancement de la réaction

1.2.2.3.3 Corrélation entre DSC et rhéométrie

Dans la partie « 1.2.2.3.1 : Suivi par DSC », nous avons obtenu des données de taux de conversion en fonction du temps. Dans la partie « 1.2.2.3.2 : Suivi par rhéométrie », nous avons obtenu des données de viscosité dynamique en fonction du temps.

Dans cette partie, ces données seront corrélées afin d'exprimer la viscosité dynamique en fonction du taux de réticulation (Figure 33). Ceci est effectué en associant, à temps égal, chaque valeur de taux de réticulation (Figure 31), à chaque valeur de viscosité (Figure 32). La viscosité dynamique en fonction du taux de réticulation ainsi obtenue est représentée sur la Figure 33.

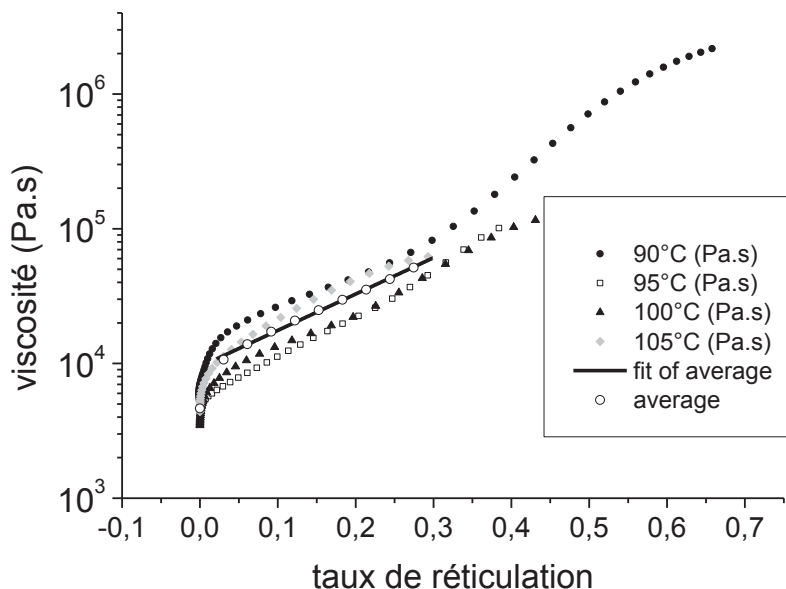


Figure 33 : corrélation DSC et rhéométrie

Il est évident que l'évolution du taux de réticulation en fonction du temps et celle de la viscosité dynamique en fonction du temps dépendent toutes deux de la température. Cependant, les courbes présentant la viscosité dynamique en fonction du taux de réticulation (Figure 33) ne semblent pas dépendre de la température. Cette supposition est faite car bien que les quatre courbes ne se superposent pas, elles ne se placent pas les unes par rapport aux autres en suivant une tendance monotone. La dispersion des quatre courbes peut donc être attribuée à de l'imprécision expérimentale. En nous basant sur cette supposition, il est raisonnable d'utiliser les quatre courbes de la Figure 33 et de les moyenner pour obtenir une expression de la viscosité dynamique en fonction du taux de réticulation valable de 90°C à 105°C. Un ajustement linéaire mène à l'expression suivante :

$$\log_{10}\eta = 2.696 * \tau + 3.976$$

Équation 10

τ : taux de réticulation

Cette expression ne prend pas en compte la montée de viscosité initiale à un taux de réticulation de 0. Elle peut être attribuée à l'évaporation du styrène dans le rhéomètre, qui se produit avant le début de la réaction de réticulation. Ce phénomène est clairement visible sur la Figure 32, particulièrement pour une température de 90°C, où l'on observe une montée en viscosité progressive alors même que la réaction de réticulation n'a pas commencé.

L'Équation 10, n'est qu'une approximation grossière, et au vu de la dispersion des courbes de la Figure 33, doit être considérée avec une erreur de l'ordre de 50%.

Afin d'augmenter la précision, les mesures de viscosité et celles de taux de réticulation devraient être effectuées en même temps, sur le même échantillon. Ceci pourrait être accompli en couplant un rhéomètre avec de l'analyse spectroscopique, (par exemple infra-rouge) et en suivant la réticulation via la disparition des doubles liaisons.

1.2.2.3.4 *Ecriture de la loi de comportement d'une pâte mûrie et réactive*

En combinant l'Équation 10 et l'Équation 9, il est possible d'écrire une loi de viscosité en écoulement pour une pâte mûrie et réactive :

$$\eta(T, \dot{\gamma}, \tau) = K * \dot{\gamma}^{n-1} * f(\tau)$$

Équation 11

K et n représentent la consistance et l'indice d'écoulement d'une pâte mûrie non réactive, donnés par l'Équation 7 et l'Équation 8. $f(\tau) = 10^{2.696*\tau}$ est issue de l'Équation 10, et correspond au paramètre d'augmentation de viscosité lié à la réticulation. Pour écrire $f(\tau) = 10^{2.696*\tau}$, on ne tient compte que du coefficient directeur de la droite « fit of average » de la Figure 33. On obtient donc l'expression générale d'une pâte mûrie et réactive :

$$\eta(T, \dot{\gamma}, \tau) = 1 \text{ Pa.s}^{n(T)} * 1.59 * \exp\left(2707 * \frac{1K}{T}\right) * \dot{\gamma}^{n_0(T_0) \exp\left(\frac{Ea}{R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) - 1} * 10^{2.696*\tau}$$

Équation 12

$$\eta(T, \dot{\gamma}, \tau) = 1 \text{ Pa.s}^{n(T)} * 1.59 * \exp\left(2707 * \frac{1K}{T}\right) * \dot{\gamma}^{n_0(T_0) \exp\left(\frac{Ea}{R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) - 1} * \exp(\ln 10 * 2.696\tau)$$

Équation 13

$$\eta(T, \dot{\gamma}, \tau) = 1 \text{ Pa.s}^{n(T)} * 1.59 * \exp\left(2707 * \frac{1K}{T}\right) * \dot{\gamma}^{n_0(T_0) \exp\left(\frac{Ea}{R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) - 1} * \exp(6.21 * \tau)$$

Équation 14

Une hypothèse forte est faite pour écrire l'Équation 12 : on suppose que la hausse de viscosité dynamique due à la réticulation, pour une fréquence de 10 Hz et une déformation de 0,01 %, est proportionnelle à la hausse de la viscosité en écoulement due à la réticulation, pour une gamme comprise entre 100 s⁻¹ et 10 000 s⁻¹.

Compte tenu de cette hypothèse, et de l'importante dispersion des données présentées sur la Figure 33, l'Équation 12 ne doit être considérée pour le moment que comme une première approximation. Cependant, seule la moyenne des coefficients directeurs des droites d'ajustement est utilisée. L'ordonnée à l'origine, qui

présente la dispersion la plus importante, n'est pas utilisée, ce qui peut contribuer à réduire l'incertitude de l'Équation 12.

1.2.2.4 Détermination des énergies d'activation

Les données de DSC et de rhéométrie présentées dans la partie « 1.2.2.3 : Loi de comportement pour une pâte mûrie et réactive » ont également été utilisées afin de déterminer des énergies d'activation de la réaction de réticulation.

1.2.2.4.1 Suivi par DSC

Le temps nécessaire à l'apparition du pic exothermique en fonction de la température a été tracé en Figure 34. Ce temps est égal à 12,45 min sur la Figure 30, il est déterminé par l'intersection de la tangente au flux de chaleur constant (1) avec la tangente au flux de chaleur lors du pic exothermique (2).

Comme on peut le voir sur la Figure 35, il suit une loi d'Arrhenius. Ceci nous permet de déterminer une énergie d'activation de la réticulation en multipliant le coefficient linéaire de la droite donnée en Figure 35, par R, la constante universelle des gaz parfaits. Cette énergie d'activation obtenue par DSC est donnée dans la dernière ligne du Tableau 3.

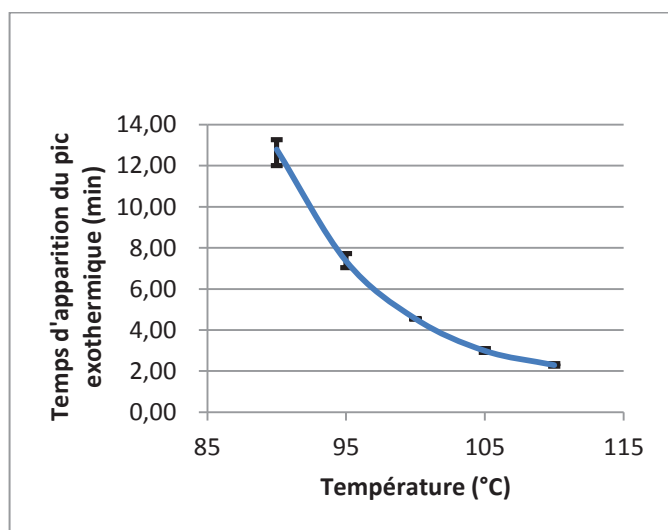


Figure 34 : Analyse de la réticulation par DSC

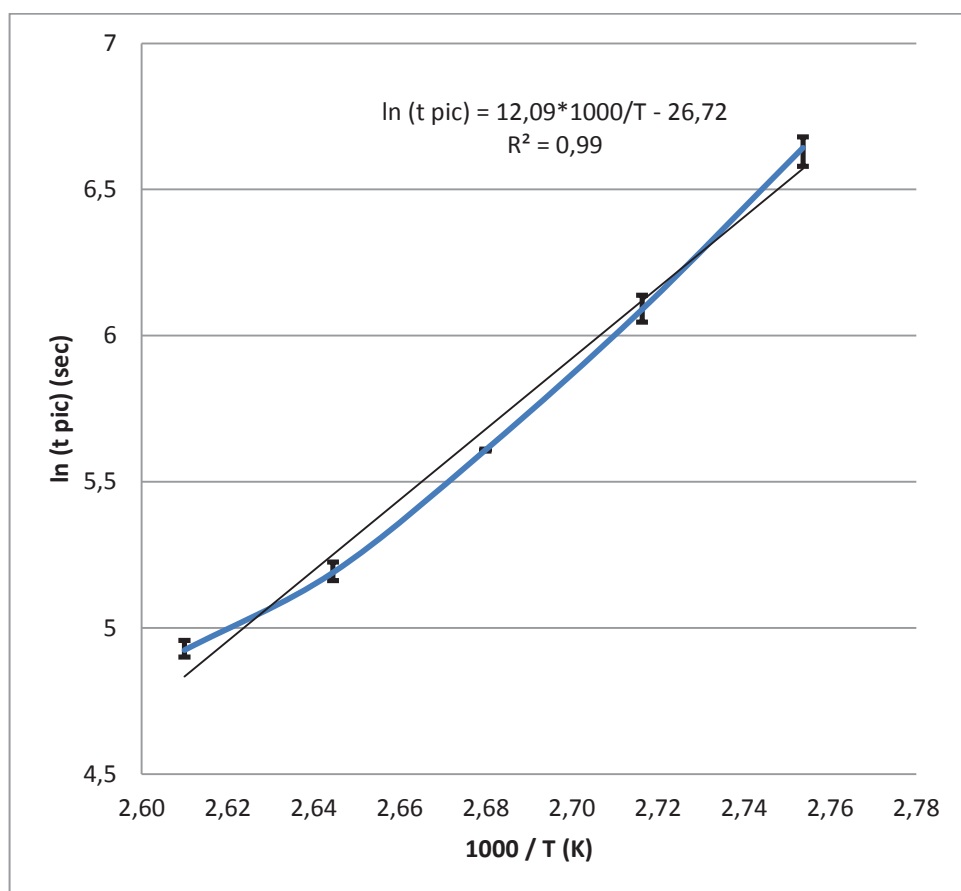


Figure 35 : comportement de type Arrhenius du temps d'apparition du pic exothermique

Tableau 3 : énergie d'activation de la réticulation

Viscosité complexe (Pa.s)	Energie d'activation (KJ/mol)
10 000	90,6
40 000	91,6
100 000	92,2
300 000	90,6
DSC	100,5

En outre, grâce à l'ajustement par une droite présenté sur la Figure 35, il est possible de prédire le temps d'apparition du pic exothermique pour n'importe quelle isotherme comprise entre 90°C et 110°C. Ce temps d'apparition du pic exothermique suit la loi suivante :

$$t_{pic}(T) = \frac{\exp\left(\frac{12090}{T}\right)}{\exp(26,721)}$$

Équation 15

L'Équation 15 peut aussi être résolue numériquement à l'aide d'un tableur, afin de déterminer le temps d'apparition du pic exothermique pour n'importe quelle histoire thermique, et pas uniquement des isothermes. Ceci est intéressant afin d'évaluer la stabilité de la matière SMC lors du stockage et du transport.

1.2.2.4.2 *Suivi par rhéométrie*

Des énergies d'activation ont aussi été déterminées grâce aux mesures de rhéométrie. Pour cela, le temps requis pour atteindre une certaine valeur de viscosité a été tracé en fonction de la température (Figure 36), et ce temps suit une loi d'Arrhenius (Figure 37).

Les valeurs des énergies d'activation sont obtenues pour chaque valeur de viscosité à atteindre, en multipliant le coefficient directeur des droites d'ajustement données sur la Figure 37 par R, la constante des gaz parfaits. Ces valeurs sont données dans le Tableau 3. Les mesures à 90°C, 100°C, 110°C ont été effectuées trois fois, celles à 95°C, 105°C et 120°C ont été effectuées deux fois.

Les valeurs d'énergie d'activation obtenues sont voisines les unes des autres, et comme attendu, dépendent peu de la valeur de viscosité à laquelle le temps a été mesuré. Bien que l'énergie d'activation soit en général dépendante de la température, ceci n'était pas observable pour la gamme étroite de températures que nous avons étudiée.

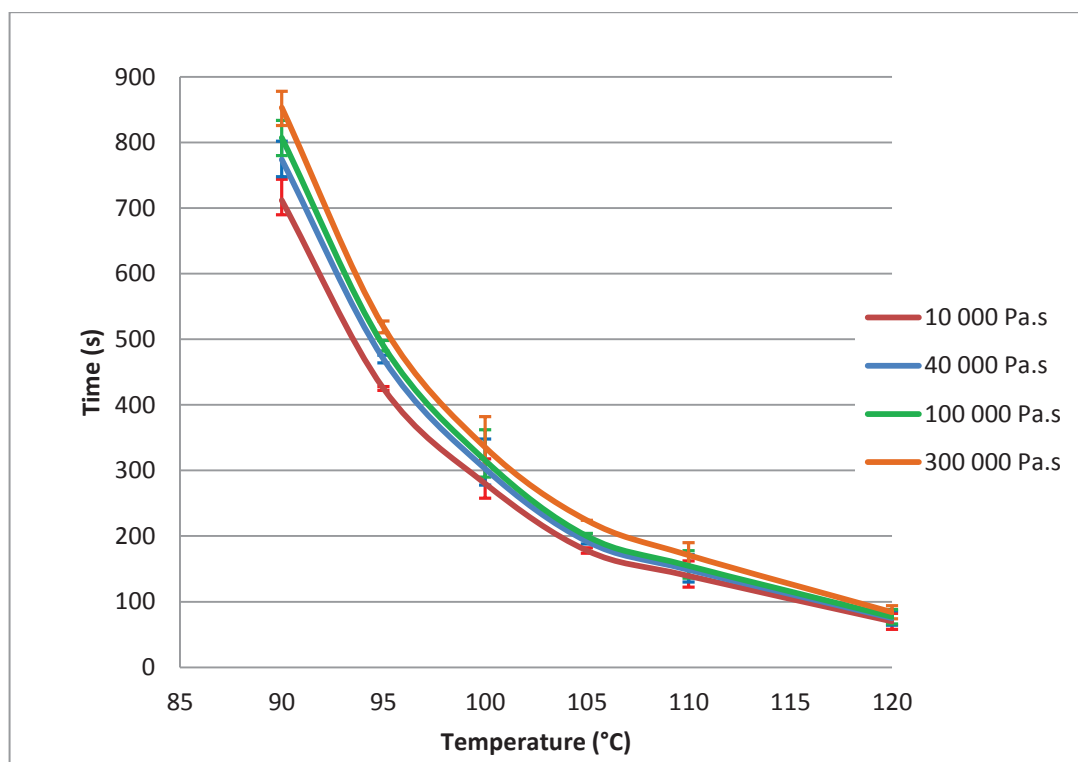


Figure 36 : temps requis pour atteindre une certaine valeur de viscosité VS température

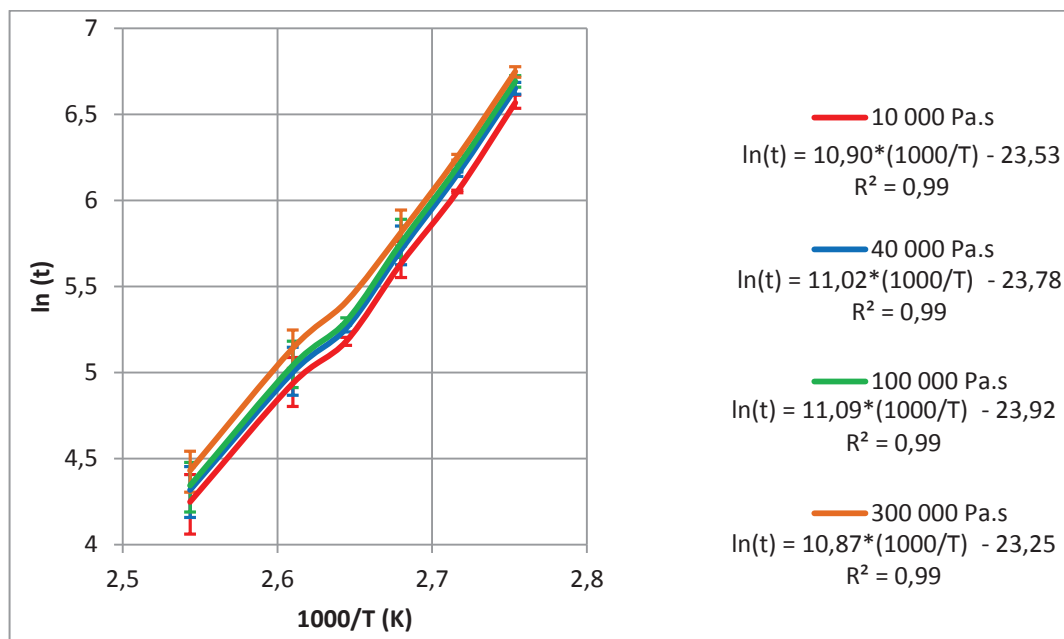


Figure 37 : loi d'Arrhenius du temps nécessaire pour atteindre une certaine valeur de viscosité

1.2.2.4.3 Corrélation entre DSC et rhéométrie

Les énergies d'activation déterminées par rhéométrie sont relativement proches de celles déterminées par DSC. La différence de l'ordre de 10% observée entre les deux peut être attribuée en partie à une différence du contrôle de la température entre la DSC et le rhéomètre en début d'expérience. En effet, l'échantillon est introduit dans la DSC à une température de 35°C, qui est suivie du saut à l'isotherme de consigne, alors qu'en rhéométrie le plateau inférieur est déjà à la température de consigne avant le début de l'expérience, et le plateau supérieur est à une température intermédiaire entre la température ambiante et la température du plateau inférieur.

Toutefois, la différence de 10% entre les données de DSC et les données de rhéométrie est relativement faible. Ceci nous conforte dans la validité de la démarche présentée précédemment, consistant à corréler les données obtenues pour exprimer la viscosité dynamique en fonction du taux de réticulation (Figure 33).

1.3 Influence de l'histoire de température et de cisaillement sur la viscosité de la pâte mûrie non réactive

Les liaisons formées par le MgO et les polyesters insaturés, responsables de l'augmentation de viscosité, ne sont pas covalentes, voir partie « 1.1.3 : Mécanismes de mûrissement ». La question de leur réversibilité s'est donc posée.

Comme c'est classiquement le cas pour des matériaux polymères ou des suspensions de particules, et comme nous l'avons montré précédemment, la viscosité de la pâte dépend du taux de cisaillement qui lui est appliqué

et de la température. Nous avons cherché à savoir si cette viscosité est aussi fonction de l'histoire de température et de l'histoire de cisaillement subies par la pâte.

Cette information est capitale pour simuler l'écoulement lors d'une compression, car à un instant t donné, un élément de matière subit un certain taux de cisaillement et une certaine température, mais il aura également subi toute une histoire de taux de cisaillement et de température. Si les liaisons entre le MgO et les polyesters insaturés sont sensibles à ces deux facteurs, une baisse de viscosité est attendue.

1.3.1 Histoire de température

Afin d'évaluer l'influence de l'histoire thermique sur la viscosité, plusieurs tests rhéologiques ont été effectués.

1.3.1.1 Résultats de rhéométrie capillaire

Le premier test, effectué à l'aide du rhéomètre capillaire, consistait à faire varier le temps de séjour de la matière avant la mesure, dans les fourreaux chauffés du rhéomètre. Deux mesures ont été effectuées. Pour chacune d'elles, la matière est chargée dans le rhéomètre préchauffé. Un certain temps est attendu (4 minutes pour la première mesure, 15 minutes pour la seconde) puis la mesure est effectuée. Le temps de séjour le plus court, 4 minutes, correspond en pratique au temps minimum nécessaire pour charger la matière dans le rhéomètre. Il correspond donc au temps de séjour de la matière introduite au tout début du chargement, le temps de séjour du reste de la matière étant plus court.

Une prise directe de la température dans la matière, à l'aide d'un thermocouple, permet de vérifier que la pâte atteint la température de consigne en moins d'une minute.

Les résultats de ces deux mesures sont présentés sur la Figure 38. La pâte ayant passé le plus de temps dans les fourreaux du rhéomètre présente une viscosité légèrement plus élevée que celle y ayant passé le moins de temps. On n'observe donc pas de baisse de viscosité liée à un séjour prolongé à haute température, ce qui montre que soit les liaisons entre le MgO et les polyesters ne sont pas sensibles à une mise en température à 110°C, soit cette baisse de viscosité intervient dans les 4 premières minutes.

Il est peu probable que cette baisse de viscosité soit masquée par un début de réticulation ou par une évaporation du styrène, deux phénomènes qui auraient pour effet d'augmenter la viscosité :

L'inhibiteur de polymérisation est ajouté en large excès, et des mesures en DSC avec une formulation et une température identiques ne présentent pas d'exotherme dans les 15 premières minutes. Ceci écarte la possibilité d'une augmentation de viscosité significative due à la réticulation.

Pour ce qui est de l'évaporation du styrène, la pâte est relativement confinée dans les fourreaux du rhéomètre. Les seules ouvertures se trouvent dans la partie inférieure du fourreau, au niveau de la filière (ouverture circulaire de 1 mm de diamètre), et dans la partie supérieure du fourreau, au niveau du jeu entre le piston et le fourreau. Le diamètre du fourreau est de 1 cm, et le jeu entre le piston et le fourreau est de

l'ordre de 0,5 mm, ce qui correspond au total à une ouverture de 17,5 mm², pour un volume de matière de 19 cm³. A titre de comparaison, avec le système Couette (pour lequel l'ouverture et la quantité de matière sont comparables à celles du rhéomètre capillaire), pour la même durée et la même température, une montée de viscosité de moins de 20% est observée. Une montée en viscosité de 20% n'aurait pas suffi à masquer un éventuel phénomène de dé-mûrissement, le mûrissement étant responsable d'une montée en viscosité de plusieurs ordres de grandeur.

Bien que l'évaporation du styrène soit trop faible pour masquer un phénomène significatif de baisse de viscosité, elle est néanmoins perceptible, et est responsable de la légère augmentation de viscosité observée.

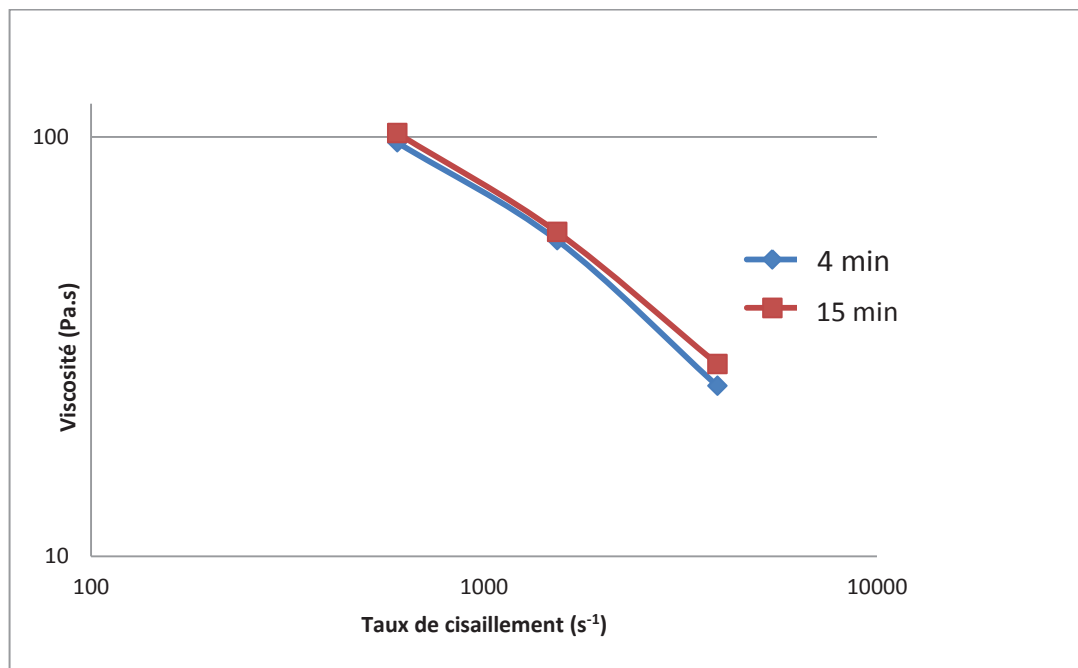


Figure 38 : influence sur la viscosité du temps de séjour dans le rhéomètre capillaire (100°C, pâte mûrie 8 jours)

1.3.1.2 Résultats de rhéométrie oscillatoire

Afin de sonder l'intervalle de temps entre 0 et 4 minutes, le système plan-plan du rhéomètre oscillatoire en mode dynamique a été utilisé. Gardons à l'esprit que l'influence de l'évaporation du styrène sur la viscosité est beaucoup plus importante avec la géométrie plan-plan qu'elle ne l'est avec le rhéomètre capillaire. Les résultats obtenus de cette manière n'ont donc qu'une valeur qualitative.

La Figure 39 présente trois mesures, chacune à une rampe de température et à une fréquence différente. Les rampes de température ont été utilisées afin de détecter une éventuelle température critique, à partir de laquelle la viscosité chuterait fortement, indication de la destruction des liaisons MgO-polyester. Une telle chute est observée pour les trois courbes autour de 140°C. Elle ne semble dépendre ni de la rampe de température, ni de la fréquence oscillatoire appliquée. Cette baisse de viscosité pourrait être attribuée à la rupture d'une partie des liaisons MgO-polyester mais la valeur de viscosité ne s'abaisse pas à celle d'une pâte sans MgO. Par ailleurs, les signaux sont bruités à haute température (possiblement à cause de l'entrée en ébullition du styrène et le décollement partiel entre la pâte et les plateaux) ce qui nous fait douter de la

fiabilité de ces points. Néanmoins, ces mesures permettent d'affirmer qu'il n'y a pas de chute de viscosité importante pour les températures qui nous concernent, à savoir inférieures à 120°C. Ce qui nous confirme que les liaisons MgO-polyester ne sont pas détruites au cours du temps, pour des températures de l'ordre de 120°C.

Cette affirmation est confirmée par les mesures présentées sur la Figure 40, où la viscosité complexe est mesurée au cours du temps à température, fréquence, et déformation constantes. Seule une augmentation de la viscosité au cours du temps, attribuable comme pour les cas précédents à l'évaporation du styrène, est observable.

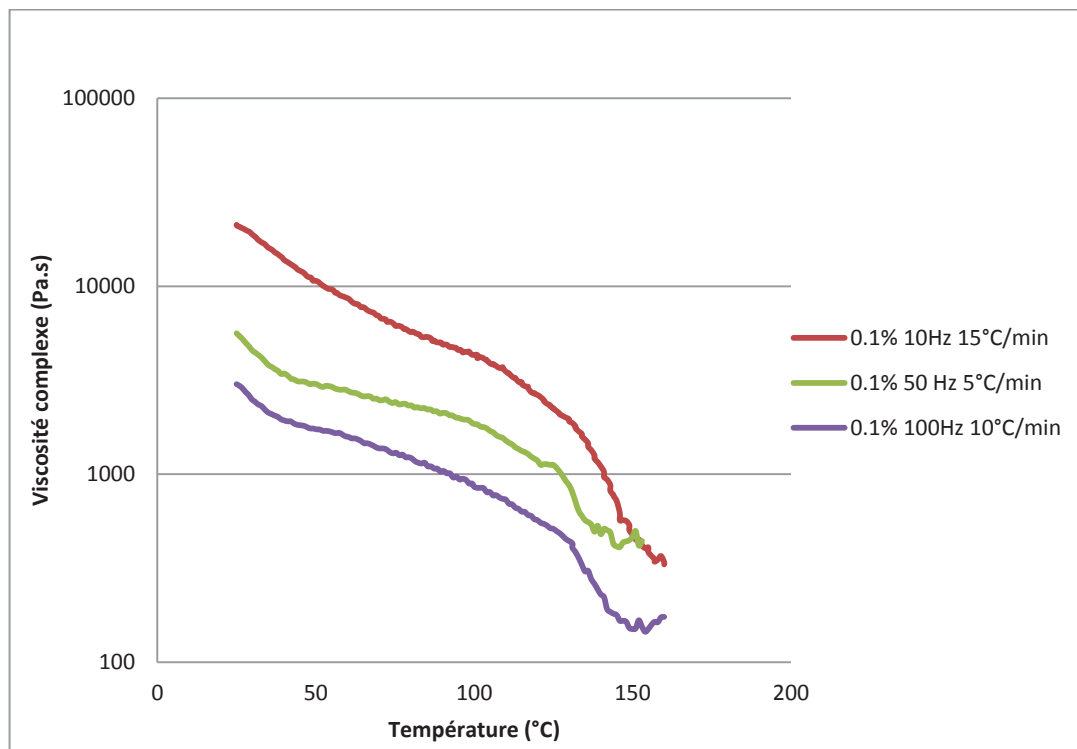


Figure 39 : mesure de viscosité complexe sur rampes de température croissantes

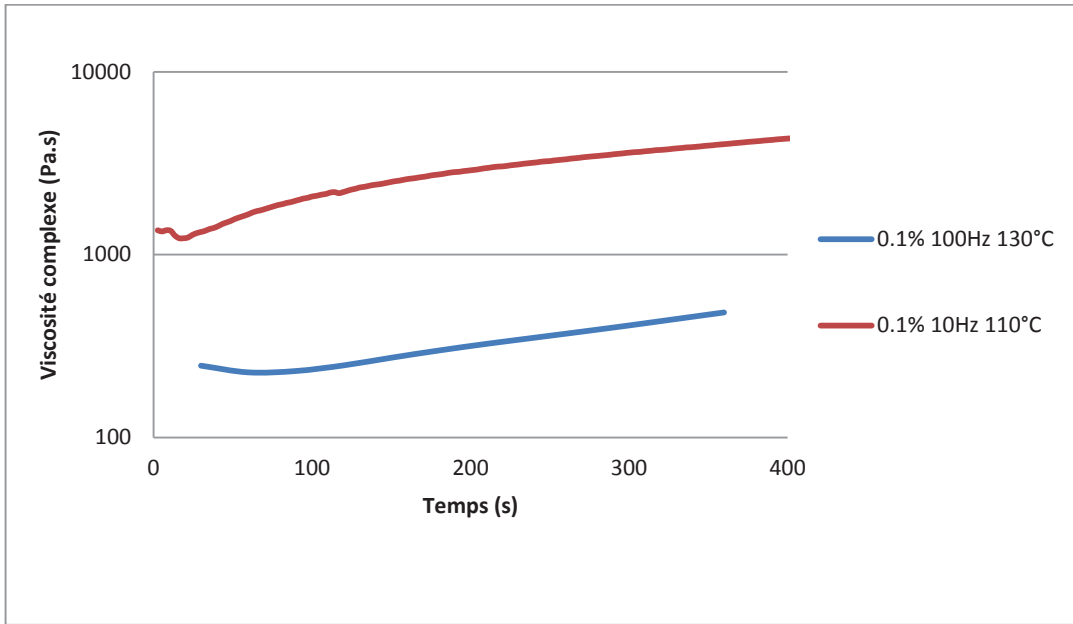


Figure 40 : mesure de viscosité complexe sur isotherme

1.3.2 Histoire de cisaillement

1.3.2.1 Description du mélangeur RMX

L'influence de l'histoire de cisaillement a été étudiée en utilisant un mélangeur élongationnel RMX conçu au laboratoire. Son principe de fonctionnement est le suivant (voir Figure 41) : initialement, le piston du côté droit (par exemple) est avancé en butée contre l'élément de mélange, et celui de gauche est reculé pour libérer de l'espace dans la chambre, afin d'introduire la matière. Une fois la matière introduite, le piston de gauche avance vers la droite, ce qui transfère la matière de la chambre gauche vers la chambre droite, via l'élément de mélange central, et fait reculer le piston de droite. Lorsque l'un des deux pistons arrive en butée, leur déplacement s'arrête, avant de reprendre dans l'autre sens. Un aller-retour de piston correspond à un cycle.

L'élément de mélange est simplement une réduction du diamètre entre les deux chambres, sous la forme d'un disque percé de 5 mm de longueur. Le diamètre est de 30 mm dans les chambres, et de 5 mm dans le perçage de l'élément de mélange. A l'instar d'un rhéomètre capillaire, le mélangeur RMX génère à la fois un écoulement de cisaillement, et un écoulement élongationnel.

L'écoulement de type cisaillement est généré par le passage de la matière dans une conduite. Le taux de cisaillement est donné par l'équation de Rabinovitch [62] :

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi r^3} * \frac{3n + 1}{4n}$$

La contrainte à la paroi est donnée par la perte de charge

$$\tau_p = \frac{\Delta P_L * \pi r^2}{L * 2\pi r} = \frac{r \Delta P_L}{2L}$$

$\dot{\gamma}$: taux de cisaillement (s^{-1})

τ_p : contrainte de cisaillement en paroi (Pa)

Q : débit volumique (m^3/s)

r : rayon de la conduite (m)

L : longueur de la conduite (m)

n : indice d'écoulement du fluide en loi de puissance (sans dimension)

ΔP_L : perte de charge au sein de la filière/élément de mélange (Pa)

Un taux de cisaillement est généré lors du passage d'un fluide dans n'importe quelle conduite, aussi bien les chambres du RMX que l'élément de mélange. Mais il dépend fortement du rayon, aussi la contribution du cisaillement généré dans les chambres est négligeable devant celle générée dans l'élément de mélange.

Le RMX génère aussi un écoulement élongationnel, qui provient de la convergence et de la divergence de la matière en entrée et en sortie de l'élément de mélange, respectivement. L'écoulement élongationnel n'est pas généré au sein même de l'élément de mélange, mais légèrement en amont et en aval. Une estimation largement acceptée du taux de déformation élongationnelle a été donnée par Cogswell [63]. Elle nécessite de connaître la viscosité de cisaillement, le taux de cisaillement, et de distinguer la perte de charge au sein de l'élément de mélange, de celle en entrée de l'élément de mélange.

$$\eta_E = \frac{9}{32} \frac{(n+1)^2}{\eta} \left(\frac{P_0}{\dot{\gamma}} \right)^2$$

$$\sigma_E = \frac{3}{8} (n+1) P_0$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{\sigma_E}{\eta_E}$$

η_E : viscosité élongationnelle (Pa.s)

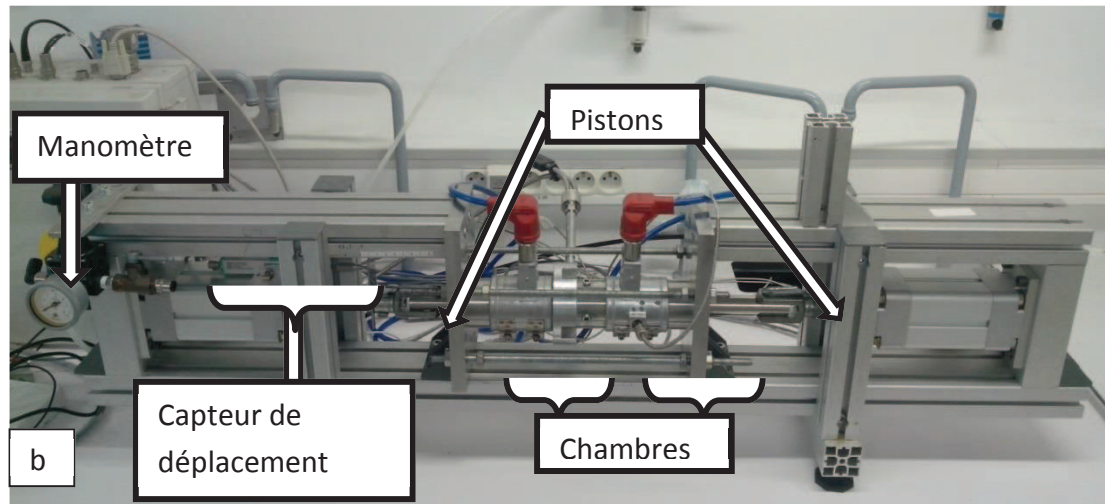
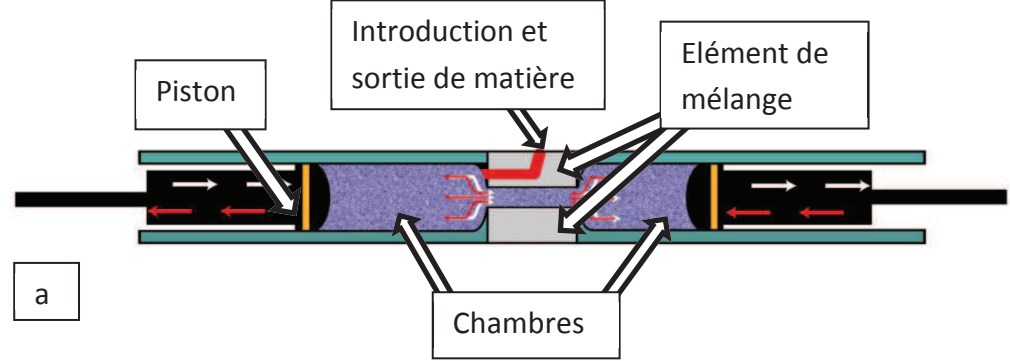
P_0 : perte de charge à l'entrée de la filière (Pa)

σ_E : contrainte élongationnelle (Pa)

$\dot{\epsilon}$: taux de déformation élongationnelle (s^{-1})

L'intérêt majeur du mélangeur RMX est de générer un écoulement élongationnel, car il a été montré que ce dernier permet dans certains cas d'obtenir des dispersions de particules plus fines que le mélange par cisaillement [64].

Dans notre cas, le RMX n'a pas été utilisé pour faire du mélange, mais pour avoir accès à des données rhéologiques. Il a à cet effet été équipé d'un capteur de pression placé dans une des chambres, juste en amont de l'élément de mélange, et d'un capteur de déplacement permettant de faire l'acquisition de la position d'un des deux pistons. Les deux pistons se déplaçant de manière synchrone et dans la même direction, la position du deuxième piston se déduit de celle du premier. Grâce à cette installation, des mesures de viscosité peuvent se faire de la même manière qu'avec un rhéomètre capillaire, c'est-à-dire à partir de la différence de pression entre l'amont et l'aval de l'élément de mélange et du débit.



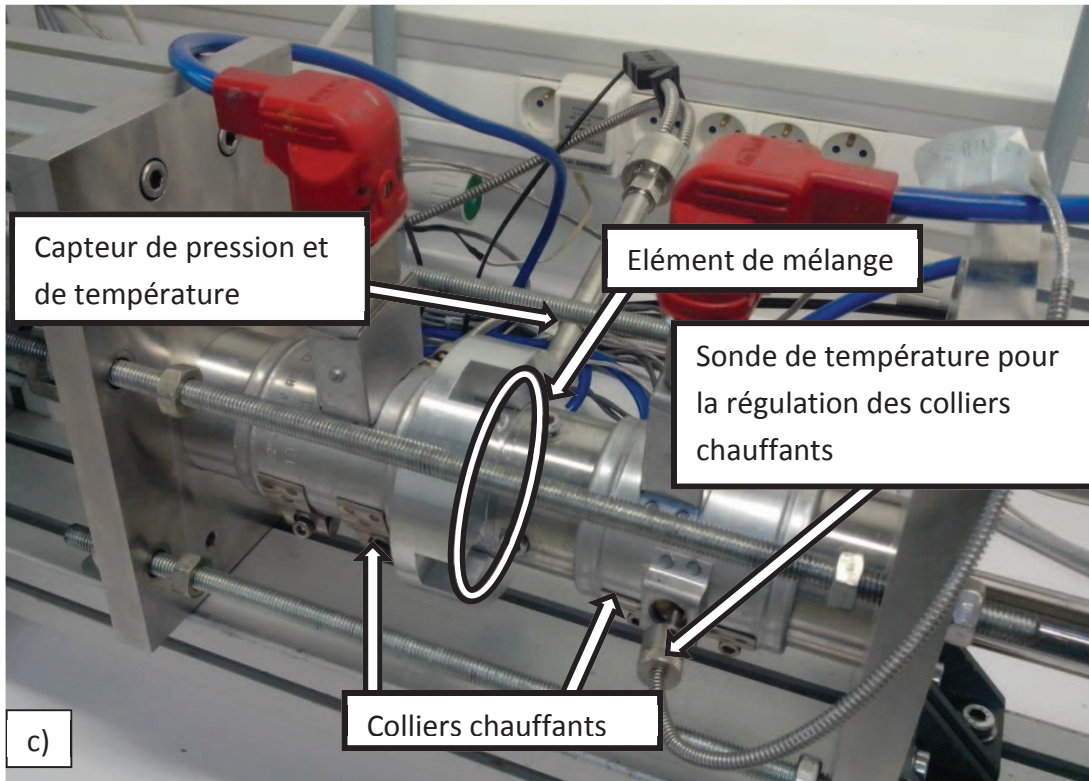


Figure 41 : mélangeur élongationnel RMX a) vue schématique, b) et c) photographies du dispositif

1.3.2.2 Partie expérimentale

La pâte SMC utilisée a été mûrie pendant 8 jours. Du fait de sa viscosité très importante, elle s'écoule difficilement dans le RMX, c'est pourquoi les conditions expérimentales ont été choisies de manière à faciliter l'écoulement.

- pression pneumatique la plus élevée possible (7 bars, appliqués sur un vérin de 34 cm²)
- température de 60°C et 100°C
- élément de mélange avec une grande ouverture (5 mm de diamètre)

1.3.2.3 Résultats et discussions

Pour une température de consigne de 60°C, on observe une diminution de la durée d'un cycle (un aller-retour de capteur de déplacement, courbe bleue) lors des premiers cycles (Figure 42). Le premier cycle a une durée de 1,06 minute, le second de 0,63 minute etc... La durée d'un cycle se stabilise autour de 0,36 minute à partir du sixième cycle. Ces résultats soutiennent l'hypothèse émise, à savoir que la viscosité de la matière dépend de son histoire de cisaillement.

La température et la pression sont globalement stables. On observe néanmoins une légère montée de la température au cours du temps, due aux dissipations thermiques générées par l'écoulement de la matière. L'expérience présentée sur la Figure 42, est poursuivie quelques minutes supplémentaires. La température se stabilise alors et retrouve sa valeur de début d'expérience, sans que cela ne rallonge la durée des cycles. Ceci

permet de s'assurer que la diminution du temps de cycle n'est pas liée à cette légère élévation de température.

D'après les équations données dans la partie « 1.3.2.1 : Description du mélangeur RMX », à contrainte constante, la viscosité de cisaillement est inversement proportionnelle au taux de cisaillement (donc au débit, et à la vitesse du piston). La viscosité élongationnelle est quant à elle inversement proportionnelle au carré du taux de cisaillement. En première approximation, la viscosité de cisaillement aurait donc baissé d'un facteur 3 en six cycles, et la viscosité élongationnelle d'un facteur 6.

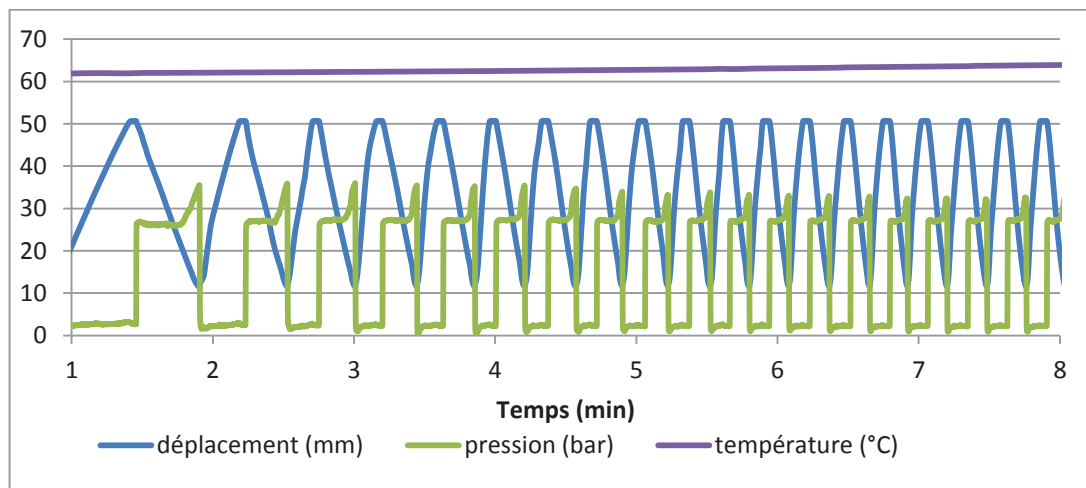


Figure 42 : évolution du temps de cycle au RMX. La courbe bleue représente le déplacement du piston. La courbe verte est une lecture de la pression matière en entrée (pression élevée) et en sortie (pression faible) de filière. La pression appliquée sur les pistons étant constante, la pression matière n'évolue pas au cours des cycles.

Il est néanmoins important de noter que le RMX ne permet pas de différencier la perte de charge liée au cisaillement de celle liée à l'élongation. Aussi ces résultats doivent être considérés avec prudence.

En outre, à 100°C, ce phénomène n'est plus observé : tous les cycles ont une durée d'environ 0,18 minutes, et ce, dès le premier cycle. Une explication possible est que les interactions détruites lors des premiers cycles du mélange à 60°C sont détruites avant même que le mélange n'ait commencé, lorsque la température est plus élevée.

En raison de son caractère non systématique et complexe, ce phénomène n'a pas été incorporé aux lois rhéologiques écrites précédemment, et ne sera pas pris en compte par la simulation numérique. On considérera que la viscosité d'une pâte mûrie est indépendante de son histoire thermique et de son histoire de cisaillement.

Remarquons que le phénomène de baisse de viscosité au cours des cycles, observé sur la Figure 42, semble similaire à de la thixotropie. La thixotropie a généralement pour origine la présence de particules, et ici, les particules de CaCO_3 sont majoritaires dans la formulation. Cependant, comme on peut le voir sur la Figure 23, le MgO contribue à augmenter la viscosité du mélange d'un facteur 10 au minimum (si on extrapole les lois de puissance, on remarque que la consistance K augmente d'un facteur supérieur à 500). Le MgO étant un

élément déterminant dans l'augmentation de viscosité, nous avons a priori postulé que la destruction des liaisons formées par ce dernier pouvait être responsable d'une certaine baisse de viscosité au cours du temps. En outre, la viscosité de la formulation, même après la baisse de viscosité suite aux premiers cycles (Figure 42), reste largement supérieure à la viscosité d'une pâte non murie. Ceci nous conforte dans l'idée que le MgO est à l'origine de cette baisse.

1.4 Calculs de pression analytique-comparaison avec la simulation numérique

L'objectif final du projet, et la raison pour laquelle les propriétés rhéologiques et thermiques de la pâte ont été étudiées, est de faire de la simulation numérique d'essai de compression, et de comparer les données de simulations avec celles obtenues lors d'essais de compression réels sur dynamomètre instrumenté.

Dans l'attente de résultats issus des collaborations mises en place pour faire de la simulation numérique, deux simulations simplifiées ont été réalisées avec Excel. Leur objectif est de borner les résultats de la simulation numérique.

Le premier calcul se base sur une situation où le contact entre la pâte et le moule est collant. Il n'y a aucun glissement, la force de compression mise en jeu est donc très importante, et représente la borne supérieure.

Le second calcul décrit une compression lubrifiée. La pâte ne colle pas du tout au moule, il n'y a donc aucun cisaillement, et l'écoulement est purement élongationnel. La force de compression obtenue par ce calcul représente la borne inférieure.

Une compression réelle ou simulée, fait souvent intervenir un glissement partiel, et donc une combinaison d'écoulement élongationnel et de cisaillement. La force de compression qui en résultera sera donc comprise entre celle obtenue pour du cisaillement pur (1^{er} calcul) et celle obtenue pour de l'élongation pure (2nd calcul).

Pour que ces calculs soient faisables avec Excel, l'approximation isotherme a dû être posée.

1.4.1 Calcul avec un contact collant

Pour ce calcul, une deuxième approximation a été posée, consistant à calculer le débit comme un débit de Poiseuille en filière plate, comme si l'on déroulait la bande rouge du cylindre représenté en Figure 43. Enfin, on suppose une condition de non glissement aux parois.

Le calcul présenté simule la compression d'un cylindre de pâte mûrie non réactive. Il permet de prédire la pression en fonction du rayon, de la vitesse de fermeture, et de la viscosité de la pâte en loi de puissance.

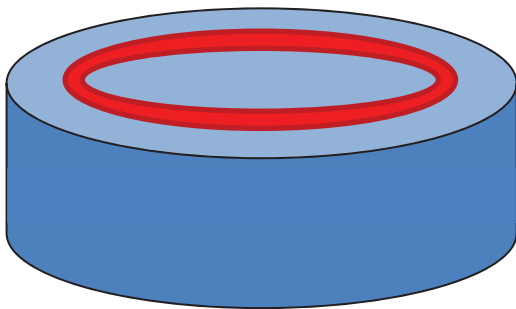


Figure 43 : représentation du disque de pâte utilisé pour la simulation simplifiée avec Excel.

Notations :

$$q = \text{débit volumique} \left(m^3/s \right)$$

r = rayon auquel la pression est calculée (m)

$R(t)$ = rayon du cylindre

v_{ferm} = vitesse de fermeture (m/s)

K et n sont les paramètres de la loi de viscosité en loi de puissance pour une pâte mûrie non réactive

$h(t)$ = hauteur du cylindre ou de la filière plate
(petite dimension perpendiculaire à l'écoulement)

$w(t)$ =
largeur de la filière plate
(grande dimension perpendiculaire à l'écoulement)

L = longueur de la filière plate (dimension parallèle à l'écoulement)

Expression du débit lié à la fermeture du moule :

$$q = \pi r^2 v_{ferm}$$

Expression du débit de Poiseuille pour une filière plate :

$$q = \frac{n}{2(2n+1)} h^{1/n+2} * w \left(\frac{\Delta P}{2LK} \right)^{1/n}$$

Or, pour un cercle $w = 2\pi r$ et $\frac{\Delta P}{L} = -\frac{dP}{dr}$. On réécrit donc le débit de Poiseuille appliqué au cylindre :

$$q = \frac{n}{2(2n+1)} h^{1/n+2} * 2\pi r \left(-\frac{dP}{dr} \right)^{1/n} \left(\frac{1}{2K} \right)^{1/n}$$

Egalisation des 2 expressions du débit :

$$\frac{n}{2(2n+1)} h^{1/n+2} * 2\pi r \left(-\frac{dP}{dr} \right)^{1/n} \left(\frac{1}{2K} \right)^{1/n} = \pi r^2 v_{ferm}$$

$$\frac{n}{(2n+1)} h^{1/n+2} * \left(-\frac{dP}{dr}\right)^{1/n} \left(\frac{1}{2K}\right)^{1/n} = r v_{ferm}$$

$$\left(-\frac{dP}{dr}\right)^{1/n} = \frac{r v_{ferm}}{\left(\frac{1}{2K}\right)^{1/n} \frac{n}{(2n+1)} h^{1/n+2}}$$

$$-\frac{dP}{dr} = \frac{(r v_{ferm})^n}{\left(\frac{1}{2K}\right) \left(\frac{n}{(2n+1)}\right)^n h^{1+2n}}$$

$$-dP = \frac{v_{ferm}^n * (2n+1)^n}{\left(\frac{1}{2K}\right) n^n h^{1+2n}} r^n dr$$

$$\int_r^R -dP = \frac{v_{ferm}^n * (2n+1)^n}{\left(\frac{1}{2K}\right) n^n h^{1+2n}} \int_r^R r^n dr$$

$$-P(R) + P(r) = \frac{v_{ferm}^n * (2n+1)^n}{\left(\frac{1}{2K}\right) n^n h^{1+2n}} \left(\frac{R^{n+1}}{n+1} - \frac{r^{n+1}}{n+1}\right)$$

$$P(r) = \frac{v_{ferm}^n * (2n+1)^n * 2K}{n^n h^{1+2n}} * \frac{R^{n+1} - r^{n+1}}{n+1} + P(R)$$

On obtient donc une expression permettant de calculer la pression dans le cylindre, en fonction des dimensions de ce dernier R et h et de la vitesse de fermeture du moule. Cette expression permet de calculer la pression au cours du temps. Il suffit pour cela de poser les dimensions initiales du cylindre : R_0 et h_0 , et de définir R et h comme des fonctions du temps et de la vitesse de fermeture :

$$h = h_0 - v_{ferm} * t$$

et

$$Volume = \pi R^2 h$$

$$\pi R_0^2 h_0 = \pi R^2 (h_0 - t * v_{ferm})$$

$$R = \sqrt{\frac{R_0^2 h_0}{h_0 - t * v_{ferm}}}$$

1.4.2 Calcul pour une compression lubrifiée : écoulement purement élongationnel

Pour une compression bi-axiale lubrifiée, le tenseur des déformations s'écrit de la manière suivante :

$$D = \begin{pmatrix} \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & \dot{\epsilon} & 0 \\ 0 & 0 & -2\dot{\epsilon} \end{pmatrix}$$

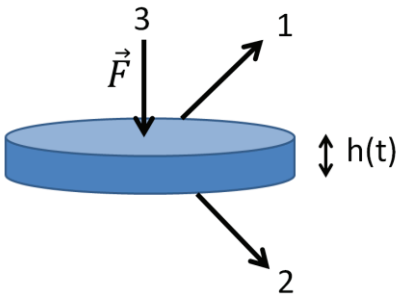


Figure 44 : représentation des directions pour une compression lubrifiée

$$\frac{F}{S(t)} = 6\dot{\epsilon}\eta$$

Équation 16

F : force de compression

$S(t)$: surface du cylindre (qui augmente au cours de la compression)

Dans le cas d'un liquide en loi de puissance :

$$\eta = K\dot{\gamma}_G^{n-1}$$

Équation 17

$\dot{\gamma}_G$: taux de cisaillement généralisé

$$\dot{\gamma}_G = \sqrt{-4 * II_D}$$

Équation 18

II_D : 2^{ème} invariant du tenseur des déformations D

$$II_D = \frac{1}{2} ((trD)^2 - trD^2) = -3\dot{\epsilon}^2$$

Équation 19

$$\dot{\gamma}_G = \sqrt{(-4) * (-3)\dot{\epsilon}^2} = 2\sqrt{3} \dot{\epsilon}$$

Équation 20

En outre, en coordonnées cylindriques :

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{h(t)} \frac{dh}{dt}$$

Équation 21

On a donc une expression pour la force :

$$\frac{F}{S(t)} = 6 \frac{1}{h(t)} \frac{dh}{dt} K \left(2\sqrt{3} \frac{1}{h} \frac{dh}{dt} \right)^{n-1}$$

Équation 22

$$F = S(t) * 6 \frac{1}{h(t)} \frac{dh}{dt} K \left(2\sqrt{3} \frac{1}{h} \frac{dh}{dt} \right)^{n-1}$$

Équation 23

1.4.3 Applications numériques

Les Figure 45 et Figure 46 représentent les résultats des calculs décrits précédemment, en utilisant les paramètres suivants :

Hauteur initiale : 6 mm

Diamètre initial : 131 mm

Loi de puissance d'une pâte mûrie à 100°C : $K = 2276$ et $n = 0,48$

Vitesses de fermeture : 30 mm/min (Figure 45) ; 15 mm/min (Figure 46)

Sur ces figures sont aussi représentés les points expérimentaux (courbes vertes) obtenus lors d'essais de compression avec ces mêmes paramètres. La procédure d'obtention de ces points expérimentaux, ainsi que des résultats supplémentaires, seront discutés en détail dans la partie « 1.5 : Essais de compression et simulation numérique ».

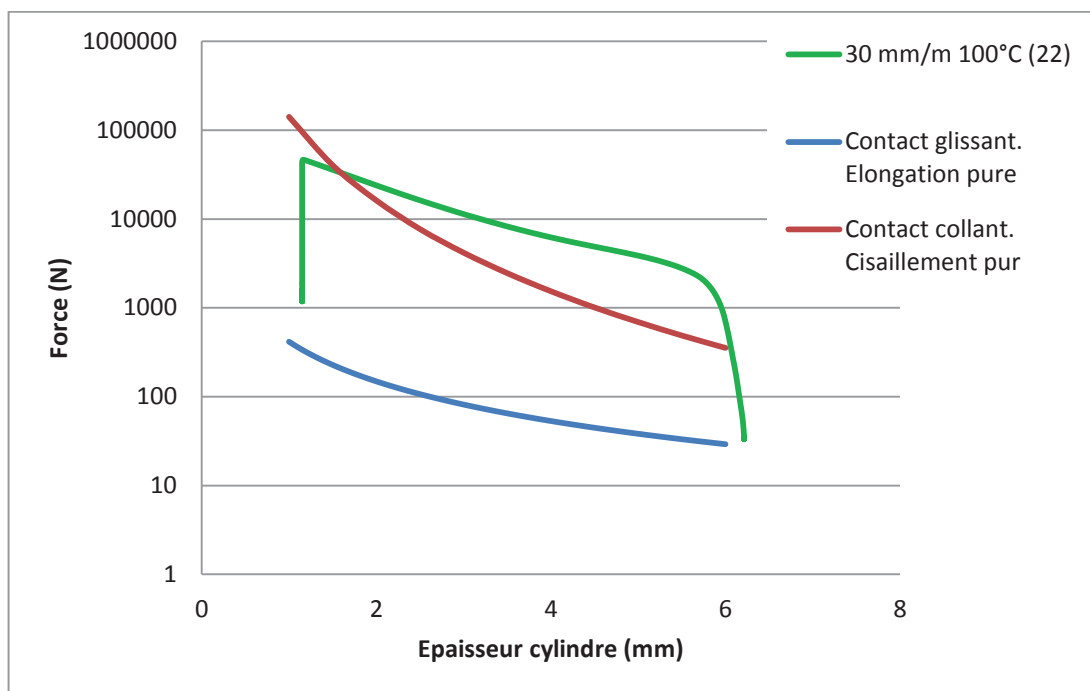


Figure 45 : forces de compression. Comparaison calculs analytiques et points expérimentaux. Vitesse de fermeture : 30 mm/min

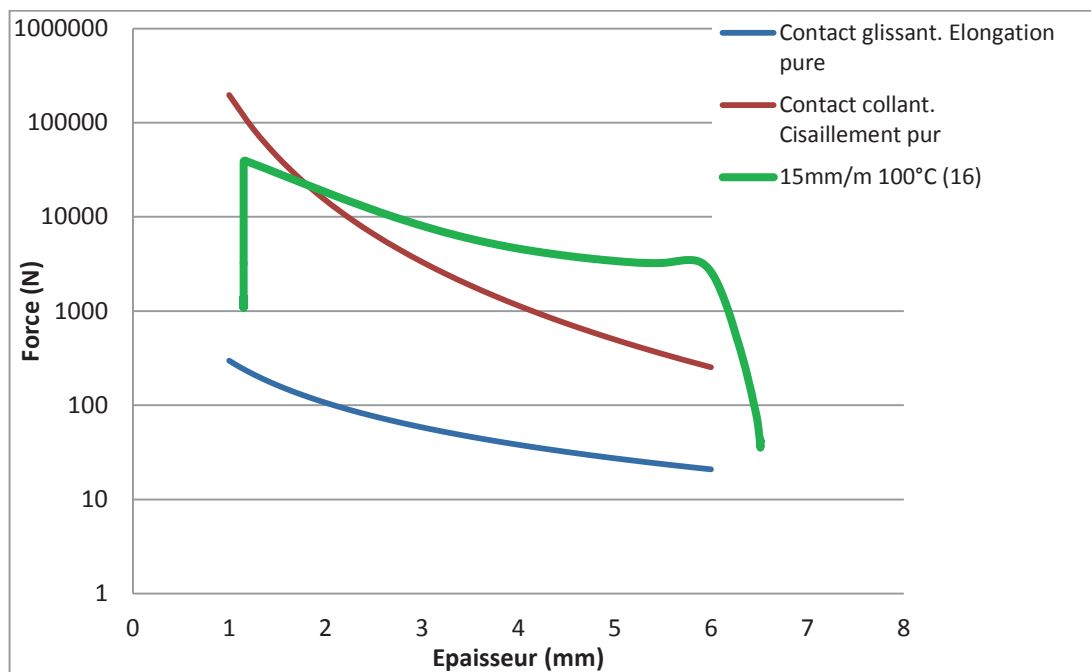


Figure 46 : forces de compression. Comparaison calculs analytiques et points expérimentaux. Vitesse de fermeture : 15 mm/min

Nous constatons que ces calculs simplifiés ne permettent pas de représenter le comportement réel lors d'une compression. En effet, les formes et les valeurs des courbes calculées, et celles des courbes expérimentales sont très différentes.

La montée initiale en force des courbes expérimentales correspond probablement à la compression du cylindre. Il n'est pas étonnant que cette montée initiale n'apparaisse pas sur les courbes calculées, car on ne tient pas compte de la compressibilité de la matière dans les calculs. En revanche il est plus gênant de constater que les valeurs de forces mesurée dépassent celles calculées pour le contact collant. Cette sous-estimation des forces calculées peut avoir plusieurs origines, qui seront discutées dans les parties « 1.5.2 : Résultats et simulation numérique », et « 1.6 : Conclusion ».

1.4.4 Comparaison calcul analytique / simulation numérique

Afin de nous assurer de la validité du calcul avec un écoulement de cisaillement pur, les valeurs obtenues ont été comparées avec celles obtenues par simulation numérique. Celles-ci ont été effectuées par Patrice Lasne de la société Transvalor, à l'aide du logiciel FORGE. Les paramètres suivants ont été utilisés :

Vitesse de fermeture : 30 mm/min

Hauteur initiale : 12 mm

Diamètre initial : 131 mm

Loi de puissance d'une pâte mûrie à 123°C : $K = 1487$ et $n = 0,53$

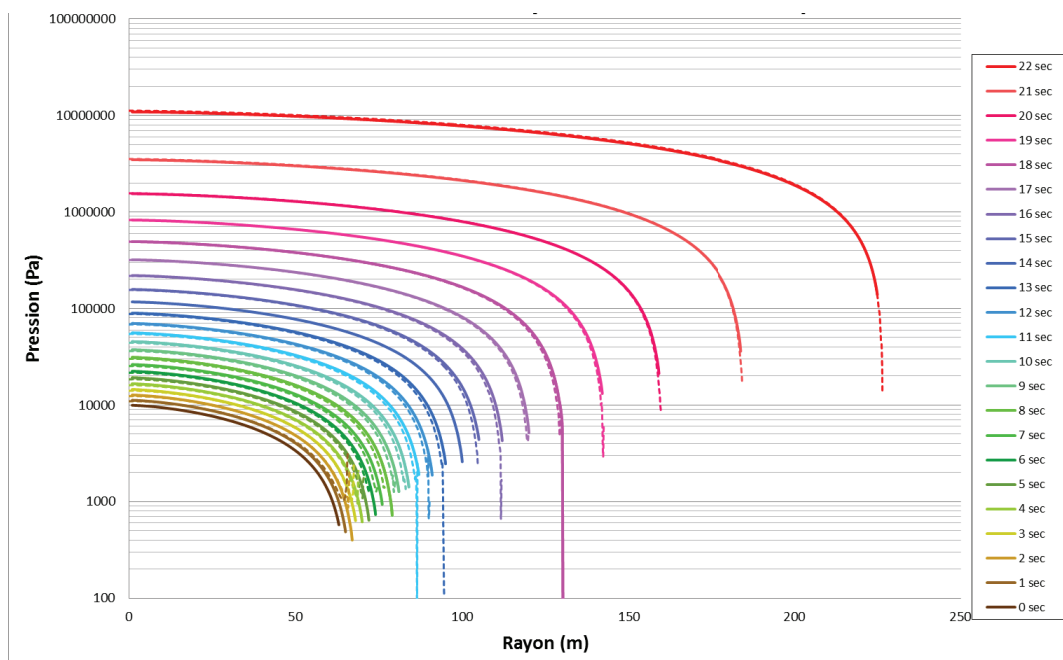


Figure 47 : comparaison calcul analytique/simulation numérique. Pression en fonction du rayon. Les pointillés représentent les résultats de simulation numérique. Les lignes pleines sont ceux obtenus avec Excel.

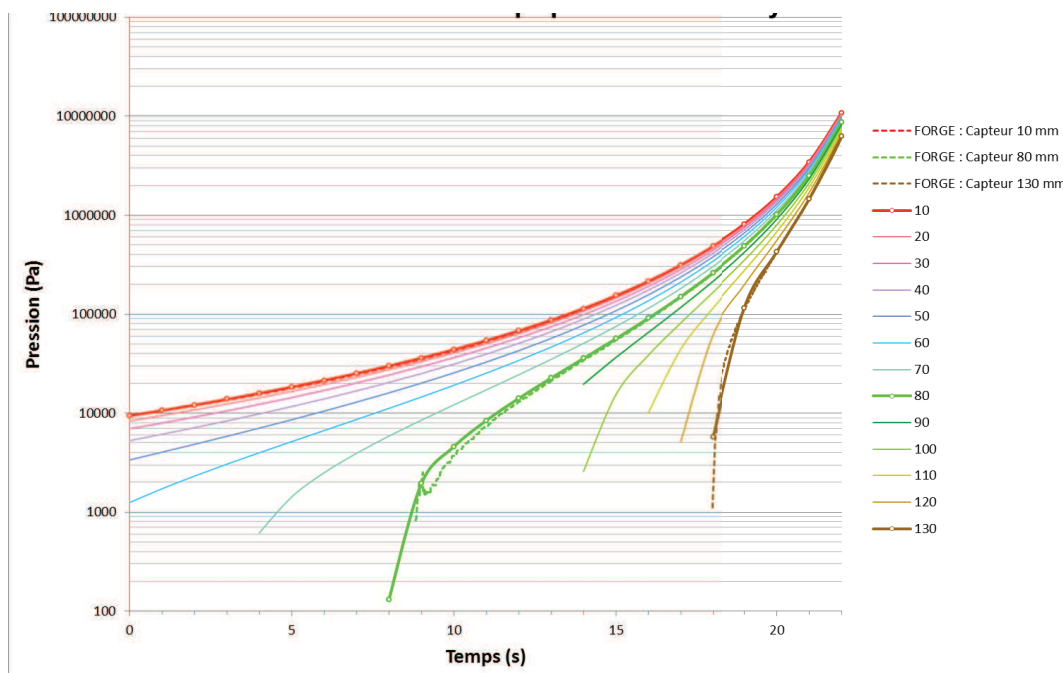


Figure 48 : comparaison calcul analytique/simulation numérique. Pression en fonction du temps. Les pointillés représentent les résultats de simulation numérique. Les lignes pleines sont ceux obtenus avec Excel.

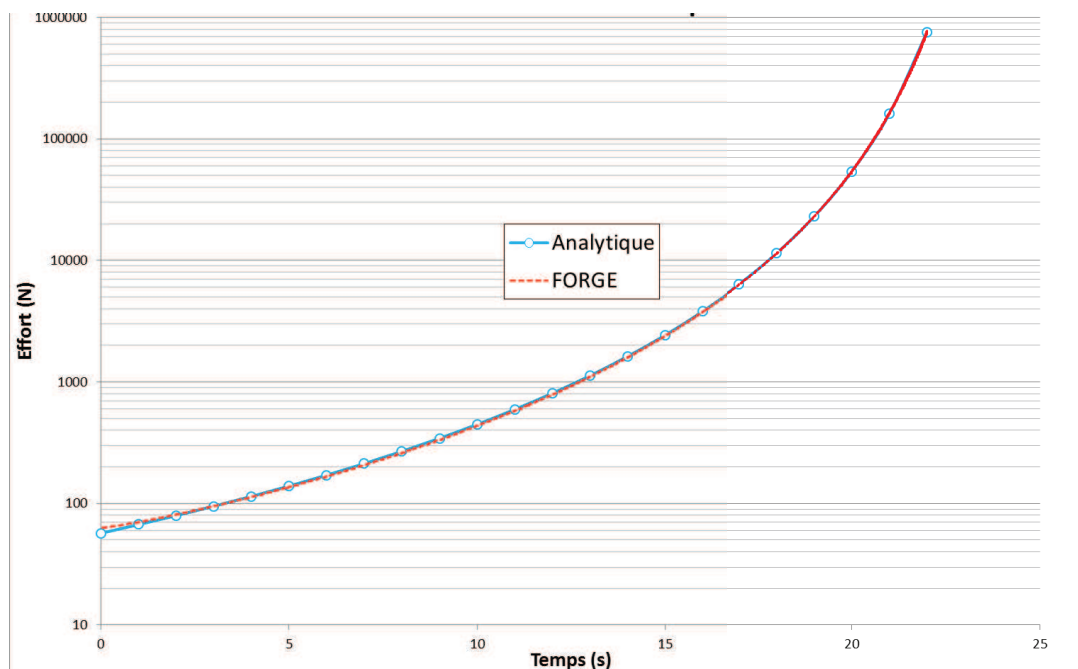


Figure 49 : comparaison calcul analytique/simulation numérique. Force totale en fonction du temps.

Sur les Figure 67, Figure 68, et Figure 69, les données issues du calcul analytique sont représentées par les lignes pleines, et celles issues du calcul avec FORGE sont représentées par les pointillés. Les deux méthodes de calcul mènent à des résultats très proches, ce qui nous conforte quant à leur validité. L'hypothèse de calcul stipulant que l'écoulement s'apparente à l'écoulement dans une filière plate est donc valide, et n'est pas à l'origine du manque de corrélation observé sur la Figure 45.

1.5 Essais de compression et simulation numérique

Comme nous l'avons évoqué précédemment, les lois rhéologiques proposées dans ce manuscrit ont été écrites dans le but d'être incorporées dans un code de calcul de simulation numérique, afin de prédire les pressions et efforts mis en jeu lors de la compression. Pour cela, les prédictions doivent être confrontées à des données expérimentales recueillies lors d'essais de compression et c'est ce qui sera présenté dans cette partie.

1.5.1 Partie expérimentale

1.5.1.1 Préparation des échantillons

La composition de la formulation utilisée est donnée dans le Tableau 4.

Tableau 4 : formulation utilisée pour les essais de compression

NOM DU PRODUIT	QUANTITE (PHR)
Résines (polyester insaturé + styrène)	100

Dispersant (BYK W996 ou Giral)	1 à 10
Inhibiteur de polymérisation	0 à 1
Amorceur de polymérisation	1 à 5
Démoulant (Stéarate de Zinc)	1 à 5
Agent modificateur de viscosité (VR3)	1.5
Charges minérales (CaCO_3)	200
MgO	1 à 5

Tous les essais ont été réalisés au cours d'une seule campagne de manipulations. En raison des grandes quantités requises (environ 10 Kg de matière), une pale défloculeuse de 10 cm de diamètre, réalisée au laboratoire, (voir Figure 50) a été utilisée pour le mélange.



Figure 50 : pale défloculeuse réalisée au laboratoire

La procédure était la suivante :

- mélange de tous les constituants, sauf l'amorceur et l'agent de mûrissement, pendant 25 min à la pale défloculeuse.
- ajout de l'amorceur dans une partie du mélange, suivi d'un mélange à la pale pendant 5 min
- les 2 mélanges obtenus, (réactif et non réactif) sont divisés en 10 parts de 1 Kg, auxquelles le MgO est ajouté juste avant l'étape de moulage. Ceci permet d'éviter une montée en viscosité prématurée qui empêcherait un écoulement de la matière.

L'étape de moulage consiste ici à mettre la matière en deux cylindres de 6 mm de hauteur et de 131 mm de diamètre, en vue d'obtenir des échantillons qui seront utilisés lors des essais de compression. Elle a lieu à température ambiante, et ne doit pas être confondue avec le moulage à chaud des SMC, qui s'accompagne lui de la réticulation de la pièce.

Pour le moulage, la pâte SMC encore liquide est versée à l'intérieur d'un cylindre de téflon, qui est lui-même posé sur une plaque de PVC recouverte d'un film de téflon. Une fois la pâte versée, le tout est recouvert d'une autre plaque de PVC/téflon, et comprimé manuellement pour que les deux plaques soient en contact avec le cylindre (Figure 51). Ceci permet d'assurer une épaisseur égale à la hauteur du cylindre. Le téflon a été choisi afin de faciliter le démoulage une fois la pâte mûrie. Pour les plaques, la combinaison PVC/film de téflon a été choisie pour des raisons économiques, car moins cher que des plaques de téflon pur.

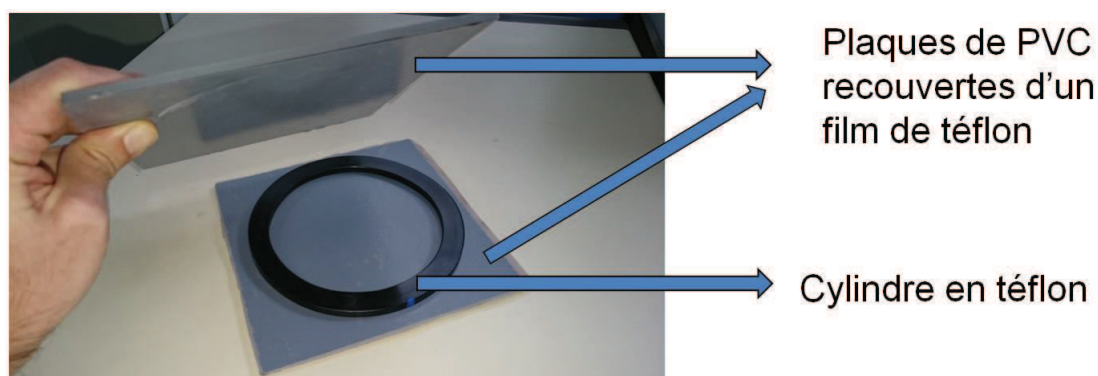


Figure 51 : moulage des cylindres de SMC pour les essais de compression

L'ensemble pâte + moule (plaques et cylindres) est ensuite placé dans un incubateur réglé à une température de 25°C pendant 10 à 13 jours. C'est l'étape de mûrissement, pendant laquelle la viscosité de la pâte augmente de manière importante sous l'action de l'oxyde de magnésium. Après cette étape, les cylindres de pâte mûrie sont démoulés, ce qui se fait relativement facilement grâce aux propriétés anti adhérentes du téflon, et sont prêts à être utilisés pour les essais de compression.

1.5.1.2 Essais de compression

Les cylindres de pâte mûrie sont placés sur la paroi inférieure du dynamomètre. La photo de la Figure 52 montre un échantillon de matière découpé en forme de carré. Pour les manipulations présentées dans ce manuscrit, les échantillons étaient cylindriques.

Pour assurer un centrage de la matière SMCéCO, un disque de papier téflon est utilisé. Son diamètre extérieur est égal à celui du plateau inférieur du dynamomètre, et en son centre est découpé un disque de diamètre égal aux cylindres SMCéCO (Figure 53). Ce disque de centrage est placé sur le plateau inférieur, puis l'échantillon est placé au centre. Immédiatement après, le disque de centrage est retiré et l'essai de compression commence.

Il y a un délai de 15 secondes entre la mise en contact de la matière SMCéCO avec le plateau inférieur, et la mise en contact avec le plateau supérieur. Ce décalage est pris en compte dans les calculs de simulation numérique.

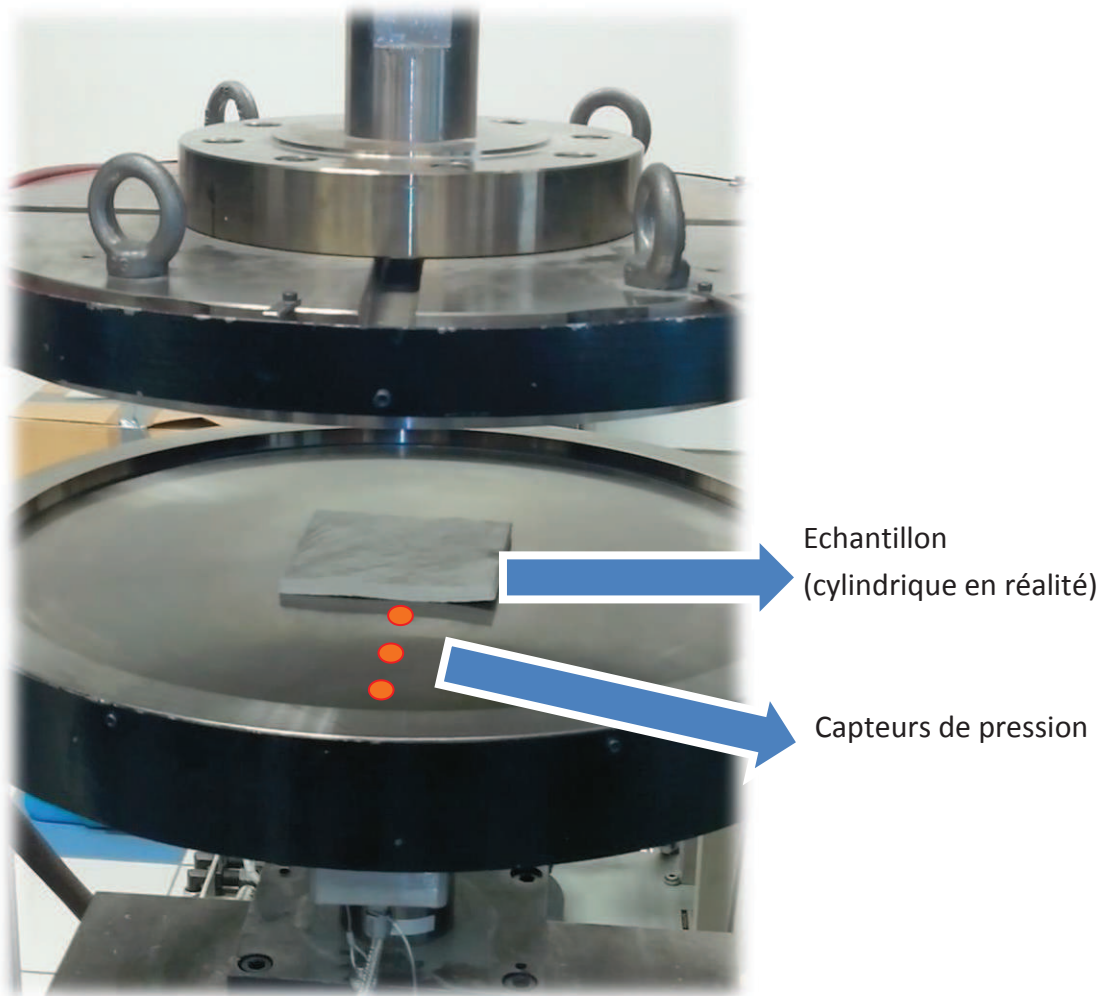


Figure 52 : dynamomètre instrumenté

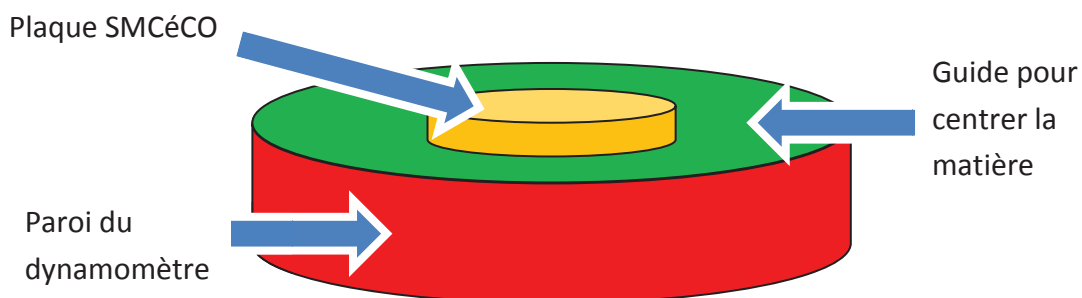


Figure 53 : centrage de la matière avant moulage

Pour chaque essai, une feuille de téflon est intercalée entre la matière SMCéCO et chacune des deux parois du dynamomètre. Contrairement à la feuille servant à centrer le disque de matière, ces feuilles-là restent dans le dynamomètre pendant toute la durée de l'essai. Dans le cas de formulations non réactives, elles permettent

de s'affranchir de l'étape fastidieuse du nettoyage des plateaux. Dans le cas de formulations réactives, elles ont été utilisées par précaution, afin de protéger les capteurs de pression qui pourraient être sensibles à un contact collant avec la matière lors de l'écartement des plateaux en fin de manipulation.

1.5.2 Résultats et simulation numérique

L'unique donnée de sortie du dynamomètre instrumenté est l'effort total mis en jeu lors de la compression. La pression en fonction du rayon n'a pas pu être acquise, en raison d'un problème matériel avec les capteurs de pression.

Pour des raisons qui apparaîtront par la suite, seules les données obtenues à partir des formulations non réactives ont été utilisées. La Figure 54 présente une synthèse de ces résultats. On remarque qu'une variation de 20°C de la température a très peu d'influence sur la force, à part pour les vitesses les plus lentes. Une explication possible serait qu'une compression à vitesse élevée ne laisserait pas assez de temps pour que les échanges thermiques se fassent. La force dépend en revanche fortement de la vitesse.

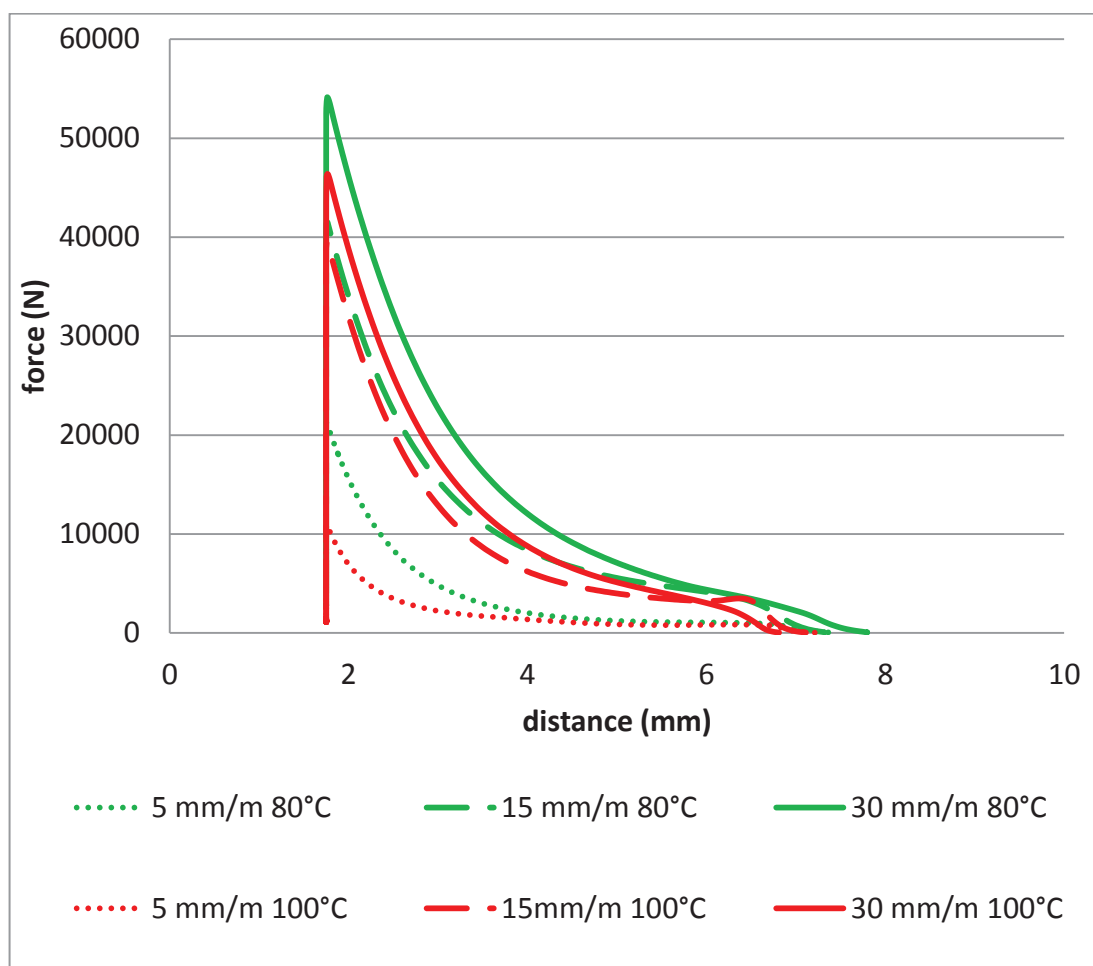


Figure 54 : résultats des essais de compression. La distance correspond à l'écartement des plateaux

Ces mesures ont été comparées à des calculs de simulation numérique. Ceux-ci ont été sous-traités à Patrice Lasne de la société Transvalor. Le logiciel utilisé est FORGE®. C'est un logiciel éléments finis, implicite, multi-physique, grande déformation. Pour les simulations numériques, la loi rhéologique donnée dans la partie

« 1.2.2.2 : Loi de comportement pour une pâte mûrie, non réactive », a été utilisée, ainsi que les données suivantes :

Données thermiques :

Conductivité thermique : 0,56 W/mK

Cp : 1400 J/Kg/K à 32°C

Densité : 1873 Kg/m³ à 25°C

Données géométriques :

Diamètre initial : 131 mm

Hauteur initiale : 6 mm

Compression jusqu'à 1,15 mm d'épaisseur

Ces données ne sont toutefois pas suffisantes : il manque le coefficient de frottement, qui est un paramètre déterminant du calcul. Pour la simulation numérique, le coefficient de frottement a été choisi de manière à ce que les efforts finaux (une fois la pâte comprimée jusqu'à 1,15 mm) obtenus par expérience et par simulation correspondent.

Cette méthode a été appliquée dans un premier temps pour la situation à 15 mm/min et 100°C. La Figure 55 représente la force mise en jeu lors de la compression, en fonction de l'épaisseur des échantillons. Les premiers instants des compressions sont représentés sur la partie droite des courbes (épaisseur élevée), et la fin de la compression est représentée sur la partie gauche (épaisseur faible). Le frottement utilisé est ici un frottement viscoplastique (Équation 24).

$$\tau = \alpha * K * |V_g|^m$$

Équation 24 : frottement viscoplastique

τ : Contrainte de frottement

α : Coefficient de frottement viscoplastique (égal ici à 0,5)

V_g : Vitesse de glissement

m : Coefficient de sensibilité à la vitesse du matériau

On remarque clairement que pour un effort final identique (obtenu en ajustant le coefficient de frottement), les profils d'effort obtenus par simulation et par expérience au cours de la compression sont très différents.

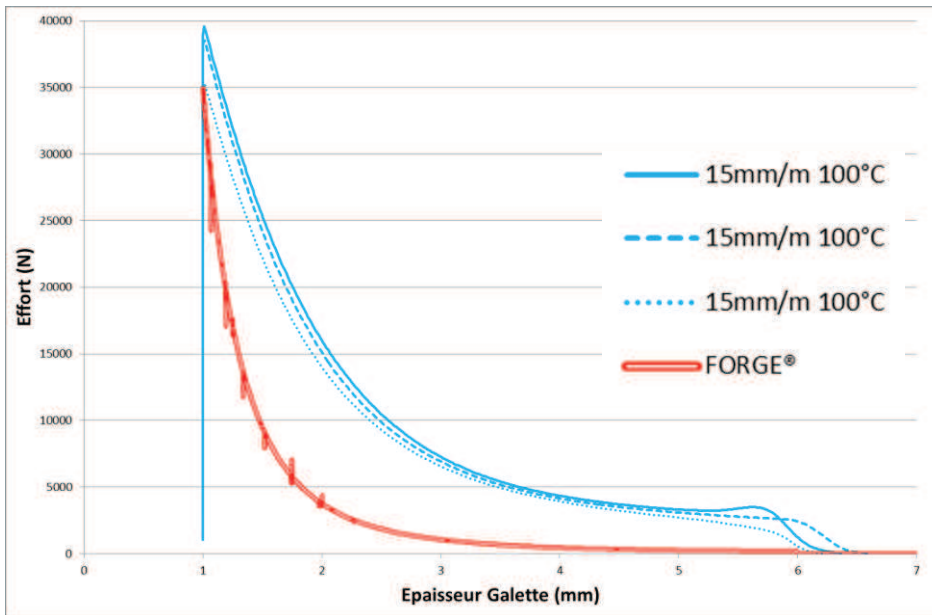


Figure 55 : comparaison simulation/expérience 15 mm/min ; 100°C. Les courbes bleues représentent les données expérimentales, la courbe rouge représente les données de simulation numérique.

Plusieurs pistes ont été explorées afin d'expliquer cette différence :

- différentes conditions d'échange thermique ont été testées, mais sans qu'elles ne mènent à une meilleure corrélation.
- L'influence d'un défaut de planéité des plateaux du dynamomètre a aussi été testée : pour cela, des simulations numériques ont été effectuées, en considérant que le plateau supérieur présente une concavité (un creux) ou une convexité (une forme bombée). Bien que les mesures de planéité effectuées sur les plateaux montrent des écarts très faibles (de l'ordre du 0,01 de mm), des simulations ont été effectuées en exagérant largement ces défauts (0,1 mm). Comme nous le voyons sur la Figure 56, même ces valeurs surestimées n'influent que très peu sur la force en cours de compression, et l'influence d'un défaut de planéité ne peut donc pas expliquer les différences obtenues entre les expériences et la simulation.

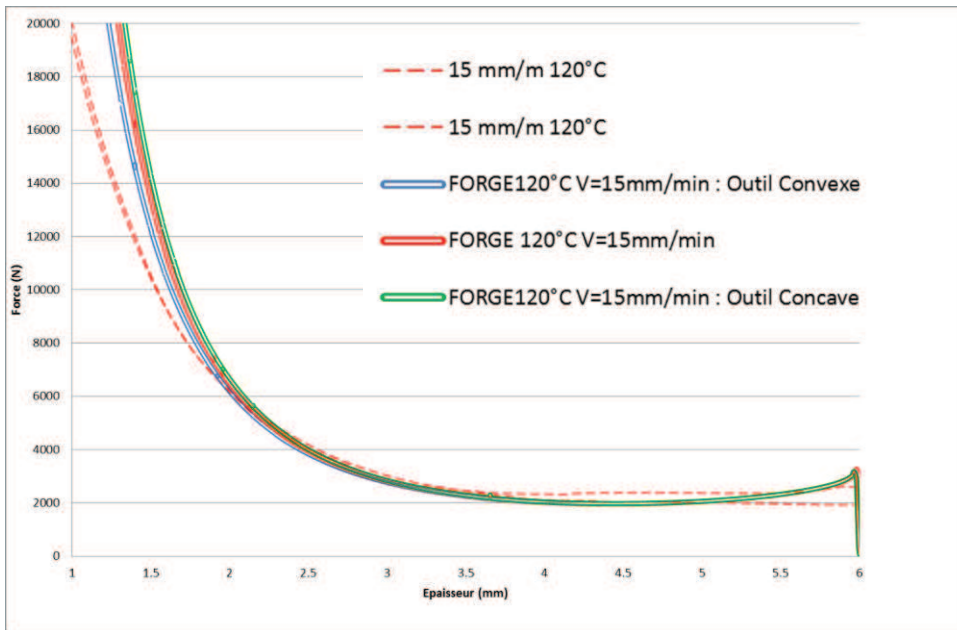


Figure 56 : influence d'un défaut de planéité. Les courbes continues représentent les données de simulation pour différentes concavités, les courbes en lignes discontinues représentent les données expérimentales.

- Une autre condition de frottement, le frottement de Coulomb, a été testée (Équation 25)

$$\tau = \mu * \sigma_n$$

Équation 25 : frottement de Coulomb

τ : Contrainte de frottement

μ : Coefficient de frottement de Coulomb (égal à 0,1)

σ_n : Contrainte normale

Le frottement de Coulomb sera utilisé pour toutes les courbes présentées par la suite, même s'il ne conduit pas à une amélioration significative par rapport au frottement viscoplastique.

Les taux de cisaillement mis en jeu lors de l'essai de compression sont en général plus faibles que ceux mesurables au rhéomètre capillaire. Les valeurs de viscosité que nous avons fournies au code de calcul de simulation numérique, pour des taux de cisaillement inférieurs à 100 s^{-1} , sont donc des valeurs extrapolées, et non mesurées.

Pour cette raison, la loi rhéologique a été artificiellement modifiée pour augmenter la viscosité et accentuer le caractère rhéo-fluidifiant aux bas taux de cisaillement. Cette modification est représentée par la rupture de pente intervenant entre 10 s^{-1} et 100 s^{-1} sur la Figure 57. Cette rupture de pente est inspirée de celle observée pour des pâtes non mûries. En effet, cette dernière apparaît également pour des taux de cisaillement compris entre 10 s^{-1} et 100 s^{-1} (voir Figure 25, dans la partie « 1.2.2.1 : Loi de comportement d'une pâte non mûrie, non réactive »). De plus, à température égale, les valeurs d'indice d'écoulement entre les pâtes mûries et non mûries sont comparables. Ceci nous conforte dans le fait que malgré des valeurs de viscosité absolue

beaucoup plus élevées, la pâte mûrie se comporte, dans une certaine mesure, de la même manière que la pâte non mûrie.

Cette modification de la loi de viscosité entraîne l'apparition du palier initial de montée de viscosité visible sur la Figure 58, et qu'on ne voyait pas autrement (Figure 55), mais n'est toujours pas suffisante pour faire coïncider les courbes expérimentales et celles de la simulation.

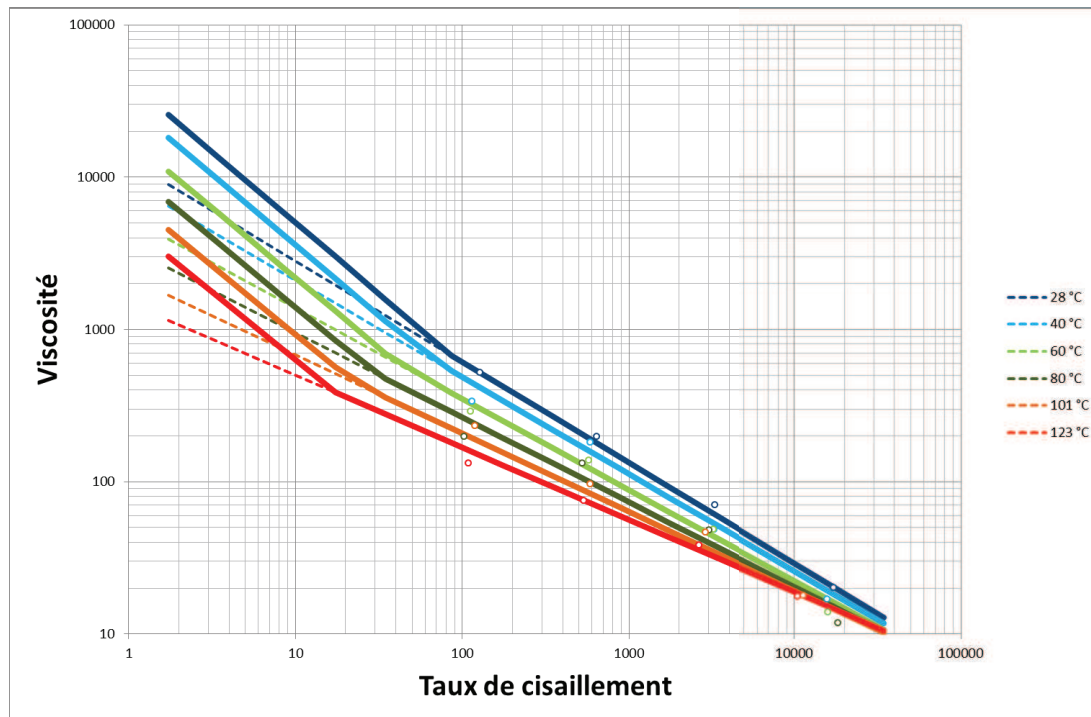


Figure 57 : modification de la loi de comportement à bas taux de cisaillement. Les lignes pointillées représentent la loi de comportement telle que nous l'avons fournie. Les lignes pleines représentent la modification de cette loi à faibles taux de cisaillement. Pour 100 s^{-1} et plus, les deux lois sont identiques.

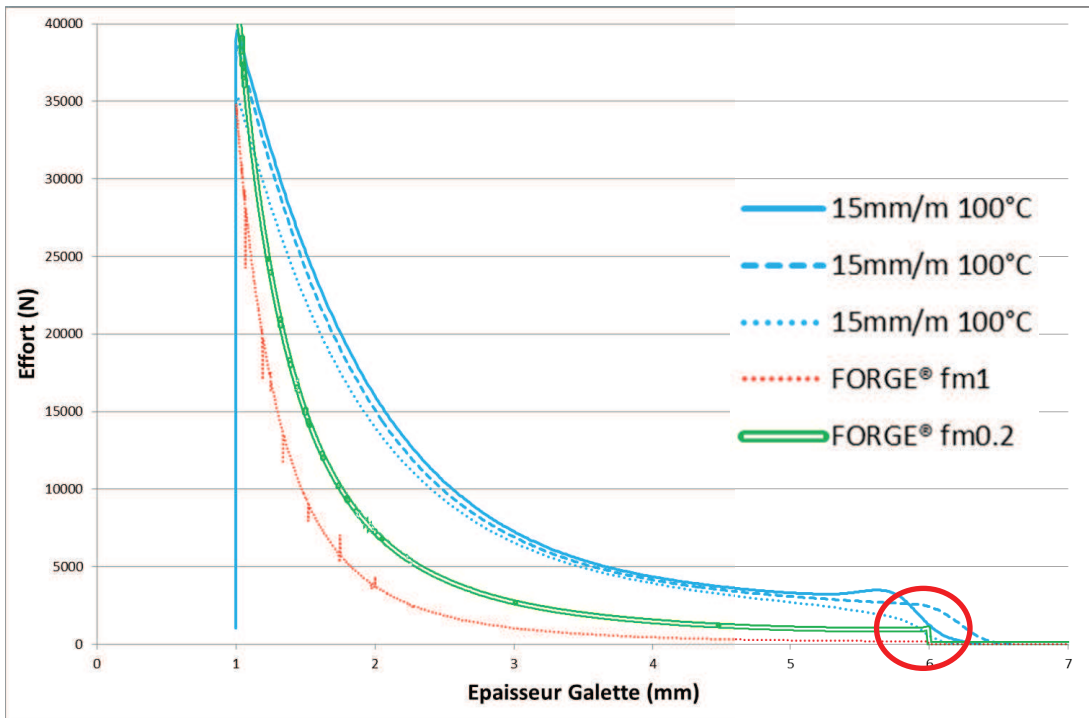


Figure 58 : apparition du palier initial de montée en viscosité. La courbe rouge est identique à celle présentée dans la Figure 55. La courbe verte provient de FORGE utilisant la loi de comportement présentée en Figure 57. Les courbes bleues sont expérimentales.

Finalement, les paramètres n et K de la loi de comportement rhéologique $\eta = K * \dot{\gamma}^{n-1}$ ont été multipliés par un facteur ajustable. Plusieurs dizaines de valeurs différentes pour ce facteur multiplicatif (et conséquemment pour le coefficient de friction) ont été testées, sans qu'aucune ne donne satisfaction. Un exemple est présenté sur la Figure 59. Pour ces calculs, les paramètres ont été choisis de telle sorte que la force finale obtenue par simulation et la force finale obtenue par expérience soient identiques pour 100°C et 15 mm/min (cercle rouge sur la Figure 59). Mais comme c'était le cas pour les simulations précédentes, seule la force finale est identique, les forces en cours de compression étant toujours différentes. En outre, cette coïncidence entre la force finale issue de la simulation et celle issue de l'expérience ne se retrouve pour aucune vitesse de fermeture.

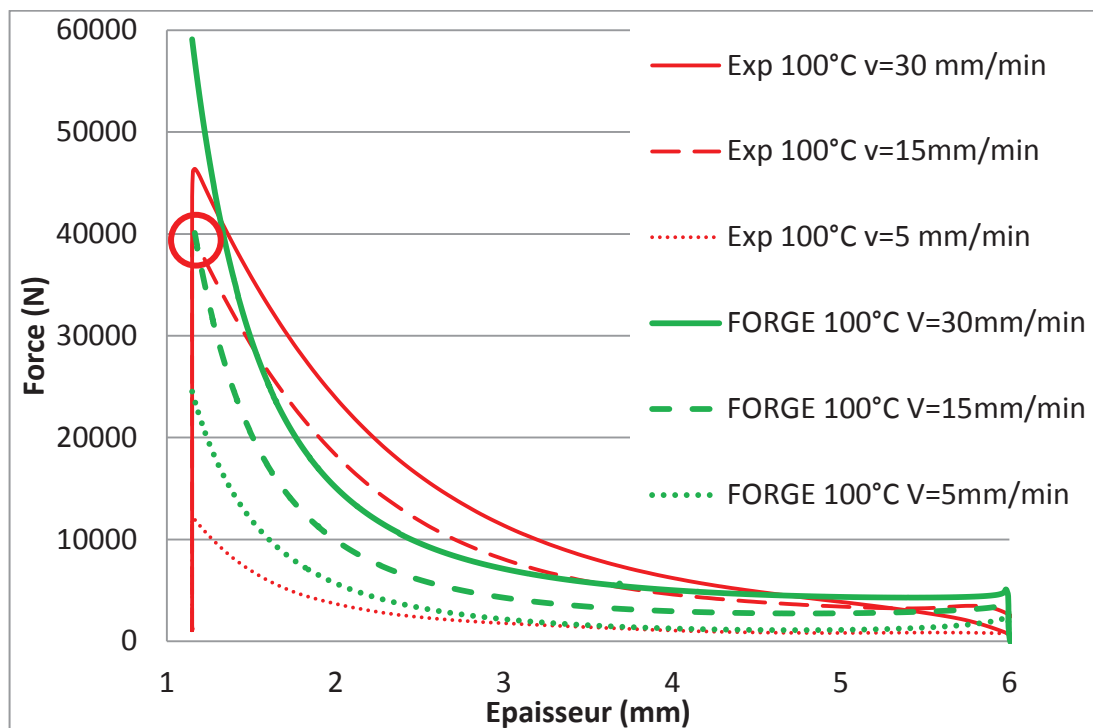


Figure 59 : comparaison expérience/simulation numérique. 100°C. Les courbes expérimentales sont tracées en rouge. Les courbes issues de la simulation numérique sont tracées en vert.

La Figure 60 présente les valeurs obtenues pour des paramètres de simulation et d'expérience identique à ceux de la Figure 59, à la température près, qui est de 80°C. Ici non plus, la coïncidence de la valeur finale de force pour les courbes expérimentale et simulées n'est pas observée.

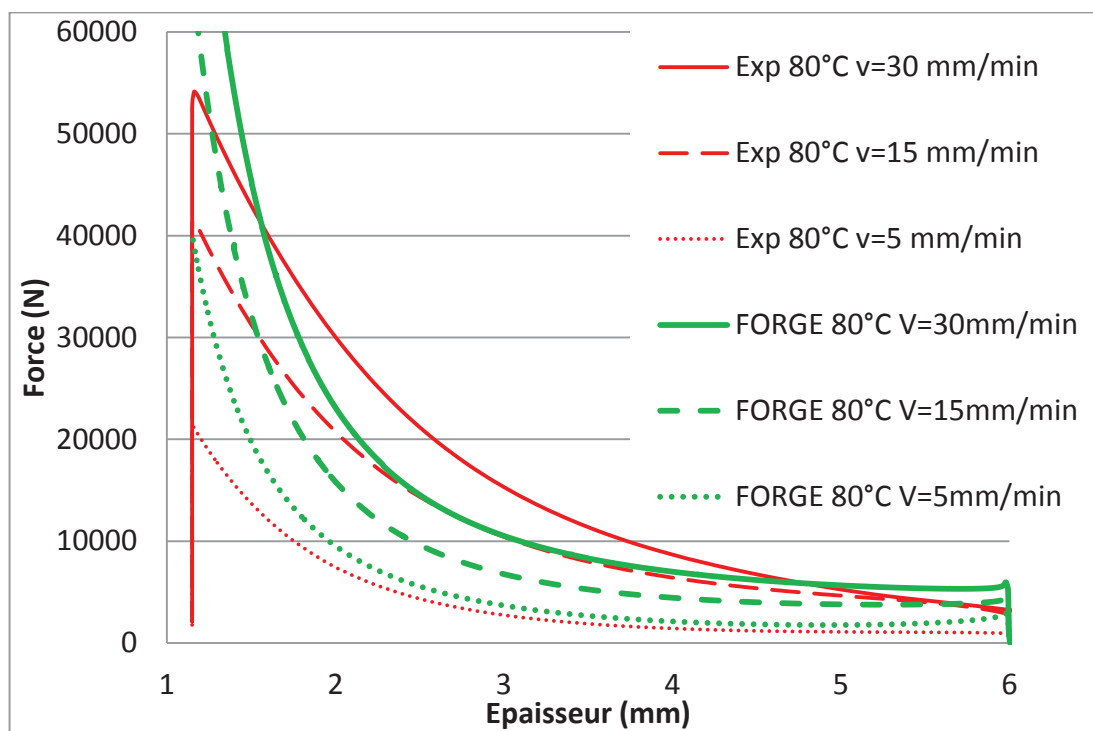


Figure 60 : comparaison expérience/simulation numérique. 80°C. Les courbes expérimentales sont tracées en rouge. Les courbes issues de la simulation numérique sont tracées en vert.

1.6 Conclusion

Cette étude ne peut pas être considérée comme satisfaisante, en ce sens qu'avec les données actuelles, il est toujours impossible de prédire les forces mises en jeu lors de la compression de matière SMCéCO. Pour cette raison, aucune simulation numérique n'a été lancée pour des systèmes réactifs, et la loi de comportement proposée dans la partie « 1.2.2.3.4 : Ecriture de la loi de comportement d'une pâte mûrie et réactive » n'a donc pas pu être testée.

Remarquons toutefois de nombreux problèmes avec les sous-traitants chargés de faire les simulations numériques : la prise de contact avec notre troisième sous-traitant, celui dont nous venons de voir les résultats, ne s'est faite que trois mois avant la date de fin du contrat de thèse. Les deux premiers n'ont quant à eux produit aucun résultat.

Il est possible que la connaissance de la pression en fonction du rayon aurait permis de mieux cibler l'origine des différences simulations/expériences, mais les capteurs de pression du dynamomètre étaient inopérants pendant la campagne d'essais.

Le problème majeur semble toutefois provenir des mesures rhéologiques elles-mêmes. Celles-ci ont été réalisées au rhéomètre capillaire, qui génère des taux de cisaillement très importants (dans notre cas les mesures n'étaient reproductibles qu'au-delà de 100 sec^{-1}) qui ne sont pas représentatifs de l'écoulement lors d'une compression, surtout en début de compression.

En outre, si le glissement peut être estimé au rhéomètre capillaire, il peut prendre des valeurs très différentes lors de l'essai de compression, une des raisons étant que les surfaces sont différentes dans chacun des deux cas.

Pour accéder à des taux de cisaillement plus faibles, les géométries plan-plan ou cône-plan sont en général préconisées, mais de telles mesures étaient irréalisables car la matière se décollait des plateaux en cours de mesure, possiblement à cause de la très forte teneur en particules.

On peut également se poser la question de savoir si un simple modèle de type loi de comportement visqueux est suffisant. Une caractérisation en rhéométrie oscillatoire nous aurait donné accès à des renseignements supplémentaires, tels que les différences de contraintes normales N1 et N2. Là aussi, un système plan-plan nous aurait permis d'obtenir ces renseignements, mais à cause de l'évaporation du styrène qui conduit à une augmentation de la viscosité, de telles mesures n'auraient pas été fiables, surtout à haute température. Le seul outil à notre disposition était donc le rhéomètre capillaire, avec lequel la détermination des différences de contraintes normales est complexe.

La sous-estimation des forces obtenues par simulation numérique, par rapport à celles obtenues expérimentalement, pourrait également avoir pour origine la thixotropie des échantillons. La possibilité que la matière soit thixotrope a été évoquée dans la partie « 1.3.2 : Histoire de cisaillement ». En effet, les données de viscosité sont obtenues en régime permanent, alors que les essais de compression sont en régime

transitoire. En régime transitoire les contraintes de cisaillement peuvent passer par un maximum, notamment si les échantillons sont thixotropes, ce qui pourrait d'une part expliquer la sous-estimation des forces calculées.

D'autre part, lorsqu'il y a un certain glissement en paroi (ce qui est généralement le cas), la compression génère des déformations élongationnelle, alors que les mesures rhéologiques ont été effectuées en cisaillement. Or, de nombreux liquides sont rhéofluidifiants sous cisaillement (comme les formulations SMC étudiées) alors qu'ils sont rhéoépaississants sous élongation. A l'instar de l'éventuel comportement thixotrope de la pâte, cet effet pourrait lui aussi expliquer la sous-estimation des forces obtenues par simulation numérique.

En définitive, si le projet devait être poursuivi, une voie à explorer consisterait à réaliser des mesures rhéologiques avec un dynamomètre. Il s'agirait non pas de s'en servir uniquement pour valider une loi rhéologique, mais aussi pour l'écrire. De telles mesures rhéologiques sont plus complexes que celles effectuées avec des appareils traditionnels, car le taux de cisaillement n'est ni uniforme ni contrôlé lors d'une compression. Il est toutefois possible de les coupler avec de la simulation numérique afin d'identifier les paramètres de la loi rhéologique. Cette loi rhéologique devra également être validée au moyen d'essais de compression.

Cette méthode permettrait aussi de quantifier le glissement lors de la compression. Un moyen simple pour y parvenir consisterait à tracer un quadrillage sur le disque, et à comparer son aspect sur le disque avant compression avec son aspect après compression. Une illustration simplifiée est donnée sur la Figure 61. Il serait peut également judicieux de chercher à générer un écoulement purement élongationnel (compression bi-axiale lubrifiée) et un écoulement de cisaillement pur (contact collant). Ceci conduirait à l'obtention de données permettant de caractériser plus précisément un écoulement classique dans un dynamomètre, faisant intervenir à la fois du cisaillement et de l'élongation.

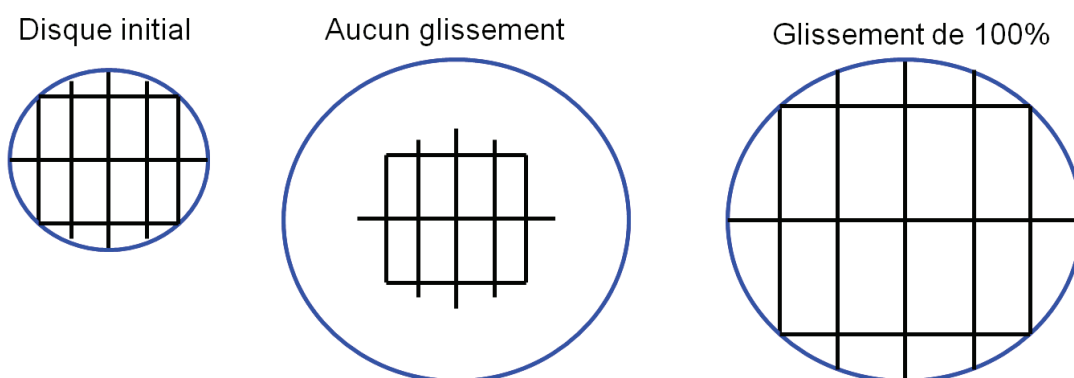


Figure 61 : évaluation du glissement lors de la compression d'un disque de matière SMC

L'étude rhéologique au dynamomètre présenterait en plus l'avantage de permettre de travailler avec des formulations contenant des fibres de verre, (tant que le diamètre de la pièce comprimée reste grand par

rapport à la longueur des fibres), celles-ci ayant un impact considérable sur la rhéologie lorsqu'elles sont ajoutées dans la formulation à une concentration de 25% en masse, traditionnelle pour des SMC.

Indépendamment de la caractérisation rhéologique, une autre ouverture potentielle pour une poursuite du projet consisterait à observer des échantillons de SMC réticulé par micro-tomographie. Ceci permettrait de recueillir des informations sur la taille et la concentration des bulles de gaz au sein de la matière réticulée. En effet, les bulles peuvent être à l'origine de faiblesses mécaniques, ou de défaut d'aspect. Il serait particulièrement intéressant de comparer une pièce réticulée à une température inférieure à la température d'ébullition du styrène (145°C), avec une pièce réticulée à une température supérieure à celle de l'ébullition du styrène. Une réduction de la présence de bulles due à une température de moulage plus faible conférerait un avantage supplémentaire au procédé SMCéCO.

1.7 Bibliographie

- [1] L. Orgéas, P. J. J. Dumont, and L. Nicolais, "Sheet Molding Compounds," in *Wiley Encyclopedia of Composites*, John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- [2] H. G. Kia, *Sheet Molding Compounds: Science and Technology*. Hanser, 1993.
- [3] M. R. Barone and D. A. Caulk, "The effect of deformation and thermoset cure on heat conduction in a chopped-fiber reinforced polyester during compression molding," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 22, no. 7, pp. 1021–1032, Jul. 1979.
- [4] S.-C. Tseng and T. A. Osswald, "Prediction of Shrinkage and Warpage of Fiber Reinforced Thermoset Composite Parts," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 13, no. 8, pp. 698–721, Aug. 1994.
- [5] M. MALIK, V. CHOUDHARY, and I. K. VARMA, "Current Status of Unsaturated Polyester Resins," *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.*, vol. 40, no. 2–3, pp. 139–165, 2000.
- [6] G. Gündüz and Ş. Öztürk, "Flame Retardance and Mechanical Properties of 1,3 Propylene Glycol Based Unsaturated Polyester," *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, vol. 33, no. 3, pp. 245–252, Apr. 1994.
- [7] J. Lu and R. P. Wool, "Novel thermosetting resins for SMC applications from linseed oil: Synthesis, characterization, and properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 99, no. 5, pp. 2481–2488, Mar. 2006.
- [8] J. Lu and R. P. Wool, "Sheet molding compound resins from soybean oil: Thickening behavior and mechanical properties," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 47, no. 9, pp. 1469–1479, Sep. 2007.
- [9] J. Lu and R. P. Wool, "Additive toughening effects on new bio-based thermosetting resins from plant oils," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 3–4, pp. 1025–1033, Mar. 2008.
- [10] L. Suspène, D. Fourquier, and Y.-S. Yang, "Application of phase diagrams in the curing of unsaturated polyester resins with low-profile additives," *Polymer*, vol. 32, no. 9, pp. 1593–1604, 1991.
- [11] H. G. Kia, *Sheet Molding Compound Materials: Science & Technology*. Munich ; New York : Cincinnati: Hanser Gardner Publications, 1993.
- [12] E. G. Melby and J. M. Castro, "Glass-reinforced Thermosetting Polyester Molding: Materials and Processing," in *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, G. A. C. Bevington, Ed. Amsterdam: Pergamon, 1989, pp. 51–109.
- [13] C. P. Hsu, M. Kinkelaar, P. Hu, and L. J. Lee, "Effects of thermoplastic additives on the cure of unsaturated polyester resins," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 31, no. 20, pp. 1450–1460, Oct. 1991.
- [14] W. Li and L. J. Lee, "Shrinkage control of low-profile unsaturated polyester resins cured at low temperature," *Polymer*, vol. 39, no. 23, pp. 5677–5687, Nov. 1998.
- [15] X. Bulliard, V. Michaud, and J. a. e. Månson, "Low-profile mechanisms in a PVAc/polyester blend," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 46, no. 3, pp. 303–313, Mar. 2006.
- [16] O. Guiraud, "Rhéologie des suspensions concentrées de fibres : application à la mise en forme des matériaux composites," Université de Grenobles, 2006.
- [17] C. A. Harper and E. M. Petrie, *Plastics Materials and Processes: A Concise Encyclopedia*. John Wiley & Sons, 2003.
- [18] L. Khoun, R. I. Chaudhuri, and P. Hubert, "Effect of low-profile additives on thermo-mechanical properties of glass fiber-reinforced unsaturated polyester composites," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 30, no. 9, pp. 815–823, May 2011.
- [19] J.-P. Dong, J.-G. Huang, F.-H. Lee, J.-W. Roan, and Y.-J. Huang, "Effects of poly(methyl methacrylate)-based low-profile additives on the properties of cured unsaturated polyester resins. I. Miscibility, curing behavior, and glass-transition temperatures," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 91, no. 5, pp. 3369–3387, Mar. 2004.
- [20] S. B. Liu, J. F. Yang, and T. L. Yu, "Curing reaction of saturated aliphatic polyester modified unsaturated polyester resins," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 35, no. 23, pp. 1884–1894, Dec. 1995.

- [21] B. Sun and T. L. Yu, "Effects of low-profile additives on the curing reaction of unsaturated polyester resins," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 57, no. 1, pp. 7–23, Jul. 1995.
- [22] S. Boylan, L. M. Abrams, and J. M. Castro, "Predicting molding forces during sheet molding compounds (SMC) compression molding. II: Effect of SMC composition," *Polym. Compos.*, vol. 24, no. 6, pp. 731–747, Dec. 2003.
- [23] M. Cabrera-Ríos and J. M. Castro, "An economical way of using carbon fibers in sheet molding compound compression molding for automotive applications," *Polym. Compos.*, vol. 27, no. 6, pp. 718–722, Dec. 2006.
- [24] G. Mehta, A. K. Mohanty, L. T. Drzal, D. P. Kamdem, and M. Misra, "Effect of Accelerated Weathering on Biocomposites Processed by SMC and Compression Molding," *J. Polym. Environ.*, vol. 14, no. 4, pp. 359–368, Aug. 2006.
- [25] J. Müssig, M. Schmehl, H.-B. von Buttlar, U. Schönfeld, and K. Arndt, "Exterior components based on renewable resources produced with SMC technology—Considering a bus component as example," *Ind. Crops Prod.*, vol. 24, no. 2, pp. 132–145, Sep. 2006.
- [26] A. R. Horrocks and D. Price, *Fire Retardant Materials*. Elsevier, 2001.
- [27] J. Karger-Kocsis, "Glass mat reinforced thermoplastic polypropylene," in *Polypropylene*, J. Karger-Kocsis, Ed. Springer Netherlands, 1999, pp. 284–290.
- [28] "Direct sheet moulding compound - Fraunhofer ICT," *Fraunhofer Institute for Chemical Technology*. [Online]. Available: http://www.ict.fraunhofer.de/en/comp/pe/dv/d_sheet_moulding_compound_dsmc.html. [Accessed: 05-Feb-2015].
- [29] T. Potyra, F. Henning, M. Graf, and E. Reuther, "Process, material and part characterization of the innovative direct SMC process," presented at the Society of Plastics Engineers - 11th-Annual Automotive Composites Conference and Exhibition, ACCE 2011, 2011.
- [30] M. R. Barone and D. A. Caulk, "Kinematics of flow in sheet molding compounds," *Polym. Compos.*, vol. 6, no. 2, pp. 105–109, 1985.
- [31] G. Kotsikos and A. G. Gibson, "Investigation of the squeeze flow behaviour of Sheet Moulding Compounds (SMC)," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 29, no. 12, pp. 1569–1577, Dec. 1998.
- [32] P. T. Odenberger, H. M. Andersson, and T. S. Lundström, "Experimental flow-front visualisation in compression moulding of SMC," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 35, no. 10, pp. 1125–1134, Oct. 2004.
- [33] T.-H. Le, P. J. J. Dumont, L. Orgéas, D. Favier, L. Salvo, and E. Boller, "X-ray phase contrast microtomography for the analysis of the fibrous microstructure of SMC composites," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 39, no. 1, pp. 91–103, Jan. 2008.
- [34] C. P. Hsu and L. J. Lee, "Free-radical crosslinking copolymerization of styrene/unsaturated polyester resins: 3. Kinetics-gelation mechanism," *Polymer*, vol. 34, no. 21, pp. 4516–4523, Nov. 1993.
- [35] I. Vancsó-Szmercsanyi, "Investigation of the reactions of condensation polymers and metal oxides," *Polym. Sci. USSR*, vol. 15, no. 2, pp. 432–440, 1973.
- [36] E. P. Otocka, M. Y. Hellman, and L. L. Blyler, "Terminal-Group Association in Carboxy- and Carboxylate-Terminated Polybutadiene," *J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 11, pp. 4221–4228, Oct. 1969.
- [37] F. B. Alvey, "Study of the reaction of polyester resins with magnesium oxide," *J. Polym. Sci. [A1]*, vol. 9, no. 8, pp. 2233–2245, Aug. 1971.
- [38] C. D. Han and K.-W. Lem, "Rheology of unsaturated polyester resins. II. Thickening behavior of unsaturated polyester and vinyl ester resins," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 28, no. 2, pp. 763–778, Feb. 1983.
- [39] I. Vancsó-Szmercsányi and Á. Szilágyi, "Coordination polymers from polycondensates and metal oxides. II. Effect of water molecules on the reactions of polyesters with MgO and ZnO," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 12, no. 10, pp. 2155–2163, Oct. 1974.

- [40] H. Matsuda and Y. Minoura, "Ionic crosslinking of carboxyl-terminated liquid rubbers with metal oxides," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 24, no. 3, pp. 811–826, Aug. 1979.
- [41] D. Judas, A. Fradet, and E. Marechal, "Mechanism of the thickening reaction of polyester resins: Study on models," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 22, no. 11, pp. 3309–3318, Nov. 1984.
- [42] K. B. Rao and K. S. Gandhi, "Ionomeric interpretation of thickening of polyesters by alkaline earth metal oxides," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 23, no. 8, pp. 2135–2150, Aug. 1985.
- [43] K. Eisemon and J. Lewis, "New proposed mechanism for the reaction of unsaturated polyester resins by alkaline earth metal oxides," *Convention and Trade Show American Composites Manufacturers Association*, Tampa, Florida, 2004.
- [44] G. Pacchioni, "Chapter 3 - Theory of point defects at the MgO surface," in *The Chemical Physics of Solid Surfaces*, vol. 9, D. P. Woodruff, Ed. Elsevier, 2001, pp. 94–135.
- [45] E. V. Stefanovich and T. N. Truong, "Correlation between the Madelung field and the reactivity of the MgO low-coordinated surface sites," *J. Chem. Phys.*, vol. 102, no. 12, pp. 5071–5076, Mar. 1995.
- [46] D. M. Smyth, *The Defect Chemistry of Metal Oxides*. Oxford University Press, 2000.
- [47] J. Li, Z.-X. Huang, Y. Qin, and H. Yu, "Research on the thickening mechanism of crystalline polyesters using in low pressure sheet molding compounds," *Gaofenzi Cailiao Kexue Yu GongchengPolymeric Mater. Sci. Eng.*, vol. 22, no. 5, pp. 185–188, 2006.
- [48] Y. Qin, H. Liu, Z. Huang, and Q. Mei, "Cure reaction kinetics of low pressure sheet molding compound system thickened by crystalline polymer," *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.*, vol. 22, no. 2, pp. 380–384, 2007.
- [49] J. Li, Z. Huang, and K. Zhang, "Thickening and rheological properties of crystalline polyester used in low pressure sheet molding compounds," *Chin. J. Mech. Eng. Engl. Ed.*, vol. 24, no. 3, pp. 452–459, 2011.
- [50] M. Lu, M. Shim, and S. Kim, "Reaction mechanism of an unsaturated polyester system containing thickeners," *Eur. Polym. J.*, vol. 37, no. 5, pp. 1075–1078, May 2001.
- [51] R. J. Silva-Nieto, B. C. Fisher, and A. W. Birley, "Rheological characterization of unsaturated polyester resin sheet molding compound," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 21, no. 8, pp. 499–506, 1981.
- [52] L. J. Lee, L. F. Marker, and R. M. Griffith, "The rheology and mold flow of polyester sheet molding compound," *Polym. Compos.*, vol. 2, no. 4, pp. 209–218, Oct. 1981.
- [53] S. Le Corre, L. Orgéas, D. Favier, A. Tourabi, A. Maazouz, and C. Venet, "Shear and compression behaviour of sheet moulding compounds," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 62, no. 4, pp. 571–577, Mar. 2002.
- [54] P. Dumont, L. Orgéas, S. Le Corre, and D. Favier, "Anisotropic viscous behavior of sheet molding compounds (SMC) during compression molding," *Int. J. Plast.*, vol. 19, no. 5, pp. 625–646, May 2003.
- [55] C. Lin and C. Weng, "Simulation of compression molding for sheet molding compound considering the anisotropic effect," *Polym. Compos.*, vol. 20, no. 1, pp. 98–113, 1999.
- [56] M. Rabinovich, K. L. Olsavsky, B. (Bud) Leach, M. Cabrera-Ríos, and J. M. Castro, "Sheet molding compound characterization using spiral flow," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 109, no. 4, pp. 2465–2471, 2008.
- [57] "wf plastic." [Online]. Available: <http://www.wf-plastic.de/en/products/creating-test-specimens/test-specimens-injection-moulding/international-standard-tool-ist-test-specmien.html>. [Accessed: 31-Mar-2015].
- [58] "Plastic Design Solutions." [Online]. Available: <http://www.plasticdesignsolutions.co.uk/plastics.htm>. [Accessed: 31-Mar-2015].
- [59] T. S. R. Al-Hadithi, H. A. Barnes, and K. Walters, "The relationship between the linear (oscillatory) and nonlinear (steady-state) flow properties of a series of polymer and colloidal systems," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 270, no. 1, pp. 40–46, Jan. 1992.
- [60] A. W. Sisko, "The Flow of Lubricating Greases," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 50, no. 12, pp. 1789–1792, Dec. 1958.

- [61] H. H. Winter and F. Chambon, "Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point," *J. Rheol. 1978-Present*, vol. 30, no. 2, pp. 367–382, Apr. 1986.
- [62] A. Paradkar, A. Kelly, P. Coates, and P. York, "Shear and extensional rheology of hydroxypropyl cellulose melt using capillary rheometry," *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 49, no. 2, pp. 304–310, Feb. 2009.
- [63] F. N. Cogswell, "Measuring the Extensional Rheology of Polymer Melts," *Trans. Soc. Rheol. 1957-1977*, vol. 16, no. 3, pp. 383–403, Sep. 1972.
- [64] R. Ibarra-Gómez, R. Muller, M. Bouquey, J. Rondin, C. A. Serra, F. Hassouna, Y. E. Mouedden, V. Toniazzi, and D. Ruch, "Processing of nanocomposites PLA/graphite using a novel elongational mixing device," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 55, no. 1, pp. 214–222, Jan. 2015.
- [65] J. J. Stickel and R. L. Powell, "Fluid mechanics and rheology of dense suspensions," in *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 37, Palo Alto: Annual Reviews, 2005, pp. 129–149.
- [66] N. Fernandez, R. Mani, D. Rinaldi, D. Kadau, M. Mosquet, H. Lombois-Burger, J. Cayer-Barrioz, H. J. Herrmann, N. D. Spencer, and L. Isa, "Microscopic Mechanism for Shear Thickening of Non-Brownian Suspensions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, no. 10, p. 108301, Sep. 2013.
- [67] R. S. Farr, J. R. Melrose, and R. C. Ball, "Kinetic theory of jamming in hard-sphere startup flows," *Phys. Rev. E*, vol. 55, no. 6, pp. 7203–7211, Jun. 1997.
- [68] T. F. Tadros, *Rheology of Dispersions: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, 2011.
- [69] H. A. Barnes, "Thixotropy—a review," *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, vol. 70, no. 1–2, pp. 1–33, May 1997.
- [70] E. B. Bagley and F. R. Dintzis, "Shear thickening and flow induced structures in foods and biopolymer systems," in *Rheology Series*, vol. 8, D. D. K. and R. P. C. D.A. Siginer, Ed. Elsevier, 1999, pp. 63–86.
- [71] H. A. Barnes, J. F. Hutton, and K. Walters, *An Introduction to Rheology*. Elsevier, 1989.
- [72] C. Tropea, A. L. Yarin, and J. F. Foss, *Handbook of Experimental Fluid Mechanics*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [73] R. P. Chhabra and J. F. Richardson, "Chapter 1 - Non-Newtonian Fluid Behaviour," in *Non-Newtonian Flow and Applied Rheology (Second Edition)*, R. P. C. F. Richardson, Ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2008, pp. 1–55.
- [74] J. F. Steffe, *Rheological Methods in Food Process Engineering*. Freeman Press, 1996.
- [75] A. I. Malkin, *Rheology Fundamentals*. ChemTec Publishing, 1994.
- [76] J. Mewis and N. J. Wagner, *Colloidal Suspension Rheology*. Cambridge University Press, 2012.
- [77] J. C. Samyn and W. Y. Jung, "Negative thixotropy in flocculated clay suspensions," *J. Pharm. Sci.*, vol. 56, no. 2, pp. 188–191, Feb. 1967.
- [78] R. Heckroodt and W. Ryan, "Clay Suspensions with Negative Thixotropy," *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, vol. 77, no. 6, pp. 180–183, 1978.
- [79] H. Kanai and P. T. Amari, "Negative thixotropy in ferric-oxide suspensions," *Rheol. Acta*, vol. 34, no. 3, pp. 303–310, May 1995.
- [80] A. Potanin, "Thixotropy and rheopexy of aggregated dispersions with wetting polymer," *J. Rheol. 1978-Present*, vol. 48, no. 6, pp. 1279–1293, Nov. 2004.
- [81] A. Einstein, "Berichtigung zu meiner Arbeit: „Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen“ □," *Ann. Phys.*, vol. 339, no. 3, pp. 591–592, Jan. 1911.
- [82] G. K. Batchelor and J. T. Green, "The determination of the bulk stress in a suspension of spherical particles to order c^2 ," *J. Fluid Mech.*, vol. 56, no. 03, pp. 401–427, Dec. 1972.
- [83] I. M. Krieger and T. J. Dougherty, "A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres," *Trans. Soc. Rheol. 1957-1977*, vol. 3, no. 1, pp. 137–152, Mar. 1959.
- [84] D. Quemada, "Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle," *Rheol. Acta*, vol. 16, no. 1, pp. 82–94, Jan. 1977.
- [85] H. A. Barnes, "A review of the rheology of filled viscoelastic systems," *Rheol. Rev.*, vol. 1, p. 36, 2003.

- [86] N. E. Kiratzis and P. F. Luckham, "The rheology of aqueous alumina suspensions in the presence of hydroxyethylcellulose as binder," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, no. 15, pp. 2605–2612, Nov. 1999.
- [87] S. Jarny, N. Roussel, S. Rodts, F. Bertrand, R. Le Roy, and P. Coussot, "Rheological behavior of cement pastes from MRI velocimetry," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 10, pp. 1873–1881, Oct. 2005.
- [88] S. Jarny, N. Roussel, R. Le Roy, and P. Coussot, "Modelling thixotropic behavior of fresh cement pastes from MRI measurements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 5, pp. 616–623, May 2008.
- [89] K. Dullaert and J. Mewis, "Thixotropy: Build-up and breakdown curves during flow," *J. Rheol.*, vol. 49, no. 6, pp. 1213–1230, Dec. 2005.
- [90] D. C.-H. Cheng and F. Evans, "Phenomenological characterization of the rheological behaviour of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids," *Br. J. Appl. Phys.*, vol. 16, no. 11, p. 1599, Nov. 1965.

Chapitre II

Un comportement rhéologique inhabituel, la Rhéopexie Négative

2.1 Introduction

Il existe un grand nombre de comportements rhéologiques différents que l'on peut classer en plusieurs catégories. Une première distinction peut être faite entre les fluides dont la viscosité est dépendante du temps et ceux pour lesquels elle en est indépendante.

2.1.1 Rhéologie indépendante du temps

Parmi les fluides dont la rhéologie ne dépend pas du temps, les trois comportements les plus répandus sont les suivants :

-fluide newtonien : la viscosité est une constante indépendante du taux de cisaillement (la contrainte est proportionnelle au taux de cisaillement). C'est le cas par exemple de l'eau et de la plupart des solvants organiques.

$$\eta = \eta_0$$

η est la viscosité du liquide. Notons que d'une manière générale, la viscosité d'un fluide baisse lorsque sa température augmente. Ceci est également valable pour les comportements évoqués ci-après.

-fluide rhéo-fluidifiant : la viscosité est une fonction décroissante du taux de cisaillement. C'est le cas de nombreux polymères fondus. L'origine du phénomène vient de l'alignement des chaînes de polymères dans la direction de l'écoulement, ce qui conduit à une diminution des forces de frottement. Les suspensions de particules peuvent également présenter un comportement rhéofluidifiant. Dans le cas où les particules sont des sphères monodisperses, cela peut s'expliquer par l'alignement des particules en couches parallèles à la direction de l'écoulement [65]. Différentes lois rhéologiques existent pour modéliser un fluide rhéofluidifiant, la plus connue étant la loi de puissance :

$$\eta = K * |\dot{\gamma}|^{n-1}$$

K représente la consistance du fluide, n représente son indice d'écoulement, avec $0 < n < 1$. $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement appliqué au fluide.

-fluide rhéo-épaississant : ce phénomène plus rare et moins bien connu apparaît plutôt dans les suspensions très concentrées. Des chercheurs ont lié son origine à la friction solide entre les particules [66], [67]. Une autre explication serait que les forces de cisaillement sont suffisamment fortes pour que les particules franchissent leurs interactions répulsives. Ainsi, des interactions fortes et à courte distance se forment [68]. Il a aussi été reporté que l'effet rhéoépaississant d'une suspension de particules pourrait apparaître lors d'un fort cisaillement. A nombre de Reynolds élevé, les couches de particules (responsables de l'effet rhéofluidifiant) seraient déstabilisées, ce qui conduirait à une augmentation des forces de frottement [65].

A l'instar des fluides rhéo-fluidifiants, la loi rhéologique pour un fluide rhéo-épaississant peut aussi être une loi de puissance, avec $n > 1$ cette fois. Remarquons que pour $n = 1$ on se retrouve dans le cas Newtonien avec $\eta = K$.

-fluide à seuil ou fluide de Bingham : un fluide qui présente une contrainte seuil est un fluide dont la courbe de la contrainte en fonction du taux de cisaillement ne passe pas par l'origine des axes. Initialement au repos, lorsqu'un fluide à seuil est soumis à une contrainte croissante, son taux de cisaillement reste nul, jusqu'à ce qu'une certaine contrainte seuil soit atteinte. Au-delà de cette valeur de contrainte, le fluide s'écoule (voir Figure 62). Ces liquides sont assez souvent rencontrés dans les produits alimentaires, comme la crème chantilly ou la mayonnaise. Le fait de présenter une contrainte seuil est une caractéristique qui peut s'ajouter au comportement rhéoépaississant ou rhéofluidifiant d'un liquide.

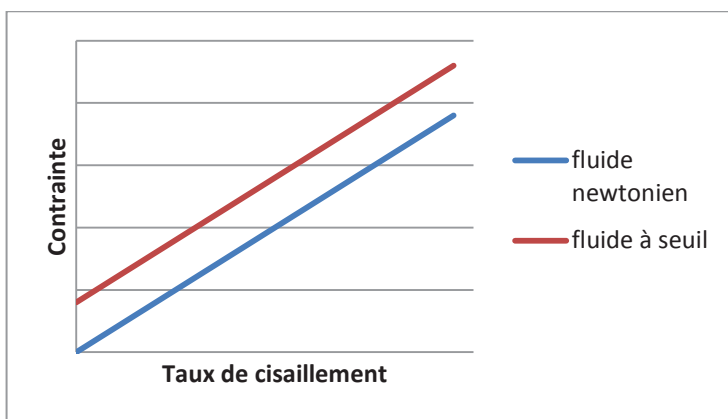


Figure 62 : représentation schématique du comportement rhéologique d'un fluide à seuil

2.1.2 Rhéologie dépendante du temps

Les fluides dont la viscosité dépend du temps sont généralement divisés en deux sous-groupes : les fluides thixotropes et les fluides anti-thixotropes. Une grande partie des systèmes présentant les comportements évoqués par la suite sont des suspensions de particules.

2.1.2.1 Thixotropie

Les fluides thixotropes sont des fluides présentant une certaine structuration au repos. Cette structure est détruite sous l'action du cisaillement, ce qui mène à une baisse de viscosité au cours du temps. La structure ainsi détruite se reforme progressivement une fois le fluide au repos, menant à une augmentation de la viscosité. Ce phénomène ne doit pas être confondu avec la rhéo-fluidification, qui est, elle, indépendante du temps pendant lequel le cisaillement a été appliqué.

2.1.2.2 Anti-thixotropie

Les fluides anti-thixotropes présentent le comportement opposé à la thixotropie, à savoir la formation d'une structure (donc hausse de viscosité en fonction du temps) sous cisaillement. Au repos, cette structure est progressivement détruite, conduisant à une baisse de viscosité. Dans le cas des suspensions de particules, l'anti-thixotropie est associée à la formation d'agrégats sous cisaillement. Une autre origine possible serait la

dilatation des floccs sous l'action du cisaillement. Ceux-ci occuperaient donc un volume plus élevé, et tout se passe comme si la fraction volumique en particule solide augmente [69].

L'anti-thixotropie est parfois aussi appelée thixotropie inverse. De nombreux auteurs définissent également la rhéopexie comme un synonyme d'anti-thixotropie [70], [71], [72], [73], [74], [75]. Cependant, certains lui attribuent une définition différente que nous présenterons dans le point suivant et retiendrons par la suite.

2.1.2.3 Rhéopexie

Les auteurs qui font une distinction entre l'anti-thixotropie et la rhéopexie définissent cette dernière comme un cas particulier de thixotropie [70], [76], [68]. Tout comme un fluide thixotrope, un fluide rhéopexique est initialement structuré, et cette structure est détruite sous l'action d'un cisaillement fort. Mais contrairement à un fluide thixotrope, cette structure ne se reforme pas au repos, elle a besoin d'un taux de cisaillement modéré pour se reformer. Une hypothèse proposée, est que la formation de floccs ou la modification de l'état d'agrégation, qui est responsable de l'augmentation de viscosité au repos d'un fluide thixotrope classique, est limitée par la diffusion. Cette limitation serait franchie par un cisaillement modéré [76].

Un fluide rhéopexique soumis à un cisaillement modéré présente donc dans ce cas une augmentation de la viscosité au cours du temps. C'est la raison pour laquelle ce terme est souvent confondu avec l'anti-thixotropie.

2.1.2.4 Rhéopexie négative

La rhéopexie négative, comme elle a été définie par Samyn et Jung [77], ou anti-rhéopexie, est un comportement encore plus rare. Il est analogue à la rhéopexie mais pour des systèmes anti-thixotropes. La rhéopexie négative fait donc intervenir un fluide anti-thixotrope, qui crée une structure sous l'action d'un cisaillement fort, mais cette structure n'est pas détruite au repos, comme ce serait le cas pour de l'anti-thixotropie classique. Au lieu de cela, cette structure est conservée au repos, et un cisaillement modéré est nécessaire pour la détruire.

Le comportement de rhéopexie négative a été évoqué pour l'une des premières fois en 1967 par Samyn et Jung, pour qualifier des suspensions diluées d'argile et de magnésie [77]. Plus tard, Heckroodt et Ryan ont fait des observations similaires pour des suspensions d'argile [78], Kanai et Amari pour des particules métalliques [79], et Potanin [80] pour des oxydes métalliques et du noir de carbone. Les systèmes étudiés par ces auteurs étaient tous concentrés à moins de 10% volumique en particules.

Le fait que les particules soient aciculaires (de forme allongée) ou en forme de plaques est une condition présumée nécessaire à l'apparition du phénomène [78] [79]. Une explication possible serait la dilatation des agrégats sous fort cisaillement (qui engendre une hausse de viscosité) et leur contraction progressive une fois un cisaillement faible appliqué. La structure dilatée est une structure dans un état de non équilibre, qui est piégée dans un état vitreux. Le retour à l'équilibre (état non dilaté) ne se fait que sous une action mécanique [80].

Le système que nous étudierons par la suite présente le comportement de rhéopexie négative. Pour des raisons évidentes de contrôle et de compréhension du phénomène étudié, la plupart des études précitées ont été menées sur des systèmes modèles. Les travaux qui seront présentés par la suite sont différents, car ils sont nés d'une observation effectuée sur un système industriel constitué de résines (mélange polymère + styrène), de particules de carbonate de calcium, et de dispersant de particules.

2.1.3 Rhéologie des suspensions

La plupart des systèmes présentant les comportements rhéologiques dépendants du temps que nous avons évoqués, sont des suspensions de particules. Nous allons présenter dans la partie suivante un bref état de l'art non exhaustif de la rhéologie des suspensions.

La rhéologie des suspensions a été abondamment étudiée. Les modèles décrivant les suspensions très diluées sont les plus simples. Une des premières relations entre la viscosité d'une suspension et sa fraction volumique en particules sphériques a été écrite par Einstein [81].

$$\eta(\Phi) = \eta_0(1 + 2,5\Phi)$$

η_0 : viscosité de la phase liquide

Φ : fraction volumique de particules dans la suspension

$\eta(\Phi)$: viscosité de la suspension

La relation d'Einstein a été complétée par Batchelor afin de rendre compte des interactions intervenant dans des systèmes un peu plus concentrés [82].

$$\eta(\Phi) = \eta_0(1 + 2,5\Phi + 6,2\Phi^2)$$

Cependant, cette relation ne décrit toujours que des systèmes dont la fraction volumique en particules sphériques est de l'ordre du % au maximum. Pour des systèmes dont la fraction volumique de particules est de l'ordre de quelques dizaines de %, de nombreux autres modèles ont été écrits. Parmi les plus connus, on peut citer celui de Krieger et Dougherty [83], et plus tard celui de Quemada [84]. Il n'y a à ce jour pas de consensus sur la prédominance d'un modèle par rapport aux autres. Par ailleurs, ces modèles ainsi que ceux d'Einstein et de Batchelor ne prennent pas en compte un éventuel caractère rhéo-fluidifiant ou rhéo-épaississant de la suspension, ni la dépendance en température de la viscosité. En outre, nombre de ces modèles ne sont valables que pour des particules rigides et de forme sphérique.

Pour les suspensions de particules dans une matrice non newtonienne, l'étude rhéologique se complexifie considérablement, en raison de la non-homogénéité du taux de cisaillement dans la matrice. En effet, même si le taux de cisaillement moyen est uniforme, comme c'est le cas lorsqu'une géométrie Couette ou cône-plan est utilisée, les mouvements des particules les unes par rapport aux autres génèrent des taux de cisaillement locaux différents, et donc des viscosités locales de la matrice différentes [85]. Ce phénomène est accentué lorsque la fraction volumique de particules est importante (quelques dizaines de %). Dans le cas que nous présenterons par la suite, la matrice présente un comportement quasi newtonien.

De manière générale, la capacité des particules à s'agréger et/ou à flocculer joue un rôle déterminant dans la rhéologie des suspensions, et ce d'autant plus que la fraction volumique de particules est élevée.

2.1.4 Stabilisation d'une suspension

La floculation est le fruit d'interactions de Van der Waals. Ces interactions sont présentes au sein de tous les systèmes dispersés [68]. Stabiliser une suspension revient à empêcher les particules de flocculer. Il faut pour cela créer une force de répulsion s'opposant aux interactions de Van der Waals.

Ceci peut se faire à l'aide de surfactants ioniques : une couche électronique se forme autour des particules, créant des forces de répulsion entre elles. Cette forme de stabilisation perd de son efficacité lorsque la quantité d'ions présents dans le milieu augmente.

Une autre méthode consiste à greffer ou adsorber des surfactants, ou polymères non ioniques, à la surface des particules. La stabilisation est alors stérique, et est beaucoup moins sensible à la présence d'électrolytes que la stabilisation électrostatique. Le polymère doit être un polymère à bloc, avec une partie « ancre », insoluble dans le solvant et ayant une forte affinité avec les particules, et une partie stabilisatrice, soluble dans le solvant.

2.1.5 Origine de la floculation

La floculation des particules peut avoir diverses origines. Dans le cas où la suspension est stabilisée stériquement, la partie stabilisatrice du surfactant doit être dans un solvant meilleur qu'un solvant thêta. A défaut, elle aura une affinité préférentielle pour les autres chaînes de polymères plutôt que le solvant, et les particules s'agrégeront. La température peut donc être un paramètre critique dans le cas où une baisse de température entraînerait une baisse de solubilité de la partie stabilisatrice sous le seuil thêta.

Il est également important que le surfactant soit présent en quantité suffisante. En effet, si une particule n'est pas complètement recouverte de polymères, un polymère greffé sur une particule voisine peut venir s'adsorber sur la première particule, et créer un pont entre les deux particules [68].

La floculation peut aussi être liée à la déplétion. Ceci se produit lorsque la concentration de polymères libres (non adsorbés à la surface des particules), et la concentration de particules, deviennent trop importantes. Quand deux particules s'approchent l'une de l'autre, les chaînes de polymères qui se trouvaient entre ces deux particules sont expulsées. Il en résulte une baisse de la pression osmotique entre ces deux particules, qui génère une attraction entre les deux [86]. Cette situation est représentée schématiquement sur la Figure 63.

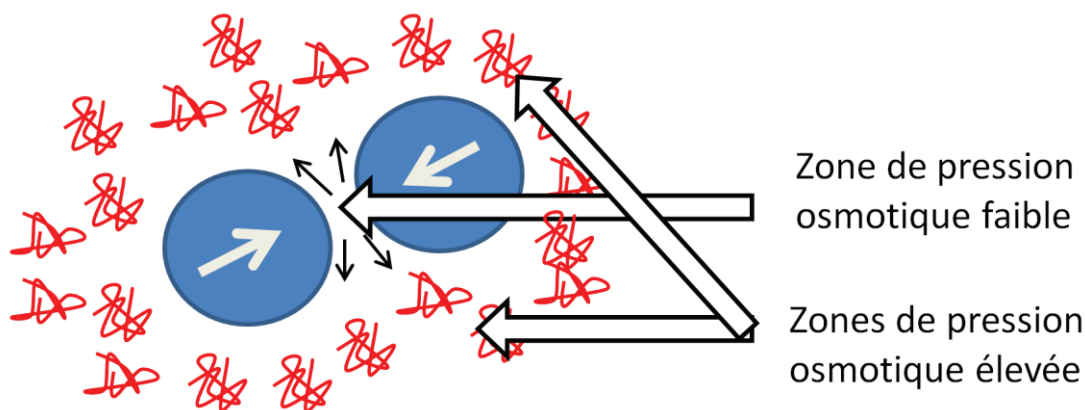


Figure 63 : Flocculation par déplétion. Les chaînes de polymères sont représentées en rouge, les particules sont représentées en bleu.

2.1.6 Précaution au niveau de l'interprétation des résultats

Coussot [87] [88] mentionne un artefact possible dans une mesure rhéologique (par exemple avec une géométrie Couette) d'un fluide à seuil. Il serait possible dans ce cas que seule une couche du liquide soit cisailée, alors que l'autre couche reste « solide ». D'après les auteurs, ceci est dû à une hétérogénéité des contraintes, qui sont inférieures à la contrainte seuil au sein de la couche « solide ». Ce phénomène apparaît lorsque la contrainte globale appliquée s'approche de la contrainte seuil.

Au vu des données rhéologiques recueillies, le liquide que nous avons étudié ne présente pas a priori les caractéristiques d'un liquide à seuil. En outre, la contrainte au sein d'une géométrie Couette est proportionnelle à l'inverse du carré du rayon, et dans le cas de l'étude menée par Coussot l'entrefer était de 18,6 mm. Cette variation importante du rayon conduit à une plage de contraintes larges. Les chances que la contrainte seuil soit incluse dans cette large gamme de contraintes sont plus importantes qu'elles ne le sont pour nos manipulations, car l'entrefer de notre géométrie Couette ne mesure que 2 mm.

Coupler le rhéomètre à une RMN aurait permis d'étudier la distribution de vitesse au sein de la matière dans la géométrie Couette, mais une telle installation ne nous était pas accessible.

2.2 Partie expérimentale

Le système étudié ici présente le comportement de rhéopexie négative. C'est une suspension de particules de carbonate de calcium dans des résines commerciales destinées à des applications SMC.

2.2.1 Préparation des échantillons

Les constituants du mélange sont donnés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : composition du mélange

Résine M003	19,10 PHR
Résine A75	13,68 PHR
BYK W 996	1,79 PHR
CaCO ₃	52,32 à 91,06 PHR
Para Benzo Quinone (PBQ, inhibiteur de polymérisation)	0,39 PHR

Le taux de particules de CaCO₃ sera varié suivant les formulations. Dans la suite du manuscrit, ce taux sera donné en pourcentage volumique plutôt qu'en PHR ou pourcentage massique. En effet, le pourcentage volumique est une information plus pertinente pour étudier une dispersion de particules.

En dehors du taux de CaCO₃, et sauf mention contraire, la composition sera identique pour toutes les mesures présentées par la suite.

Tous les constituants sont mélangés en suivant la même procédure que dans le Chapitre I. Les constituants sont grossièrement mélangés à la spatule, avant d'être mélangés à la pale défloculeuse pendant 5 minutes (diamètre : 3,7 cm, vitesse : 2200 tours/min). Le mélange est étudié immédiatement après sa préparation.

2.2.2 Nature des constituants du mélange

2.2.2.1 Particules de carbonate de calcium

Les particules mesurent entre 0,5 et 8µm, et possèdent une surface spécifique de 1,9 m²/g. Un cliché MEB des particules est donné ci-dessous.

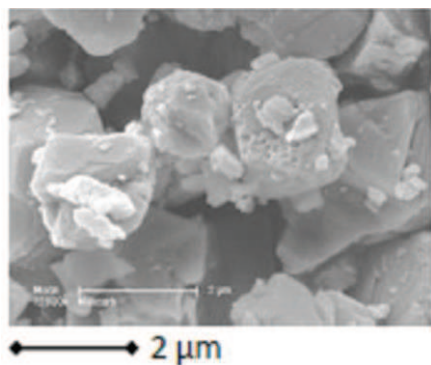


Figure 64 : cliché de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) des cristaux de CaCO_3

2.2.2.2 BYK W996

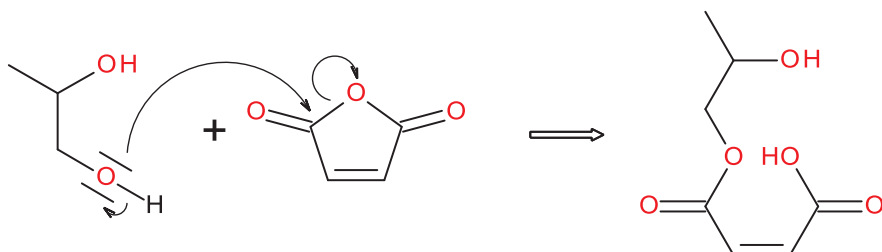
Les deux résines ainsi que le BYK W 996 sont des produits industriels soumis à confidentialité. Leur composition chimique précise ne nous est donc pas connue.

Le BYK nous a gracieusement été fourni par la société Altana. Il est commercialisé en tant que dispersant de particules fonctionnant par encombrement stérique. Il s'agit d'un tensio-actif dont la tête comporte un groupement acide. La queue est constituée d'un copolymère ABAB polyester-polyéthylène oxyde. Ces informations sont confirmées par les analyses RMN et IR. Ces dernières suggèrent en plus la présence d'une chaîne aliphatique. Le produit majoritaire, qui est probablement le tensioactif lui-même, possède une masse de 1190 g/mol (obtenue par spectrométrie de masse). Les détails de la caractérisation du BYK W996 sont donnés en annexe, dans la partie « 3.2 : Caractérisation du BYK W996 ».

2.2.2.3 Résines

Les résines M003 et A75 ont été fournies par la société CCP composites.

La résine M003 est un polyester insaturé dissous dans le styrène. Le polyester est issu de la polycondensation entre le mono propylène glycol et de l'anhydride maléique. Le schéma réactionnel est donné dans la Figure 65. L'unité répétitive du polymère obtenu est représentée sur la Figure 66. Remarquons que l'analyse infra-rouge ne présente pas de signal à 3000 cm^{-1} , ce qui indique l'absence de groupements OH, qui devraient se trouver en bout de chaîne. Ceci suggère que les polymères sont en grande partie cycliques.



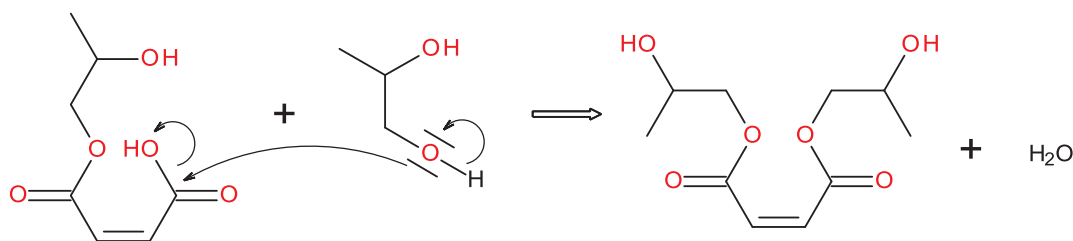


Figure 65 : polycondensation de l'anhydride maléique et du propylène glycol

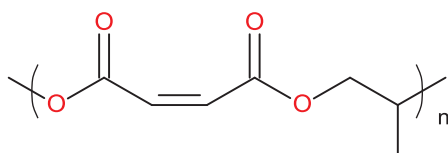


Figure 66 : unité répétitive du polycondensat

La résine A75 est une dispersion du copolymère à block SBS (styrène-butadiène-styrène) dans le styrène.

2.2.2.4 PBQ

La PBQ (Figure 67) est utilisée uniquement pour inhiber la réaction de polymérisation du styrène. Elle n'a pas d'influence directe sur la rhéologie.

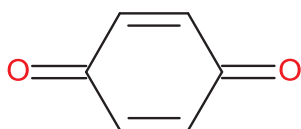


Figure 67 : Para Benzo Quinone (PBQ)

2.2.3 Procédure de mesure

Le rhéomètre utilisé est un MCR 301 de la société Anton Paar, équipé d'une géométrie cylindres coaxiaux. Le rhéomètre a été gracieusement mis à notre disposition par le Professeur Yves Grohens de l'Université de Bretagne-Sud.

Toutes les mesures ont été réalisées à 80°C. La procédure de mesure de viscosité est la suivante :

- 1) L'échantillon est versé dans la géométrie Couette chauffée à 80°C. Immédiatement après, un taux de cisaillement de 600 s^{-1} lui est appliqué pendant 1600 secondes.
- 2) Un taux de cisaillement que nous appellerons $\dot{\gamma}_2$ est appliqué à l'échantillon pendant 1000 secondes. Ce taux de cisaillement intermédiaire est une variable dont l'influence sur les résultats est significative.
- 3) L'échantillon est cisailé à une vitesse de $0,1 \text{ sec}^{-1}$ pendant 1000 sec. La viscosité en écoulement continu à $0,1 \text{ sec}^{-1}$ est relevée à la fin de cette étape.

- 4) Après cette procédure de mesure en écoulement, une mesure de rhéométrie oscillatoire est effectuée. G' et G'' sont mesurés pour une déformation de 0,1%, et un balayage en fréquence de 0,1 Hz à 100 Hz.

Ce type de procédure a déjà été utilisé par d'autres chercheurs pour caractériser des suspensions négativement rhéopectiques [80]. Pour une meilleure lisibilité, ces trois paliers de viscosité seront appelés premier, deuxième, et troisième palier dans la suite du manuscrit.

Le comportement observé était réversible, mais la réalisation de plusieurs mesures sur le même échantillon faisait apparaître des problèmes de reproductibilité, dont l'origine était difficilement interprétable. L'évaporation progressive du styrène pourrait éventuellement être à l'origine du phénomène, mais nous n'avons pas observé d'augmentation de viscosité systématique au cours du temps. Pour cette raison, chacune des mesures présentées a été exécutée sur un échantillon préparé juste avant la mesure, et utilisé une seule fois. En suivant cette procédure, les essais étaient parfaitement reproductibles, cela a été vérifié pour les mesures effectuées avec les formulations contenant 41,3% volumique de particules. Pour les autres concentrations de particules, la reproductibilité n'a été vérifiée que pour certaines valeurs de $\dot{\gamma}_2$, par manque de temps. Ces quelques essais étant reproductibles, on peut raisonnablement supposer que l'ensemble des points l'est également.

L'auto-échauffement dû au cisaillement, surtout dans la première phase de cisaillement rapide, est un point qu'il est important de vérifier. La température de la paroi extérieure du récipient de la géométrie Couette est régulée par un système Peltier. Ce système très précis, maintient rigoureusement la température de la paroi à 80°C ($\pm 0,02$ °C). Pour autant, un auto-échauffement pourrait tout de même augmenter la température au sein de la matière, et conduire à une baisse de sa viscosité.

Les valeurs de viscosité au cours du temps lors de la première phase de cisaillement (voir Figure 68) montrent une baisse de viscosité initiale, due à l'auto-échauffement, mais surtout à la mise en température de l'échantillon. Une valeur minimale est rapidement atteinte, après quoi la viscosité ne baisse plus, ce qui confirme que la température n'est pas en train d'augmenter sous l'action du cisaillement. En fait, on remarque même une légère augmentation de la viscosité, qui pourrait être due à l'évaporation du styrène au cours du temps, ou à un réarrangement de la structure de l'échantillon.

Par ailleurs, les temps très longs de chaque palier (26,6 minutes pour le premier, et 16,6 minutes pour les suivants) permettent de garantir un équilibre thermique : même si la température était effectivement supérieure à sa consigne sous l'action de l'auto-échauffement, elle aurait atteint une valeur limite.

2.3 Résultats

2.3.1 Influence du taux de cisaillement et de la concentration en particules

2.3.1.1 Viscosité en écoulement

La forme typique de quelques courbes de viscosité en écoulement est donnée sur la Figure 68.

Pendant le premier palier, de 0 à 1600 secondes, les échantillons sont cisailés à 600 s^{-1} . On remarque une baisse de viscosité pendant les 200 premières secondes. Celle-ci est attribuable à la mise en température de l'échantillon. Pendant le restant du premier palier, la viscosité est relativement stable.

Pendant le deuxième palier, un taux de cisaillement $\dot{\gamma}_2$ est appliqué aux échantillons. $\dot{\gamma}_2$ varie d'un échantillon à l'autre, et est donné par la légende de la Figure 68. On remarque une légère baisse de viscosité au cours du temps lors du deuxième palier. Cette baisse de viscosité peut être très rapide et localisée en début de deuxième palier ($\dot{\gamma}_2 = 10 \text{ s}^{-1}$) ou plus lente ($\dot{\gamma}_2 = 1 \text{ s}^{-1}$). Pour différentes valeurs de $\dot{\gamma}_2$, les valeurs obtenues à la fin du deuxième palier se placent les unes par-rapport aux autres en accord avec le caractère rhéofluidifiant des échantillons.

Durant le troisième palier, tous les échantillons sont cisailés à $0,1 \text{ sec}^{-1}$. Des valeurs de viscosité très différentes (pouvant varier d'un facteur 5 au maximum) sont obtenues. Celles-ci dépendent du taux de cisaillement appliqué lors du palier précédent. Ces différences de valeur de viscosité sont stables dans le temps, pour des durées de l'ordre de la quinzaine de minutes au moins. On remarque toutefois une légère réduction des différences au cours du temps. C'est-à-dire une baisse progressive au cours du temps des valeurs de viscosité les plus élevées (Figure 68 a), et une augmentation progressive des valeurs de viscosité les plus basses (Figure 68 b).

Les courbes présentées sur la Figure 68 ne présentent qu'une seule concentration de particules. L'allure des courbes obtenues avec des concentrations de particules différentes est similaire.

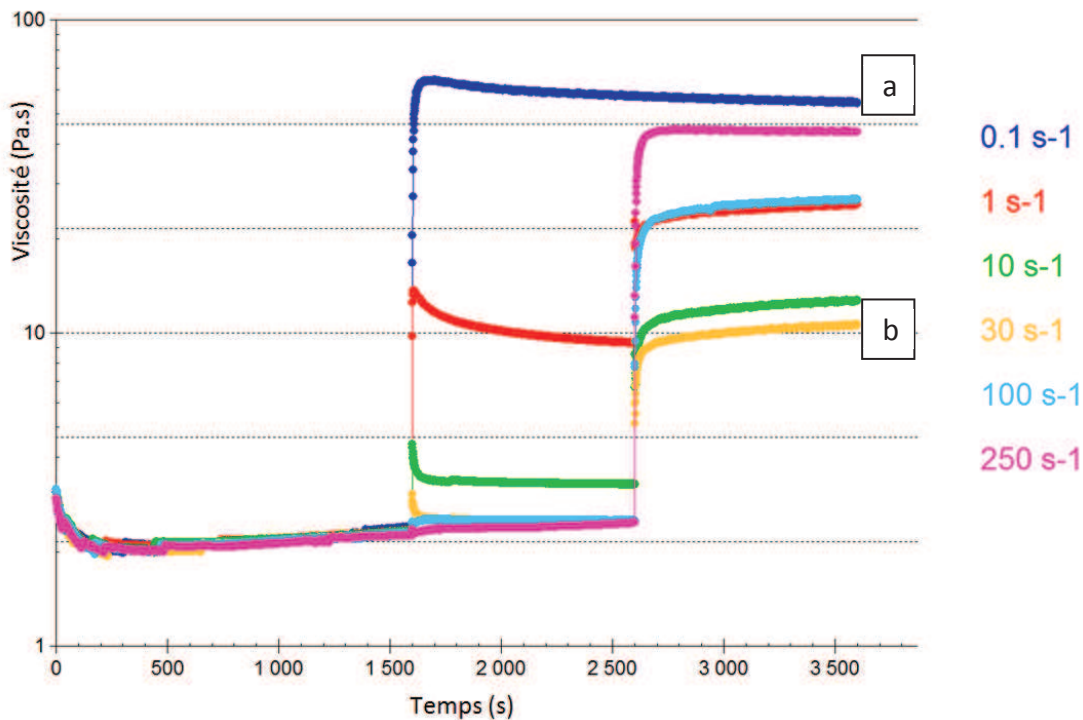


Figure 68 : influence de l'histoire de cisaillement sur la viscosité. Le taux de cisaillement du 2^{ème} palier est indiqué dans la légende. Teneur en CaCO_3 : 41% vol.

La Figure 69 présente une vue synthétique de tous les résultats de rhéométrie en écoulement obtenus. Les valeurs de viscosité à la fin de la mesure en écoulement à $0,1 \text{ s}^{-1}$ (équivalentes aux valeurs des points à 3600 secondes sur la Figure 68) sont relevées en fonction de $\dot{\gamma}_2$. Quatre mélanges sont étudiés, avec des concentrations en particules différentes pour chacun d'entre eux.

Pour chacun de ces mélanges, il existe une valeur de $\dot{\gamma}_2$ qui conduit à une valeur de viscosité minimale. Cette valeur de $\dot{\gamma}_2$, que nous appellerons $\dot{\gamma}_2^{\min}$, diminue lorsque la concentration en particules augmente ($\dot{\gamma}_2^{\min} = 3 \text{ sec}^{-1}$ pour une concentration volumique en particules de 49,6%. $\dot{\gamma}_2^{\min}$ est environ égal à 30 sec^{-1} pour une concentration volumique en particules de 41,3%).

A concentration de particules élevée, on remarque une différence plus importante entre les valeurs minimales et maximales de viscosité.

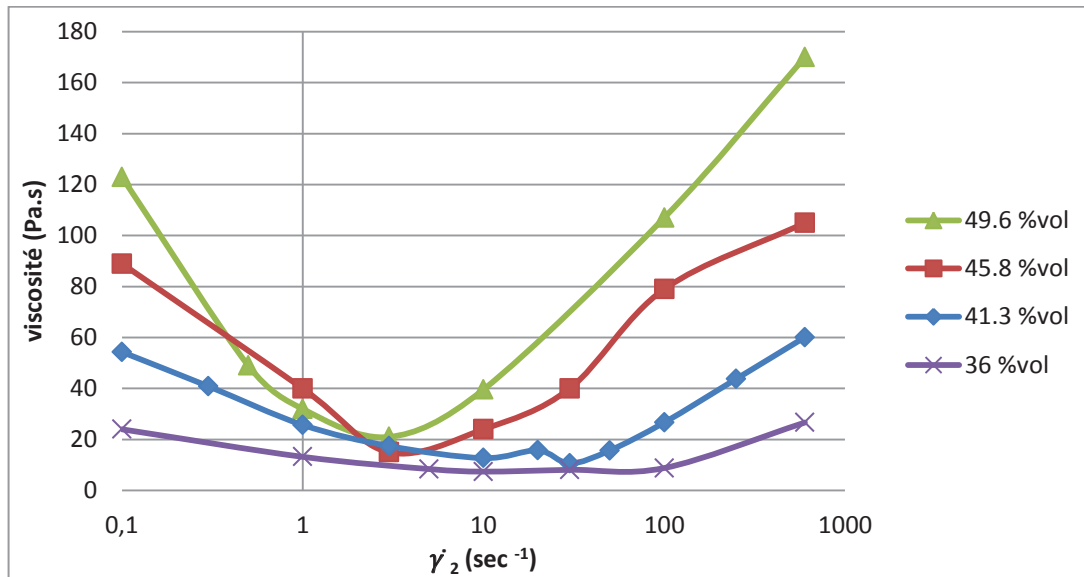


Figure 69 : influence de l'histoire de cisaillement et du taux de charges sur la viscosité.

2.3.1.2 Modules dynamiques

Des caractérisations en rhéométrie dynamique ont été effectuées après les 3 paliers de taux de cisaillement en écoulement. Il a été vérifié que lors des sollicitations imposées au système, celui-ci reste dans son domaine de viscoélasticité linéaire.

La Figure 70 et la Figure 71 représentent le module de conservation (G') et le module de perte (G'') respectivement. Les valeurs des modules sont données en fonction de $\dot{\gamma}_2$ pour une seule fréquence de 0,28 Hz.

Les modules dynamiques suivent la même tendance que la viscosité en écoulement (Figure 69). On remarque toutefois que les tendances sont moins régulières et que les écarts entre les différentes valeurs de modules sont généralement plus importants.

L'allure de G' et G'' pour d'autres fréquence est similaire, avec une réduction des écarts à fréquence élevée. Il en est de même pour le module de la viscosité complexe.

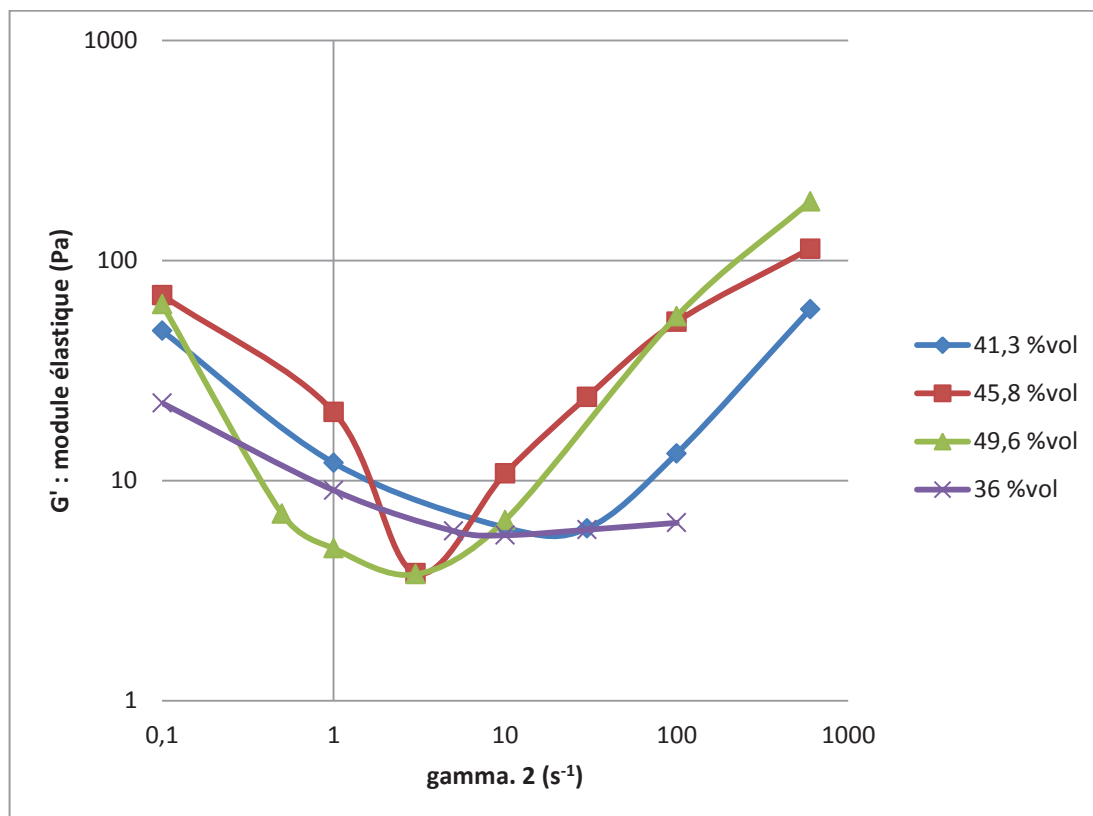


Figure 70 : influence de l'histoire de cisaillement et du taux de charges sur le module de conservation G' . $f=0.28\text{Hz}$.

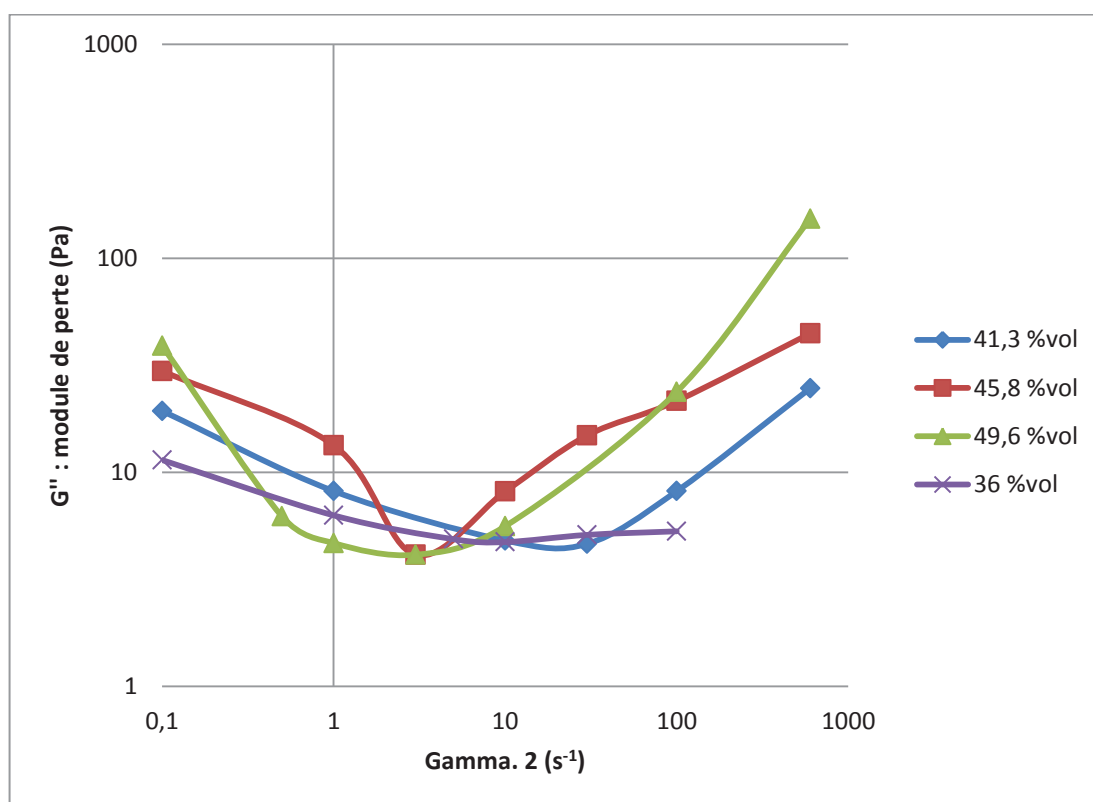


Figure 71 : influence de l'histoire de cisaillement et du taux de charges sur le module de perte G'' . $f=0.28\text{Hz}$.

2.3.2 Influence du temps pendant lequel $\dot{\gamma}_2$ est maintenu

Durant le second palier, les valeurs de viscosité baissent progressivement. Cette baisse de viscosité, observable sur la Figure 68, peut être très lente (palier à $0,1 \text{ s}^{-1}$) ou très rapide (palier à 10 s^{-1} ou plus).

Nous avons souhaité interrompre le 2^{ème} palier pendant la phase de baisse de viscosité, afin d'évaluer l'influence de la durée de ce 2^{ème} palier, sur la viscosité obtenue durant le 3^{ème} palier.

Pour ce faire, nous avons choisi d'interrompre le 2^{ème} palier pour $\dot{\gamma}_2 = 1 \text{ s}^{-1}$ (courbe rouge sur la Figure 68), car c'est la courbe pour laquelle la baisse de viscosité est la plus progressive.

La Figure 72 présente les résultats issus de la même procédure que celle utilisée pour la Figure 68, seulement $\dot{\gamma}_2 = 1 \text{ s}^{-1}$ est constant pour les trois courbes représentées. En revanche, la durée durant laquelle $\dot{\gamma}_2$ est appliqué varie. Les durées de 80 secondes et 250 secondes ont été choisies car elles correspondent respectivement à un tiers et à deux tiers de la baisse de viscosité ayant lieu entre le début du 2^{ème} palier (1600 secondes) et la fin du 2^{ème} palier (2600 secondes).

On constate que la baisse de viscosité au cours du temps lors du 2^{ème} palier est directement liée à la viscosité obtenue pour le palier suivant, à $0,1 \text{ s}^{-1}$. Plus le 2^{ème} palier est maintenu longtemps, plus la viscosité obtenue au 3^{ème} palier est faible. On peut raisonnablement supposer que si le 2^{ème} palier était encore plus long que 1000 secondes, la viscosité obtenue au 3^{ème} palier serait encore plus basse. Ce phénomène semble toutefois atteindre une limite.

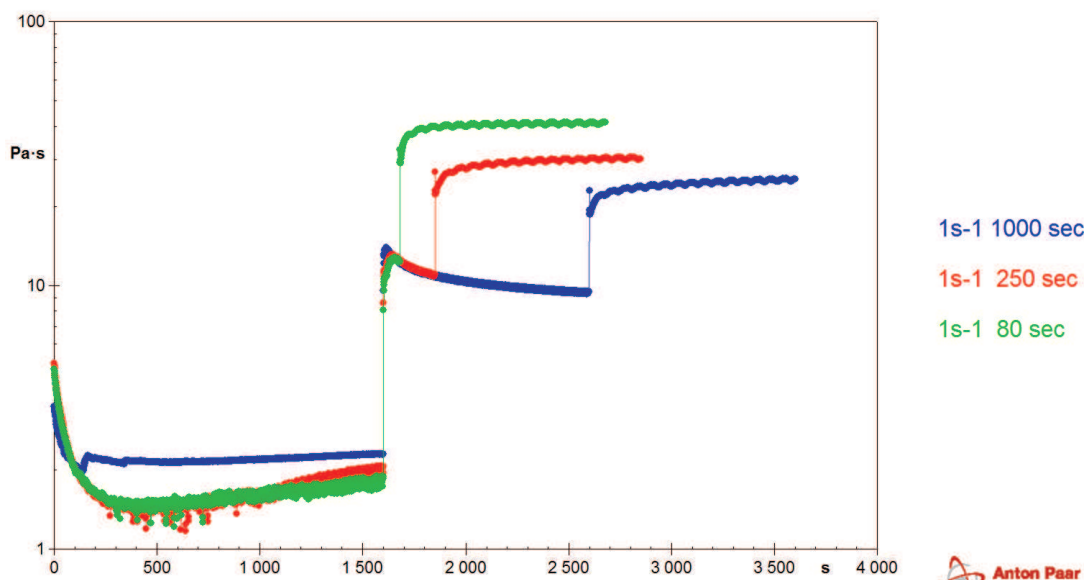


Figure 72 : baisse de viscosité progressive

2.3.3 Influence des constituants du mélange

A part la PBQ, tous les constituants du mélange ont une importance capitale dans l'apparition du comportement rhéologique présenté. Dès lors que l'un des constituants du mélange donné par le Tableau 5 est manquant, ce comportement rhéologique disparaît. Ceci n'est pas valable pour la PBQ, son seul rôle étant d'empêcher la réaction de polymérisation afin d'assurer que le mélange n'évolue pas au cours du temps.

L'importance de chacun des constituants est illustrée par les Figure 73 à Figure 76, qui présentent les résultats obtenus avec des variations de la formulation donnée par le Tableau 5. La procédure utilisée dans les figures suivantes est légèrement différente de celle présentée dans la partie « 2.2.3 : Procédure de mesure » :

- La durée est plus courte : 500 secondes au lieu de 3600 secondes.
- Pour les courbes rouges, au lieu d'un unique taux de cisaillement $\dot{\gamma}_2$ intermédiaire, plusieurs paliers de taux de cisaillement intermédiaires sont appliqués. En effet, après le taux de cisaillement initial de 600 s^{-1} appliqué pendant 150 secondes, des taux de cisaillement de 100 s^{-1} , 10 s^{-1} , et 1 s^{-1} sont appliqués pendant 75 secondes chacun. En fin de procédure, un taux de cisaillement de $0,1 \text{ s}^{-1}$ est appliqué.
- Pour les courbes bleues, un taux de cisaillement de 600 s^{-1} est appliqué pendant 150 secondes, suivi d'un taux de cisaillement de $0,1 \text{ s}^{-1}$

Cette procédure est moins adaptée à des discussions quantitatives que celle appliquée dans la partie précédente, mais permet de différencier rapidement les formulations négativement rhéopectiques de celles qui ne le sont pas. En effet, si le mélange est négativement rhéopectique, on observera une viscosité finale (pour un taux de cisaillement de $0,1 \text{ s}^{-1}$) plus basse lorsque le passage de 600 s^{-1} à $0,1 \text{ s}^{-1}$ se fait en passant par les paliers de 100 s^{-1} , 10 s^{-1} , et 1 s^{-1} que lorsqu'il se fait directement. Pour une formulation qui n'est pas négativement rhéopectique, ou plus généralement qui ne présente pas de comportement rhéologique dépendant du temps, la viscosité finale à $0,1 \text{ s}^{-1}$ sera identique, que le passage de 600 s^{-1} à $0,1 \text{ s}^{-1}$ se fasse en passant par des paliers de taux de cisaillement intermédiaires, ou non.

Les formulations pour lesquelles cette procédure a été appliquée omettent le BYK W996 (Figure 76), ou la résine M003 (Figure 75). La Figure 73 présente les résultats obtenus avec la formulation classique.

Dans le cas le plus marquant (Figure 74), la résine A 75 n'a non pas été omise de la formulation, mais seulement remplacée par un lot différent de cette même résine. Cette légère variation a été suffisante à faire disparaître la rhéopexie négative. Cette observation est particulièrement marquante, et aurait mérité des analyses permettant d'identifier avec précision la différence entre les deux lots de résine. Celles-ci ont été entamées, mais par manque de temps, elles n'ont pas pu être menées à terme.

L'analyse de ces deux lots de A75 a révélé des spectres IR identiques, et des spectres RMN du proton quasiment identiques. Pour des raisons de confidentialité, nous ne sommes pas autorisés à révéler davantage d'informations, mais nous pouvons tout de même souligner la très grande sensibilité du comportement rhéologique aux constituants du mélange. D'autres chercheurs ayant travaillé sur des dispersions de particules dans des solutions de polymères, ont également relevé l'importance cruciale de la nature et de la

concentration des polymères sur la rhéologie des systèmes étudiés [27][14][13][12]. Ceux-ci ne peuvent pas être considérés uniquement comme des dispersions de particules.

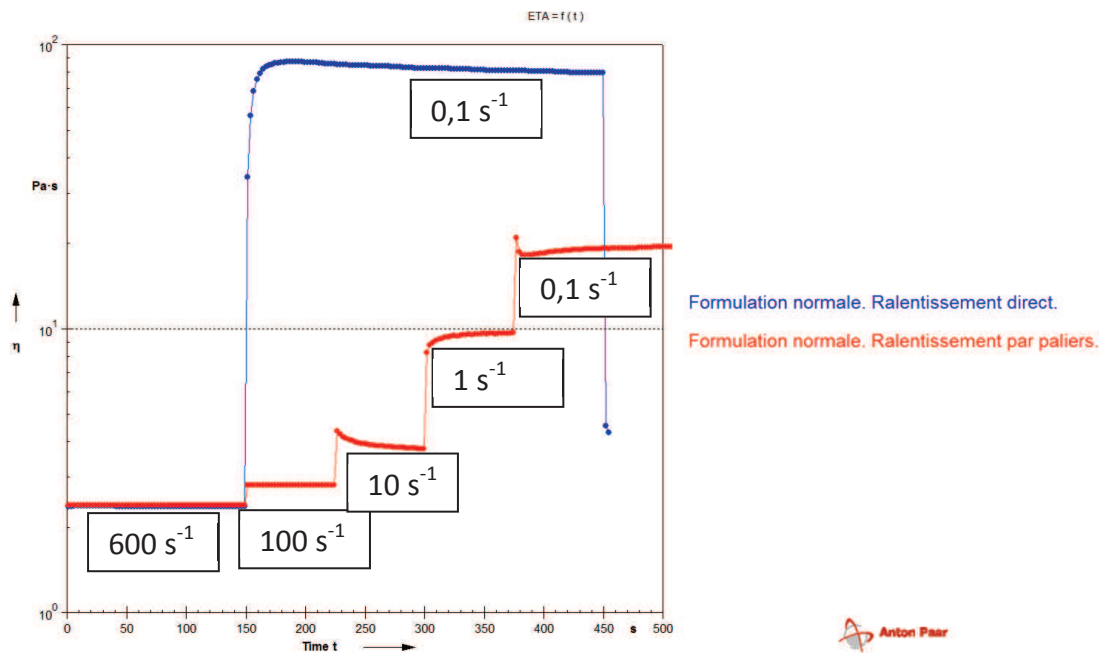


Figure 73 : mélange classique. Formulation donnée dans le Tableau 5

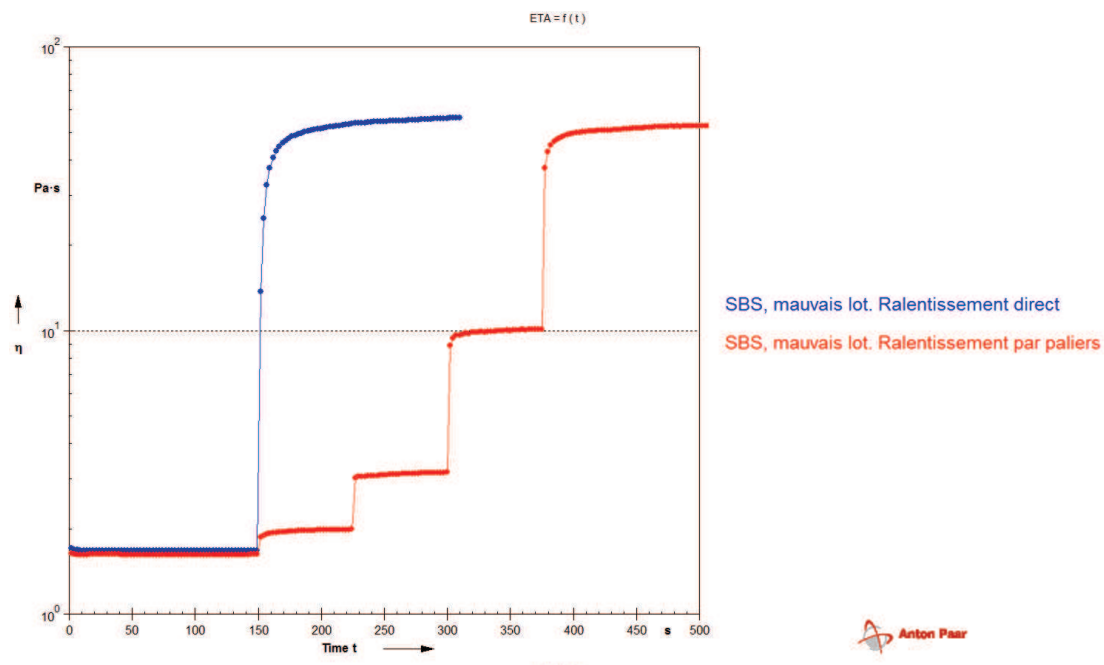


Figure 74 : utilisation d'un lot de résine A75 différent

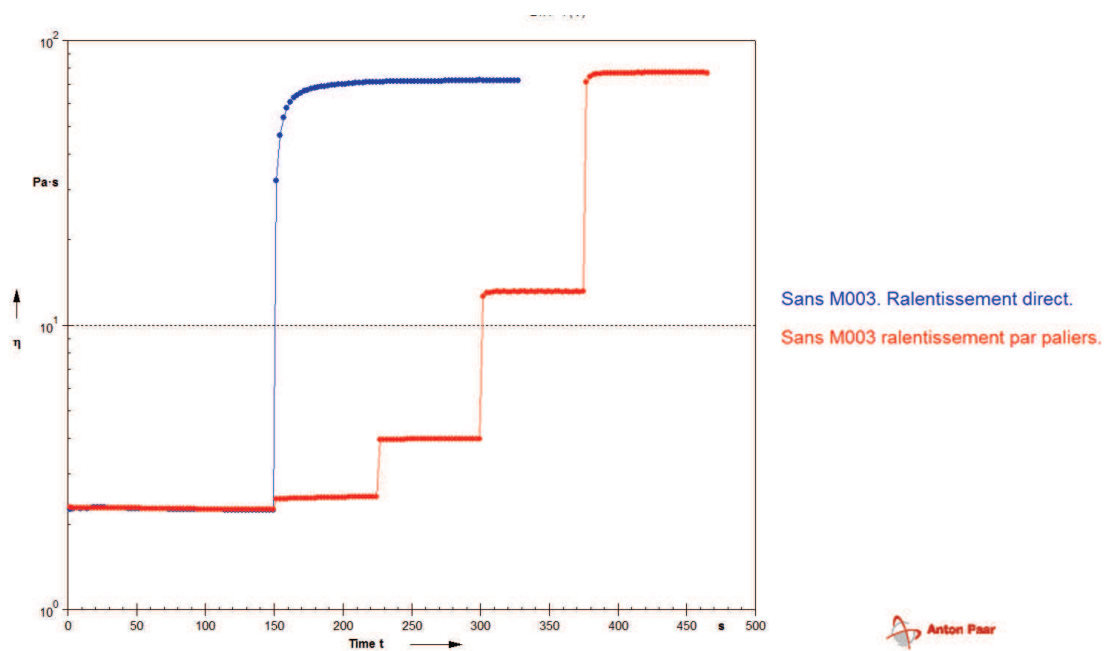


Figure 75 : mélange sans résine M003

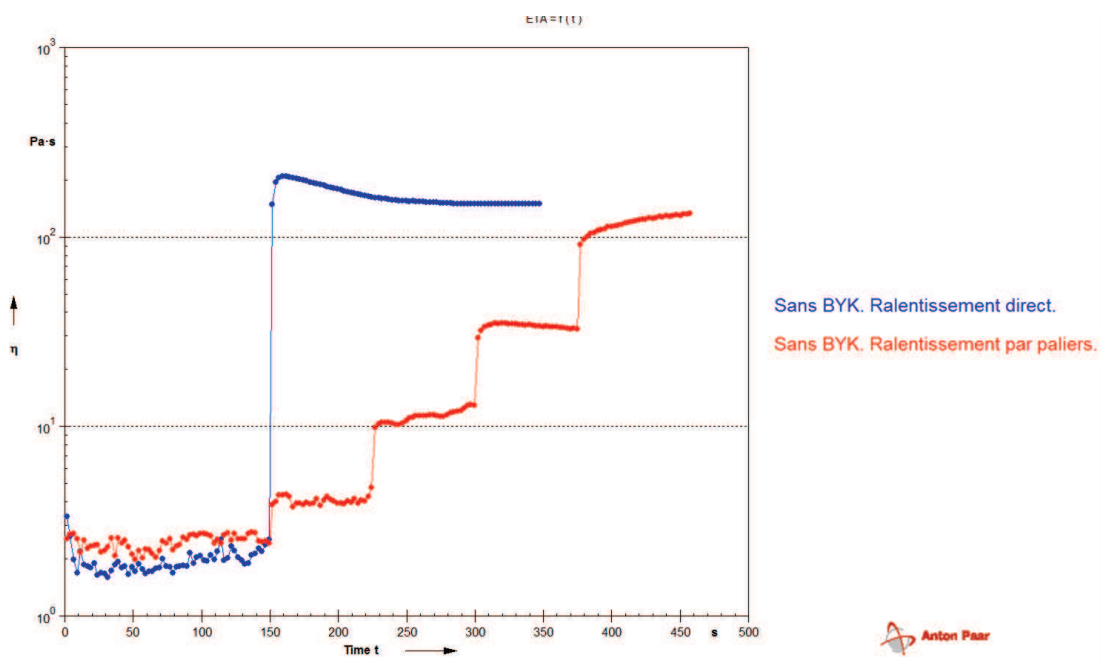


Figure 76 : mélange sans BYK W996

2.4 Discussions

2.4.1 Nature des interactions

L'apparition de la rhéopexie négative nécessite la présence de deux résines commerciales et d'un dispersant de particules, en plus des particules elles-mêmes. Ceci suggère que des interactions complexes, faisant intervenir les quatre composés, sont à l'origine du phénomène. Il serait intéressant de faire une caractérisation chimique complète de ces produits. Les constituants et fonctions chimiques pourront alors être réduits au minimum nécessaire à l'apparition de la rhéopexie négative. Ceci serait la première étape de la préparation d'un système parfaitement contrôlé, qui lui-même permettrait de discuter en détail des interactions mises en jeu. Par manque de temps, seules quelques-unes des caractérisations nécessaires ont pu être réalisées. Elles sont présentées en annexe, dans la partie « 3.2 : Caractérisation du BYK W996 ».

2.4.2 Origines possibles du phénomène

Nous n'avons pas, à l'heure actuelle, déterminé avec certitude l'origine du comportement négativement rhéopexique observé pour notre système. Deux hypothèses seront avancées dans cette partie. La première est basée sur deux modes d'agrégation des particules différents. La seconde est liée à la quantité de dispersant adsorbée à la surface des particules.

Les deux mécanismes proposés sont donc liés à l'état de dispersion des particules de CaCO_3 .

2.4.2.1 Formation et destruction d'un réseau

Lorsque le système est cisailé à 600 s^{-1} il est raisonnable de supposer que les particules sont dans l'état le plus dispersé possible, par rapport aux autres taux de cisaillements plus faibles intervenants dans nos mesures. Lorsque le taux de cisaillement est soudainement abaissé à $0,1 \text{ s}^{-1}$, les particules, très dispersées et très proches les unes des autres, ont la possibilité de créer de nombreuses connections entre elles. La fraction volumique importante en particules est suffisamment élevée pour atteindre le seuil de percolation. (A titre de comparaison, un empilement de sphères dures possède un seuil de percolation de 17%). Les connections ainsi créées seraient nombreuses, mais faibles, et formeraient un réseau percolé. Ceci expliquerait que la viscosité au repos (c'est-à-dire, pour un taux de cisaillement de $0,1 \text{ s}^{-1}$) soit élevée. Une vision schématique de cette situation est représentée sur la Figure 77.

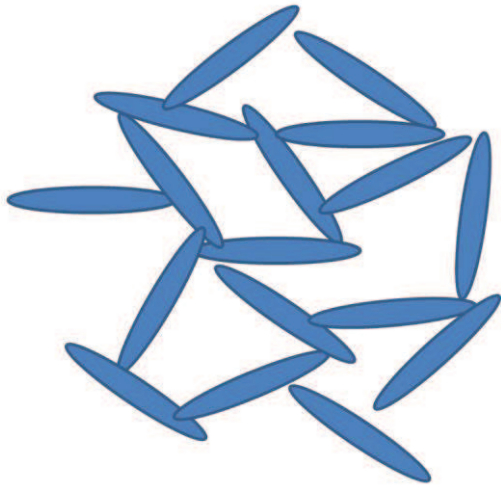


Figure 77 : représentation d'un réseau percolé de particules

La situation est initialement identique lorsque le mélange est cisailé à 600 s^{-1} , puis à 1 s^{-1} (ou tout autre valeur de $\dot{\gamma}_2$ responsable par la suite d'une baisse significative de viscosité dans le troisième palier). Sous un cisaillement de 600 s^{-1} , les particules sont complètement dispersées, puis, lorsque la vitesse est abaissée à 1 s^{-1} , de nombreuses connections faibles se créent rapidement entre les particules. Ceci expliquerait la rapide montée en viscosité observée à 1600 secondes sur la Figure 72. Mais la vitesse de cisaillement de 1 s^{-1} est suffisante à détruire en partie ces interactions, ce qui engendre la baisse de viscosité observée de 1600 à 2600 secondes sur la Figure 72. Le système se restructure. En raison de la concentration importante en particules, celles-ci sont toujours en contact les unes avec les autres. Cependant, elles ne sont plus connectées sous la forme d'un réseau lâche et percolé, mais sous la forme d'agrégats distincts, plus denses et plus stables, qui sont peu connectés les uns aux autres. Cette structure serait à l'origine de la viscosité faible obtenue avec une valeur de $\dot{\gamma}_2$ autour de $1 \text{ à } 10 \text{ s}^{-1}$. Cette situation est représentée schématiquement sur la Figure 78.

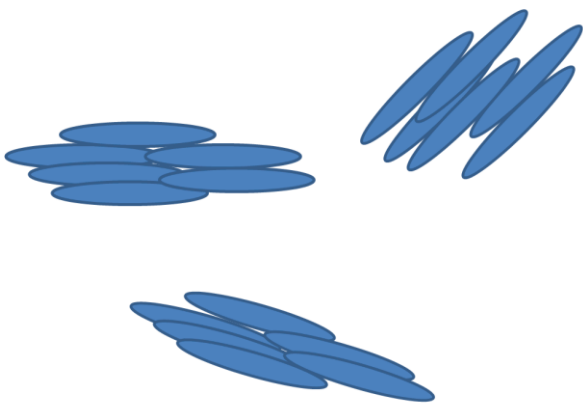


Figure 78 : représentation d'agrégats de particules

Ces agrégats sont moins sensibles au cisaillement que le réseau percolé présenté sur la Figure 77. Cependant si un taux de cisaillement suffisamment élevé est appliqué (600 s^{-1}), alors les agrégats sont détruits et les particules se retrouvent isolées les unes des autres. Le phénomène est donc réversible.

2.4.2.2 Adsorption et désorption du dispersant et/ou des résines

Une autre explication envisagée pour expliquer ce phénomène est liée à la quantité de dispersant adsorbé sur les particules. Une faible adsorption du dispersant correspondrait à une agrégation plus importante des particules, et donc à une viscosité plus élevée, et inversement pour une quantité de dispersant adsorbé importante.

Lors du cisaillement à 600 s^{-1} , le dispersant serait désorbé des particules, ce qui conduirait à un état d'agrégation élevé une fois le taux de cisaillement abaissé à $0,1 \text{ s}^{-1}$. Ceci se traduirait par une viscosité élevée. Lorsqu'il est cisailé à $0,1 \text{ s}^{-1}$, le système est quasiment au repos, la ré-adsorption du dispersant sur les particules se fait donc très lentement, ce qui expliquerait l'importante stabilité dans le temps des valeurs de viscosité élevées.

Lorsque le mélange est cisailé à 1 s^{-1} (ou toute autre valeur de $\dot{\gamma}_2$ responsable d'une baisse significative de viscosité), le mélange généré par le cisaillement est suffisant pour que le dispersant se ré-adsorbe sur les particules. Ceci conduirait à un état d'agrégation plus faible, à l'origine de la viscosité plus faible.

Afin de vérifier cette théorie, nous avons imaginé isoler un échantillon de chacun des deux états extrêmes (la plus haute viscosité, et la plus basse viscosité) afin de leur faire subir une centrifugation. Le surnageant (les résines) serait ainsi séparé des particules, et le dispersant contenu dans le surnageant serait dosé pour chacun des échantillons. Ceci permettrait de connaître la quantité de dispersant adsorbé sur les particules pour chacun des deux états de viscosité. Malheureusement, le fait d'isoler un échantillon liquide était impossible. En effet, la remontée du rotor du système Couette, et le transfert du mélange dans le récipient pour la centrifugation, font subir une nouvelle histoire de cisaillement à l'échantillon. Cette dernière efface les effets de l'histoire de cisaillement préalablement appliquée.

Une autre technique envisagée consisterait à geler l'échantillon alors qu'il est encore dans les cylindres coaxiaux. Il serait alors possible, sous réserve de garder l'échantillon à l'état solide, d'isoler les deux états de viscosité différents et de les analyser, par micro tomographie aux rayons X par exemple. Cependant, la mise en place d'un système capable de réfrigérer l'échantillon pendant la mesure nécessitait du temps et des ressources dont nous ne disposions pas pendant la durée de la thèse. Notons que compte tenu de la concentration très importante en particules, les observations auraient été difficiles.

2.4.3 Temps caractéristiques observables

2.4.3.1 Explication de la démarche

Comme on le voit sur la Figure 68, lors du second palier, la viscosité baisse au cours du temps. Cette baisse de viscosité est ajustable par une somme de fonction exponentielle. Pour ce faire, la viscosité au second palier a été tracée en fonction du temps. Les premiers instants du second palier ne sont pas pris en compte, de sorte que, $t=0$ correspond à la valeur maximale de viscosité.

Un exemple est donné sur la Figure 79 :

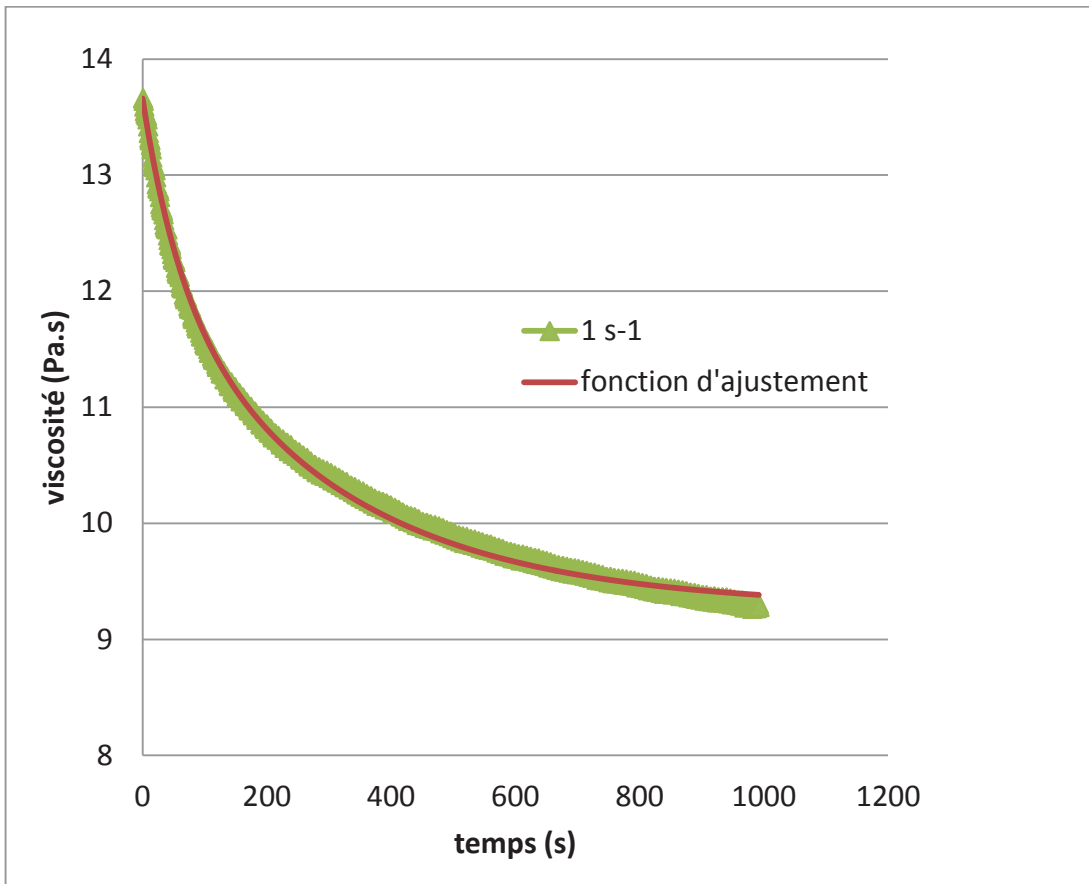


Figure 79 : viscosité lors du second palier. $\dot{\gamma}_2 = 1 \text{ s}^{-1}$. Concentration en particules : 41,3 %vol.

La fonction d'ajustement utilisée est du type suivant :

$$\eta = A + B_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + B_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right)$$

Équation 26

A : valeur minimale de viscosité

B : différence entre la valeur minimale et la valeur maximale de viscosité

B_1 et B_2 sont tels que $B_1 + B_2 = B$

τ_1 : temps caractéristique de la première fonction exponentielle (temps long)

τ_2 : temps caractéristique de la deuxième fonction exponentielle (temps court)

L'ajustement est fait sous Excel en faisant varier la valeur de τ_1 , τ_2 , et B_1 (et donc celle de B_2). Cette méthode présente bien sur les inconvénients de l'intervention humaine, l'interprétation serait plus fiable si cet ajustement avait été fait de manière informatique, d'après des critères plus rigoureux.

Pour des concentrations en particules relativement faibles (36 et 41,3 %vol), la plupart des courbes sont ajustables avec cette procédure, ce qui semble indiquer la présence de deux mécanismes de restructuration, avec des temps caractéristiques différents. Pour des concentrations plus élevées, les courbes étaient moins régulières et ne pouvaient pas être ajustées par des exponentielles.

2.4.3.2 Résultats

Les Figure 80 à Figure 83 présentent un vue synthétique des résultats obtenus. On constate sur la Figure 80 que pour une concentration de 41,3%, τ_2 semble être une fonction décroissante de $\dot{\gamma}_2$. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à taux de cisaillement élevé, les réarrangements structuraux sont plus rapides. τ_1 était relativement indépendant de $\dot{\gamma}_2$ et gardait une valeur autour de 300 secondes. Nous ne disposons pas des points à $\dot{\gamma}_2$ très faible pour la concentration de 36%. On ne peut donc pas clairement affirmer que la tendance est identique, mais elle semble l'être.

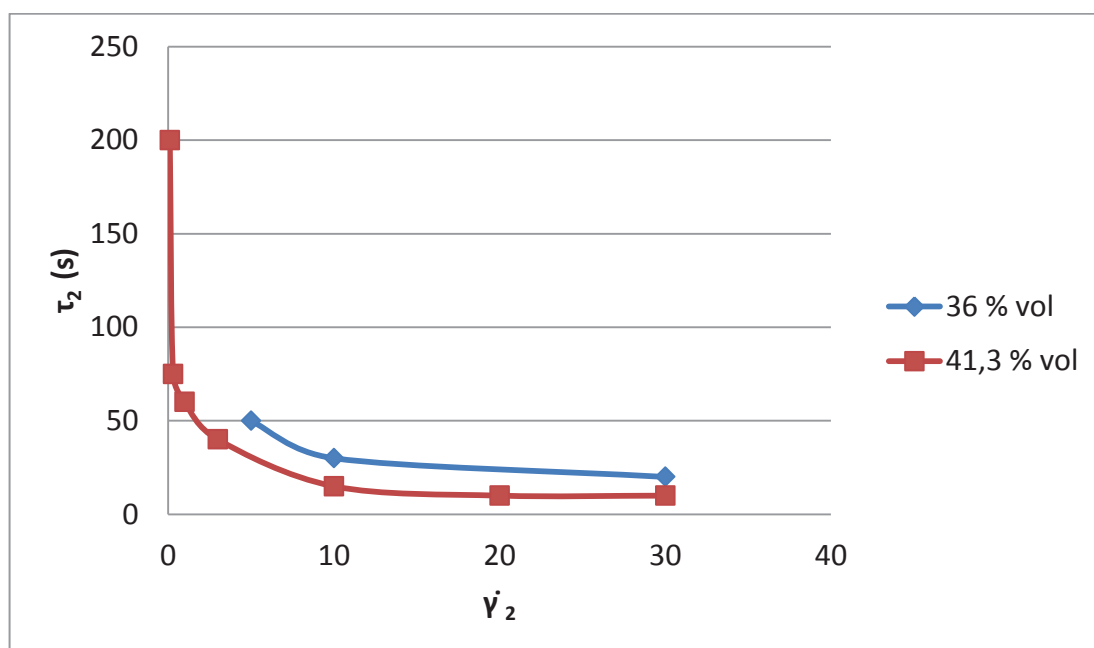


Figure 80 : influence de $\dot{\gamma}_2$ sur τ_1 et τ_2

La Figure 81 montre la relative indépendance de τ_1 et τ_2 à la concentration en particules.

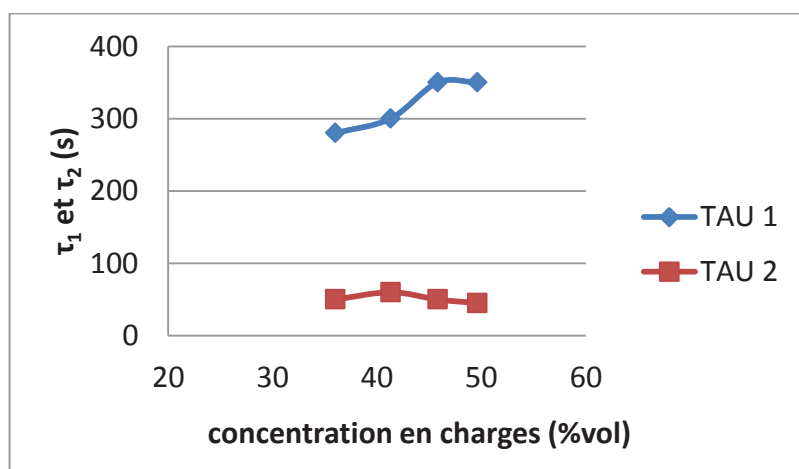


Figure 81 : influence du taux de charges sur τ_1 et τ_2 . $\dot{\gamma}_2$ est constant et égal à $1s^{-1}$

La Figure 82 et la Figure 83 représentent les valeurs de B_1/B et B_2/B en fonction de la concentration en particules et de $\dot{\gamma}_2$. B_1 et B_2 représentent la pondération de chacune des deux exponentielles (voir Équation 26). Si $B_1 > B_2$, la contribution de la première exponentielle, dont le temps caractéristique est long, est supérieure à celle de la seconde. De manière évidente, une augmentation de la concentration en particules, ainsi qu'une augmentation de $\dot{\gamma}_2$ entraînent une augmentation de B_2 par rapport à B_1 . La fonction exponentielle au temps caractéristique court est donc privilégiée. Un début d'interprétation consisterait à dire que les réarrangements structuraux nécessitent des contacts entre les particules, et ceux-ci sont plus fréquents à concentration et vitesse de cisaillement élevée.

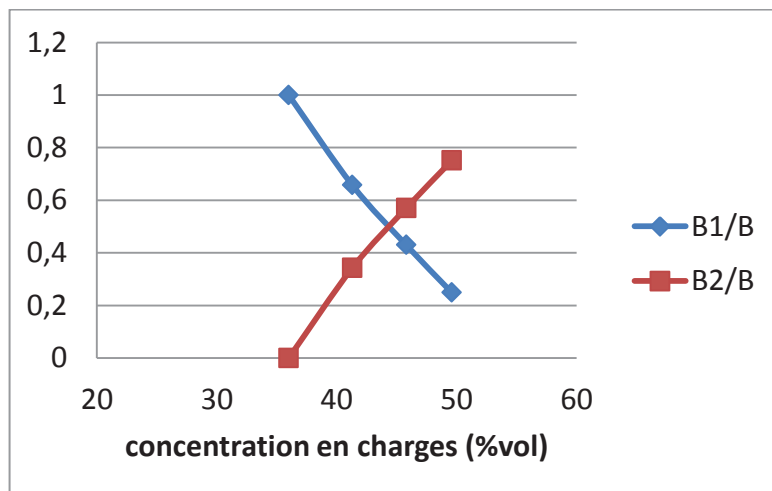


Figure 82 : répartition respective de B_1 et B_2 en fonction du taux de charges. $\dot{\gamma}_2$ est constant et égal à 1 s^{-1} .

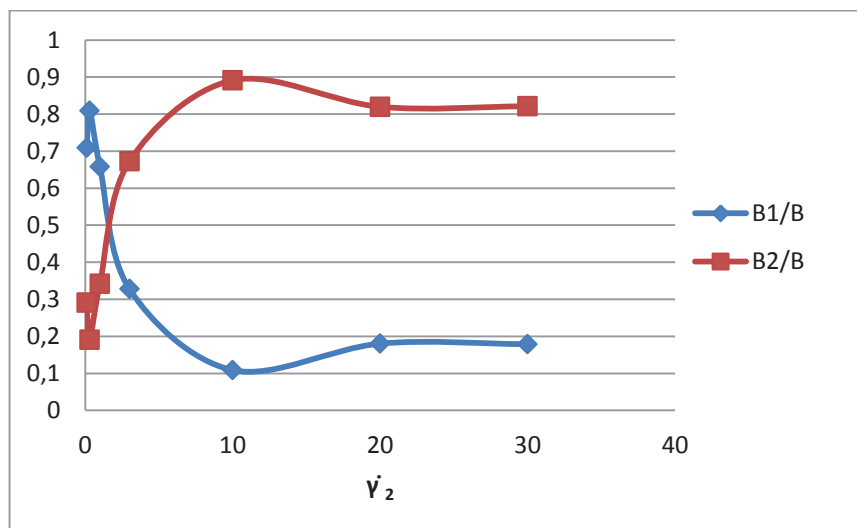


Figure 83 : répartition respective de B_1 et B_2 en fonction de $\dot{\gamma}_2$. Taux de charges : 41,3 %vol.

2.5 Conclusion

Le phénomène observé n'est pas expliqué pour l'instant. Nous avons entrepris de le décrire plus quantitativement en nous basant sur le mécanisme de formation et de destruction de réseau décrit plus haut. A cet effet, nous avons réfléchi à l'écriture d'un modèle rhéologique faisant intervenir deux paramètres de structure ; l'un définissant la formation du réseau, et l'autre définissant la formation d'agrégats isolés. Ces paramètres seraient eux-mêmes régis par des lois cinétiques. Cette méthode s'inspire des travaux de Mewis et Dullaert [89] et de Cheng et Evans [90].

Malheureusement, la description de l'ensemble des courbes nécessitait beaucoup de paramètres ajustables. Par ailleurs nous n'avons aucune indication de l'état d'agrégation du système. Le modèle aurait donc au mieux été purement descriptif, sans lien avec la réalité physique.

Cependant, les résultats de la partie « 2.4.3 : Temps caractéristiques observables » confortent dans une certaine mesure nos suppositions, dans la mesure où l'ajustement par deux fonctions exponentielle (et donc deux temps caractéristiques) est compatible avec le fait que deux phénomènes physiques interviennent.

Pour une poursuite éventuelle de ce sujet de recherche, il serait intéressant de reproduire ce comportement rhéologique observé sur un système modèle. Pour cela, la première chose à faire serait de se pencher sur les deux lots différents de résine A75. Les différences entre ces deux résines sont faibles, et les identifier permettront d'identifier un des éléments nécessaires à la rhéopexie négative.

Il faudrait en suite effectuer des caractérisations chimiques détaillées, permettant d'identifier dans un premier lieu si les résines et le BYK sont eux même des mélanges de produits. Si ils le sont, la première étape constituerait à éliminer un maximum de constituants non nécessaires à l'apparition de la rhéopexie négative, afin d'avoir un mélange le plus simple possible. Ensuite il serait envisageable d'identifier les fonctions chimiques des produits restants, et de synthétiser des produits présentant ces mêmes fonctions, dans le but de reproduire le même comportement. Une fois cet objectif atteint, le système peut être simplifié progressivement en supprimant des groupements chimiques. Ceci permettra à terme d'obtenir un système modèle. Il sera alors plus facile de le décrire, et d'écrire un modèle rhéologique adapté.

Conclusion générale

Le premier chapitre de ce manuscrit a présenté une tentative de prédiction des forces mises en jeu lors de la compression de Sheet Moulding Compound. Des lois de comportement empiriques ont été déterminées pour des formulations de différents degrés de complexité. La loi de comportement pour une formulation mûrie et non réactive a été implémentée dans un code de calcul réalisé avec le logiciel FORGE®.

Malheureusement, les corrélations entre les données expérimentales et celles issues de la simulation numériques ne sont pas suffisantes pour prédire efficacement les forces mises en jeu lors d'une compression. L'approche adoptée était probablement inadaptée, et comme l'ont fait d'autres chercheurs [31], [51], [52], [53], [54], [55], il aurait certainement été plus judicieux de déterminer la loi de comportement elle-même en utilisant un dynamomètre, et non pas des outils rhéologiques conventionnels.

Le second chapitre a mis en évidence le comportement de rhéopexie négative. Des résultats concernant l'influence de l'histoire de cisaillement sur la viscosité, pour différentes concentrations de particules, sont proposés. La composition du mélange étudié est très proche des formulations commerciales destinées à la production de SMC, et l'ensemble des quatre constituants du mélange est indispensable à l'apparition de la rhéopexie négative. En raison de la complexité du problème et des délais réduits, nous n'avons pas pu établir de modèle rhéologique pour ce système.

Une poursuite des travaux serait intéressante. L'approche envisagée serait la reproduction du comportement rhéologique sur un système modèle. Ce système pourra alors faire l'objet de caractérisations rhéologiques, qui permettront peut-être l'écriture d'un modèle rhéologique.

2.6 Bibliographie

- [1] L. Orgéas, P. J. J. Dumont, and L. Nicolais, "Sheet Molding Compounds," in *Wiley Encyclopedia of Composites*, John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- [2] H. G. Kia, *Sheet Molding Compounds: Science and Technology*. Hanser, 1993.
- [3] M. R. Barone and D. A. Caulk, "The effect of deformation and thermoset cure on heat conduction in a chopped-fiber reinforced polyester during compression molding," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 22, no. 7, pp. 1021–1032, Jul. 1979.
- [4] S.-C. Tseng and T. A. Osswald, "Prediction of Shrinkage and Warpage of Fiber Reinforced Thermoset Composite Parts," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 13, no. 8, pp. 698–721, Aug. 1994.
- [5] M. MALIK, V. CHOUDHARY, and I. K. VARMA, "Current Status of Unsaturated Polyester Resins," *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.*, vol. 40, no. 2–3, pp. 139–165, 2000.
- [6] G. Gündüz and Ş. Öztürk, "Flame Retardance and Mechanical Properties of 1,3 Propylene Glycol Based Unsaturated Polyester," *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, vol. 33, no. 3, pp. 245–252, Apr. 1994.
- [7] J. Lu and R. P. Wool, "Novel thermosetting resins for SMC applications from linseed oil: Synthesis, characterization, and properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 99, no. 5, pp. 2481–2488, Mar. 2006.
- [8] J. Lu and R. P. Wool, "Sheet molding compound resins from soybean oil: Thickening behavior and mechanical properties," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 47, no. 9, pp. 1469–1479, Sep. 2007.
- [9] J. Lu and R. P. Wool, "Additive toughening effects on new bio-based thermosetting resins from plant oils," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 3–4, pp. 1025–1033, Mar. 2008.
- [10] L. Suspène, D. Fourquier, and Y.-S. Yang, "Application of phase diagrams in the curing of unsaturated polyester resins with low-profile additives," *Polymer*, vol. 32, no. 9, pp. 1593–1604, 1991.
- [11] H. G. Kia, *Sheet Molding Compound Materials: Science & Technology*. Munich ; New York : Cincinnati: Hanser Gardner Publications, 1993.
- [12] E. G. Melby and J. M. Castro, "Glass-reinforced Thermosetting Polyester Molding: Materials and Processing," in *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, G. A. C. Bevington, Ed. Amsterdam: Pergamon, 1989, pp. 51–109.
- [13] C. P. Hsu, M. Kinkelaar, P. Hu, and L. J. Lee, "Effects of thermoplastic additives on the cure of unsaturated polyester resins," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 31, no. 20, pp. 1450–1460, Oct. 1991.
- [14] W. Li and L. J. Lee, "Shrinkage control of low-profile unsaturated polyester resins cured at low temperature," *Polymer*, vol. 39, no. 23, pp. 5677–5687, Nov. 1998.
- [15] X. Bulliard, V. Michaud, and J. a. e. Månson, "Low-profile mechanisms in a PVAc/polyester blend," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 46, no. 3, pp. 303–313, Mar. 2006.
- [16] O. Guiraud, "Rhéologie des suspensions concentrées de fibres : application à la mise en forme des matériaux composites," Université de Grenobles, 2006.
- [17] C. A. Harper and E. M. Petrie, *Plastics Materials and Processes: A Concise Encyclopedia*. John Wiley & Sons, 2003.
- [18] L. Khoun, R. I. Chaudhuri, and P. Hubert, "Effect of low-profile additives on thermo-mechanical properties of glass fiber-reinforced unsaturated polyester composites," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 30, no. 9, pp. 815–823, May 2011.
- [19] J.-P. Dong, J.-G. Huang, F.-H. Lee, J.-W. Roan, and Y.-J. Huang, "Effects of poly(methyl methacrylate)-based low-profile additives on the properties of cured unsaturated polyester resins. I. Miscibility, curing behavior, and glass-transition temperatures," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 91, no. 5, pp. 3369–3387, Mar. 2004.
- [20] S. B. Liu, J. F. Yang, and T. L. Yu, "Curing reaction of saturated aliphatic polyester modified unsaturated polyester resins," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 35, no. 23, pp. 1884–1894, Dec. 1995.

- [21] B. Sun and T. L. Yu, "Effects of low-profile additives on the curing reaction of unsaturated polyester resins," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 57, no. 1, pp. 7–23, Jul. 1995.
- [22] S. Boylan, L. M. Abrams, and J. M. Castro, "Predicting molding forces during sheet molding compounds (SMC) compression molding. II: Effect of SMC composition," *Polym. Compos.*, vol. 24, no. 6, pp. 731–747, Dec. 2003.
- [23] M. Cabrera-Ríos and J. M. Castro, "An economical way of using carbon fibers in sheet molding compound compression molding for automotive applications," *Polym. Compos.*, vol. 27, no. 6, pp. 718–722, Dec. 2006.
- [24] G. Mehta, A. K. Mohanty, L. T. Drzal, D. P. Kamdem, and M. Misra, "Effect of Accelerated Weathering on Biocomposites Processed by SMC and Compression Molding," *J. Polym. Environ.*, vol. 14, no. 4, pp. 359–368, Aug. 2006.
- [25] J. Müssig, M. Schmehl, H.-B. von Buttlar, U. Schönfeld, and K. Arndt, "Exterior components based on renewable resources produced with SMC technology—Considering a bus component as example," *Ind. Crops Prod.*, vol. 24, no. 2, pp. 132–145, Sep. 2006.
- [26] A. R. Horrocks and D. Price, *Fire Retardant Materials*. Elsevier, 2001.
- [27] J. Karger-Kocsis, "Glass mat reinforced thermoplastic polypropylene," in *Polypropylene*, J. Karger-Kocsis, Ed. Springer Netherlands, 1999, pp. 284–290.
- [28] "Direct sheet moulding compound - Fraunhofer ICT," *Fraunhofer Institute for Chemical Technology*. [Online]. Available: http://www.ict.fraunhofer.de/en/comp/pe/dv/d_sheet_moulding_compound_dsmc.html. [Accessed: 05-Feb-2015].
- [29] T. Potyra, F. Henning, M. Graf, and E. Reuther, "Process, material and part characterization of the innovative direct SMC process," presented at the Society of Plastics Engineers - 11th-Annual Automotive Composites Conference and Exhibition, ACCE 2011, 2011.
- [30] M. R. Barone and D. A. Caulk, "Kinematics of flow in sheet molding compounds," *Polym. Compos.*, vol. 6, no. 2, pp. 105–109, 1985.
- [31] G. Kotsikos and A. G. Gibson, "Investigation of the squeeze flow behaviour of Sheet Moulding Compounds (SMC)," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 29, no. 12, pp. 1569–1577, Dec. 1998.
- [32] P. T. Odenberger, H. M. Andersson, and T. S. Lundström, "Experimental flow-front visualisation in compression moulding of SMC," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 35, no. 10, pp. 1125–1134, Oct. 2004.
- [33] T.-H. Le, P. J. J. Dumont, L. Orgéas, D. Favier, L. Salvo, and E. Boller, "X-ray phase contrast microtomography for the analysis of the fibrous microstructure of SMC composites," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 39, no. 1, pp. 91–103, Jan. 2008.
- [34] C. P. Hsu and L. J. Lee, "Free-radical crosslinking copolymerization of styrene/unsaturated polyester resins: 3. Kinetics-gelation mechanism," *Polymer*, vol. 34, no. 21, pp. 4516–4523, Nov. 1993.
- [35] I. Vancsó-Szmercsanyi, "Investigation of the reactions of condensation polymers and metal oxides," *Polym. Sci. USSR*, vol. 15, no. 2, pp. 432–440, 1973.
- [36] E. P. Otocka, M. Y. Hellman, and L. L. Blyler, "Terminal-Group Association in Carboxy- and Carboxylate-Terminated Polybutadiene," *J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 11, pp. 4221–4228, Oct. 1969.
- [37] F. B. Alvey, "Study of the reaction of polyester resins with magnesium oxide," *J. Polym. Sci. [A1]*, vol. 9, no. 8, pp. 2233–2245, Aug. 1971.
- [38] C. D. Han and K.-W. Lem, "Rheology of unsaturated polyester resins. II. Thickening behavior of unsaturated polyester and vinyl ester resins," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 28, no. 2, pp. 763–778, Feb. 1983.
- [39] I. Vancsó-Szmercsányi and Á. Szilágyi, "Coordination polymers from polycondensates and metal oxides. II. Effect of water molecules on the reactions of polyesters with MgO and ZnO," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 12, no. 10, pp. 2155–2163, Oct. 1974.

- [40] H. Matsuda and Y. Minoura, "Ionic crosslinking of carboxyl-terminated liquid rubbers with metal oxides," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 24, no. 3, pp. 811–826, Aug. 1979.
- [41] D. Judas, A. Fradet, and E. Marechal, "Mechanism of the thickening reaction of polyester resins: Study on models," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 22, no. 11, pp. 3309–3318, Nov. 1984.
- [42] K. B. Rao and K. S. Gandhi, "Ionomeric interpretation of thickening of polyesters by alkaline earth metal oxides," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 23, no. 8, pp. 2135–2150, Aug. 1985.
- [43] K. Eisemon and J. Lewis, "New proposed mechanism for the reaction of unsaturated polyester resins by alkaline earth metal oxides," *Convention and Trade Show American Composites Manufacturers Association*, Tampa, Florida, 2004.
- [44] G. Pacchioni, "Chapter 3 - Theory of point defects at the MgO surface," in *The Chemical Physics of Solid Surfaces*, vol. 9, D. P. Woodruff, Ed. Elsevier, 2001, pp. 94–135.
- [45] E. V. Stefanovich and T. N. Truong, "Correlation between the Madelung field and the reactivity of the MgO low-coordinated surface sites," *J. Chem. Phys.*, vol. 102, no. 12, pp. 5071–5076, Mar. 1995.
- [46] D. M. Smyth, *The Defect Chemistry of Metal Oxides*. Oxford University Press, 2000.
- [47] J. Li, Z.-X. Huang, Y. Qin, and H. Yu, "Research on the thickening mechanism of crystalline polyesters using in low pressure sheet molding compounds," *Gaofenzi Cailiao Kexue Yu GongchengPolymeric Mater. Sci. Eng.*, vol. 22, no. 5, pp. 185–188, 2006.
- [48] Y. Qin, H. Liu, Z. Huang, and Q. Mei, "Cure reaction kinetics of low pressure sheet molding compound system thickened by crystalline polymer," *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.*, vol. 22, no. 2, pp. 380–384, 2007.
- [49] J. Li, Z. Huang, and K. Zhang, "Thickening and rheological properties of crystalline polyester used in low pressure sheet molding compounds," *Chin. J. Mech. Eng. Engl. Ed.*, vol. 24, no. 3, pp. 452–459, 2011.
- [50] M. Lu, M. Shim, and S. Kim, "Reaction mechanism of an unsaturated polyester system containing thickeners," *Eur. Polym. J.*, vol. 37, no. 5, pp. 1075–1078, May 2001.
- [51] R. J. Silva-Nieto, B. C. Fisher, and A. W. Birley, "Rheological characterization of unsaturated polyester resin sheet molding compound," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 21, no. 8, pp. 499–506, 1981.
- [52] L. J. Lee, L. F. Marker, and R. M. Griffith, "The rheology and mold flow of polyester sheet molding compound," *Polym. Compos.*, vol. 2, no. 4, pp. 209–218, Oct. 1981.
- [53] S. Le Corre, L. Orgéas, D. Favier, A. Tourabi, A. Maazouz, and C. Venet, "Shear and compression behaviour of sheet moulding compounds," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 62, no. 4, pp. 571–577, Mar. 2002.
- [54] P. Dumont, L. Orgéas, S. Le Corre, and D. Favier, "Anisotropic viscous behavior of sheet molding compounds (SMC) during compression molding," *Int. J. Plast.*, vol. 19, no. 5, pp. 625–646, May 2003.
- [55] C. Lin and C. Weng, "Simulation of compression molding for sheet molding compound considering the anisotropic effect," *Polym. Compos.*, vol. 20, no. 1, pp. 98–113, 1999.
- [56] M. Rabinovich, K. L. Olsavsky, B. (Bud) Leach, M. Cabrera-Ríos, and J. M. Castro, "Sheet molding compound characterization using spiral flow," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 109, no. 4, pp. 2465–2471, 2008.
- [57] "wf plastic." [Online]. Available: <http://www.wf-plastic.de/en/products/creating-test-specimens/test-specimens-injection-moulding/international-standard-tool-ist-test-specmien.html>. [Accessed: 31-Mar-2015].
- [58] "Plastic Design Solutions." [Online]. Available: <http://www.plasticdesignsolutions.co.uk/plastics.htm>. [Accessed: 31-Mar-2015].
- [59] T. S. R. Al-Hadithi, H. A. Barnes, and K. Walters, "The relationship between the linear (oscillatory) and nonlinear (steady-state) flow properties of a series of polymer and colloidal systems," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 270, no. 1, pp. 40–46, Jan. 1992.
- [60] A. W. Sisko, "The Flow of Lubricating Greases," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 50, no. 12, pp. 1789–1792, Dec. 1958.

- [61] H. H. Winter and F. Chambon, "Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point," *J. Rheol. 1978-Present*, vol. 30, no. 2, pp. 367–382, Apr. 1986.
- [62] A. Paradkar, A. Kelly, P. Coates, and P. York, "Shear and extensional rheology of hydroxypropyl cellulose melt using capillary rheometry," *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 49, no. 2, pp. 304–310, Feb. 2009.
- [63] F. N. Cogswell, "Measuring the Extensional Rheology of Polymer Melts," *Trans. Soc. Rheol. 1957-1977*, vol. 16, no. 3, pp. 383–403, Sep. 1972.
- [64] R. Ibarra-Gómez, R. Muller, M. Bouquey, J. Rondin, C. A. Serra, F. Hassouna, Y. E. Mouedden, V. Toniazzi, and D. Ruch, "Processing of nanocomposites PLA/graphite using a novel elongational mixing device," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 55, no. 1, pp. 214–222, Jan. 2015.
- [65] J. J. Stickel and R. L. Powell, "Fluid mechanics and rheology of dense suspensions," in *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 37, Palo Alto: Annual Reviews, 2005, pp. 129–149.
- [66] N. Fernandez, R. Mani, D. Rinaldi, D. Kadau, M. Mosquet, H. Lombois-Burger, J. Cayer-Barrioz, H. J. Herrmann, N. D. Spencer, and L. Isa, "Microscopic Mechanism for Shear Thickening of Non-Brownian Suspensions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, no. 10, p. 108301, Sep. 2013.
- [67] R. S. Farr, J. R. Melrose, and R. C. Ball, "Kinetic theory of jamming in hard-sphere startup flows," *Phys. Rev. E*, vol. 55, no. 6, pp. 7203–7211, Jun. 1997.
- [68] T. F. Tadros, *Rheology of Dispersions: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, 2011.
- [69] H. A. Barnes, "Thixotropy—a review," *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, vol. 70, no. 1–2, pp. 1–33, May 1997.
- [70] E. B. Bagley and F. R. Dintzis, "Shear thickening and flow induced structures in foods and biopolymer systems," in *Rheology Series*, vol. 8, D. D. K. and R. P. C. D.A. Siginer, Ed. Elsevier, 1999, pp. 63–86.
- [71] H. A. Barnes, J. F. Hutton, and K. Walters, *An Introduction to Rheology*. Elsevier, 1989.
- [72] C. Tropea, A. L. Yarin, and J. F. Foss, *Handbook of Experimental Fluid Mechanics*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [73] R. P. Chhabra and J. F. Richardson, "Chapter 1 - Non-Newtonian Fluid Behaviour," in *Non-Newtonian Flow and Applied Rheology (Second Edition)*, R. P. C. F. Richardson, Ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2008, pp. 1–55.
- [74] J. F. Steffe, *Rheological Methods in Food Process Engineering*. Freeman Press, 1996.
- [75] A. I. Malkin, *Rheology Fundamentals*. ChemTec Publishing, 1994.
- [76] J. Mewis and N. J. Wagner, *Colloidal Suspension Rheology*. Cambridge University Press, 2012.
- [77] J. C. Samyn and W. Y. Jung, "Negative thixotropy in flocculated clay suspensions," *J. Pharm. Sci.*, vol. 56, no. 2, pp. 188–191, Feb. 1967.
- [78] R. Heckroodt and W. Ryan, "Clay Suspensions with Negative Thixotropy," *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, vol. 77, no. 6, pp. 180–183, 1978.
- [79] H. Kanai and P. T. Amari, "Negative thixotropy in ferric-oxide suspensions," *Rheol. Acta*, vol. 34, no. 3, pp. 303–310, May 1995.
- [80] A. Potanin, "Thixotropy and rheopexy of aggregated dispersions with wetting polymer," *J. Rheol. 1978-Present*, vol. 48, no. 6, pp. 1279–1293, Nov. 2004.
- [81] A. Einstein, "Berichtigung zu meiner Arbeit: „Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen“ □," *Ann. Phys.*, vol. 339, no. 3, pp. 591–592, Jan. 1911.
- [82] G. K. Batchelor and J. T. Green, "The determination of the bulk stress in a suspension of spherical particles to order c^2 ," *J. Fluid Mech.*, vol. 56, no. 03, pp. 401–427, Dec. 1972.
- [83] I. M. Krieger and T. J. Dougherty, "A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres," *Trans. Soc. Rheol. 1957-1977*, vol. 3, no. 1, pp. 137–152, Mar. 1959.
- [84] D. Quemada, "Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle," *Rheol. Acta*, vol. 16, no. 1, pp. 82–94, Jan. 1977.
- [85] H. A. Barnes, "A review of the rheology of filled viscoelastic systems," *Rheol. Rev.*, vol. 1, p. 36, 2003.

- [86] N. E. Kiratzis and P. F. Luckham, "The rheology of aqueous alumina suspensions in the presence of hydroxyethylcellulose as binder," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, no. 15, pp. 2605–2612, Nov. 1999.
- [87] S. Jarny, N. Roussel, S. Rodts, F. Bertrand, R. Le Roy, and P. Coussot, "Rheological behavior of cement pastes from MRI velocimetry," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 10, pp. 1873–1881, Oct. 2005.
- [88] S. Jarny, N. Roussel, R. Le Roy, and P. Coussot, "Modelling thixotropic behavior of fresh cement pastes from MRI measurements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 5, pp. 616–623, May 2008.
- [89] K. Dullaert and J. Mewis, "Thixotropy: Build-up and breakdown curves during flow," *J. Rheol.*, vol. 49, no. 6, pp. 1213–1230, Dec. 2005.
- [90] D. C.-H. Cheng and F. Evans, "Phenomenological characterization of the rheological behaviour of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids," *Br. J. Appl. Phys.*, vol. 16, no. 11, p. 1599, Nov. 1965.

3 Annexes

3.1 Détermination des propriétés thermiques de la pâte

Les logiciels de simulations numériques permettant de prédire l'écoulement de la pâte ont besoin de données rhéologiques, mais aussi thermiques, car la viscosité dépend de la température. Un calcul faisant intervenir le flux de chaleur entre le moule et la pâte, la capacité calorifique de la pâte, sa densité, et sa conductivité thermique, permet de prédire en tout point et à tout instant la température de la pâte lors du moulage.

La formulation dont les propriétés thermiques ont été étudiées est donnée par le tableau suivant. Il s'agit d'une pâte mûrie et non réactive, identique à celle donnée dans la partie « 1.2.2.2 : Loi de comportement pour une pâte mûrie, non réactive ».

Tableau 6 : composition de la formulation

NOM DU PRODUIT	QUANTITE (PHR)
Résines (polyester insaturé + styrène)	100
Dispersant (BYK W996 ou Giral)	1 à 10
Inhibiteur de polymérisation	0 à 1
Amorceur de polymérisation	1 à 5
Démoulant (Stéarate de Zinc)	1 à 5
Agent modificateur de viscosité (VR3)	1.5
Charges minérales (CaCO ₃)	200
MgO	1 à 5

3.1.1 Mesure de capacité calorifique massique

La capacité calorifique de la pâte a été mesurée par DSC modulée en suivant la procédure suivante :

3.1.1.1 Calibration pour DSC modulée

- la constante de calibration de la capacité calorifique réversible (KCp) est fixée à 1.
- des capsules hermétiques en aluminium sont utilisées.
- la capsule échantillon contient un disque de saphir de 20 mg, la référence est vide, et de même masse que la capsule échantillon à 0,05 mg près.

Procédure :

- isotherme à 30°C pendant 10 min

- amplitude de modulation : $\pm 1^{\circ}\text{C}$
- période de modulation : 120 secondes

La capacité calorifique mesurée du disque de saphir correspond au C_p réversible donné par la DSC. Celui-ci est relevé une fois la valeur stabilisée (au bout de 7-8 min).

La nouvelle valeur de KC_p , obtenue en divisant la capacité calorifique théorique par la capacité calorifique mesurée du disque de saphir, est introduite dans les paramètres de la DSC.

3.1.1.2 Mesure de C_p de la pâte

- masse de l'échantillon : 7,8 mg et 8,3 mg (deux mesures)
- isotherme à 30°C pendant 10 min
- amplitude de modulation : $\pm 1^{\circ}\text{C}$
- période de modulation : 120 secondes
- le C_p réversible est relevé au bout de 10 min

Les valeurs obtenues pour ces deux mesures sont de 1,46 et 1,33 J/g/ $^{\circ}\text{C}$ ce qui correspond à une moyenne de 1,40 J/g/ $^{\circ}\text{C}$. Afin d'évaluer l'erreur de ces mesures, une mesure du C_p de l'eau a été effectuée. La valeur mesurée était de 11% inférieure à la valeur théorique attendue (4.18 J/g/ $^{\circ}\text{C}$). L'erreur est relativement faible, alors même que la procédure de calibration effectuée n'est pas bien adaptée pour mesurer les C_p de liquides. On peut donc attendre une erreur inférieure à 11% pour la mesure du C_p de la pâte.

3.1.2 Mesure de conductivité thermique

Parmi les propriétés mentionnées plus haut, la conductivité thermique est la plus difficile à mesurer. A cet effet, et bien qu'il existe des appareils commerciaux prévus pour cela, un dispositif expérimental a été conçu et réalisé au laboratoire. La validation d'un tel dispositif permettrait de proposer une solution de mesure de conductivité thermique à bas coût et simple à réaliser.

Pour des raisons que nous évoquerons dans la partie « 3.1.2.2 : Dispositif expérimental », ce projet n'a pas pu être mené à son terme. Les mesures de conductivités thermiques ont finalement été effectuées en utilisant un dispositif commercial, à l'université de Nantes, dans le cadre d'une collaboration avec le Professeur Rémi Deterre, du Laboratoire de Génie des Procédés - Environnement - Agro-Alimentaire (GEPEA).

Nous présenterons d'abord le dispositif commercial utilisé, puis le dispositif expérimental conçu au laboratoire.

3.1.2.1 Dispositif commercial

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer la conductivité thermique d'un polymère. En régime permanent, les plus connues sont la plaque chaude gardée (Guarded Hot Plate), le chauffage direct, et le tuyau avec un fil chaud (Pipe and Hot Wire Method). Pour les méthodes en régime transitoire, nous pouvons citer les méthodes du fil chaud, de l'onde thermique, et de la source plane.

Les mesures présentées ici ont été effectuées en employant cette dernière méthode. L'appareil utilisé est un «Thermal Constants Analyser TPS 2500s» commercialisé sous le nom de «Hot Disk®». Il permet de mesurer la diffusivité thermique. Celle-ci permet à son tour de connaître la conductivité thermique (voir partie « 3.1.2.2.2 : Calculs »).

La technique de mesure consiste à utiliser une sonde de mesure sous forme d'un disque fin. Ce disque est composé d'une double spirale de nickel, et est protégé et isolé électriquement par deux films fins en polyimide (pour des mesures à basse température) ou en mica (pour des mesures à haute température). La sonde est placée entre deux échantillons de formes identiques.

Une puissance électrique constante et de faible valeur ($\approx 10-2\text{W}$) est envoyée dans la sonde. Par effet Joule, la température de la sonde s'élève de quelques degrés, mais une partie de l'énergie thermique est également transmise vers les échantillons. La diffusivité thermique du matériau est directement obtenue à partir de l'analyse de l'élévation de température de la sonde.

Pour notre matière SMC, la valeur obtenue, obtenue en moyennant quatre mesures, est de $0,56\text{ W/m/K}$, avec un écart type de $1,62\text{ mW/m/K}$.

3.1.2.2 Dispositif expérimental

3.1.2.2.1 *Partie expérimentale*

Le dispositif expérimental réalisé au laboratoire se présente sous la forme d'un réacteur cylindrique. La Figure 84 présente un tube en acier. Par la suite, des tubes en aluminium ont été fabriqués en raison de la conductivité thermique supérieure de l'aluminium.

Les tubes et les bouchons ont été fabriqués sur mesure par les sociétés Schwebel-Industries et Jacky Viola. L'étanchéité entre ces deux éléments est assurée par un filetage conique de type gaz, et grâce à un joint métal-plastique.

Les pièces commerciales (vanne d'entrée pour gaz, vanne de sécurité, manomètre) ont été achetées à la société Swagelok.

Le principe de fonctionnement est le suivant : au centre du cylindre, et à mi-hauteur, est placé un thermocouple rigide. Le cylindre est rempli du produit dont on souhaite mesurer la conductivité thermique, puis il est immergé dans un bain thermostaté à une température supérieure à celle du cylindre et de son contenu. Le thermomètre va alors enregistrer une montée de la température au cours du temps, dont la vitesse dépendra en partie de la diffusivité thermique du produit étudié.

Les calculs présentés dans la partie suivante montrent comment, moyennant certaines hypothèses, la conductivité thermique aurait pu être déterminée à partir des données de montée en température de la sonde.

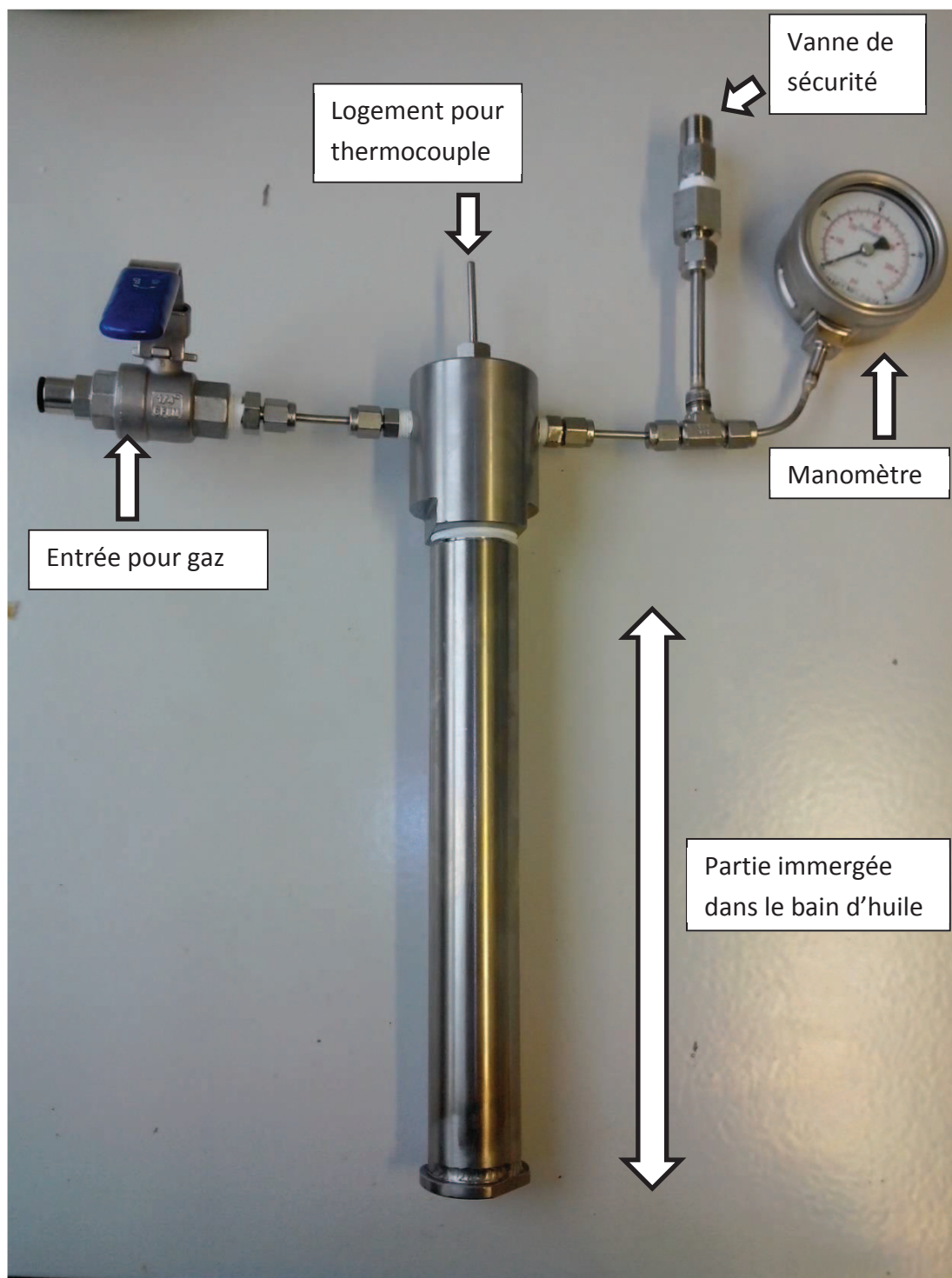


Figure 84 : réacteur cylindrique sous pression

3.1.2.2.2 *Calculs*

Les calculs présentés ci-dessous visent à décrire les transferts de chaleur mis en jeu dans le cylindre.

La longueur du cylindre étant grande devant son diamètre (respectivement 30 cm et 3 cm), les calculs seront simplifiés par une approximation unidimensionnelle, qui suppose que tous les termes ne dépendent que du rayon. C'est la raison pour laquelle la prise de température se fait à mi-hauteur du cylindre. Cette approximation simplifie grandement les calculs et les rend faisables avec un tableur comme Excel.

On peut discerner trois situations différentes :

Situation n°1 : transfert de chaleur dans l'épaisseur de la paroi métallique du tube, ou dans l'épaisseur de l'échantillon analysé, à l'intérieur du tube.

Situation n°2 : transfert de chaleur à l'interface entre le bain thermostaté (liquide en convection forcée) et le tube de métal.

Situation n°3 : transfert de chaleur à l'interface entre la paroi métallique du tube, et l'échantillon à analyser. Il n'y a dans ce cas pas de convection forcée et on considère que le transfert de chaleur se fait par conduction uniquement. Ce point sera discuté par la suite.

Chacune de ces situations, fait intervenir un calcul d'échanges thermiques différent. Elles seront détaillées par la suite.

L'épaisseur du thermocouple étant faible devant les autres dimensions, on négligera l'interface thermocouple/échantillon.

Notations :

k = conductivité thermique ($W/m.K$)

ρ = densité ($kg/s.m^2.K$)

$\hat{C}_p$ = capacité calorifique massique ($J/kg.K$)

Cp_{vol} = capacité calorifique volumique ($J/m^3.K$)

H = coefficient de transfert thermique entre la paroi extérieure du tube

et le liquide thermostaté en convection forcée ($J/s.m^2.K$)

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho C_p} = \text{diffusivité thermique} \left(m^2/s \right)$$

$$j = \text{flux de chaleur surfacique} \left(J/s.m^2 \right)$$

$$S = \text{surface} (m^2)$$

$$T = \text{température} (K)$$

$$t = \text{temps} (s)$$

Situation n°1 : transfert de chaleur dans l'épaisseur de la paroi métallique du tube, ou dans l'épaisseur de l'échantillon analysé, à l'intérieur du tube

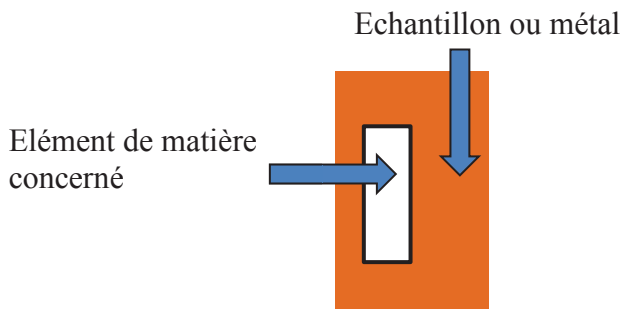


Figure 85 : représentation d'un élément de matière concerné par un transfert de chaleur purement conductif dans un milieu homogène

Les transferts de chaleur purement conductifs au sein d'un milieu homogène sont décrits par la 2^{ème} loi de Fourier, elle-même issue de la 1^{ère} loi de Fourier et d'un bilan énergétique :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \Delta T$$

Le Laplacien de la température est écrit pour un système de coordonnées cartésiennes :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right)$$

L'approximation unidimensionnelle permet d'éliminer le terme $\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$. Les autres termes sont exprimés sous forme différentielle, afin de pouvoir effectuer les calculs avec Excel.

Remarque : lorsque l'on discrétise la loi de Fourier, il est nécessaire d'avoir un nombre de Fourier inférieur à 0,5 pour que les calculs convergent. $\frac{\alpha \Delta t}{\Delta r^2} \leq \frac{1}{2}$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{T(r, t + \Delta t) - T(r, t)}{\Delta t}$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = \frac{T(r + \Delta r, t) - 2T(r, t) + T(r - \Delta r, t)}{\Delta r^2}$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{1}{r} * \frac{T(r + \Delta r, t) - T(r, t)}{\Delta r}$$

Ce qui nous donne l'expression suivante de la 2^{ème} loi de Fourier :

$$\frac{T(r, t + \Delta t) - T(r, t)}{\Delta t} = \alpha \left(\frac{T(r + \Delta r, t) - 2T(r, t) + T(r - \Delta r, t)}{\Delta r^2} + \frac{1}{r} * \frac{T(r + \Delta r, t) - T(r, t)}{\Delta r} \right)$$

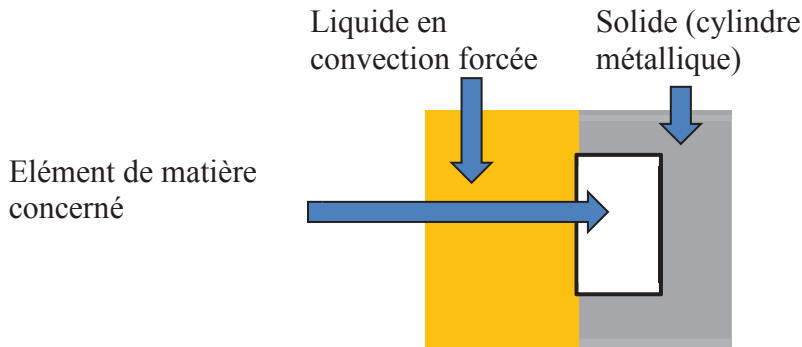
En pratique, la feuille de calcul Excel est réalisée comme le Tableau 7 : à l'instant initial, la température pour toutes les valeurs du rayon est connue et correspond à la température ambiante. Comme l'équation ci-dessus le montre, la température à un certain pas de temps est uniquement fonction de la température au pas de temps précédent. De cette manière, on peut calculer la température à tout instant et pour tous les rayons, sauf les valeurs maximales et minimales correspondant aux interfaces, ou à $r = 0$. Pour $r = 0$, la température est donnée par le thermocouple. Pour les différentes interfaces, la température sera calculée comme expliqué pour la deuxième et la troisième situations.

Tableau 7 : calcul des transferts thermiques avec Excel

	$r - \Delta r$	r	$r + \Delta r$	$r + 2 \Delta r$	$r + 3 \Delta r$
$t - \Delta t$					
t	$T(r - \Delta r, t)$	$T(r, t)$	$T(r + \Delta r, t)$		
$t + \Delta t$		$T(r, t + \Delta t)$			
$t + 2 \Delta t$					

t + 3 Δt					
----------	--	--	--	--	--

Situation n°2 : transfert de chaleur à l'interface entre le bain thermostaté (liquide en convection forcée) et le tube de métal



Pour des raisons de simplification, on se place cette fois en géométrie cartésienne, comme si l'on déroulait le cylindre. L'erreur générée par cette approximation est très faible car ce calcul n'est utilisé que pour une seule valeur du rayon. En outre, cette erreur est réduite avec la réduction du pas spatial Δr .

On écrit le bilan thermique pour un volume de matière immédiatement en contact avec le liquide en convection forcée :

$$Cp_{vol} * \Delta r * S * \frac{dT}{dt} = S * (j_{convection} - j_{conduction})$$

Le transfert de chaleur par conduction est décrit par la 1^{ère} loi de Fourier. Le transfert de chaleur par convection dépend de la différence de température entre le liquide thermostaté et la paroi métallique, et du coefficient de transfert thermique H. H dépend de l'agitation du liquide thermostaté, des propriétés du liquide thermostaté et du métal, et de la rugosité de la surface métallique. Il sera déterminé expérimentalement.

$$\rho * \hat{C}p * \Delta r * \frac{dT}{dt} = H (T_{liquide} - T(r, t)) - k * \nabla T(solide)$$

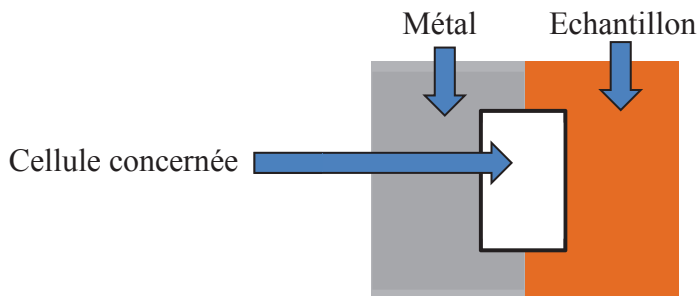
$$\rho * \hat{C}p * \Delta r * \frac{T(r, t + \Delta t) - T(r, t)}{\Delta t} =$$

$$H (T_{liquide} - T(r, t)) - k * \frac{T(r, t) - T(r + \Delta r, t)}{\Delta x}$$

$$\frac{T(r, t + \Delta t) - T(r, t)}{\Delta t} = \frac{H(T_{liquide} - T(r, t)) - k * \frac{T(r, t) - T(r + \Delta r, t)}{\Delta r}}{\rho * \hat{C}p * \Delta r}$$

$$T(r, t + \Delta t) = T(r, t) + \Delta t \frac{H(T_{liquide} - T(r, t)) - k * \frac{T(r, t) - T(r + \Delta r, t)}{\Delta r}}{\rho * \hat{C}p * \Delta r}$$

Situation n°3 : transfert de chaleur par conduction à l'interface entre la paroi métallique du tube, et l'échantillon à analyser.



Ici encore, pour des raisons de simplification, on se place en géométrie cartésienne. On écrit le bilan thermique pour un volume de matière situé à cheval entre le métal et l'échantillon. Ce volume de matière possède donc une capacité calorifique et une densité intermédiaires entre celles du métal et celles de l'échantillon, et des valeurs de conductivités thermiques différentes pour chaque côté. Les flux thermiques par conduction sont exprimés à l'aide de la 1^{ère} loi de Fourier comme dans les cas précédents.

$$Cp_{vol} * \Delta r * S * \frac{dT}{dt} = S * (j_{métal} - j_{échantillon})$$

$$\left(Cp_{vol\ métal} * \frac{\Delta r}{2} + Cp_{vol\ échantillon} * \frac{\Delta r}{2} \right) * \frac{dT}{dt} = k_{métal} * grad\ T - k_{éch} * grad\ T$$

$$\Delta r \frac{Cp_{vol\ métal} + Cp_{vol\ éch}}{2} * \frac{dT}{dt} = k_{métal} * grad\ T - k_{éch} * grad\ T$$

$$\Delta r \frac{\rho_{métal} \hat{C}p_{métal} + \rho_{éch} \hat{C}p_{éch}}{2} * \frac{dT}{dt} = k_{métal} * grad\ T - k_{éch} * grad\ T$$

$$\begin{aligned}
& \Delta r \frac{\rho_{\text{m\u00e9tal}} \hat{C} p_{\text{m\u00e9tal}} + \rho_{\text{\u00e9ch}} \hat{C} p_{\text{\u00e9ch}}}{2} * \frac{T(r, t + \Delta t) - T(r, t)}{\Delta t} \\
& = \\
& k_{\text{m\u00e9tal}} * \frac{T(r - \Delta r, t) - T(r, t)}{\Delta r} - k_{\text{\u00e9ch}} * \frac{T(r, t) - T(r + \Delta r, t)}{\Delta r} \\
& \\
& \frac{T(r, t + \Delta t) - T(r, t)}{\Delta t} \\
& = \\
& \left(k_{\text{m\u00e9tal}} * \frac{T(r - \Delta r, t) - T(r, t)}{\Delta r} - k_{\text{\u00e9ch}} * \frac{T(r, t) - T(r + \Delta r, t)}{\Delta r} \right) * \\
& \frac{2}{\Delta r * (\rho_{\text{m\u00e9tal}} \hat{C} p_{\text{m\u00e9tal}} + \rho_{\text{\u00e9ch}} \hat{C} p_{\text{\u00e9ch}})} \\
& \\
& \frac{T(r, t + \Delta t) - T(r, t)}{\Delta t} \\
& = \\
& \left(k_{\text{m\u00e9tal}} * \frac{T(r - \Delta r, t) - T(r, t)}{\Delta r^2} - k_{\text{\u00e9ch}} * \frac{T(r, t) - T(r + \Delta r, t)}{\Delta r^2} \right) * \\
& \frac{2}{(\rho_{\text{m\u00e9tal}} \hat{C} p_{\text{m\u00e9tal}} + \rho_{\text{\u00e9ch}} \hat{C} p_{\text{\u00e9ch}})} \\
& \\
& T(r, t + \Delta t) \\
& = \\
& T(r, t) + \left(k_{\text{m\u00e9tal}} * \frac{T(r - \Delta r, t) - T(r, t)}{\Delta r^2} - k_{\text{\u00e9ch}} * \frac{T(r, t) - T(r + \Delta r, t)}{\Delta r^2} \right) * \\
& \frac{2}{(\rho_{\text{m\u00e9tal}} \hat{C} p_{\text{m\u00e9tal}} + \rho_{\text{\u00e9ch}} \hat{C} p_{\text{\u00e9ch}})} \Delta t \\
& \\
& T(r, t + \Delta t) \\
& = \\
& T(r, t) + \left(k_{\text{m\u00e9tal}} * (T(r - \Delta r, t) - T(r, t)) - k_{\text{\u00e9ch}} * (T(r, t) - T(r + \Delta r, t)) \right) \\
& * \frac{2 * \Delta t}{(\rho_{\text{m\u00e9tal}} \hat{C} p_{\text{m\u00e9tal}} + \rho_{\text{\u00e9ch}} \hat{C} p_{\text{\u00e9ch}}) * \Delta r^2}
\end{aligned}$$

Ces calculs, retranscrits sur une feuille de calcul Excel, permettent de d\u00e9crire l'ensemble des \u00e9changes thermiques depuis le fluide thermostat\u00e9 jusqu'au c\u0153ur du cylindre contenant l'\u00e9chantillon. Pour toutes les valeurs de r , la temp\u00e9rature \u00e0 un pas de temps t d\u00e9pend uniquement de la temp\u00e9rature au pas de temps pr\u00e9c\u00e9dent, des propri\u00e9t\u00e9s du m\u00e9tal et de l'\u00e9chantillon (ρ, k et $\hat{C}p$), et de H . Les propri\u00e9t\u00e9s du m\u00e9tal sont

connues de la littérature, et ρ et $\hat{C}_p$ de l'échantillon ont été déterminées expérimentalement (voir partie « 3.1.1 : Mesure de capacité calorifique massique »).

Avant de pouvoir utiliser le dispositif et le calcul présentés ci-dessus, le coefficient d'échange thermique entre le métal et le bain thermostaté (H) doit être déterminé.

On utilise pour cela une méthode inverse : on place dans le cylindre un échantillon dont la conductivité thermique est connue. H est alors la seule inconnue, et on fait varier sa valeur dans les calculs, jusqu'à ce que les courbes d'échauffement théorique et expérimentale se superposent.

Une fois H déterminé, la méthode est similaire pour déterminer la conductivité thermique de l'échantillon : on fait varier la valeur de conductivité jusqu'à ce que les courbes expérimentale et théorique se superposent.

3.1.2.2.3 Problèmes rencontrés

Plusieurs problèmes pratiques ainsi que des hypothèses non vérifiées semblent indiquer que cette méthode de détermination de la conductivité thermique ne serait pas réalisable en utilisant un simple tableur.

- Convection thermique

Les calculs ont été réalisés en supposant que les échanges de chaleur au sein de l'échantillon sont purement conductifs. Ceci est faux si l'échantillon est liquide, car il y a dans ce cas de la convection thermique.

Il existe des moyens d'estimer la contribution de la convection et de la conduction via le nombre de Rayleigh. En dessous d'une certaine valeur critique du nombre de Rayleigh le transfert de chaleur se fait principalement par conduction, au-dessus de cette valeur, il se fait principalement par convection. Malheureusement ce genre d'estimation n'apporte pas la précision suffisante pour faire une mesure, comme c'est le cas pour nous. En outre, des ajustements doivent être faits suivant la géométrie utilisée (le cas d'école étant des murs plans parallèles) et au mieux de ma connaissance, je n'ai pas trouvé d'expression adaptée à un liquide dans un cylindre vertical.

Pour limiter ce problème, la détermination de H a été faite avec de l'huile de silicone à très haute viscosité, (100 000 cSt) ce qui a généré un problème supplémentaire, à savoir la présence d'un nombre important de bulles dans l'huile de silicone, qui modifie en apparence les propriétés thermiques de cette dernière.

Les transferts de chaleur convectifs peuvent être éliminés en faisant la mesure avec un échantillon solide, qui serait introduit à l'état fondu. Mais outre les problèmes de remplissage et de bulles, se pose aussi dans ce cas le problème de la résistance de contact. En effet le liquide introduit va subir un léger retrait dans la majorité des cas. Ceci aura pour effet de décoller l'échantillon de la paroi métallique. La couche d'air ainsi générée entre les deux solides va avoir une action isolante et générer une discontinuité dans le profil de température. Ceci pourrait être évité en intercalant une huile à haute conductivité thermique entre les deux solides, mais il faudrait pouvoir s'assurer qu'aucune zone de résistance de contact ne subsiste.

- Dissipation thermique

Le bouchon du tube est émergé et représente un volume de métal important, qui peut être responsable d'une dissipation tout aussi importante de chaleur. Celle-ci n'est pas prise en compte dans les calculs.

Ces phénomènes de convection et de dissipation thermique pourraient être pris en compte en utilisant un logiciel de simulation numérique pour effectuer les calculs, plutôt qu'un tableur. Aussi, cela permettrait de s'affranchir de l'approximation unidimensionnelle, et permettrait de prendre en compte les échanges thermiques faisant intervenir le fond du tube.

3.1.2.2.4 Résultats

La Figure 86 donne une illustration des difficultés rencontrées. La procédure expérimentale est celle décrite plus haut. La courbe de montée en température du mélange de résines uniquement (courbe rouge) et celle du mélange résines/charges de carbonate de calcium (courbes bleue) sont tracées en fonction du temps. Sans même utiliser Excel pour déterminer les coefficients recherchés, on remarque qu'à temps égal, le mélange résines/charges se trouve toujours à une température inférieure au mélange de résines sans charges. Or, il est connu qu'augmenter la teneur en carbonate de calcium dans un matériau polymère permet d'augmenter sa diffusivité thermique. (P. Jakubowska and T. Sterzynski, "Thermal diffusivity of polyolefin composites highly filled with calcium carbonate," Polimery, vol. 57, no. 4, pp. 271–275, Apr. 2012).

En se basant uniquement sur cette considération, le mélange chargé (courbe bleue) devrait être à chaque instant à une température plus élevée que le mélange non chargé (courbe rouge).

Les résultats obtenus, contraires à ces attentes, peuvent être expliqués par la convection thermique. En effet, le mélange sans CaCO_3 possède une diffusivité thermique plus faible que le mélange avec CaCO_3 . La chaleur se propage donc moins bien par conduction thermique. Mais le mélange sans CaCO_3 est aussi beaucoup plus fluide, ce qui favorise les échanges thermiques par convection.

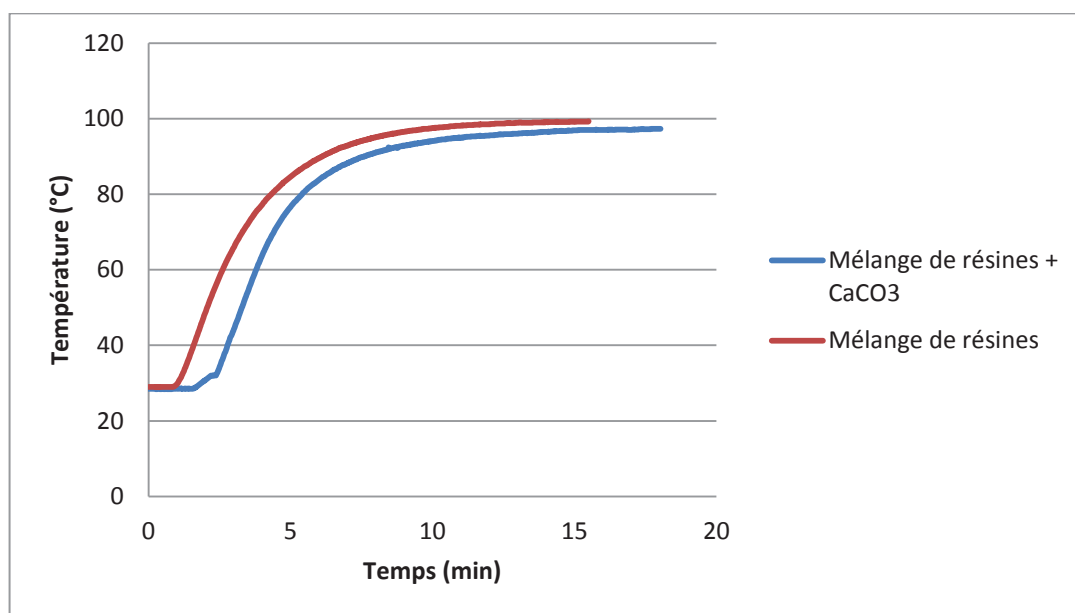


Figure 86 : courbes de montée en température obtenues avec le dispositif expérimental

3.2 Caractérisation du BYK W996

Comme cela a été évoqué dans la partie « 2.3.3 : Influence des constituants du mélange », le comportement rhéologique anti-thixotrope et rhéopectique que nous avons observé n'est pas dû uniquement à la présence de particules. En effet, la présence de deux résines et du dispersant BYK W996 est indispensable à l'apparition de ce comportement. Afin de tenter de comprendre l'origine chimique du phénomène, des analyses IR, RMN et de spectroscopie de masse ont été menées. Pour des raisons de confidentialité, la société CCP Composites n'a pas souhaité que les spectres RMN et IR de ses résines soient publiés. En revanche la société Altana nous a autorisés à publier les résultats des analyses du BYK W996.

Les spectres RMN et IR présentés ci-dessous ont été effectués sur un échantillon de BYK W996 séché sous vide à 75°C pendant deux jours, afin d'en retirer les volatils. Le spectre de masse a été obtenu à l'aide d'un échantillon brut.

Le spectre IR présenté sur la Figure 89 confirme la présence du groupement ester à 1750 cm^{-1} , conformément à ce que nous avait indiqué la société Altana. Le signal caractéristique des liaisons OH (à 3000 cm^{-1}) des acides carboxyliques est également visible, mais il est faible, ce qui semble indiquer la présence de très rares groupements carboxyliques.

Le spectre RMN présenté sur la Figure 88 semble confirmer la présence des fonctions ester et celle d'un polyéther. La multiplicité du pic des protons du polyéther suggère qu'il s'agit d'un poly-éthylène-oxyde. Ces indications sont concordantes avec celles du fabricant. En plus de cela, l'analyse RMN indique la présence possible de chaînes aliphatiques.

En comparant les intégrales des différents pics, il est possible de connaître les proportions des différentes fonctions chimiques. Les 2 protons portés par l'atome de carbone voisin de l'atome d'oxygène de l'ester intègrent pour 4,3 (on considère qu'il y a deux esters de nature différente). Les 4 protons portés par le motif poly-éthylène-oxyde intègrent pour 24. Les 2 protons portés par un carbone de la chaîne aliphatique intègrent pour 12,1. En divisant le nombre de motifs PEO et le nombre de carbones aliphatiques par le nombre de groupements ester, on en déduit la présence de 2,8 motifs PEO et 2,8 carbones aliphatiques pour 1 groupement ester.

L'analyse par UPLC (Figure 90) indique la présence de trois produits, dont un majoritaire. Le spectromètre de masse du produit majoritaire, présenté sur la Figure 91, indique que ce dernier possède une masse molaire de 1190 g/mol.

3.2.1 RMN

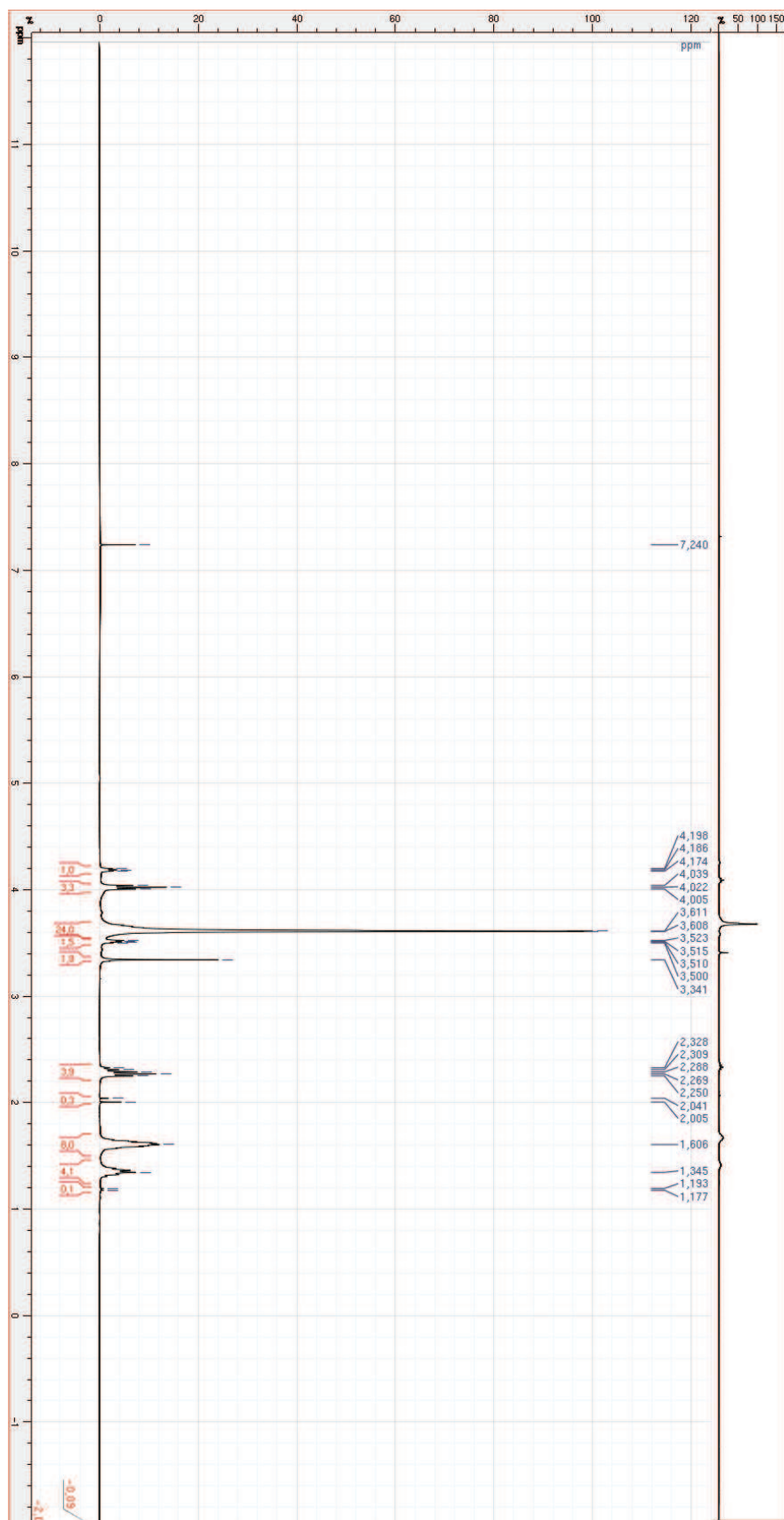


Figure 87 : RMN du proton du BYK W996. Vue globale. Solvant : CDCl_3 . 400 MHz

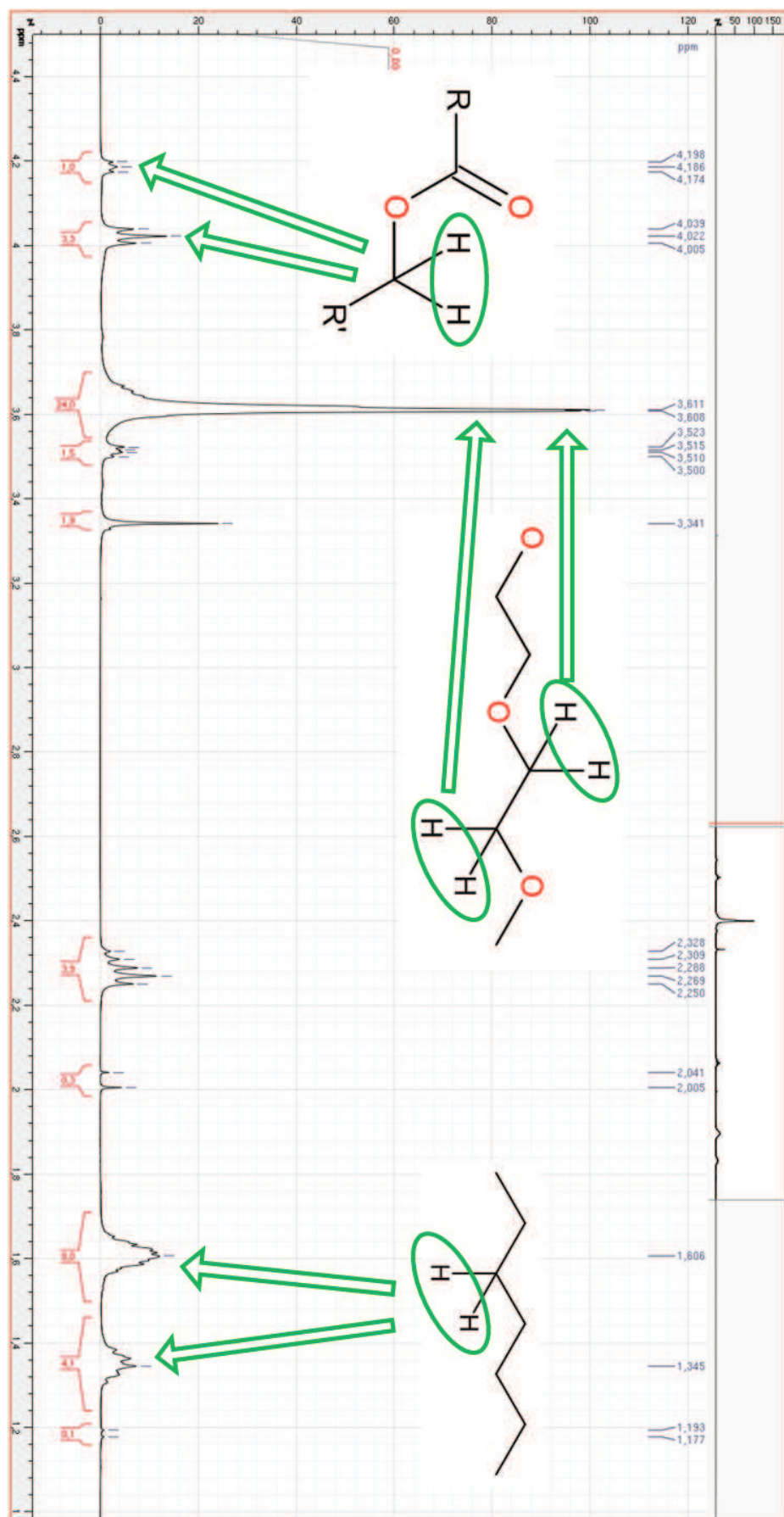


Figure 88 : RMN du proton du BYK W996. Vue détaillée. Solvant : CDCl_3 . 400 MHz.

3.2.2 Infra-Rouge

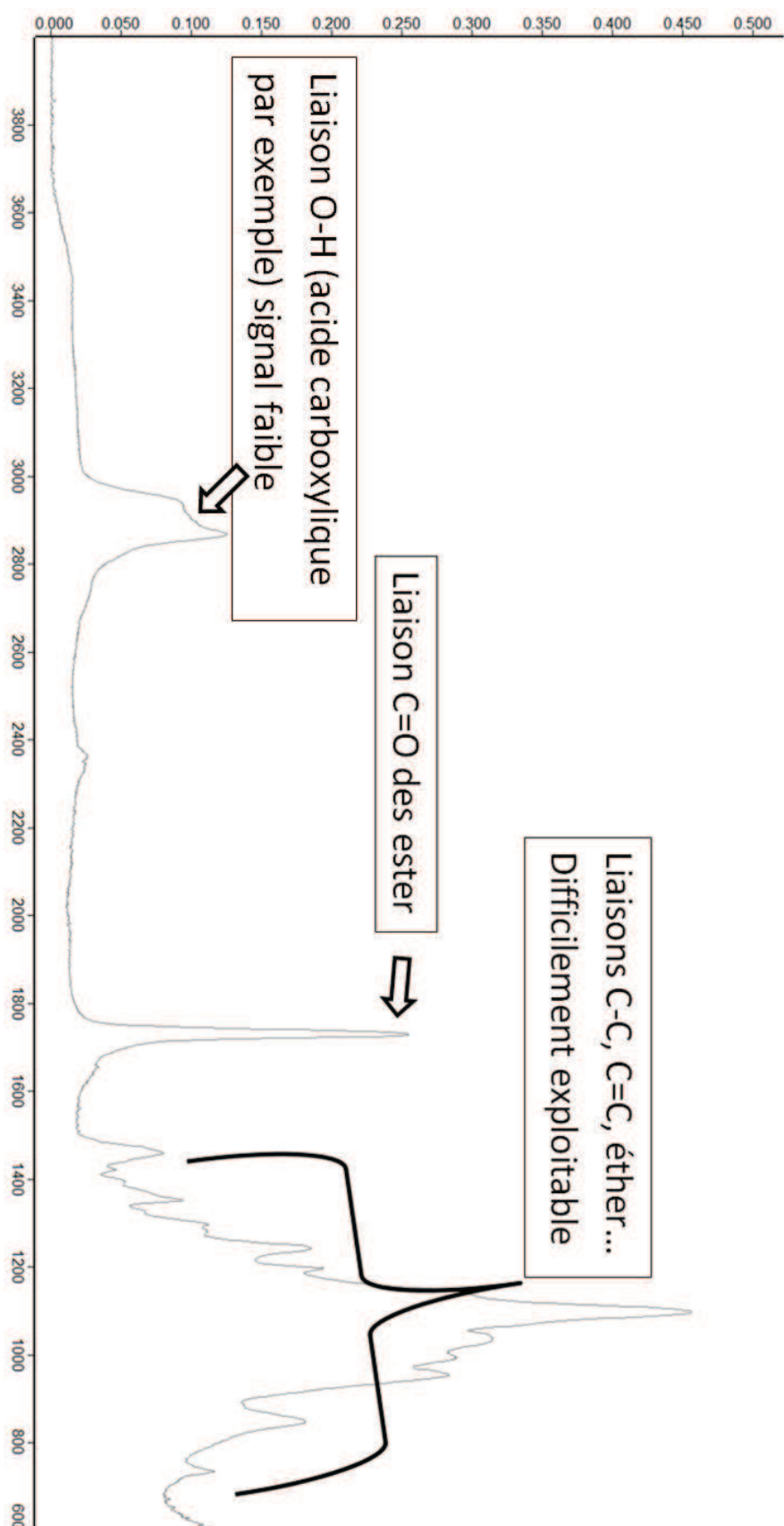


Figure 89 : spectre IRTF du BYK W996. Mode ATR (réflexion totale atténuée)

3.2.3 Spectrométrie de masse

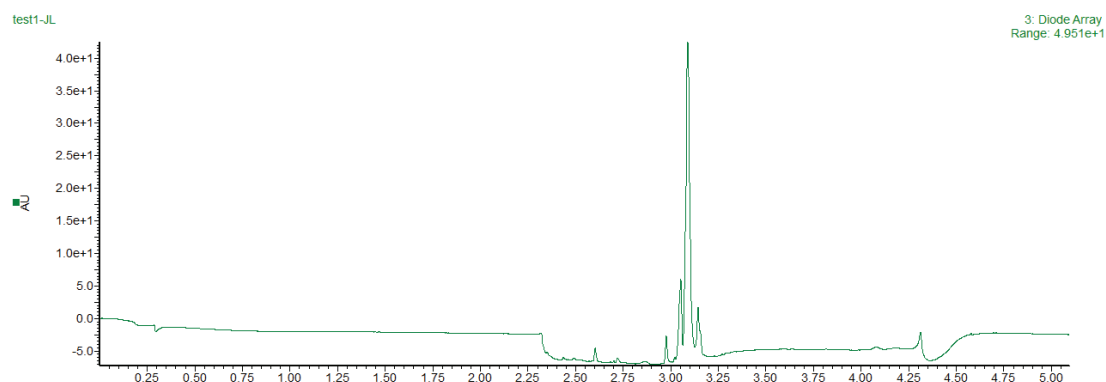


Figure 90 : chromatogramme « électron spray + ». UPLC du BYK W996 dilué dans le méthanol.

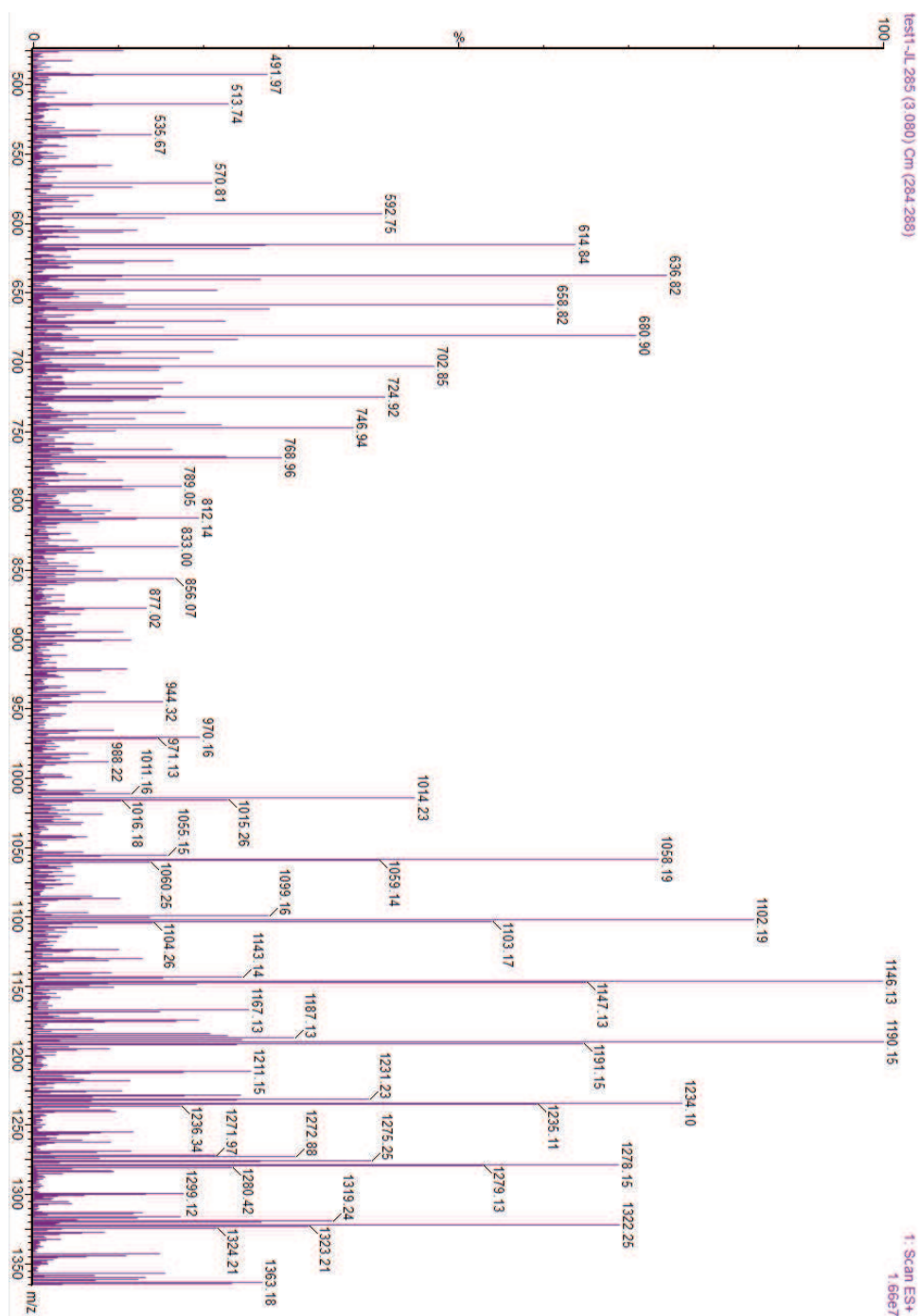


Figure 91 : spectromètre de masse de la fraction majoritaire du chromatogramme du BYK W996 (figure précédente)

Alexandre Rothan

Etude rhéologique de formulations thermodurcissables, pour la modélisation de procédés de type SMC

Résumé

Les travaux présentés s'axent autour de 2 chapitres indépendants :

-le 1^{er} concerne l'étude rhéologique d'une formulation pour SMC sans fibres. Cette étude permet d'élaborer des lois de comportement rhéologique. Ces lois sont ensuite insérées dans un code de calcul de simulation numérique afin de prédire les efforts mis en jeu lors d'une compression. Ces données simulées sont comparées avec des données de compression obtenues expérimentalement.

-le 2^{ème} se penche sur l'étude d'un comportement rhéologique rare : la rhéopexie négative. La viscosité de l'échantillon dépend de l'histoire de cisaillement qui lui est appliquée. Ce comportement est très sensible à la composition du mélange, et fait intervenir 4 constituants. Dès lors que l'un d'eux est retiré, le phénomène disparaît. Le mélange étudié est constitué de produits classiquement utilisés pour la production de SMC.

Mots clés : rhéologie, rhéopexie négative, SMC, viscosité dépendant du temps, composite, viscosité

Résumé en anglais

The research presented is divided into 2 independents chapters:

-the 1st one focuses on the rheological study of a fibreless formulation for SMC. This study allows us to write constitutive equations of the formulation. These equations are in turn implemented in a numerical simulation program, in order to predict the forces generated during a compression experiment. These simulated data are eventually compared with experimental data obtained during compression.

-the 2nd chapter concerns the study of a rare rheological behaviour: the negative rheopexy. The viscosity of the sample depends on its shear history, in a very different way than a thixotropic sample's viscosity would. This rheological behaviour is very component sensitive, and results from the interactions between 4 components. As soon as one of them is missing, the negative rheopexy disappears. The mixture studied is constituted of products traditionally used for the production of SMC.

Keywords: rheology, negative rheopexy, SMC, time-dependant viscosity, composite, viscosity