



Injection de systèmes réactifs : détermination de lois cinétiques et rhéologiques et modélisation

François Dimier

► To cite this version:

François Dimier. Injection de systèmes réactifs : détermination de lois cinétiques et rhéologiques et modélisation. Sciences de l'ingénieur [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003. Français. NNT : 2003ENMP1170 . pastel-00001188

HAL Id: pastel-00001188

<https://pastel.hal.science/pastel-00001188>

Submitted on 7 Apr 2005

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.

THESE

Présentée à

L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS

par

François DIMIER

En vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

en

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX

INJECTION DE SYSTEMES REACTIFS : DETERMINATION DE LOIS CINETIQUES ET RHEOLOGIQUES ET MODELISATION

soutenue le 1^{er} Décembre 2003, devant le jury composé de :

Nicolas Sbirrazzuoli
Jacques Guillet
Abderrahim Maazouz
Alain Coupard
Yves de Zélicourt
Bruno Vergnes
Michel Vincent

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Membre invité
Directeur de thèse
Directeur de thèse

Ce travail a été réalisé au Centre de Mise en Forme des matériaux (CEMEF) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, à Sophia-Antipolis.

Que Monsieur J.L. Chenot, directeur du CEMEF, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Un merci tout particulier à J.F. Agassant pour m'avoir accueilli dans son groupe de recherches Ecoulement Visco Elastique (EVE).

Je remercie très chaleureusement Messieurs B. Vergnes et M. Vincent pour avoir assuré la direction des ces recherches avec le plus grand intérêt et un soutien constamment exprimé tout au long de ces années. Je leur sais gré de leur expérience et des précieux conseils prodigués quant à l'interprétation des résultats.

Je remercie vivement Monsieur A. Coupard d'avoir initié cette étude et d'avoir pu suivre toute son évolution. Je remercie également Monsieur Y. de Zélicourt et toutes les personnes du Laboratoire de Recherches et de Contrôles du Caoutchouc et des Plastiques (LRCCP) qui ont participées à ce travail de thèse ; notamment au niveau du suivi cinétique et de l'injection, un merci tout particulier à R. Liardo, R. Girard du LRCCP, D. Kessab de l'IFOCA de Nantes. Un grand remerciement à la société Baulé et particulièrement à S. Perche pour avoir permis de réaliser les essais d'injection du polyuréthane et pour avoir mis au point le moule expérimental. Enfin, merci à C. Descamps pour avoir son rôle d'interlocuteur au sein de la Snecma Propulsion Solide et pour ses conseils avisés concernant la vulcanisation du caoutchouc.

Je tiens à remercier Monsieur N. Sbirrazzuoli du Laboratoire de Thermodynamique Expérimentale de l'Université de Nice – Sophia-Antipolis qui par ses précieux conseils a largement contribué à la qualité des résultats de cinétique du polyuréthane et pour sa disponibilité devant les nombreuses questions que j'ai pu me poser.

Je remercie très chaleureusement C. Peiti pour avoir assuré la possibilité de toujours travailler dans les meilleures conditions lors des études rhéologiques.

Je salue ici toutes les personnes qui, d'une façon ou d'une autre, ont contribué à ce travail ou participé à la bonne ambiance dans laquelle il s'est déroulé, notamment le bureau R20 (Andrei, Cyrille, Magali, Matthieu, Richard et Véronique) qui se reconnaîtront.

Alexandra qui m'a tant donné jour après jour par sa patience et son soutien dans les moments les plus difficiles.

Monsieur N. Sbirrazzuoli, professeur à l'Université de Nice – Sophia-Antipolis, Monsieur J. Guillet, professeur à l'Université de Saint-Etienne, Monsieur A. Maazouz, professeur au Pôle Européen de Plasturgie, Monsieur A. Coupard, Expert-Conseil élastomères à la Snecma Propulsion Solide, Monsieur Y. de Zélicourt, Responsable Rhéologie au LRCCP, Monsieur B. Vergnes, Maître de Conférences au CEMEF et Monsieur M. Vincent, Directeur de Recherches au CNRS, me font l'honneur de participer à mon jury de thèse. Je les prie de croire à ma respectueuse reconnaissance.

Table des matières

Introduction générale

1. Contexte industriel.....	1
2. Problématique	2
3. Objectifs.....	3
4. Démarche scientifique	4

Chapitre I : Etude cinétique des systèmes réactifs

I-1. Introduction.....	5
I-2. Chimie des systèmes réactifs	7
I-2.1. Réticulation des polyuréthanes	7
I-2.1.1. Réactions élémentaires.....	7
I-2.1.2. Réactions secondaires	8
I-2.1.3. Formation d'un réseau tridimensionnel.....	9
I-2.1.4. Les réactifs	10
I-2.1.5. Les techniques de mise en œuvre.....	11
I-2.1.6. Morphologie de l'élastomère	12
I-2.2. Vulcanisation du caoutchouc naturel	13
I-2.2.1. Différences entre réticulation et vulcanisation.....	13
I-2.2.2. Schéma réactionnel général.....	14
I-2.2.3. La période d'induction	15
I-2.2.4. La cuisson.....	16
I-2.2.5. La maturation	17
I-2.3. Conclusion	18
I-3. Principes et méthodes de mesure	19
I-3.1. L'analyse thermique.....	19
I-3.1.1. Suivi du flux de chaleur	19
I-3.1.2. Suivi de température.....	21
I-3.2. L'analyse chimique	21
I-3.3. L'analyse mécanique.....	22
I-3.3.1. Mesures de gonflement	22
I-3.3.2. Analyse rhéologique.....	23
I-3.4. Conclusion	24
I-4. Modélisation.....	25
I-4.1. Modèles mécanistiques	25
I-4.1.1. Modèles élémentaires.....	25
I-4.1.2. Modèle autocatalytique	26

I-4.1.3. Modèle propre à la réticulation du polyuréthane	28
I-4.1.4. Modèle de Coran, Ding et Leonov	28
I-4.2. Modèles empiriques	33
I-4.2.1. Modèle d'ordre n.....	34
I-4.2.2. Modèle de Kamal et Sourour	34
I-4.2.3. Modèle de Piloyan.....	35
I-4.2.4. Modèle d'Isayev	35
I-4.2.5. Modèle multi réactions.....	36
I-4.3. Analyse isoconversionnelle.....	37
I-4.3.1. Principe.	37
I-4.3.2. Méthode de Friedman	37
I-4.3.3. Méthodes intégrales	38
I-4.3.4. Méthode d'Ozawa Flynn et Wall	39
I-4.3.5. Méthode de Kissinger Akahira Sunose	40
I-4.4. Conclusion	41
I-5. Résultats : Etude cinétique du polyuréthane	42
I-5.1. Protocole opératoire de mélangeage	42
I-5.1.1. Formulation utilisée.	42
I-5.1.2. Mélange (A)	42
I-5.2. Suivi cinétique en DSC	43
I-5.2.1. Préparation et mise en place de l'échantillon.....	43
I-5.2.2. Mode anisotherme	44
I-5.2.3. Mode isotherme.....	47
I-5.3. Suivi cinétique par titrage	51
I-5.4. Analyse isoconversionnelle	53
I-5.4.1. Mode isotherme.....	53
I-5.4.2. Mode anisotherme	54
I-5.5. Modélisation	56
I-5.6. Validation en mode adiabatique.....	61
I-5.7. Conclusion	63
I-6. Résultats : Etude cinétique du caoutchouc naturel.....	64
I-6.1. Suivi cinétique par DSC.....	64
I-6.1.1. Formulations utilisées	64
I-6.1.2. Conditions opératoires	64
I-6.1.3. Mode isotherme.....	65
I-6.1.4. Mode anisotherme	67
I-6.2. Suivi cinétique par gonflement	69
I-6.3. Suivi rhéologique	69
I-6.3.1. Préparation et mise en place de l'échantillon.....	70
I-6.3.2. Mode opératoire	70

I-6.3.3. Influence de la fréquence de sollicitation.....	71
I-6.3.4. Influence de la température.....	72
I-6.3.5. Confrontation DSC - Rhéologie.....	74
I-6.4. Modélisation	74
I-6.4.1. Modèle d'Isayev.....	75
I-6.4.2. Modèle de Coran Ding et Leonov.....	76
I-6.5. Conclusion	78
I-7. Conclusions du chapitre 1	79

Chapitre II : Comportement rhéologique des systèmes réactifs

II-1. Introduction.....	81
II-2. Principes et méthodes de mesure	83
II-2.1. La rhéométrie capillaire	83
II-2.1.1. Appareil de mesure	83
II-2.1.2. Principe de mesure.....	83
II-2.1.3. Avantages et limites.....	84
II-2.2. La rhéométrie dynamique	84
II-2.2.1. Appareil de mesure	84
II-2.2.2. Principe de mesure.....	85
II-2.2.3. Avantages et limites.....	85
II-2.3. Superposition temps température	86
II-2.4. Règles de Cox-Merz	86
II-2.5. Conclusion	87
II-3. Rhéologie du caoutchouc naturel.....	88
II-3.1. Les lois d'écoulement	88
II-3.1.1. Loi puissance	88
II-3.1.2. Loi de Cross	90
II-3.1.3. Loi de Carreau	90
II-3.1.4. Loi de Carreau - Yasuda	91
II-3.1.5. Lois empiriques.....	92
II-3.1.6. Effet seuil.....	93
II-3.1.7. Dépendance de la viscosité avec la pression.....	94
II-3.2. Compressibilité	94
II-3.3. Le glissement à la paroi	95
II-3.3.1. Origine du glissement à la paroi	96
II-3.3.2. Mise en évidence du glissement à la paroi.....	96
II-3.3.3. Quantification par changement de conditions géométriques..	97
II-3.3.4. Quantification par méthodes inverses.....	99
II-3.3.5. Quantification par changement des conditions de surface....	101
II-3.3.6. Influence des conditions d'essai	102

II-3.4. Influence du traitement thermomécanique	103
II-3.4.1. Rôle du traitement thermomécanique	103
II-3.4.2. Mécanismes de dégradation thermomécanique	103
II-3.4.3. Influence des paramètres de mise en œuvre	106
II-3.4.4. Quantification	108
II-3.5. Conclusion	109
II-4. Rhéocinétique du système polyuréthane.....	111
II-4.1. Caractérisation moléculaire	111
II-4.1.1. La gélification	111
II-4.1.2. Diagramme TTT	114
II-4.2. Couplage fort entre cinétique et rhéologie.....	115
II-4.3. Modèles mécanistiques.....	115
II-4.3.1. Modèles du volume libre	115
II-4.3.2. Modèles moléculaires	116
II-4.3.3. Modèles de percolation	116
II-4.4. Modèles empiriques.....	118
II-4.5. Conclusion	119
II-5. Résultats : Etude rhéologique du caoutchouc naturel.....	120
II-5.1. Rhéométrie capillaire des formulations non activées	120
II-5.1.1. Conditions d'essais	120
II-5.1.2. Analyse des résultats.....	122
II-5.1.3. Limites de mesure	126
II-5.1.4. Comparaison des formulations	127
II-5.2. Rhéométrie dynamique des formulations non activées	128
II-5.2.1. Conditions d'essais	128
II-5.2.2. Evolution des propriétés rhéologiques.....	129
II-5.2.3. Comparaison entre rhéométrie capillaire et dynamique	133
II-5.3. Modélisation	134
II-5.3.1. Rhéométrie capillaire.....	134
II-5.3.2. Rhéométrie dynamique	136
II-5.4. Caractérisation d'une formulation glissante	137
II-5.4.1. Conditions d'essais	137
II-5.4.2. Mise en évidence du glissement	138
II-5.4.3. Quantification de la loi de glissement.....	139
II-5.4.4. Quantification de la loi rhéologique	140
II-5.4.5. Interprétation des résultats	141
II-5.4.6. Thermodépendance du glissement.....	143
II-5.5. Influence du traitement thermomécanique	145
II-5.5.1. Conditions d'essais	145
II-5.5.2. Mesures rhéologiques	147

II-5.5.3. Influence du temps de mastication.....	148
II-5.5.4. Influence de la température de consigne.....	150
II-5.5.5. Influence de la vitesse de rotation.....	151
II-5.5.6. Définition d'un modèle de mastication.....	152
II-5.6. Conclusion	153
II-6. Résultats : Etude rhéocinétique du polyuréthane.....	154
II-6.1. Protocole opératoire.....	154
II-6.1.1. Préparation de l'échantillon	154
II-6.1.2. Conditions de mesure.....	155
II-6.2. Evolution des propriétés rhéologiques.....	156
II-6.2.1. Evolution des modules.....	156
II-6.2.2. Evolution des viscosités.....	157
II-6.2.3. Point de gel	159
II-6.3. Modélisation	161
II-6.4. Conclusion	162
II-7. Conclusions du chapitre 2.....	163

Chapitre III : Mise en œuvre des systèmes réactifs

III-1. Introduction	165
III-2. Essais d'injection du polyuréthane	166
III-2.1. L'injection par coulée.....	166
III-2.2. Dispositif expérimental	167
III-2.2.1. Le moule expérimental	167
III-2.2.2. Acquisition des données	168
III-2.3. Les essais d'injection.....	169
III-2.3.1. Procédure d'injection.....	169
III-2.3.2. Essai A.....	170
III-2.3.3. Essai B	171
III-2.3.4. Essai C	173
III-2.3.5. Essai D.....	174
III-2.3.6. Essai E	176
III-2.4. Conclusion.....	180
III-3. Simulation de l'injection du polyuréthane	181
III-3.1. Maillage du moule expérimental.....	181
III-3.1.1. Généralités	181
III-3.1.2. Moule de coulée du polyuréthane.....	181
III-3.2. Logiciel de remplissage.....	182
III-3.2.1. Généralités	182
III-3.2.2. Modèles cinétiques et rhéocinétiques implémentés	182
III-3.2.3. Paramètres thermophysiques	183

III-3.3. Nombre sans dimension	183
III-3.3.1. Nombre de Reynolds	183
III-3.3.2. Nombre de Graetz.....	184
III-3.3.3. Nombre de Brinkman	184
III-3.3.4. Nombre de Stokes.....	184
III-3.4. Confrontation expérience–simulation pour le polyuréthane	185
III-3.4.1. Essai à fort débit	185
III-3.4.2. Essai à fort débit	188
III-3.5. Conclusion.....	190
III-4. Essais d’injection du caoutchouc naturel	191
III-4.1. L’injection des élastomères	191
III-4.2. Dispositif expérimental	191
III-4.2.1. Les presses à injecter	191
III-4.2.2. Les moules expérimentaux	192
III-4.2.3. Acquisition des données	193
III-4.3. Essais réalisés à l’IFOCA de Nantes.....	194
III-4.3.1. Formulations.....	194
III-4.3.2. Procédure d’injection.....	195
III-4.3.3. Essais moule spirale de l’IFOCA de Nantes	196
III-4.3.4. Essais moule plaque obstacle carré	202
III-4.4. Essais réalisés au LRCCP	205
III-4.4.1. Formulations.....	205
III-4.4.2. Procédure d’injection.....	205
III-4.4.3. Essais moule spirale section carrée (Formulation T3354) .	205
III-4.4.4. Essais moule spirale section carrée (Formulation T3355) .	209
III-4.5. Conclusion.....	214
III-5. Simulation de l’injection du caoutchouc naturel	215
III-5.1. Maillage des moules expérimentaux	215
III-5.1.1. Moule spirale de l’IFOCA de Nantes.....	215
III-5.1.2. Moule plaque obstacle carré.....	215
III-5.1.3. Moule spirale carrée	216
III-5.2. Logiciel de remplissage.....	216
III-5.2.1. Généralités	216
III-5.2.2. Modèle rhéologique implémenté	216
III-5.3. Confrontation expérience–simulation pour le caoutchouc	217
III-5.3.1. Moule spirale de l’IFOCA de Nantes.....	217
III-5.3.2. Moule plaque obstacle carré de l’IFOCA.....	221
III-5.3.3. Moule spirale section carrée du LRCCP	221
III-5.4. Conclusion.....	225

III-6. Conclusions du chapitre III	226
Conclusions et perspectives	224
Bibliographies	228

INTRODUCTION GENERALE :

INTRODUCTION GENERALE :

1. CONTEXTE INDUSTRIEL

Cette thèse s'inscrit dans un programme « performances élastomères » regroupant un partenariat industriel composé de trois entreprises : Snecma Propulsion Solide (Le Haillan, 33), Avon Spencer Moulton SA (Malesherbes, 45) et EXSTO (Romans sur Isère, 26) et de deux laboratoires de recherche : le LRCCP (Vitry sur Seine, 94) et le CEMEF (Sophia Antipolis, 06).

Les motivations du programme sont des réductions de coûts et de cycles de développement, la prévision de faisabilité et l'optimisation de la fabrication de pièces élastomères et polyuréthanes de grands volumes. Les pièces élastomères sont des lamifiés caoutchouc-métal (industrie, aéronautique, marine, ferroviaire, off shore), des chenilles (engins génie civil) et des blochets de chemins de fer. Les pièces polyuréthane sont des raidisseurs de raccordement de pipe-line aux plate-formes pétrolières.

Les pièces élastomères sont actuellement mises en œuvre par compression-transfert. Ce procédé pose des problèmes essentiellement de durée et de discontinuité de cycle de fabrication pour satisfaire la reproductibilité et la qualité des pièces finies. Les risques, liés au procédé discontinu, sont alors de contaminer la matière par des impuretés diverses qui diminueraient les performances de la pièce finale. L'injection apporte des réponses à ces difficultés grâce à la large place qu'elle accorde à l'automatisation. L'injection utilise de fortes pressions pour remplir les moules ; ces pressions peuvent déformer, voire déplacer, les inserts. Pour optimiser la conception des moules de grandes dimensions, il faut pouvoir prédire le comportement du matériau lors du remplissage ainsi que les pressions générées.

La mise en œuvre des polyuréthanes est réalisée par injection basse pression. Ce procédé semble le plus adéquat à l'heure actuelle pour ce type de matériau. Néanmoins, l'industriel est confronté à des problèmes de faisabilité lorsque la taille des moules devient trop grande. Dans un souci de compréhension et d'optimisation, la prédiction du comportement du matériau s'avère là aussi nécessaire.

Le contexte industriel est donc le même dans les deux cas. Il s'agit d'optimiser un procédé en terme de faisabilité et de coût. Cette approche se base sur la prédiction du comportement du matériau lors de sa mise en œuvre. Les matériaux utilisés sont des systèmes réactifs dont les propriétés évoluent au cours du temps avec les conditions de mise en œuvre.

2. PROBLEMATIQUES INDUSTRIELLES

Les problématiques industrielles sont proches pour les deux types de matériaux. En effet, dans les deux cas, il s'agit de matériaux réactifs. Les systèmes réactifs polymères réunissent les familles des élastomères et des thermodurcissables. Ces matériaux, formés de chaînes moléculaires ou macromoléculaires avant mise en œuvre, forment un réseau tridimensionnel durant leur réticulation, phase finale de la mise en œuvre. Le matériau fini présente alors des propriétés physiques et mécaniques très intéressantes mais ne peut plus être retransformé car les chaînes sont reliées les unes aux autres par des liaisons covalentes fortes.

Les élastomères et les thermodurcissables se distinguent cependant au niveau de leur mise en œuvre. Les thermodurcissables sont initialement liquides avec une faible viscosité (quelques Pa.s) alors que les élastomères sont très visqueux avec des viscosités 100 à 10000 fois plus élevées. La formation du réseau tridimensionnel diffère également. En effet, l'élastomère observe un temps de retard (temps d'induction) avant que le réseau ne commence à se former, tandis que le thermodurcissable réagit immédiatement. Enfin, si le comportement de l'élastomère n'est que peu sensible au milieu ambiant, des précautions rigoureuses devront être prises pour l'étude du thermodurcissable, très sensible à l'humidité à son environnement.

La transformation des polymères implique la maîtrise des relations entre formulation, comportement rhéologique et aptitude à la transformation. Pour cela, des modèles sont utilisés, néanmoins ils sont souvent adaptés aux polymères étudiés. En ce qui concerne l'élastomère, la modélisation du remplissage de moules a déjà fait l'objet d'études, [Leblanc 1996], [White 1992], [Isayev et Wan 1997]. Il n'existe cependant pas de modèles complets caractérisant le comportement du mélange cru, la vulcanisation et le glissement à la paroi, fréquemment rencontré lors d'études rhéologiques. Les thermodurcissables sont, quant à eux, souvent très réactifs. La principale difficulté est de prévoir l'évolution de la réaction et son incidence sur la viscosité pour remplir correctement le moule. L'étude des thermodurcissables se base donc sur des caractérisations cinétique et rhéologique du matériau. Les modèles sont, là encore, souvent adaptés à une formulation et à certaines conditions de mise en œuvre.

Outre la complexité du comportement des matériaux, la rhéologie dans le processus de moulage par injection des systèmes réactifs est très compliquée pour plusieurs raisons :

- ✓ Le processus est cyclique et les régimes d'écoulement sont complexes et transitoires.
- ✓ Il y a compétition remplissage–cinétique ; le moule doit être rempli avant que la réaction n'empêche l'écoulement de la matière.
- ✓ Il y a apparition de phénomènes souvent négligés dans les hypothèses de calcul tels le glissement à la paroi ou la compressibilité.

Ces différentes raisons conduisent souvent à l'adaptation des formulations ou de l'empreinte afin de réaliser au mieux des pièces exemptes de défauts. Du fait de la forte complexité du procédé et du caractère transitoire des paramètres, il est nécessaire de privilégier la rhéologie de transformation pour caractériser le procédé d'injection des élastomères et ce afin de se rapprocher des conditions réelles. Le souci majeur doit donc être de rester le plus près possible des conditions de mise en œuvre lors de la caractérisation des matériaux

3. OBJECTIFS

Nous rappelons que le cadre de cet étude est une réduction des cycles de fabrication, des coûts de développement et l'optimisation de la répétabilité des pièces de grandes dimensions. Il s'agit donc d'obtenir des réponses quant à la faisabilité de l'injection directe des pièces industrielles actuellement fabriquées par compression-transfert. Pour cela, l'objectif est de pouvoir utiliser un logiciel de prédiction dans un souci d'optimisation de la conception des moules et du cycle d'injection. Ce code de simulation devra être alimenté par des modèles caractérisant au mieux le comportement des différents matériaux lors de leur mise en œuvre. Il s'agit donc de développer un outil prédictif modélisant le procédé d'injection et le cycle de vulcanisation associé pour la réalisation d'assemblages de grandes dimensions (armatures + lames d'élastomères). Ce travail s'articulera autour de deux thèmes :

✓ Aspects expérimentaux : cette partie fait l'objet de ce travail. Il s'agit de définir des modèles rhéologiques adaptés aux calculs d'écoulement d'élastomères et de systèmes thermodurcissables et de mettre au point une stratégie de caractérisation permettant d'accéder aux paramètres du modèle. Nos travaux de recherche sont axés autour de l'étude de deux matériaux, un mélange à base de caoutchouc naturel et un système réactif thermodurcissable polyuréthane. La finalité de notre démarche est la même pour les deux matériaux, elle consiste en la modélisation du comportement de chacun durant le remplissage de moules. Néanmoins, chaque matériau se comporte différemment, c'est pourquoi deux études seront menées en parallèle. Un aspect injection expérimentale est prévu pour mettre en avant les phénomènes rencontrés lors de moulages industriels et pour pouvoir ensuite valider les modèles établis ainsi que la détermination de leurs paramètres.

✓ Aspects numériques : il s'agit d'étendre les possibilités d'un logiciel de simulation de remplissage tridimensionnel existant REM 3D® en y implémentant les modèles développés dans la première partie et notamment prendre en compte l'aspect rhéocinétique des systèmes réactifs.

4. DEMARCHE SCIENTIFIQUE

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

- ✓ L'étude et la caractérisation cinétiques de la formation des réseaux tridimensionnels au sein des matériaux. Elle s'articulera autour d'une recherche bibliographique présentant l'état de l'art actuel des méthodes de la chimie des différents systèmes réactifs utilisés, des méthodes de caractérisation et des modèles développés. A partir de cet appui, il s'agira de définir une méthode de caractérisation de suivi cinétique qui puisse être utilisée par la suite par les partenaires industriels. L'étape suivante consistera à définir le ou les modèle (s) les plus pertinents définissant au mieux le comportement cinétique des matériaux utilisés. Le souci principal sera de rester cohérent avec les conditions de mise en œuvre.
- ✓ L'étude et la caractérisation de la rhéologie des matériaux et l'étude de la prise en compte du couplage entre cinétique et rhéologie : ce couplage n'est pas toujours nécessaire pour les matériaux réactifs. Une étude bibliographique devra être réalisée pour comprendre au mieux le comportement de nos différents systèmes lors de leur mise en œuvre et pour appréhender les spécificités de chacun. De façon similaire à l'étude cinétique, une démarche de caractérisation devra être définie afin de mettre au point des méthodes transposables par la suite à l'industrie. Des modèles seront alors définis pour décrire au mieux le comportement des matériaux lors de leur mise en œuvre. Il s'agira là de bien comprendre la nécessité d'un couplage entre cinétique et rhéologie.

Les modèles développés seront ensuite implémentés dans un code de calcul de remplissage existant, REM 3D[®], dans le cadre d'un autre travail de thèse mené en collaboration avec celui-ci. Afin de valider les modèles ainsi que leurs paramètres, des moules instrumentés seront réalisés. Les attentes dans ce domaine sont de pouvoir réaliser des essais où le comportement du fluide est piloté par les mêmes phénomènes physiques qu'à l'échelle industrielle réelle. Des essais d'injection seront ensuite effectués dans des conditions proches de la mise en œuvre des pièces industrielles. Les résultats seront confrontés aux résultats numériques prédits par le logiciel de remplissage 3D complété des modèles définis.

CHAPITRE I :

Etude cinétique des systèmes réactifs

CHAPITRE I :

Etude cinétique des systèmes réactifs

Table des matières

I-1. Introduction	5
I-2. Chimie des systèmes réactifs	7
I-2.1. Réticulation des polyuréthanes	7
I-2.2. Vulcanisation du caoutchouc naturel	13
I-2.3. Conclusion	18
I-3. Principes et méthodes de mesure	19
I-3.1. L'analyse thermique.....	19
I-3.2. L'analyse chimique	21
I-3.3. L'analyse mécanique.....	22
I-3.4. Conclusion	24
I-4. Modélisation.....	25
I-4.1. Modèles mécanistiques	25
I-4.2. Modèles empiriques	33
I-4.3. Analyse isoconversionnelle.....	37
I-4.4. Conclusion	41
I-5. Résultats : Etude cinétique du polyuréthane	42
I-5.1. Protocole opératoire de mélangeage	42
I-5.2. Suivi cinétique en DSC	43
I-5.3. Suivi cinétique par titrage	51
I-5.4. Analyse isoconversionnelle	53
I-5.5. Modélisation	56
I-5.6. Validation en mode adiabatique.....	61
I-5.7. Conclusion	63
I-6. Résultats : Etude cinétique du caoutchouc naturel.....	64
I-6.1. Suivi cinétique par DSC.....	64
I-6.2. Suivi cinétique par gonflement	69
I-6.3. Suivi rhéologique	69
I-6.4. Modélisation	74
I-6.5. Conclusion	78
I-7. Conclusions du chapitre 1	79

I-1. INTRODUCTION

Les systèmes réactifs polymères sont des matériaux spécifiques qui doivent subir une transformation chimique pendant leur mise en forme pour assurer leurs propriétés finales. En effet, avant transformation chimique, ces matériaux ont une faible cohésion à température ambiante. Ils sont à l'état caoutchoutique (cas des élastomères) ou à l'état liquide (cas des thermodurcissables). Les élastomères sont des matériaux amorphes dont la température de transition vitreuse est de l'ordre de -110°C à -20°C selon le type d'élastomère. Ils sont composés de longues chaînes macromoléculaires formant de nombreux nœuds d'enchevêtrement, ce qui rend la viscosité élevée. Les thermodurcissables sont souvent constitués d'un mélange de produits de faible masse moléculaire, dont les températures de transition vitreuse sont proches de l'ambiante. Nous sommes donc en présence de liquides ou de cires, n'assurant aucune propriété mécanique au matériau.

La transformation chimique consiste à créer des ponts (liaisons covalentes) entre les molécules ou les chaînes macromoléculaires. Les liaisons covalentes sont des liaisons fortes obtenues par réaction entre sites réactifs, c'est pourquoi les matériaux utilisés sont nommés systèmes réactifs. Ces sites réactifs peuvent appartenir au matériau de départ (cas des thermodurcissables) et/ou être ajoutés dans le matériau sous la forme d'agents externes (cas des élastomères). Une fois les liaisons formées, nous aboutissons à un réseau tridimensionnel dans lequel les macromolécules sont liées entre elles. Les propriétés physiques et mécaniques sont fortement augmentées et donnent une véritable cohésion au produit fini. Par contre, le matériau ne pourra plus s'écouler, si bien que les produits finis garderont la forme dans laquelle ils ont été mis en œuvre et ne pourront plus être à nouveau transformés.

La mise en forme du matériau doit donc être réalisée avant que ce réseau macromoléculaire ne soit entièrement formé. La connaissance de l'évolution de la formation de cette molécule durant la mise en œuvre est déterminante. Nous parlons alors d'étude cinétique. Nous définissons pour cela un paramètre, le degré d'avancement (ou conversion), caractérisant l'avancée de la réaction. La dérivée par rapport au temps du degré d'avancement définit le taux d'avancement, qui n'est autre que le taux d'avancement de la réaction. Ces deux paramètres évoluent dans le temps et varient avec les conditions de mise en œuvre, notamment la température et le temps. L'une de nos préoccupations majeures est de pouvoir maîtriser et prédire le temps de réaction pour fiabiliser le bon déroulement du procédé. Ainsi, la connaissance de l'influence des différents paramètres de mise en œuvre sur la cinétique est indispensable.

Dans cette optique, nous allons chercher dans un premier temps de comprendre au travers d'une étude bibliographique quels sont les mécanismes réactionnels gouvernant la chimie de nos différents systèmes. Cette première étape vise à dégager un schéma réactionnel

pour chaque système. L'intérêt de cette étude est de mettre en avant les dérives observées par rapport au schéma réactionnel donné et de spécifier les hypothèses choisies.

Nous verrons dans un deuxième temps quelles sont les techniques classiques permettant de suivre la cinétique chimique. Nous chercherons à montrer celles qui sont le mieux adaptées à nos différents systèmes réactifs. Le but est de pouvoir mettre en avant la méthode d'analyse la plus fiable et la plus pratique, afin de pouvoir par la suite multiplier les essais en des temps raisonnables. Là encore, les hypothèses énoncées pour accéder à la mesure cinétique seront présentées dans cette partie.

Pour passer de l'outil de laboratoire au procédé de mise en œuvre, nous devons être capables de relier les paramètres influents entre eux au travers de modèles cinétiques. Les différents modèles proposés dans la littérature s'orientent autour de deux axes. D'un côté, il existe des modèles mécanistiques, capables d'appréhender tout type de combinaison de réactifs. Toutefois, vu la complexité de la chimie relative aux systèmes réactifs, les auteurs préfèrent souvent utiliser des modèles empiriques. Ceux-ci permettent, par ajustement des paramètres, de décrire plus ou moins bien l'évolution de la réaction. Dans ce cas, l'ajustement des paramètres obtenu sous certaines conditions ne permet pas une extension du modèle en dehors de ces conditions. Les difficultés rencontrées lors de l'ajustement des paramètres ou du choix des modèles ont souvent fait l'objet de débat dans la littérature et sont souvent liées à une mauvaise connaissance du système chimique ou des méthodes d'analyse.

Les résultats obtenus pour nos deux systèmes sont présentés dans deux parties différentes. Des protocoles opératoires stricts sont nécessaires pour obtenir des mesures correctes. Les suivis cinétiques sont réalisés avec la technique la mieux adaptée. Nous cherchons néanmoins à corréler ces suivis avec ceux de techniques moins adaptées pour vérifier la validité de nos résultats. L'intérêt de la qualité de la modélisation est ensuite présenté en mettant en avant les difficultés rencontrées et les moyens de les résoudre. Un choix de modèle est alors fait pour chaque système avec comme objectif d'être représentatif des conditions de mise en œuvre.

Ce chapitre est la première étape de la caractérisation de nos matériaux. Il conditionne néanmoins l'ensemble de nos travaux de recherche puisque la cinétique qui est un facteur difficile à maîtriser devient le facteur influent de la mise en œuvre des thermodurcissables avec un couplage fort avec la rhéologie. Pour les élastomères, le problème est différent puisque la cinétique ne démarre qu'au bout d'un certain temps, avant lequel le matériau se doit d'être mis en forme. La cinétique ne joue pas alors un rôle direct sur le remplissage du moule.

I-2. CHIMIE DES SYSTEMES REACTIFS

I-2.1. Réticulation des polyuréthanes

Les polyuréthanes sont des esters d'acides carbamiques obtenus par réaction entre des fonctions alcools et des fonctions isocyanates. Il existe de nombreuses façons de réaliser un produit fini à partir des constituants de base. La méthode utilisée au cours de travaux permet de fabriquer des élastomères segmentés, c'est à dire des macromolécules issues d'une alternance de segments souples et de segments rigides. Nous allons nous attacher dans cette partie bibliographique à mettre en avant la complexité de la chimie de notre système réactif en la couplant à notre technique de mise en œuvre afin de définir un schéma réactionnel adéquat.

I-2.1.1. Réactions élémentaires

La réaction de base met en jeu un groupement isocyanate (RNCO) et un groupement alcool (R'OH) possédant un hydrogène mobile, ce qui conduit à la formation d'une fonction uréthane [Baker et Holdsworth 1947]. Lorsque la fonctionnalité des groupements isocyanate et alcool est égale à deux, les chaînes macromoléculaires portant des sites uréthanes forment un polymère appelé polyuréthane linéaire. Cette réaction, lente à température ambiante, doit être soit catalysée, soit thermiquement activée.

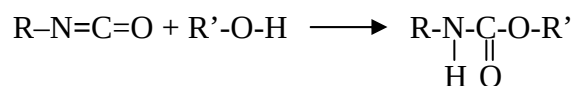


Fig. I.1 : Réaction entre l'isocyanate et l'alcool.

L'atome de carbone de l'isocyanate a un caractère électropositif et se comporte comme un accepteur d'électrons. La mésomérie est donc favorable à une attaque nucléophile de l'hydrogène mobile de l'alcool au niveau du carbone d'une des deux formes mésomères de l'isocyanate et confère à l'isocyanate une très grande réactivité, Fig. I.2.

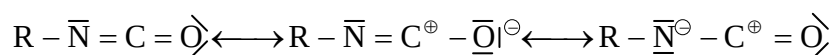


Fig. I.2 : Mésomérie de l'isocyanate.

Grâce à sa grande réactivité, le groupement isocyanate est susceptible de réagir avec d'autres molécules présentes dans le milieu ambiant comme l'eau (H₂O). Il se forme alors un acide carbamique (RNHCOOH) très instable, qui se décompose en une amine (RNH₂) avec dégagement de gaz carbonique (CO₂).

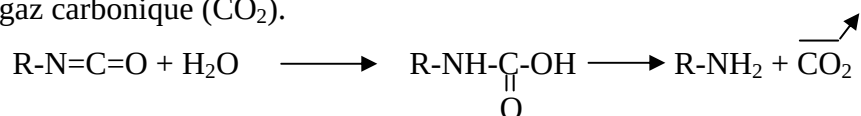


Fig. I.3 : Réaction entre l'isocyanate et l'eau.

L'amine très réactive avec les fonctions isocyanates entraîne la formation de fonctions urées (RNHCONHR') qui perturbent les propriétés du produit fini.

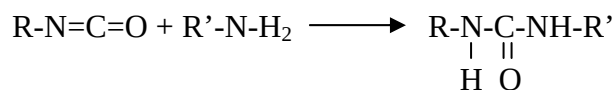


Fig. I.4 : Réaction entre l'isocyanate et l'amine.

L'ordre de réactivité est le suivant : $\text{RNH}_2 \gg \text{ROH} \gg \text{H}_2\text{O}$. La présence d'eau peut être catastrophique. L'eau consomme des fonctions isocyanates et produit des amines qui vont aussi consommer d'autres fonctions isocyanates, beaucoup plus rapidement que les fonctions alcools. De plus, lors de la fabrication de pièces épaisses, le dégagement de gaz carbonique aura du mal à être évacué, entraînant la formation de bulles et la fragilisation de la pièce finie.

[Kresta et Hsich 1978] mettent en avant le caractère autocatalytique des uréthanes qui serait dû à la polarisation des fonctions isocyanates, Fig. I.5. Cela permet la formation de liaisons hydrogènes et facilite ainsi l'attaque nucléophile du carbone électro-accepteur par l'oxygène de l'alcool, ce qui amplifie l'effet dû à la mésomérie de l'isocyanate.

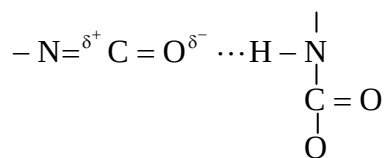


Fig. I.5 : Effet autocatalytique des uréthanes.

I-2.1.2. Réactions secondaires

La grande réactivité de l'isocyanate entraîne de nombreuses réactions secondaires qui sont répertoriées par [Thiele 1979] et [Hepburn 1991] et résumées en Fig. I.6. Certaines réactions secondaires (formation d'allophanates et de biurets) sont parfois recherchées pour améliorer la structure du produit fini. En effet, avec un excès d'isocyanate, il se crée des pontages entre chaînes portant des sites uréthanes, ce qui forme un réseau tridimensionnel [Hepburn 1991]. Les réactions secondaires apparaissent pour des températures plus élevées que les réactions élémentaires [Anzuino et al. 1975]. Ainsi, il se forme principalement des polymères linéaires à 50°C et des thermodurcissables à des températures supérieures à 120°C. Sur un système TDI/polyoxypropylène diol et triol, [Gambiroza-Jukic et al. 1993] mentionnent une réactivité 2 à 3 fois plus grande pour l'uréthane que pour l'allophanate à 25°C, par contre ces réactivités sont sensiblement les mêmes à 140°C [Hepburn 1991]. [Gambiroza-Jukic et al. 1993] notent également qu'une fonction uréthane est plus stable en température qu'une fonction allophanate, si bien qu'à haute température (>150°C), il y a risque de réversion avec passage d'un réseau tridimensionnel à un polymère linéaire. La dégradation complète est atteinte pour des températures plus élevées (>200°C) [Thiele 1979].

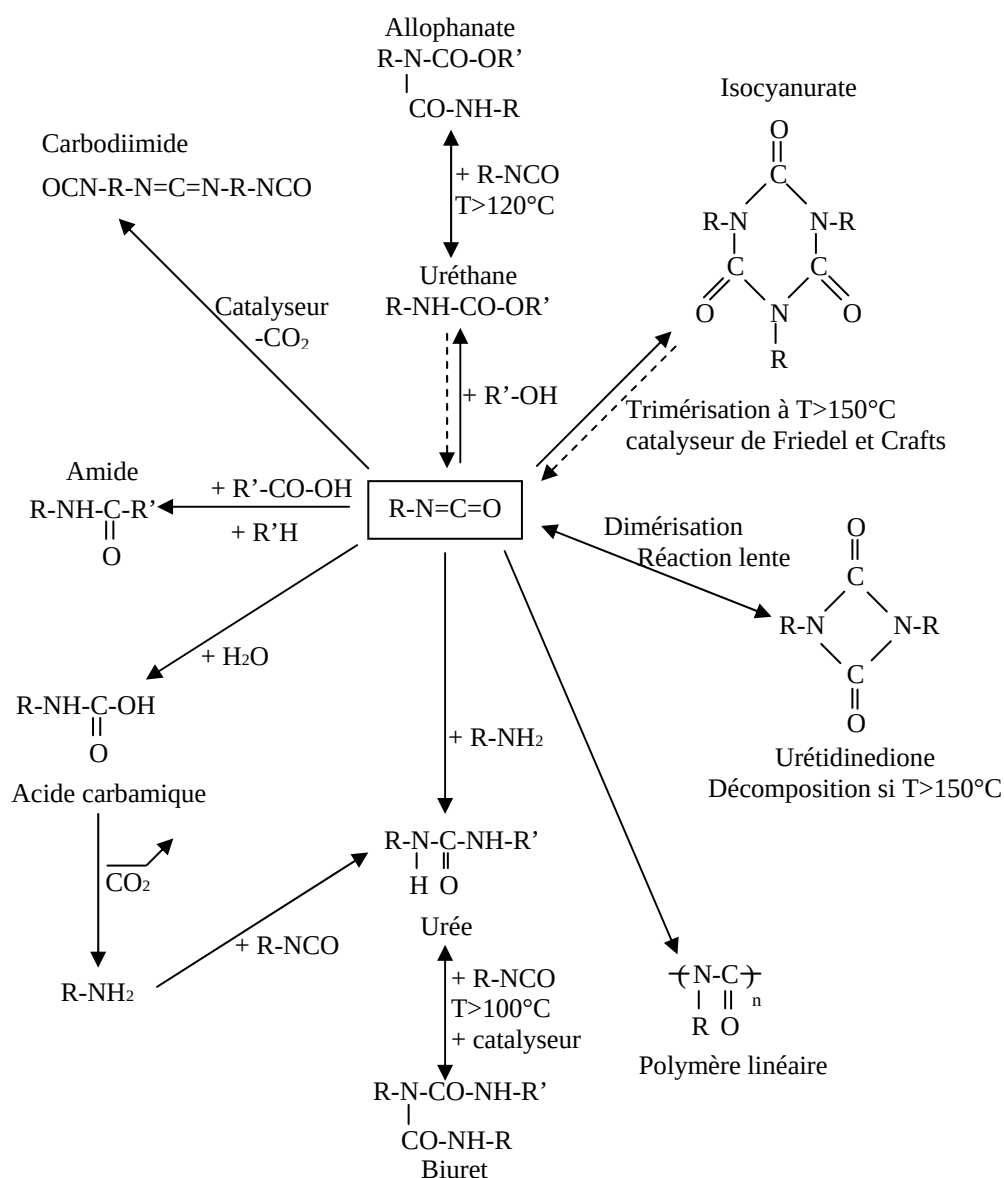


Fig. I.6 : Synthèse de l'ensemble des réactions formées à partir d'une fonction isocyanate.

L'exothermie des réactions entraîne des autoéchauffements locaux favorisant la formation de réactions secondaires. Les conditions d'étude devront donc être adaptées au procédé de mise en œuvre en évitant toute extrapolation. Ce schéma résume bien la complexité de la chimie que nous allons rencontrer par la suite. Nous devons donc dès à présent définir les réactions présentes lors notre procédé de mise en œuvre.

I-2.1.3. Formation d'un réseau tridimensionnel

La diversité des réactions permet d'élaborer un matériau aux multiples propriétés physiques. Une des possibilités est de former un réseau tridimensionnel conduisant à une nette amélioration des propriétés finales. La formation d'un réseau se déroule en deux étapes, une étape de polymérisation et une étape de réticulation. La polymérisation consiste à former un polyuréthane linéaire appelé oligomère et portant des fonctions uréthanes. L'étape de

réticulation est réalisée par ajout d'un excès de diisocyanate qui réagit avec les fonctions uréthanes pour former des fonctions allophanates. Si chaque fonction de diisocyanate réagit avec un uréthane porté par un oligomère différent, il se forme des pontages entre chaînes conduisant à la formation du réseau tridimensionnel [Hepburn 1991], Fig. I.7.

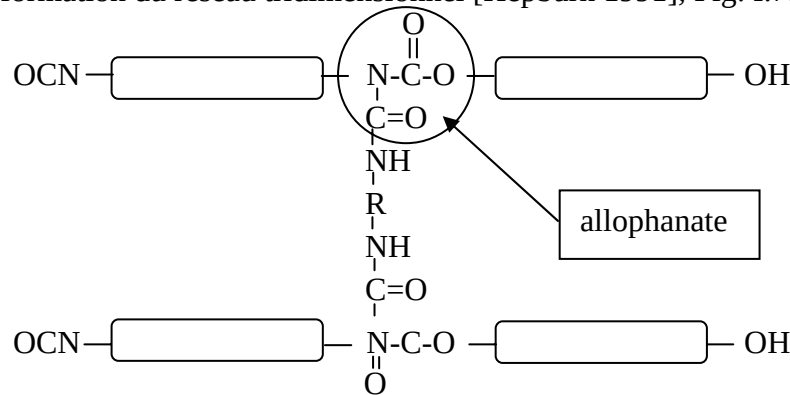


Fig. I.7 : Formation des pontages allophanates conduisant à un réseau tridimensionnel.

I-2.1.4. Les réactifs

Les diisocyanates sont des molécules portant deux fonctions isocyanates qui sont de type aliphatique ou aromatique. Les diisocyanates aromatiques contiennent un noyau aromatique (toluène diisocyanate ou TDI, phénylène diisocyanate ou PDI) ou deux (diphénylméthane diisocyanate-4-4' ou MDI, Fig. I.8). Le MDI est très sensible à l'humidité et est stable en température (au-delà de 200°C [Hepburn 1991]). La fonctionnalité du MDI peut être supérieure à deux à cause de molécules (les polyamines) de plus grande masse moléculaire produites durant sa fabrication. Les deux fonctions du MDI peuvent ne pas réagir avec la même vitesse. En effet, à 25°C, le rapport des réactivités des deux fonctions est de deux, alors qu'il tend vers un au-delà de 100°C [Aranguren et Williams 1986]. Cette différence de réactivité est due à l'effet de résonance des noyaux aromatiques [Yilgor et Mcgrath 1985].

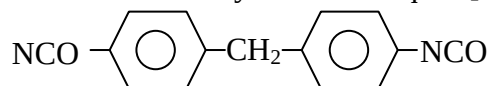


Fig. I.8 : Formule chimique du MDI.

Les polyols sont des molécules de masse moyenne en poids variant entre 1000 et 5000 g/mol qui permettent d'ajuster les propriétés élastiques et la souplesse du produit final. Les polyols peuvent être des polyéthers (le polyoxypropylène glycol, le polyoxytétraméthylène glycol) ou des polyester (le polyester de caprolactone, le polyadipate de monoéthylèneglycol, de formule chimique $\text{HO}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{O}]_n-\text{H}$).

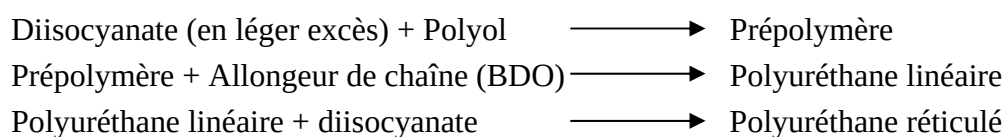
Les allongeurs de chaînes sont des chaînes portant des fonctions amines ou alcools de faible masse moléculaire (de 90 à 400 g/mol) qui fixent les oligomères entre eux formant ainsi de longues chaînes. Les deux allongeurs les plus utilisés sont le méthylène bis-o-chloroaniline (MBOCA) et le butane-1,4-diol (BDO) de formule chimique $\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$.

Les catalyseurs sont des amines tertiaires ou des composés organométalliques (sels d'étain, sels de mercure). Les amines tertiaires se comportent comme des bases de Lewis et les composés organométalliques comme des acides de Lewis. Dans ce cas, il y a formation d'un complexe entre l'atome métallique et l'oxygène du groupement isocyanate par attaque électrophile. Ce complexe facilite l'attaque nucléophile de l'alcool qui après échange de protons forme l'uréthane avec libération du catalyseur [Chern 1990] [Mayr et al. 2000].

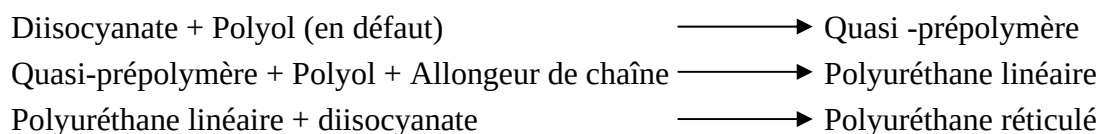
I-2.1.5. Les techniques de mise en œuvre

Il existe de nombreuses techniques de mise en œuvre [Hepburn 1991], c'est pourquoi nous ne nous intéresserons qu'à celles proposées par notre partenaire industriel.

La technique prépolymère se déroule en trois étapes. Tout d'abord, la réaction d'un diisocyanate en léger excès et d'un polyol forme un prépolymère portant des fonctions isocyanates. Ce prépolymère réagit avec l'allongeur et forme de longues chaînes portant des fonctions uréthanes (étape d'allongement). La dernière étape est la réticulation. La température du procédé est comprise entre 80 et 110 °C. Le schéma réactionnel est le suivant :



La technique quasi-prépolymère utilise moins de polyol au départ que dans la technique prépolymère. Le reste de polyol est ensuite combiné à l'allongeur de chaîne pour réaliser des systèmes de faible viscosité. Les quasi-prépolymères sont mis en œuvre à 45 °C. Le schéma réactionnel est le suivant :



Le quasi-prépolymère est faiblement volatil et sa fonctionnalité est plus grande que la fonctionnalité du diisocyanate [Aranguren et Williams 1986]. Le quasi-prépolymère a un point de fusion plus bas que le MDI (15-20°C au lieu de 38-42°C) [Hepburn 1991]. Enfin, puisque la réaction a lieu en plusieurs étapes, l'exothermie de la réaction est moins élevée lors de la mise en œuvre, limitant les risques d'échauffement. Dans cette technique, le quasi-prépolymère (A) possède deux fonctions isocyanates, le BDO (B₁) et le polyol (B₂) ont chacun deux fonctions alcools. Il en résulte deux réactions conduisant à la formation d'une fonction uréthane (C). L'excès de quasi-prépolymère (A) réagit avec l'uréthane (C) pour donner le réseau final via la formation de fonctions allophanates (D). Nous proposons donc un

schéma réactionnel, Fig. I.9, qui prend en compte la chimie rencontrée dans cette technique. Ce schéma suppose des réactivités équivalentes pour chaque composant. Cette hypothèse est vérifiée à nos températures de mise en œuvre (100°C) [Aranguren et Williams. 1986]. L'excès d'isocyanate justifie l'hypothèse que les réactions (1) et (2) ne sont pas compétitives.

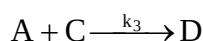
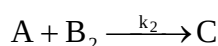
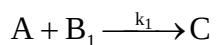


Fig. I.9 : Schéma réactionnel de la technique quasi-prépolymère.

La Technique « One - shot » est surtout utilisée avec des TDI. Les réactifs sont tous mélangés en même temps. De très faibles duretés peuvent ainsi être obtenues, par contre une grande dispersité de longueur de chaîne apparaît du fait des différences de réactivité entre polyols.

I-2.1.6. Morphologie du polyuréthane réticulé

Les propriétés du produit fini dépendent directement de la structure obtenue, c'est à dire de la nature des segments souples et des segments rigides et de leur incompatibilité. Le squelette carboné du polyol constitue les segments souples (1000 à 2000 nm), il est non polaire et donne une grande mobilité moléculaire dans cette zone. Les groupements uréthanes et le squelette carboné de l'isocyanate et de l'allongeur de chaîne forment les segments rigides (150 nm). Les segments rigides, en raison de leur polarité, ne sont pas compatibles avec les segments souples et se rassemblent en domaines dont la cohésion améliore les propriétés élastiques du matériau mais génère une séparation de phase, notamment si le polyol est un polyéther [Hepburn 1991]. Une structure secondaire se forme au sein de ces domaines, Fig. I.10. Il s'agit de zones tridimensionnelles organisées dans une direction perpendiculaire à la chaîne. Elles se forment par liaisons hydrogènes entre les groupes uréthanes adjacents, par interactions π entre noyaux benzéniques conduisant à des interactions fortes, ainsi que par la formation des pontages allophanates [Hepburn 1991].

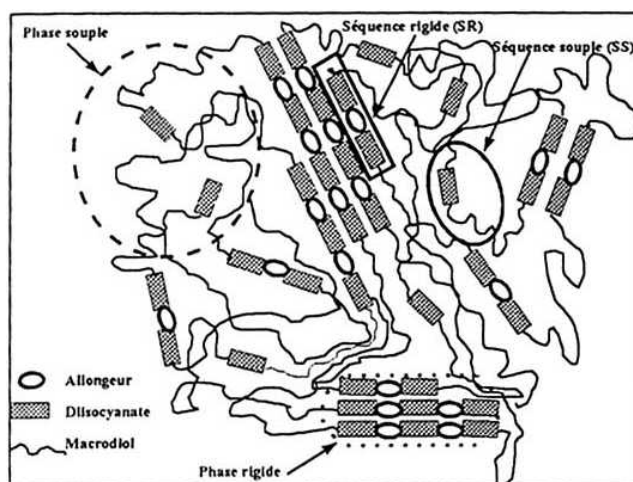


Fig. I.10 : Morphologie finale du polyuréthane mis en œuvre [Rochery et Lam 2000].

I-2.2. Vulcanisation du caoutchouc naturel

Le caoutchouc naturel est constitué de longues chaînes macromoléculaires dont la masse moyenne en poids dépasse le million de grammes par mole et dont le motif élémentaire est le polyisoprène cis 1-4, Fig. I.11.

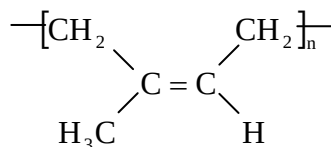


Fig. I.11 : Motif élémentaire du caoutchouc naturel.

La vulcanisation consiste à ponter les chaînes macromoléculaires les unes aux autres. Ce terme propre aux élastomères fait référence au soufre, élément de base de la vulcanisation. La vulcanisation est réalisée grâce à l'utilisation conjointe d'un système d'accélérateurs et d'activateurs dont le but est d'augmenter l'efficacité du soufre et l'homogénéité de la nature des pontages, améliorant ainsi le niveau des propriétés physiques et mécaniques. Il en résulte une chimie complexe que nous allons nous attacher à présenter.

I-2.2.1. Différences entre réticulation et vulcanisation

Il existe une certaine analogie entre réticulation des thermodurcissables et vulcanisation des élastomères puisque, dans les deux cas, il y a formation de pontages entre chaînes aboutissant à un réseau tridimensionnel. L'amélioration des propriétés est particulièrement intéressante, conduisant à un produit fini très différent du mélange de départ. Le processus est thermiquement activé et catalysé. L'analogie s'arrête là. En effet, si le résultat et la manière d'y parvenir sont les mêmes, les processus entraînant la formation du réseau sont très différents, justifiant l'utilisation de deux termes appropriés à chaque type de système réactif.

La première différence concerne la complexité des systèmes. La réticulation du polyuréthane met en jeu deux types de réaction avec formation de groupements uréthane et allophanate. Le schéma réactionnel est alors clairement défini. Pour le caoutchouc naturel, la formulation est beaucoup plus complexe avec ajout d'un agent extérieur (le soufre). Les réactions nombreuses et mal connues entraînent des difficultés à définir le schéma réactionnel.

La deuxième différence concerne l'évolution des propriétés au cours du temps. Pour la réticulation, elles augmentent rapidement dès la mise en contact des réactifs et se stabilisent ensuite, Fig. I.12. La vulcanisation se déroule quant à elle en trois étapes. Durant la première étape (induction), les propriétés n'augmentent pas. S'ensuit une deuxième étape (réticulation) où le taux d'avancement augmente rapidement pour atteindre un maximum. Enfin, et contrairement à la réticulation, les pontages formés ne sont pas toujours stables, entraînant une augmentation ou une diminution des propriétés. Cette étape est la maturation.

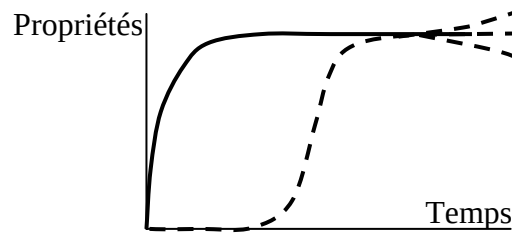


Fig. I.12 : Différence d'évolution de cinétique entre le polyuréthane (trait plein) et le caoutchouc naturel (pointillés).

I-2.2.2. Schéma réactionnel général

Nos formulations sont composées d'un élastomère (le caoutchouc naturel), d'un agent de pontage (le soufre), d'un système activateur (acide stéarique plus oxyde de zinc) et d'un accélérateur (le CBS). Le schéma réactionnel correspondant est proposé par [Morisson et Porter 1984], Fig. I.13. La période d'induction correspond à la chimie des agents vulcanisants avec ouverture du cycle à huit atomes de soufre. Un intermédiaire de caoutchouc lié est formé et se dissocie en un complexe activé de caoutchouc. Durant la réticulation, le complexe activé forme des pontages à plusieurs atomes de soufre. Lors de la maturation, des réarrangements interviennent au sein de ces pontages via des réactions secondaires.

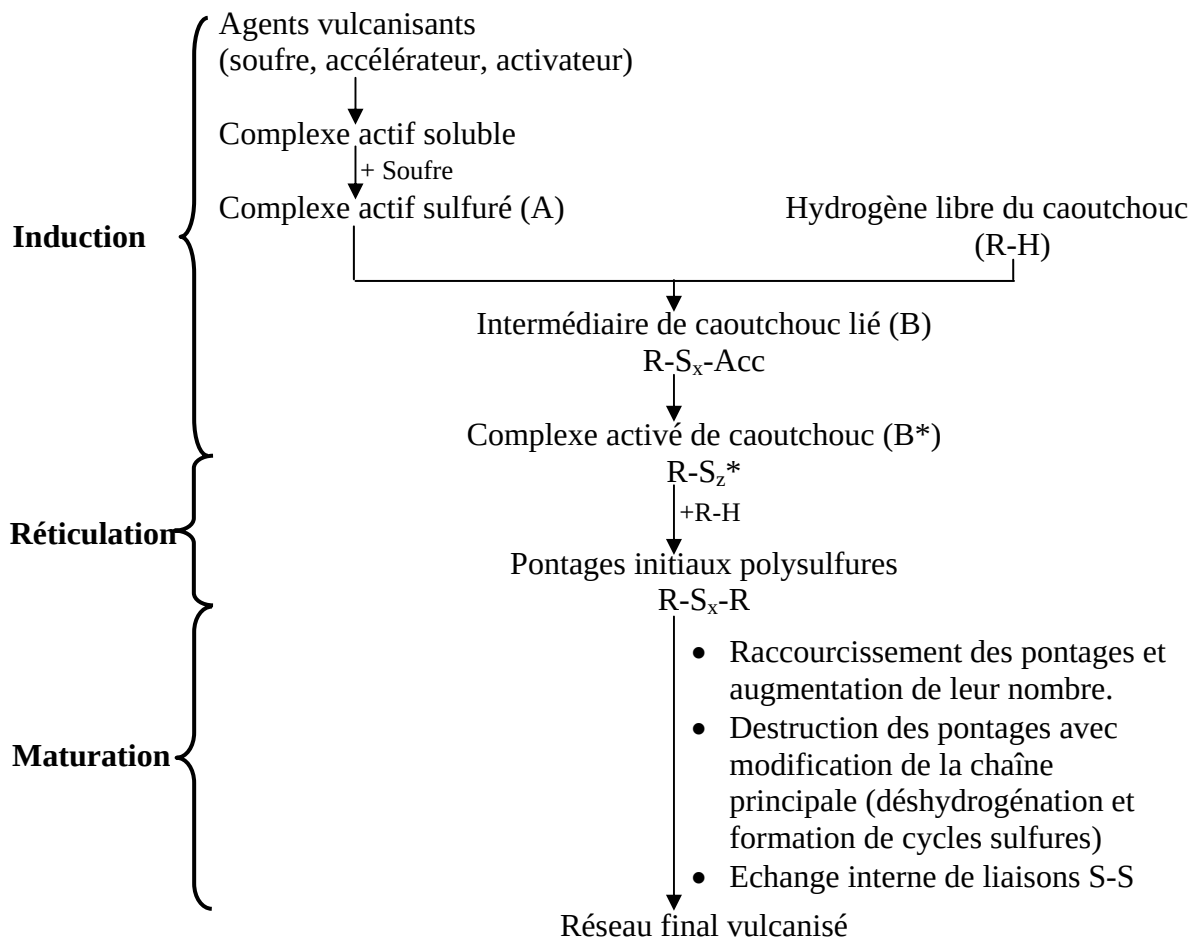


Fig. I.13 : Schéma général de la vulcanisation au soufre du caoutchouc naturel.

I-2.2.3. La période d'induction

La chimie des caoutchoucs est relativement compliquée à cause de la diversité des agents chimiques et de leur comportement spécifique. La chimie de la formulation utilisée pour nos travaux est présentée par [Ghosh et al. 1999]. Le système vulcanisant est composé d'un accélérateur, le N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfénamide (CBS), Fig. I.14, et d'un activateur qui est un mélange d'acide gras (acide stéarique) et d'oxyde de zinc (ZnO).

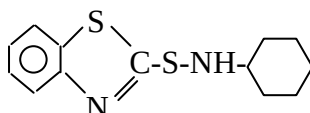


Fig. I.14 : Formule chimique du CBS.

La période d'induction se compose de plusieurs étapes. Tout d'abord, il est nécessaire de solubiliser l'oxyde de zinc dans l'élastomère de base pour former un complexe portant des ions Zn^{++} . Pour cela, une amine portée par l'acide stéarique (acide gras) est utilisée [Krejsa et Koenig 1992]. Ensuite sous l'effet des ions Zn^{++} , le CBS se scinde en deux parties pour former une racine et un ligand qui se greffent sur l'atome de zinc, Fig. I.15.

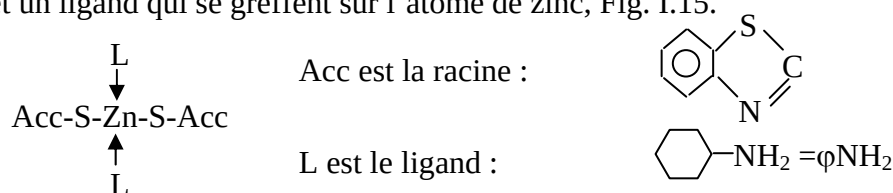


Fig. I.15 : Complexe actif soluble.

Dans un deuxième temps, la réaction entre ce complexe actif soluble et l'agent de vulcanisation (soufre) forme un complexe actif sulfuré (A), Fig. I.16. Le soufre présent initialement sous la forme d'un cycle à huit atomes de soufre est ouvert par le complexe actif soluble et forme alors une chaîne avec un nombre variable d'atomes (désigné par a ou b).

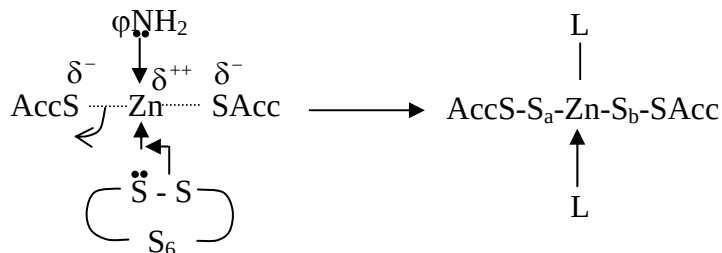


Fig. I.16 : Formation du complexe actif sulfuré (A).

Le complexe actif sulfuré (A) réagit avec la chaîne de caoutchouc (R-H), Fig. I.17, et forme des groupes pendants ($S_x\text{Acc}$) sur la chaîne principale désignée par (R). Le produit formé (AccS_xR) est l'intermédiaire de caoutchouc lié et est nommé (B) [Datta et al. 1997].

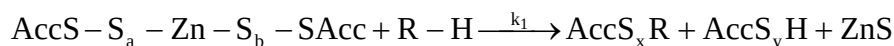


Fig. I.17 : Formation de l'intermédiaire (B).

La chaîne élastomère comporte plusieurs atomes d'hydrogène. [Skinner 1972] présente les cinq principales possibilités d'attaque du complexe actif sulfuré (A), Fig. I.18.

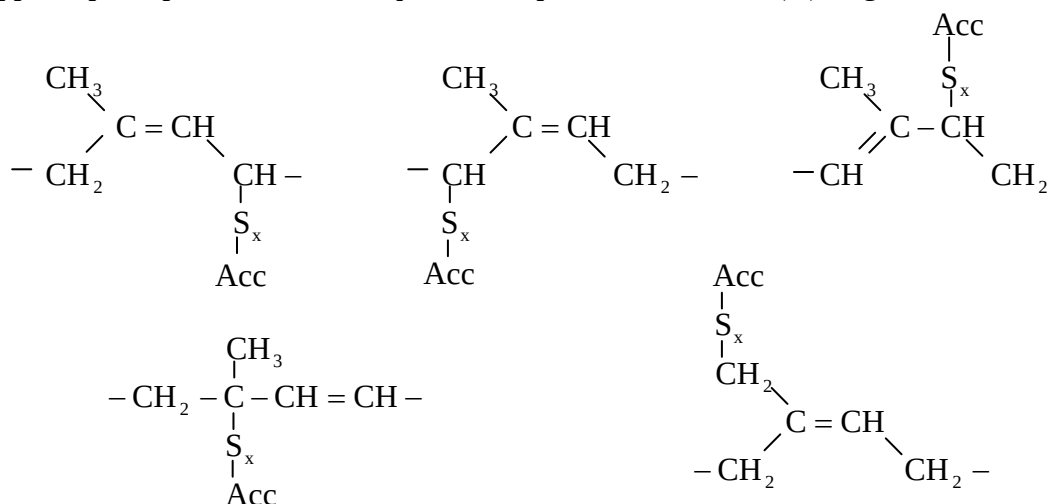


Fig. I.18 : Les différentes structures présentent au sein du réseau soufré.

L'intermédiaire (B) n'est pas stable et se scinde en deux, libérant un complexe activé de caoutchouc (RS_z^*). Il s'agit d'un groupement radicalaire dénommé (B^*), Fig. I.19.

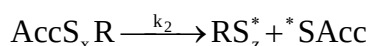


Fig. I.19 : Formation du complexe activé de caoutchouc (B^*).

[Coran 1964] propose un schéma réactionnel avec deux réactions consécutives d'ordre un et de constantes cinétiques k_1 et k_2 . Le temps pour former B^* correspond au temps d'induction. Ces réactions ne participent pas, dans un premier temps, à la formation du réseau tridimensionnel, c'est pourquoi les propriétés du matériau évoluent peu pendant cette période.

I-2.2.4. La réticulation

Le groupe pendent du complexe activé de caoutchouc (B^*) porte un radical libre et est très réactif avec la double liaison portée sur les chaînes de caoutchouc. En attaquant la double liaison, le groupe pendent du complexe activé de caoutchouc relie deux chaînes de caoutchouc entre elles et va ainsi former un pontage [Ghosh et al. 1999], Fig. I.20.

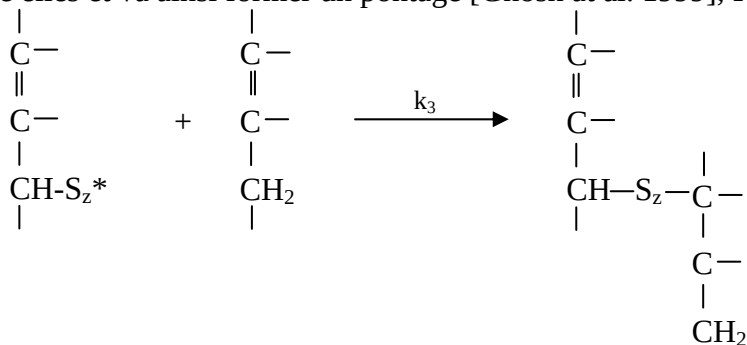
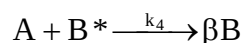
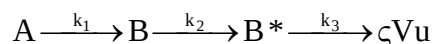


Fig. I.20 : Formation du réseau tridimensionnel par pontage soufré.

Le complexe activé (B^*) se fixe sur les chaînes formant le vulcanisat (Vu). Une réaction parallèle a lieu entre le complexe activé (B^*) et le système vulcanisant (A) et forme un intermédiaire (B). Le schéma réactionnel se complète donc par deux réactions [Coran 1964] :



ς et β sont des constantes d'ajustement stœchiométrique.

I-2.2.5. La maturation

Les ponts peuvent être monosulfures, disulfures ou polysulfures. Leur nature évolue avec le temps et les conditions de mise en œuvre et joue un rôle important sur les propriétés finales. Durant la réticulation, le nombre de ponts polysulfures croît rapidement puis diminue pendant la maturation. Le nombre de ponts mono et disulfures est faible durant la réticulation puis croît ensuite [Skinner 1972] [Talma et al. 1995] Fig. I.21.

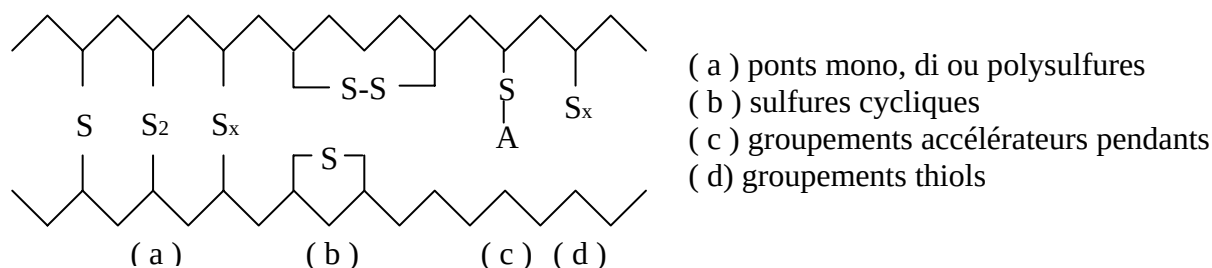
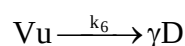
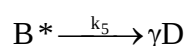
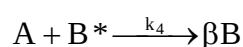
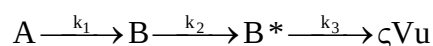


Fig. I.21 : Les différents types de pontages présents au sein du produit fini.

Le schéma réactionnel précédent s'applique bien au caoutchouc naturel à 140°C. Une température élevée entraîne une dégradation appelée réversion, accompagnée d'une chute de propriétés [Chough et Chang 1996]. Les ponts se dissocient en groupes pendants radicalaires qui se cyclisent. La température favorise la réversion en augmentant la réactivité des réactions. A plus faible température, les groupes pendants forment des pontages longs et stables augmentant les propriétés mécaniques du réseau (phénomène d'accroissement). L'activateur joue un deuxième rôle en favorisant la coupure des ponts polysulfures et la formation des ponts mono et disulfures [Guarreta et al. 2002].

[Ding et Leonov 1996] complètent le schéma réactionnel de [Coran 1964] par deux réactions supplémentaires, une de réversion conduisant à une diminution de la longueur des ponts par formation de groupes pendants non réactifs (D) et une où le radical du groupe activé (B^*) forme un groupe non réactif (D). Ce schéma occulte le phénomène d'accroissement.



I-2.3. Conclusion

Nous nous proposons d'étudier deux systèmes réactifs, un système thermodurcissable polyuréthane qui subit une réticulation et une formulation de caoutchouc naturel qui subit une vulcanisation. Dans les deux cas, un réseau tridimensionnel se crée au cours du temps par formation de pontages entre chaînes moléculaires. Ce phénomène est catalysé et thermiquement activé. La création du réseau tridimensionnel s'accompagne dans les deux cas d'un dégagement de chaleur et d'une forte augmentation des propriétés physiques.

Nous retiendrons également que la formation du réseau tridimensionnel ne se déroule pas de la même façon au cours du temps. La réticulation démarre dès que les réactifs sont en contact, entraînant une forte augmentation de propriétés physiques, tandis que la vulcanisation se déroule en trois étapes, une où les propriétés n'évoluent pas (induction), puis une où les pontages se forment avec augmentation des propriétés (réticulation) et enfin une phase d'évolution du réseau tridimensionnel avec variation lente des propriétés (maturation).

Les deux systèmes se comportent différemment, si bien qu'un schéma réactionnel différent permet de rendre compte de la chimie de chacun. Pour le polyuréthane, le schéma proposé met en jeu trois réactions. Deux d'entre elles forment de longues chaînes comportant des fonctions uréthanes par réaction de fonctions alcools sur des fonctions isocyanates. Ces réactions se distinguent parce que les fonctions alcools ne sont pas portées par le même type de polyol. Il s'agit de réactions parallèles. La troisième réaction est obtenue en faisant réagir l'excès d'isocyanate sur les fonctions uréthanes : c'est durant cette étape que les pontages entre chaînes se forment. Cette réaction est successive par rapport aux deux premières.

Pour le caoutchouc naturel, la chimie est complexe et met en jeu de nombreux réactifs. La période d'induction se schématise par deux réactions successives d'ordre un, formant un complexe activé. La réticulation met en jeu deux réactions également, une formant les pontages et une parasite consommant le complexe activé. Enfin, durant la maturation, la réversion est prise en compte par deux réactions consommant des pontages et du complexe activé pour former des groupes pendants non réactifs, ne participant pas au réseau tridimensionnel. Nous sommes donc en présence d'un schéma réactionnel complexe à six réactions successives ou compétitives. L'effet d'accroissement des propriétés physiques et mécaniques n'est pas à ce jour schématisé.

Cette première partie avait pour but d'explicitier les mécanismes intervenant lors de la formation du réseau tridimensionnel pour nos deux systèmes réactifs. Il est intéressant désormais de pouvoir suivre cette évolution au cours du temps à une température donnée et de déterminer les paramètres ayant une influence sur sa formation. Pour cela, différentes techniques sont utilisées dans la littérature. Leur présentation fait l'objet de la partie suivante.

I-3. PRINCIPES ET METHODES DE MESURE

L'évolution de la cinétique présentée dans la partie précédente s'accompagne d'une augmentation de la longueur des chaînes moléculaires qui modifie la mise en œuvre d'où l'intérêt de quantifier cette évolution par rapport aux paramètres de mise en œuvre. Le but de cette partie est de présenter les techniques de suivi cinétique utilisées et d'en définir les limites et avantages. La cinétique s'accompagne de trois grandes caractéristiques, un dégagement de chaleur, la formation ou la disparition de groupements chimiques et des changements de propriétés physiques. Il existe donc trois manières de caractériser l'évolution de la cinétique : l'analyse thermique, l'analyse chimique et l'analyse mécanique.

I-3.1. L'analyse thermique

Lors des réactions chimiques, des liaisons covalentes se forment en dégageant de la chaleur. L'analyse thermique regroupe une famille de techniques de mesure qui enregistrent la réponse du matériau soumis à une source de chaleur ou à un refroidissement. Il est alors possible de caractériser la cinétique en fonction du temps ou de la température.

I-3.1.1. Suivi du flux de chaleur

Le flux de chaleur est mesuré par calorimétrie différentielle à balayage à compensation de puissance (DSC pour Differential Scanning Calorimetry). Le calorimètre, conçu pour déterminer les enthalpies des différents processus (cinétiques chimiques, transition vitreuse, vitrification), mesure le flux de chaleur nécessaire pour maintenir un échantillon et une référence inerte à la même température. Le calorimètre comporte deux fours, un contenant une capsule vide et l'autre l'échantillon placé dans une capsule de même masse. Le maintien à même température se fait par compensation de puissance :

$$P = dW / dt \quad (I1)$$

P est la puissance (en watt), W est le travail (en joule). Comme il n'y a pas d'action mécanique et que le travail se fait à pression constante, la relation précédente peut se réécrire :

$$P = \frac{dW(t)}{dt} = \frac{dQ(t)}{dt} \quad (I2)$$

$dQ(t)/dt$ est le flux de chaleur dégagé au temps t. L'hypothèse utilisée pour l'étude cinétique est que le flux de chaleur est proportionnel au taux d'avancement [Sourour et Kamal 1976] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{Q_T} \frac{dQ(t)}{dt} \quad (I3)$$

Q_T est la chaleur totale dégagée au cours de la réaction. Sa valeur est obtenue par intégration du pic exothermique sur tout le temps de réaction. Le taux d'avancement est défini comme la vitesse de formation du réseau. La conversion (ou degré d'avancement) est le rapport entre le nombre de sites réactifs consommés au temps t et le nombre de sites réactifs présents au départ. L'évolution de la conversion avec le temps est obtenue en intégrant la courbe de chaleur à chaque pas de temps et en normalisant par rapport à la chaleur totale, Fig. I.22.

$$\alpha(t) = \frac{\int_{t_1}^t \left(\frac{dQ(t)}{dt} \right) dt}{\int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{dQ(t)}{dt} \right) dt} \equiv \frac{Q(t)}{Q_T} \quad (I4)$$

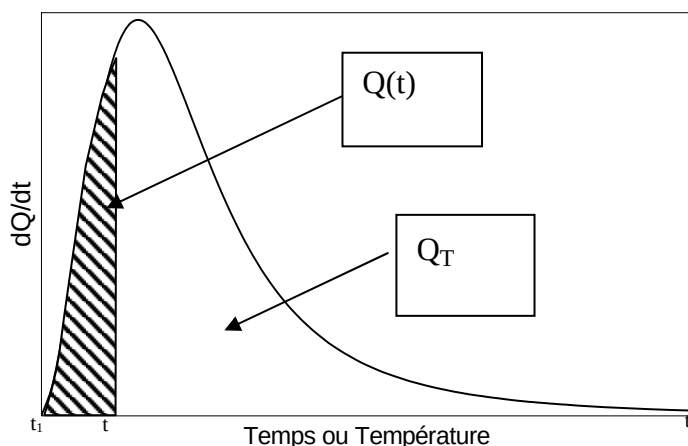


Fig. I.22 : Pic exothermique lors de la réaction chimique – Illustration du dépouillement.

Cette technique, largement utilisée pour étudier le suivi cinétique des systèmes réactifs, présente certains avantages :

- La courbe cinétique est obtenue avec un seul échantillon et permet l'obtention d'un grand nombre de points de mesure.
- Cette technique donne des mesures rapides (notamment en mode anisotherme). Il n'y a pas de temps de nettoyage de l'appareil puisque les capsules sont jetables.
- L'accès direct au terme source de chaleur rapproche cette technique du procédé industriel au niveau des transferts thermiques.
- Des informations sur les paramètres thermophysiques sont accessibles (capacité calorifique, température de transition vitreuse).

Néanmoins, cette technique rencontre des limites :

- Elle ne permet pas de quantifier individuellement chaque réaction.
- Cette technique ne convient pas aux réactions peu exothermiques (limite de détection de l'appareil). Les échantillons doivent être précurés pour mesurer l'enthalpie résiduelle ce qui multiplie le nombre d'essais pour obtenir un thermogramme [Georjon et al. 1993].
- Pour les réactions trop rapides, le mode isotherme donne des résultats peu précis car une part non négligeable de la réaction se déroule pendant la stabilisation de l'appareil.

Cette technique est particulièrement bien adaptée au polyuréthane puisque l'exothermie de réaction est grande [Hepburn 1991], que le système de départ est liquide et favorise donc le contact polymère - capsule et enfin parce que la réaction n'est pas trop rapide. Cette technique est donc choisie comme référence pour l'étude du polyuréthane. Au contraire, les formulations de caoutchouc naturel sont faiblement exothermiques, atteignant la limite de détection de l'appareil [Warley et Del Vecchio 1987]. De plus, ces matériaux, en raison de leurs nombreux enchevêtrements (forte élasticité), n'épousent pas la forme de la capsule créant un mauvais contact. Ces difficultés entraînent des imprécisions de mesure, si bien que la DSC ne servira pour le caoutchouc naturel que d'outil de validation de modèles cinétiques.

I-3.1.2. Suivi de température

L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à placer de la matière dans une cellule adiabatique à une certaine température et à enregistrer l'évolution de température au cours du temps. L'équation de la chaleur dans un milieu statique (terme de convection nul) et adiabatique (terme de conduction nul) devient [Aranguren et Williams 1986] [Gebart 1994] :

$$C_p \frac{dT}{dt} = -Q_T \frac{d\alpha}{dt} \quad (15)$$

La capacité calorifique (C_p) peut être considérée comme constante ou alors évoluer avec la conversion et la température [Bailleul 1997]. Le terme de conduction peut être pris en compte [Broyer et al. 1978] [Lipshitz et Macosko 1977], mais il ne joue un rôle qu'aux temps longs [Aranguren et Williams 1986]. Cette technique est utilisée jusqu'à une conversion critique, après laquelle le matériau se fige et bloque la sonde de température.

I-3.2. L'analyse chimique

Cette méthode s'adapte bien à l'étude des réactions de polymérisation. Elle est sensible soit à la taille des molécules (Chromatographie d'Exclusion Stérique : SEC [Thompson et al. 1994]), soit aux fonctions chimiques présentes (Spectrométrie Infra Rouge : FTIR [Feger et al. 1984], Résonance Magnétique Nucléaire [Mori et Koenig 1995] ou titrage des espèces chimiques [Baker et Holdsworth 1947]), voire aux deux (Chromatographie en Phase Liquide : HPLC [Wong et Frisch 1991]). Le signal détecté pour chaque espèce est corrélé à sa concentration au temps t . Le suivi des fonctions chimiques aide à mieux connaître les mécanismes des réactions chimiques. De plus, ces méthodes ne sont pas sensibles aux transformations structurales comme la gélification ou la vitrification et ne renseignent pas sur la quantité de chaleur dégagée.

Nous utilisons le titrage des espèces chimiques pour suivre la cinétique du polyuréthane. Cette technique consiste à doser en retour, avec un excès d'amine, le nombre de fonctions isocyanates restantes [Baker et Holdsworth 1947]. Cette technique donne la quantité restante de fonctions isocyanates à chaque pas de temps et permet de remonter à la conversion :

$$\alpha = \frac{[\text{NCO}]_0 - [\text{NCO}]_t}{[\text{NCO}]_0} \quad (\text{I } 6)$$

$[\text{NCO}]_0$ et $[\text{NCO}]_t$ sont respectivement les concentrations en sites réactifs isocyanates au départ et au temps t . L'augmentation de la viscosité avec la conversion oblige l'opérateur à interrompre les mesures avant d'atteindre la conversion complète [Gambiroza-Jukic et al. 1993]. Ainsi, cette technique ne valide les résultats que jusqu'à une conversion critique.

I-3.3. L'analyse mécanique

Ces méthodes, basées sur le suivi de la mobilité des espèces chimique, ne cherchent pas à suivre la réaction chimique mais plutôt à regarder l'évolution des propriétés mécaniques, particulièrement sensibles à l'avancement de la réaction et aux transformations structurales.

I-3.3.1. Mesures de gonflement

Cette méthode est utilisée pour suivre la vulcanisation des élastomères. En présence d'un bon solvant, l'élastomère cru est totalement soluble. Au fur et à mesure que la réaction avance, les pontages créés rendent le vulcanisat insoluble. Il résulte un gonflement relié aux propriétés physiques du matériau comme la masse entre ponts covalents (M_e) ou le module élastique à l'équilibre (G_e). La relation proposée par [Flory et Rehner 1943] s'appuie sur la théorie statistique de l'élasticité et fait intervenir le taux de gonflement à l'équilibre en volume (volume du réticulat gonflé / volume du réticulat sec : $G_v = 1/\gamma_2$) :

$$\frac{G_e}{RT} = \frac{\rho_2}{M_e} = -[\ln(1 - \gamma_2) + \gamma_2 + \chi_{12}\gamma_2^2][v_1\gamma_2^{1/3}] \quad (\text{I } 7)$$

χ_{12} est le paramètre d'interaction polymère - solvant, v_1 le volume molaire du solvant, γ_2 la fraction volumique du polymère dans le vulcanisat à l'équilibre. La limite des mesures de gonflement réside dans la connaissance du paramètre d'interaction. Pour le caoutchouc naturel dans l'heptane, ce paramètre vaut 0,436. Des valeurs d'autres couples solvants-caoutchouc naturel sont données par [Sheehan et Bisio 1966]. Le taux de gonflement en masse à l'équilibre (G_p = masse du réticulat gonflé / masse du réticulat à sec) est relié à G_v via les densités du solvant (ρ_1) et du polymère (ρ_2).

$$G_v = \frac{1}{1 + (G_p - 1) \frac{\rho_2}{\rho_1}} \quad (\text{I } 8)$$

Il faut corriger la valeur du taux de gonflement en masse à l'équilibre quand la masse du système vulcanisant est importante par rapport à la masse de caoutchouc. En effet, le soufre, l'oxyde de zinc et le CBS sont des produits insolubles [Ellis et Welding 1964] :

$$G_p = \frac{D - FT}{H - FT} \quad (\text{I } 9)$$

D est la masse du réticulat gonflé, F le rapport entre la masse du système vulcanisant et celle du caoutchouc, T la masse du réticulat avant gonflement, et H la masse du réticulat à sec. La présence de noir de carbone réduit le gonflement à cause de son action sur la structure chimique du réseau, des phénomènes liés à l'adsorption de l'élastomère à la surface de la charge et de la formation de liaisons physiques élastomère-charge. Le noir est insoluble et doit donc être pris en compte dans l'Eq.(I 9) pour donner un nouveau taux de gonflement (G_{p_c}). Ensuite, [Blanchard 1971] propose de faire intervenir un coefficient de correction :

$$c = \frac{1 - G_p / G_{p_c}}{1 - G_p} \quad (\text{I } 10)$$

La masse entre enchevêtrement est calculée avec l'Eq.(I 7) modifiée de la façon suivante :

$$\frac{G_e}{RT} = \frac{\rho_2}{Me} = \left\{ - \left[\ln(1 - \gamma_2) + \gamma_2 + \chi_{12} \gamma_2^2 \right] \left[v_1 \gamma_2^{1/3} \right] \right\} \frac{1 + c}{1 - c} \quad (\text{I } 11)$$

Néanmoins, le paramètre d'interaction est modifié par la présence du noir de carbone. [Krauss 1956] propose une dépendance linéaire entre le paramètre d'interaction et le taux de gonflement en masse.

I-3.3.2. Analyse rhéologique

Dans le cadre de ce chapitre, seule l'évolution de la cinétique nous intéresse. Il est donc nécessaire de pouvoir déterminer une propriété intrinsèque du matériau qui ne variera qu'avec la cinétique. Nous avons vu que, d'après la théorie de l'élasticité, une de ces propriétés est le module élastique. Pour cette méthode, les courbes sont normalisées entre zéro et un et sont assimilables à la conversion quand l'ordre de la réaction est un [Coran 1964] :

$$\alpha = \frac{G_t - G_0}{G_{\max} - G_0} \quad (\text{I } 12)$$

G_t et G_0 sont les propriétés rhéologiques mesurées au temps t et en début d'essai. $G_{\max}$ est la valeur maximale de la propriété rhéologique. L'analyse rhéologique est normalisée sur un rhéomètre à rotor oscillant (ODR) [DIN 53 529 1972] et sur un rhéomètre à chambre oscillante (MDR) [ISO 6502 1991]. Le rhéomètre dynamique est utilisé par [Hsich 1992]. Il est souvent fait état d'une divergence entre les données obtenues par analyse thermique et par analyse mécanique [Brazier et Schwartz 1980] [Sobhanie et al. 1988]. [Deng et Isayev 1989] attribuent ce décalage au fait que la vulcanisation affecte différemment le couple et l'enthalpie. La stabilisation thermique est également un élément important car les courbes obtenues avec les différents rhéomètres ne sont pas les mêmes. Ainsi, l'ODR qui est difficile à réguler présente les cinétiques les plus décalées dans le temps [Sezna 1993]. Seul [Karam 1995] obtient une bonne corrélation entre les mesures de DSC et de rhéométrie (sur MDR).

Pour les élastomères, l'avantage de la rhéométrie par rapport à la DSC est sa simplicité d'utilisation et sa précision de mesure. En effet, si l'enthalpie de vulcanisation des élastomères est en principe faible et difficile à mesurer, le changement de propriétés physique est lui important et plus facile à déterminer. C'est pourquoi de nombreux auteurs [Coran 1964] [Karam 1995] [Sobhanie et al. 1988] préfèrent cette technique.

I-3.4. Conclusion

Cette partie sélectionne des techniques donnant des résultats suffisamment précis pour modéliser le comportement de nos matériaux. Chaque système se comporte différemment, si bien que les techniques adaptées pour l'un ne le seront pas forcément pour l'autre.

Pour le polyuréthane, la DSC est particulièrement bien adaptée. En effet les réactions s'accompagnent d'une forte exothermie ce qui permet d'obtenir des mesures précises. La mise en place du matériau est facilitée par son comportement liquide au départ. La réaction ne doit cependant pas être trop rapide, auquel cas le suivi de température sera mieux adapté. Néanmoins, pour cette technique, l'hypothèse adiabatique doit être considérée avec précaution. Le titrage est utilisé en appui pour valider la cinétique. Cette technique donne peu de points de mesure et ne suit la cinétique que jusqu'à une conversion critique.

Pour le caoutchouc naturel, la DSC et le suivi de température donnent des résultats imprécis car la vulcanisation ne génère pas suffisamment de chaleur. L'analyse chimique n'est pas vraiment appropriée vu la complexité chimique de la vulcanisation. Le suivi cinétique s'opère essentiellement à l'aide de l'analyse mécanique, que ce soit par mesure de gonflement ou par analyse rhéologique dynamique. La difficulté à déterminer le coefficient d'interaction diminue la précision des mesures de gonflement. La rhéométrie dynamique est la technique la mieux adaptée, malgré l'hypothèse faite sur l'ordre des réactions. Cette technique simple donne la cinétique complète avec un même échantillon.

I-4. MODELISATION

L'intérêt de la modélisation est de prédire le comportement d'un matériau à l'aide d'une loi simple reliant les différentes grandeurs de mise en œuvre. Les paramètres du modèle sont déterminés expérimentalement dans des conditions bien définies proches de celles du procédé. La conversion est en général reliée au temps et à la température. Les modèles donnent dans la relation entre le taux d'avancement de la réaction et la conversion. Il existe deux types de modèles : les modèles mécanistiques et les modèles empiriques. Les modèles mécanistiques sont obtenus après une étude des diverses réactions chimiques. Bien que complexes, ils ont l'avantage d'être adaptés aux changements de composition [Atarsia et Boukhili 2000]. Les modèles empiriques sont des modèles globaux applicables à de nombreux schémas réactionnels. Les paramètres sont déterminés par ajustement. Ce type de modèle n'apporte pas d'information sur le mécanisme cinétique mais sa simplicité le rend commun dans l'industrie.

I-4.1. Modèles mécanistiques

I-4.1.1. Modèles élémentaires

La réaction la plus simple est la réaction d'ordre 1 où un réactif (A) donne un produit (B) avec une constante de vitesse (k). La vitesse de réaction correspond à la vitesse de disparition de (A) ou d'apparition de (B) :

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k[A] = k[B] \quad (\text{I } 13)$$

La constante de vitesse (k) permet de prendre en compte l'influence de la température sur la vitesse de la réaction chimique via une loi d'Arrhenius :

$$k = k_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{I } 14)$$

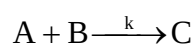
Le facteur préexponentiel (k_0) est indépendant de la température. Il correspond à la fréquence de collision entre espèces chimiques réactives. Il est préférable de nommer ce facteur (A) selon la théorie du complexe activé mais pour des raisons de notation, nous préférons garder (k_0). L'énergie d'activation (E) représente l'énergie nécessaire à la formation d'un complexe activé à partir des réactifs (ou produits). Ce complexe instable se redissocie pour donner le produit (ou les réactifs si la réaction est réversible). L'ajout d'un catalyseur modifie la vitesse de la réaction chimique. Spécifique à une réaction donnée, il participe à la réaction mais se retrouve intégralement en fin de réaction. Agissant en très faible quantité, il abaisse l'énergie d'activation sans modifier le facteur préexponentiel (fréquence de collision).

La conversion (α), définie comme le rapport des espèces consommées au temps t sur les espèces présentes au départ, est obtenue à partir de l'Eq.(I 13). Nous en déduisons alors le taux d'avancement ($d\alpha/dt$) :

$$\alpha = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = 1 - \exp(-kt) \quad (\text{I } 15)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha) \quad (\text{I } 16)$$

Ce modèle est peu utilisé pour les polyuréthanes car il ne décrit pas la réaction globale [Cuadrado et al. 1983]. La réaction de base aboutissant à la formation d'un uréthane (C) à partir d'un isocyanate (A) et d'un alcool (B) est mieux décrite par une réaction d'ordre deux :



La vitesse de réaction est :

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k[A][B] = k[C] \quad (\text{I } 17)$$

En condition stœchiométrique, la conversion et le taux d'avancement sont :

$$\alpha = \frac{k[A]_0 t}{1 + k[A]_0 t} \quad (\text{I } 18)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k[A]_0 (1 - \alpha)^2 = K(1 - \alpha)^2 \quad (\text{I } 19)$$

Ce modèle est souvent utilisé pour les suivis cinétiques de polyuréthane quand les réactivités de diols et de diisocyanates sont les mêmes durant la réaction [Krol et al. 1992].

I-4.1.2. Modèle autocatalytique

Les modèles présentés supposent des réactions simples. Certains auteurs mettent en avant l'effet autocatalytique de l'uréthane, [Anzuino et al. 1975] [Baker et Holdsworth 1947] [Gambiroza-Jukic et al. 1993] ou [Wong et Frisch 1986]. Un modèle est proposé pour des époxydes où ce phénomène apparaît aussi. Le schéma réactionnel est le suivant :



La disparition du réactif A s'écrit de la façon suivante :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B] + k_2[A][B][C] \quad (\text{I 21})$$

La conversion et le taux d'avancement s'écrivent en stœchiométrie :

$$\alpha = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{[C]}{[A]_0} \quad (\text{I 22})$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1[A]_0(1-\alpha)^2 + k_2[A]_0^2\alpha(1-\alpha)^2 \quad (\text{I 23})$$

qui s'écrit aussi de la façon suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2\alpha)(1-\alpha)^2 \quad (\text{I 24})$$

avec $K_1 = k_1[A]_0$ et $K_2 = k_2[A]_0^2$. La forme intégrée de l'équation (I 24) est donnée dans la littérature [Georjon et al. 1993] :

$$t = \frac{1}{K_1 + K_2} \left[\frac{K_2}{K_1 + K_2} \ln \left(\frac{K_2 / K_1 \alpha}{1 - \alpha} \right) + \frac{\alpha}{1 - \alpha} \right] \quad (\text{I 25})$$

L'effet autocatalytique de la réaction, représenté par $K_2\alpha$, se traduit par un maximum à des temps supérieurs à zéro, Fig. I.23. Ce maximum est souvent observé entre 20 et 40 % de conversion sur des systèmes époxydes [Prime 1997].

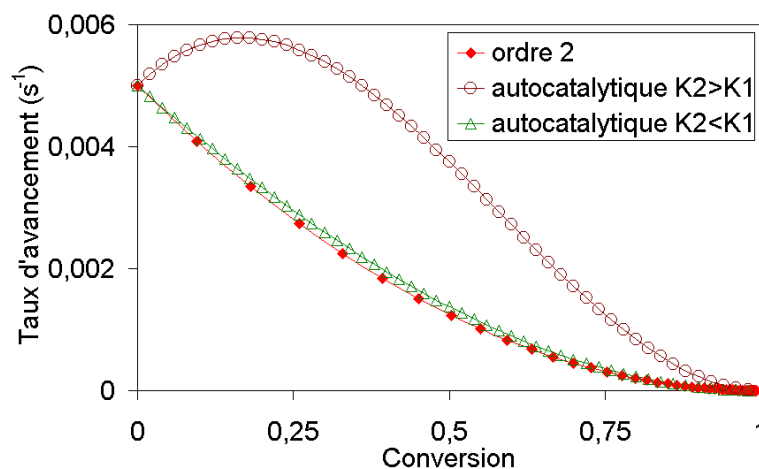


Fig. I.23 : Comparaison du modèle d'ordre 2 ($k = 0,005$) et du modèle autocatalytique ($K_1 = 0,005 \text{ s}^{-1}$ et $[A]_0 = 1 \text{ mol/l}$) pour différentes valeurs de K_2 ($K_2 = 0,02 \text{ s}^{-1}$ et $K_2 = 0,001 \text{ s}^{-1}$).

I-4.1.3. Modèle propre à la réticulation du polyuréthane

[Sato 1960], pour un copolymère de 1-alkenyl isocyanate, prend en compte trois effets, l'effet du catalyseur, l'effet non catalytique et l'effet autocatalytique, en mettant en série trois réactions de constantes de vitesse différentes et d'ordre différent. Ce modèle présente l'avantage de mieux définir le système de départ en prenant en compte le catalyseur. Par contre, il n'inclue pas la formation du réseau tridimensionnel. [Krol et al. 1992] et [Gambiroza-Jukic et al. 1993] proposent une approche permettant de modéliser la formation de l'allophanate en considérant une première réaction de constante de vitesse k_1 aboutissant à la formation de l'uréthane et une deuxième de constante k_2 aboutissant à l'allophanate. Un système d'équations permet de relier la vitesse de disparition ou de formation de chaque espèce chimique. Sa résolution aboutit à l'expression suivante :

$$\alpha = \frac{\exp(-bt) - [\text{NCO}]_0 \frac{a}{b} (1 - \exp(-bt)) - 1}{[\text{NCO}]_0 \frac{a}{b} (1 - \exp(-bt)) + 1} \quad (\text{I } 26)$$

$$a = (1 - \beta)(k_1 - k_2)$$

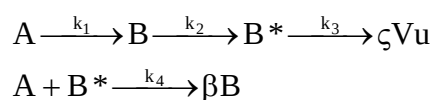
$$b = k_1 r [\text{NCO}]_0 - (k_1 - k_2)(1 - \beta)[\text{NCO}]_0$$

β est un coefficient représentant la fraction de groupes isocyanates qui ont réagi pour donner des allophanates. L'équation précédente est valable si β est inférieur à 10 %.

r est le rapport stœchiométrique entre les fonctions isocyanates et les fonctions alcools. Ce modèle présente l'avantage de suivre chaque espèce chimique et de montrer que la consommation des alcools est complète bien avant la disparition complète des isocyanates. La réticulation est donc beaucoup plus lente que la polymérisation. Or il ne reste que 10 % de fonctions isocyanates pour former les fonctions allophanates. L'effet thermique associé à la formation des allophanates risque alors de ne pas être très important. En conséquence, des problèmes peuvent apparaître pour déterminer la fin de la réaction en mode isotherme. Par contre, la formation d'un réseau tridimensionnel change fortement les propriétés mécaniques. L'analyse mécanique est ainsi un meilleur moyen de connaître la fin de réaction. Les hypothèses de ce modèle sont des réactivités égales et un ordre de réaction de deux.

I-4.1.4. Modèle propre à la vulcanisation du caoutchouc naturel

Un seul modèle mécanistique est rencontré dans la littérature pour la vulcanisation du caoutchouc naturel. Proposé initialement par [Coran 1964], il est ensuite complété par [Ding et Leonov 1996] pour prendre en compte la réversion (modèle de Coran, Ding et Leonov). Ce modèle comporte de nombreux paramètres mais leur détermination est relativement simple. Le modèle proposé par [Coran 1964] se base sur le schéma réactionnel déjà présenté :



L'auteur définit quatre constantes de vitesse (k_1, k_2, k_3, k_4), deux paramètres stœchiométriques (ζ et β), un temps d'induction (t_i) et un temps (t_{dis}) à partir duquel l'ordre de la réaction devient égal à un, Fig. I.24, le réactif A est alors totalement consommé. Deux hypothèses sont formulées pour établir le modèle. Tout d'abord la réaction de constante de vitesse k_2 est supposée d'ordre un, hypothèse validée par plusieurs auteurs [Coran 1964] [Ding et Leonov 1996] [Kresja et Koenig 1992]. Cette réaction gouverne la réaction globale.

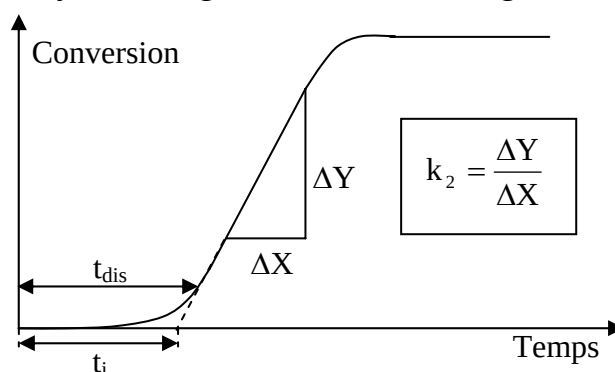


Fig. I.24 : Détermination des paramètres k_2 , t_i et t_{dis} .

Les paramètres t_i , t_{dis} et k_2 sont déterminés graphiquement Fig. I.24. Nous cherchons ensuite à déterminer les autres constantes du schéma réactionnel. Nous nous plaçons alors en début de réaction, c'est à dire avant le temps t_{dis} où des hypothèses sont formulées, qui ne seront plus valables après ce temps. Tout d'abord, nous considérons que B^* n'est pas stable (hypothèse de l'état quasi-stationnaire), si bien que sa vitesse d'apparition est nulle :

$$\frac{d[B]^*}{dt} = k_2[B] - k_3[B]^* - k_4[A][B]^* = 0 \quad (I\ 27)$$

soit :

$$[B^*] = k_2[B] / (k_4[A] + k_3) \quad (I\ 28)$$

A est une entité très réactive, si bien que $k_3 \ll [A]k_4$. L'équation précédente se simplifie :

$$[B^*] \approx k_2[B] / k_4[A] \quad (I\ 29)$$

La vitesse de disparition de l'entité A est donnée par la relation :

$$-d[A]/dt = k_1[A] + k_4[A][B^*] \quad (I\ 30)$$

soit en intégrant l'équation (I 29) :

$$-d[A]/dt = k_1[A] + k_2[B] \quad (\text{I 31})$$

Si la première réaction est rapide, alors la concentration $[B]$ vaut $([A]_0 - [A])$ où $[A]_0$ est la concentration de départ en A. Cette relation ne s'applique qu'au temps inférieur à t_{dis} . Ainsi en remplaçant B par sa valeur dans l'équation (I 31) et en intégrant celle ci, nous obtenons la relation suivante :

$$[A]/[A]_0 = \{k_2 - k_1 \exp[(k_2 - k_1)t]\} / \{k_2 - k_1\} \quad (\text{I 32})$$

Au temps t_{dis} , la concentration $[A]$ est nulle, l'équation précédente devient alors :

$$k_1 t_{\text{dis}} - \ln k_1 = k_2 t_{\text{dis}} - \ln k_2 \quad (\text{I 33})$$

Connaissant k_2 et t_{dis} , nous déduisons k_1 . Il n'est pas possible de déterminer séparément les paramètres k_3 et k_4 , c'est pourquoi nous calculons le rapport $k_4 / \zeta k_3$ qui exprime la tendance de l'accélérateur ou de la réaction compétitive à inhiber la vulcanisation. A partir du schéma réactionnel, il est possible d'exprimer la vitesse d'apparition du vulcanisat :

$$d[Vu]/dt = \zeta k_3 [B^*] \quad (\text{I 34})$$

Connaissant la valeur de $[B^*]$, cette vitesse devient :

$$d[Vu]/dt = \zeta k_2 k_3 [B] / k_4 [A] \quad (\text{I 35})$$

Il est alors possible de remplacer $[A]$ et $[B]$ par leur valeur respective. Nous obtenons alors :

$$d[Vu]/dt = \frac{\zeta k_1 k_2 k_3}{k_4} \exp[(k_2 - k_1)t] - 1 / \{k_2 - k_1 \exp[(k_2 - k_1)t]\} \quad (\text{I 36})$$

Soit en intégrant :

$$[Vu] = -\frac{\zeta k_3}{k_4} \ln \{ [k_2 \exp(k_1 t) - k_1 \exp(k_2 t)] / (k_2 - k_1) \} \quad (\text{I 37})$$

Nous obtenons ainsi la concentration de vulcanisat à chaque temps t. Nous préférons déterminer la conversion qui s'exprime par :

$$\alpha = \frac{[Vu]}{[Vu]_{\infty}} \quad (\text{I 38})$$

Le coefficient stœchiométrique relie l'espèce A à la quantité de vulcanisat par la relation :

$$[A]_0 = \varsigma [Vu]_{\infty} \quad (\text{I } 39)$$

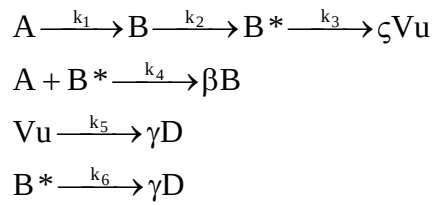
La concentration initiale $[A]_0$ est déterminée de la façon suivante :

$$[A]_0 = \frac{[C_a]}{M_a U} \quad (\text{I } 40)$$

$[C_a]$ est la concentration de l'accélérateur exprimée en parts pour 100 grammes d'élastomère de base, M_a est sa masse moléculaire et U le nombre de moles de doubles liaisons pour 100 grammes d'élastomère de base. Ainsi nous aboutissons à l'expression finale :

$$\alpha = - \left(\frac{[C_a]}{M_a U} \right) \frac{k_3}{k_4} \ln \left\{ \frac{k_2 \exp(k_1 t) - k_1 \exp(k_2 t)}{k_2 - k_1} \right\} \quad (\text{I } 41)$$

Le rapport k_3/k_4 est calculé avec cette équation en ajustant les courbes expérimentales pour les points antérieurs à t_{dis} . Au-delà, la conversion n'est plus valable et diverge à l'infini à cause des hypothèses déjà formulées ($k_3 \ll k_4 A$ et $B = A_0 - A$). Pour des temps supérieurs à t_{dis} , le schéma réactionnel se complète avec le phénomène de réversion [Ding et Leonov 1996] :



Les constantes k_5 et k_6 introduisent la compétition entre la réaction principale et les réactions annexes qui ont la particularité d'inhiber la formation du réseau tridimensionnel à travers la constante de vitesse k_5 ou de détruire les pontages formés à travers la constante k_6 . En posant $\phi = k_4 / k_3$ et $\Psi = k_5 / k_3$, nous établissons le bilan massique suivant :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] - \frac{\phi k_2 [A] ([A]_0 - [A] - [Vu] - [D])}{1 + \Psi + \phi[A]} \quad (\text{I } 42)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - \frac{k_2 (1 + \Psi - \phi[A]) ([A]_0 - [A] - [Vu] - [D])}{1 + \Psi + \phi[A]} \quad (\text{I } 43)$$

$$\frac{d[Vu]}{dt} = \frac{k_2 ([A]_0 - [A] - [Vu] - [D])}{1 + \Psi + \phi[A]} - k_6 [Vu] \quad (\text{I } 44)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{\Psi k_2 ([A]_0 - [A] - [Vu] - [D])}{1 + \Psi + \phi[A]} + k_6 [Vu] \quad (\text{I } 45)$$

En résolvant ce bilan massique (Eq.(I 44)+Eq.(I 45)), nous aboutissons à l'équation suivante :

$$d[P]/dt = k_2 ([A]_0 - [P]) \text{ pour } t \geq t_i \quad (\text{I } 46)$$

avec $[P]_{(t=t_i)} = 0$ et $[P] = [Vu] + [D]$

L'intégration de cette équation donne :

$$[P] = [A]_0 [1 - \exp(-k_2 t')] \quad (\text{I } 47)$$

avec $t' = t - t_i$. En substituant la valeur de $[P]$ dans l'Eq.(I 43), nous définissons la vitesse d'apparition du vulcanisat par rapport au temps t' :

$$\frac{d[Vu]}{dt'} = [A]_0 k_2 [\exp(-k_2 t')]/(1 + \Psi) - k_6 [Vu] \quad (\text{I } 48)$$

La condition au limite $[Vu]_{(t'=0)} = 0$ permet d'intégrer l'équation précédente :

$$[Vu] = -\frac{\alpha k_3}{k_4} \ln \{ [k_2 \exp(k_1 t) - k_1 \exp(k_2 t)] / (k_2 - k_1) \} \quad (\text{I } 49)$$

Nous pouvons ainsi déterminer la conversion pour des temps supérieurs à t_{dis} :

$$\alpha = \frac{[A]_0 k_2}{[Vu]_\infty} [\exp(-k_2 t) - k_1 \exp(-k_6 t)] / [(1 + \Psi)(k_6 - k_2)] \quad (\text{I } 50)$$

Le paramètre k_2 représente la pente de la courbe d'avancement en fonction du temps, Fig. I.24. Pour fixer k_6 , nous considérons le maximum de la courbe qui correspond au temps t_m . En ce point, la vitesse d'apparition du vulcanisat est nulle ($dVu/dt=0$) :

$$t_m - t_i = \frac{\ln(k_2 / k_6)}{k_2 - k_6} \quad (\text{I } 51)$$

Le paramètre t_m , directement lu sur les courbes, donne accès à k_6 . Ψ est ajusté sur la courbe lors de la maturation. Nous disposons donc de deux équations reliant la conversion au temps, l'une pour des temps inférieurs à t_{dis} Eq.(I 41) et l'autre pour des temps supérieurs Eq.(I 50). L'influence des paramètres est mise en évidence sur les figures suivantes.

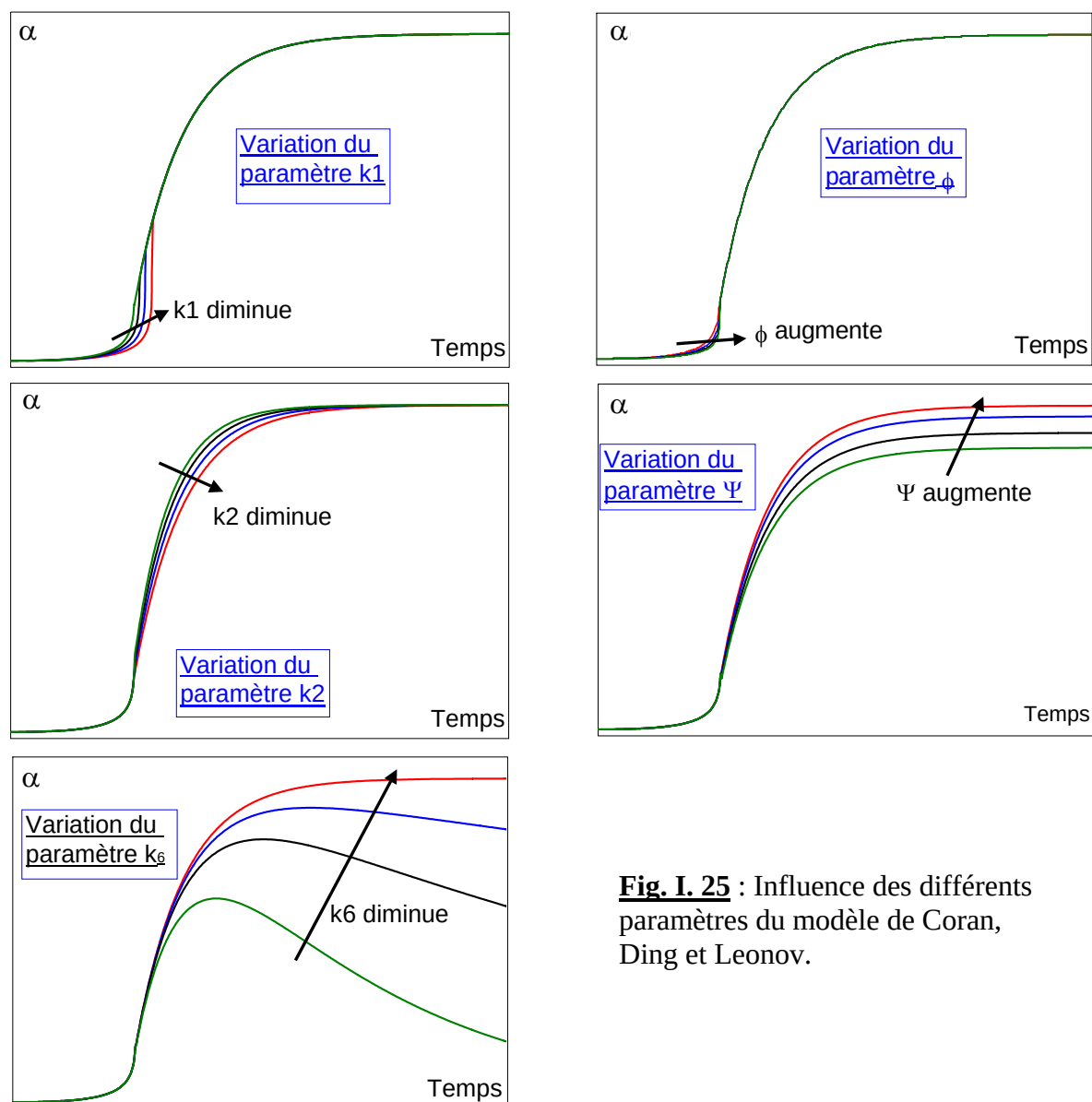


Fig. I. 25 : Influence des différents paramètres du modèle de Coran, Ding et Leonov.

Ce modèle décrit les différents phénomènes physiques (réversion, accroissement des propriétés en début de réaction). Il donne la concentration de chaque espèce au cours du temps et s'adapte aux changements de concentration en agent vulcanisant. Ses nombreux paramètres se déterminent à partir des courbes expérimentales ou par calcul. Néanmoins, ce modèle ne prend pas en compte l'accroissement observé aux faibles températures.

I-4.2. Modèles empiriques

Les mécanismes des réactions ne sont pas toujours bien connus. Les auteurs préfèrent alors utiliser des modèles dits phénoménologiques qui n'ont pas un réel sens physique mais qui présentent l'avantage d'avoir des paramètres ajustables. L'ajustement des paramètres se fait sur les courbes expérimentales obtenues sous certaines conditions, si bien qu'il est dangereux d'utiliser ces modèles en dehors de ces conditions. Enfin, les paramètres ajustés pour une formulation ne seront pas les mêmes pour une autre formulation.

I-4.2.1. Modèle d'ordre n

Ce modèle présenté par [Prime 1973] relie le taux d'avancement à la conversion en utilisant un ordre de réaction ajustable. Ce changement d'ordre est attribué à des différences de réactivité, notamment pour les polyuréthanes [Aranguren et Williams 1986] [Gambiroza-Jukic et al. 1993] [Sato 1960]. Les modèles prenant en compte ces différences de réactivité sont appliqués à des polymères d'étude très éloignés des formulations industrielles [Chaffey et Orchanian 1973]. Des réactions secondaires peuvent aussi perturber la cinétique globale du système [Anzuino et al. 1975] [Feger et al. 1984] [Yilgor et McGrath 1985]. Enfin, la réactivité des oligomères dépend également de leur taille [Krol et Gawdzik 1995].

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (\text{I } 52)$$

La solution analytique est obtenue par intégration :

$$\alpha = 1 - [1 + (n - 1)kt]^{\frac{1}{1-n}} \quad (\text{I } 53)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 + (n - 1)kt)^{\left(\frac{n}{1-n}\right)} \quad (\text{I } 54)$$

Ce modèle est souvent utilisé dans la littérature, [Broyer et Macosko 1976] [Podgaiz et al. 1992] [Prime 1973]. [Prime 1997] montre l'étendue de ses possibilités et le valide pour un système réactif à base d'amine et d'oxirane où il n'y a qu'une réaction.

I-4.2.2. Modèle de Kamal et Sourour

Ce modèle est une extension du modèle autocatalytique. Une fois qu'une fonction a réagi, l'autre fonction peut réagir plus lentement. Afin de prendre en compte cette possibilité, [Kamal et Sourour 1973] utilisent des ordres partiels m et n Eq.(I 55). Ce modèle ajoute deux paramètres supplémentaires, donnant beaucoup plus de souplesse à l'ajustement des courbes expérimentales. En revanche, l'ordre global de la réaction ($m+n$) doit être fixé pour obtenir une solution analytique [Lam et al. 1990]. Sans cette hypothèse, le modèle de Kamal et Sourour se résout numériquement, par exemple, par la méthode de Runge Kutta d'ordre 4.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (\text{I } 55)$$

[Lee et al. 1992] donnent une extension à ce modèle en séparant la partie non catalytique (ordre l) et la partie autocatalytique (ordre $m + n$) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1 - \alpha)^l + k_2 \alpha^m(1 - \alpha)^n \quad (\text{I } 56)$$

[Riccardi et al. 1984] montrent, qu'au point de gel, le mécanisme autocatalytique est plus important que le non catalytique, si bien que le modèle de Kamal et Sourour diverge. La vitrification fait également diverger le modèle qui peut alors être corrigé [Lam 1987].

I-4.2.3. Modèle de Piloyan

Le modèle de Kamal et Sourour donne une valeur non nulle pour le taux d'avancement à la conversion de départ ($d\alpha/dt = k_1$ pour $\alpha = 0$). Expérimentalement, certains auteurs préfèrent utiliser un taux d'avancement nul à conversion nulle [Piloyan et al. 1966]. Pour cela, ils considèrent la constante k_1 nulle. Le modèle perd alors encore plus de son sens physique.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(1-\alpha)^n \quad (\text{I } 57)$$

Ce modèle n'a pas de solution analytique et la méthode de Runge Kutta ne peut être appliquée à cause de la condition initiale. Numériquement, [Gebart 1994] utilise un terme de départ très petit (ε). Il propose une solution analytique pour un ordre général de 2 ($m+n=2$) :

$$\alpha = \frac{1}{1 + \left[(1/\varepsilon - 1)^{1-n} - (1-n)kt \right]^{\frac{1}{1-n}}} \quad (\text{I } 58)$$

I-4.2.4. Modèle d'Isayev

[Isayev 1987] donne un modèle cinétique empirique à trois variables pour un élastomère SBR. Ce modèle relie la conversion au temps de manière simple :

$$\alpha = \frac{kt^n}{1 + kt^n} \quad (\text{I } 59)$$

k est une constante de vitesse suivant une loi d'Arrhenius. En dérivant cette expression, les auteurs obtiennent une expression reliant le taux d'avancement, la conversion et le temps :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{n}{k} t^{-(1+n)} \alpha^2 \quad (\text{I } 60)$$

Cette expression utilise trois grandeurs dépendantes. Nous préférons relier le taux d'avancement à la conversion en remplaçant le temps par sa valeur extraite de l'Eq.(I 59).

$$\frac{d\alpha}{dt} = nk^{1/n} \alpha^{\frac{n-1}{n}} (1-\alpha)^{\frac{n+1}{n}} \quad (\text{I } 61)$$

Ce modèle implique que la réaction démarre au temps t égal à zéro. Pour incorporer le temps d'induction (t_i), [Isayev 1987] utilise une translation de temps dans les Eq. (I 59) et (I 60). Aux temps inférieurs à (t_i), la conversion et le taux d'avancement sont nuls. Le temps d'induction varie avec la température selon une loi d'Arrhenius [Claxton et Liska 1964] :

$$t_i(T) = t_0 \exp(T / T_0) \quad (\text{I 62})$$

En mode anisotherme, le temps d'induction devient une fonction du temps et de la température. [Isayev 1987] propose de prendre en compte le passé thermique du matériau en définissant un temps caractéristique adimensionnel :

$$\bar{t} = \int_0^t \frac{dt}{t_i(T)} \quad (\text{I 63})$$

La réaction démarre lorsque le temps adimensionnel atteint la valeur de un.

I-4.2.5. Modèle multi réactions

Les modèles phénoménologiques présentés précédemment sont souvent pris en défaut si la température change. En effet, lorsqu'il y a plusieurs réactions (cas de notre système polyuréthane), les réactions se déroulent préférentiellement à différentes températures. Les modèles précédents supposent une réaction globale sur toute la gamme de température en ne prenant pas en compte ce changement de réactions. Certains auteurs [Atarsia et Boukhili 2000] [Eom et al. 2000] [Ryan et Dutta 1979] [O'Brien et White 2003] font alors varier les ordres de réaction avec la température, selon des polynômes d'ordre 2 ou plus. Cette démarche aboutit souvent à des modèles comportant de nombreux paramètres. Lors d'études de formulations complexes avec plusieurs réactions indépendantes (système époxy comportant deux types d'époxydes, un durcisseur et un catalyseur), [Chiou et Letton 1992] mettent en série trois modèles d'ordre n en utilisant un facteur de poids pour chaque réaction :

$$\left. \frac{d\alpha}{dt} \right|_{\text{global}} = \sum_{i=1}^3 g_i k_{0_i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) (1 - \alpha_i)^{n_i} \quad (\text{I 64})$$

g est le facteur de poids défini comme le rapport entre la chaleur dégagée par la réaction (i) et la chaleur totale. Ce modèle permet de décrire des thermogrammes complexes présentant plusieurs pics ou des épaulements sur le pic central. [Chiou et Letton 1992] rencontrent des problèmes pour ajuster les données en conditions isotherme et anisotherme avec les mêmes paramètres. Les auteurs expliquent ce désaccord par le choix des trois modèles trop simples. Des modèles autocatalytiques conviendraient mieux mais la détermination des paramètres est alors trop compliquée.

I-4.3. Analyse isoconversionnelle

Les paramètres des modèles empiriques sont déterminés par ajustement des courbes expérimentales, via des régressions linéaires en imposant un critère de minimisation [Scott et Saad 1993] [Ryan et Dutta 1979] [Eom et al. 2000]. Cette approche permet d'ajuster des modèles très différents sur les points expérimentaux avec des valeurs du critère de minimisation du même ordre de grandeur. Les valeurs des paramètres intervenant dans les constantes de vitesses (énergie d'activation, facteur préexponentiel) sont alors très différents, enlevant tout sens physique [Vyazovkin et Sbirrazzuoli 1997]. Une autre approche consiste à utiliser l'analyse isoconversionnelle qui est une méthode indépendante du choix du modèle cinétique et qui livre de précieuses informations sur les énergies d'activation.

I-4.3.1. Principe

En supposant l'indépendance des variables température et conversion, le comportement cinétique est décrit de la manière suivante :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = A_{\alpha} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\alpha}}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (\text{I } 65)$$

$f(\alpha)$ est une fonction cinétique. Sa forme mathématique traduit le mécanisme réactionnel. A_{α} et E_{α} sont les paramètres d'Arrhenius qui varient avec la conversion α . La forme intégrale de $f(\alpha)$ est notée $g(\alpha)$:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha \quad (\text{I } 66)$$

L'analyse isoconversionnelle décrit l'évolution de E_{α} avec α sans faire d'hypothèse sur A_{α} et $f(\alpha)$. Cette évolution peut être interprétée en terme de mécanisme réactionnel permettant de choisir le modèle cinétique à appliquer de manière moins empirique. Si E_{α} est constante, le mécanisme réactionnel global est simple avec une cinétique à une énergie d'activation, sinon, le mécanisme réactionnel est complexe, nécessitant un modèle à plusieurs énergies d'activation [Sbirrazzuoli et al. 1997].

I-4.3.2. Méthode de Friedman

En utilisant le logarithme de l'Eq.(I 65), nous pouvons réécrire :

$$\ln\left(\frac{\partial \alpha}{\partial t}\right)_{\alpha} = \ln[A_{\alpha} f(\alpha)] - \left(\frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}}\right) \quad (\text{I } 67)$$

Cette méthode nécessite de connaître le taux d'avancement et la température pour chaque conversion α . Ainsi, pour une série d'expériences anisothermes, la pente de la droite obtenue en traçant le terme de gauche de l'Eq.(I 67) en fonction de l'inverse de la température donne la valeur de l'énergie d'activation pour chaque conversion. La méthode de Friedman est simple à utiliser et ne fait aucune approximation. Par contre, elle est sensible au bruit de mesure expérimental [Sbirrazzuoli et al. 1997], si bien que d'autres méthodes ont dû être développées pour y remédier. Ces méthodes sont appelées méthodes intégrales.

I-4.3.3. Méthodes intégrales

Ces méthodes utilisent la forme intégrale de l'Eq.(I 65). Dans le cas d'une réaction isotherme, l'intégration de cette équation, après réarrangement, conduit à :

$$\ln(t_{\alpha,i}) = \ln \left[\frac{g(\alpha)}{A_\alpha} \right] + \frac{E_\alpha}{RT_i} \quad (\text{I 68})$$

$t_{\alpha,i}$ est le temps correspondant à la conversion α pour une réaction isotherme à la température T_i . A partir de l'Eq.(I 68), E_α est obtenu directement pour plusieurs expériences isothermes, en traçant le logarithme du temps en fonction de l'inverse de la température Fig. I.26.

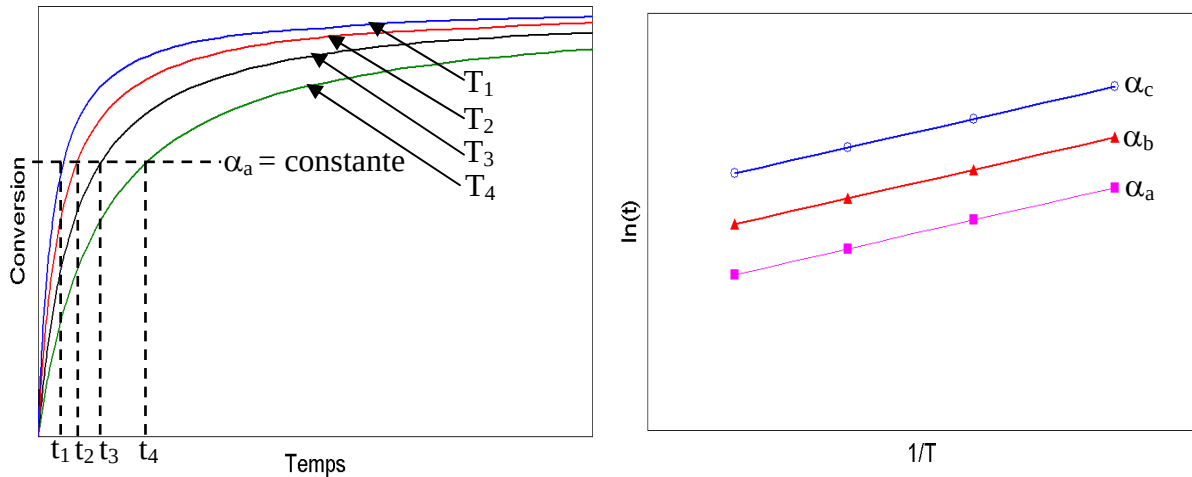


Fig. I.26 : Description de l'analyse de la méthode intégrale isotherme.

Dans le cas d'expériences anisothermes, le problème est plus complexe. Aucune intégrale rigoureuse permettant le calcul de E_α ne peut plus être obtenue. Nous obtenons cependant des expressions moyennant certaines approximations dans le cas d'expériences anisothermes. Pour cela, nous considérons une forme modifiée de l'Eq.(I 65) :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} = \frac{A_\alpha}{q} \cdot \exp \left(\frac{-E_\alpha}{RT} \right) \cdot f(\alpha) \quad (\text{I 69})$$

où q est la rampe de température $\left(q = \frac{dT}{dt} \right)$. En notant $\left(u = \frac{E_\alpha}{RT} \right)$, la forme intégrale s'écrit :

$$g(\alpha) = \frac{A_\alpha E_\alpha}{Rq} P(u) \quad (I 70)$$

$$\text{avec } P(u) = \frac{e^{-u}}{u} - \int_0^\infty \left(\frac{e^{-u}}{u} \right) du \quad (I 71)$$

Dans ce cas, il n'y a pas de forme analytique permettant de calculer $P(u)$. Certains auteurs utilisent une forme approchée de $P(u)$ pour obtenir une équation linéaire dont la pente donne accès à l'énergie d'activation. Différentes méthodes sont proposées dans la littérature.

I-4.3.4. Méthode d'Ozawa, Flynn et Wall

Cette méthode fait partie des méthodes intégrales linéaires et repose sur l'approximation suivante, valable pour $20 < u < 60$:

$$\ln P(u) \cong 5,3305 - 1,052 u \quad (I 72)$$

Ainsi, l'Eq.(I 70) devient une équation linéaire ayant la forme suivante :

$$\ln q \cong \ln \left(\frac{A_\alpha \cdot E_\alpha}{R} \right) - \ln g(\alpha) - 5,3305 + 1,052 \left(\frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \right) \quad (I 73)$$

En traçant le logarithme de (q) en fonction de l'inverse de (T) pour une conversion et en répétant cette opération pour chaque conversion, nous obtenons la dépendance de E_α avec α .

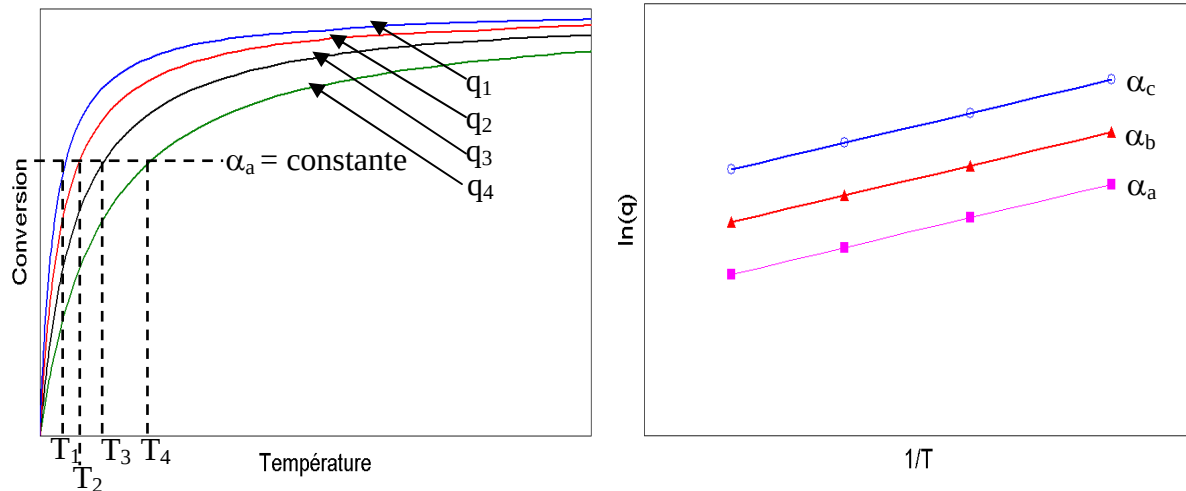


Fig. I.27 : Description de l'analyse de la méthode d'Ozawa, Flynn et Wall.

I-4.3.5. Méthode de Kissinger, Akahira et Sunose (KAS)

Il s'agit aussi d'une méthode intégrale linéaire. L'approximation utilisée est la suivante, pour $20 < u < 50$:

$$P(u) = (e^{-u})/u^2 \quad (\text{I } 74)$$

Il en découle l'équation de Kissinger, Akahira et Sunose qui donne l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la conversion par un tracé similaire au précédent :

$$\ln\left(\frac{q}{T_\alpha^2}\right) \cong \ln\left(\frac{A_\alpha \cdot R}{E_\alpha}\right) - \ln g(\alpha) - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (\text{I } 75)$$

La méthode KAS n'utilise pas la puissance mesurée. Par contre, comme toutes les méthodes intégrales, elle ne s'applique que pour une programmation linéaire de température [Sbirrazzuoli et al. 1997].

Cette méthode est une extension de la méthode de Kissinger qui calcule l'énergie d'activation d'un système à partir de l'évolution de la température du maximum du pic exothermique (T_m) en fonction de la vitesse q :

$$\ln\left(\frac{q}{T_m^2}\right) = C - \frac{E}{RT_m} \quad (\text{I } 76)$$

L'auteur suppose dans ce cas que le maximum de vitesse de réaction correspond au maximum du pic. Cependant, le degré de conversion au sommet du pic n'est pas constant dans le cas de mécanismes complexes et il est alors préférable d'utiliser la méthode KAS [Sbirrazzuoli et al. 1997].

[Leroy 2000] et [Sbirrazzuoli 1997] montrent que la méthode de Friedman est la plus précise. Cela provient probablement du fait que cette méthode ne repose sur aucune approximation mathématique. La méthode d'Ozawa, Flynn et Wall est également bien adaptée, sauf aux valeurs extrêmes de conversion. La méthode de Kissinger, Akahira et Sunose donne de moins bons résultats que les deux méthodes précédentes. L'approche classique consiste à utiliser les méthodes intégrales pour détecter une éventuelle influence du bruit de mesure sur la méthode de Friedman.

I-4.4. Conclusion

La modélisation de la cinétique de réticulation et de vulcanisation est abordée de deux manières différentes. Concernant le système polyuréthane, les modèles mécanistiques ne s'appliquent qu'aux cas simples où un diol et un diisocyanate sont en présence. La présence de plusieurs alcools ou les différences de réactivité perturbent le modèle, si bien que les modèles empiriques sont souvent mieux adaptés. Le modèle de Kamal et Sourour rend bien compte du comportement cinétique de la réaction d'un diol et d'un diisocyanate en tenant compte du caractère autocatalytique de l'uréthane. La cinétique de systèmes complexes à plusieurs réactions est modélisée avec une mise en série de plusieurs modèles d'ordre n . Ce travail, réalisé sur des résines époxydes, ajuste bien les pics exothermiques engendrés par les différentes réactions. Les auteurs montrent les limites de leur modèle et proposent de mettre en série des modèles de Kamal et Sourour (15 paramètres), néanmoins ils ne l'ont pas fait devant les difficultés à déterminer l'ensemble des paramètres.

La vulcanisation du caoutchouc naturel se base sur une chimie très complexe. Deux modèles sont proposés dans la littérature. Le premier est un modèle mécanistique (modèle de Coran, Ding et Leonov) basé sur un schéma réactionnel simplifié mettant en jeu des réactions d'ordre un. Il prend en compte l'ensemble des phénomènes rencontrés lors de la vulcanisation (réversion, temps d'induction, variation des propriétés en début de vulcanisation) sauf l'augmentation des propriétés durant la phase de maturation observée à basse température. Ce modèle comporte 14 paramètres relativement simples à déterminer. Le deuxième modèle (modèle d'Isayev) est empirique et compte 5 paramètres. Il considère les propriétés constantes avant le temps d'induction et suppose le réseau stable en fin de vulcanisation.

Divers phénomènes peuvent modifier le comportement de la réaction et faire diverger les modèles. Pour le polyuréthane, le phénomène de vitrification ralentit la réaction [Feger et al. 1984]. L'ordre global du modèle évolue alors avec la conversion. [Kenny et Trivisiano 1991] [Lam et al. 1990] modifient les modèles par un facteur appelé conversion maximale qui fait converger la conversion vers une valeur critique inférieure à un. [Fournier et al. 1996] combinent de façon empirique une fonction à deux paramètres avec le modèle de Kamal et Sourour. Une autre approche consiste à faire varier les ordres de réaction des modèles avec la température. Cette approche multiplie le nombre de constantes, facilitant l'ajustement des courbes expérimentales. Ainsi [O'Brien et White 2003] utilisent le modèle de Kamal et Sourour et obtiennent au final un modèle à 19 constantes.

L'analyse isoconversionnelle va alors jouer un rôle important dans la compréhension des phénomènes et aider à estimer un ordre de grandeur des paramètres du modèle choisi. Cette technique donne des informations sur l'évolution de la valeur de l'énergie d'activation sans faire d'hypothèse sur la forme du modèle cinétique.

I-5. RESULTATS : ETUDE CINETIQUE DU POLYURETHANE

I-5.1. Protocole opératoire de mélangeage

I-5.1.1. Formulation utilisée

Réalisé par notre partenaire industriel, le quasi-prépolymère est fabriqué à partir de MDI. Le polyol est un polyester, l'allongeur de chaîne est du BDO et le catalyseur est à base de mercure. Ce catalyseur accélère en priorité la réaction du BDO [Hepburn 1991] mais également la formation des allophanates [Yilgor et McGrath 1985]. La formulation est donnée dans le tableau suivant Tab. I.1.

Produits	Parts	$\overline{M}_w$
Quasi prépolymère	100	15 000 – 20 000
Polyol	100	≈ 2500
Allongeur	13,05	90
Catalyseur	0,09	-

Tab. I.1 : Système polyuréthane utilisé pour l'étude.

Le quasi-prépolymère est caractérisé par son pourcentage de sites réactifs déterminé par titrage. Le réseau tridimensionnel est obtenu avec un excès d'isocyanate, c'est à dire avec un rapport stœchiométrique (r) inférieur à un :

$$r = \frac{\text{nombre de fonctions OH}}{\text{nombre de fonctions NCO}} = \frac{f_{\text{BDO}} \frac{m_{\text{BDO}}}{M_{\text{BDO}}} + f_{\text{Allongeur}} \frac{m_{\text{Allongeur}}}{M_{\text{Allongeur}}}}{f_{\text{NCO}} \frac{m_{\text{NCO}}}{M_{\text{NCO}}}} \quad (\text{I } 77)$$

f est la fonctionnalité du réactif en indice, m sa masse dans le mélange et M sa masse moléculaire. Le mélange est réalisé pour obtenir un rapport stœchiométrique égal à 0,95.

I-5.1.2. Mélange (A)

Le système polyuréthane est réactif dès la mise en contact des constituants. La préparation de l'échantillon doit suivre en conséquence un protocole très strict pour obtenir des mesures répétitives et correctes. Le mélangeage est entre autre très important car il conditionne l'homogénéité du milieu. La préparation de la formulation se déroule en deux étapes. La première consiste à mélanger les constituants à groupements alcool, le catalyseur et l'agent de dégazage (mélange A). Ce mélange non réactif peut être conservé plusieurs mois à

condition d'être stocké dans un récipient inerte (en verre) et hermétique (joint paraffinique). Lors de la deuxième étape, le quasi-prépolymère est ajouté à ce mélange. Cette étape, propre à chaque technique de mesure, sera décrite le moment opportun.

Le mélange (A) est fabriqué par quantité de 250 grammes ce qui permet de réaliser toute une campagne d'essais cinétiques et rhéologiques. La technique de mélangeage est la même que celle utilisée dans le laboratoire de recherche de notre partenaire industriel. Les constituants sont d'abord étuvés à 45°C durant 24 heures sous vide pour rendre les constituants liquides. Le catalyseur est introduit en premier dans le récipient en verre de contenance 0,5 litre, puis l'allongeur de chaîne, le polyol et enfin l'agent de dégazage sont ajoutés. La vitesse de rotation du rotor est de 800 tours par minute durant quatre minutes. Le mélange est ensuite de nouveau étuvé sous vide à 45°C, complété avec de l'azote et fermé hermétiquement à l'aide du film paraffinique. Le récipient ainsi fermé est placé dans un dessiccateur hermétique (joint en graisse de silicone plus film paraffinique) avec un fond de sel de silice absorbant l'humidité de l'air contenu dans le dessiccateur. Pour chaque prélèvement ultérieur, un dégazage sera effectué sur le mélange (A) avant et après le prélèvement. Ces précautions lourdes à mettre en place limitent le contact entre le mélange et l'humidité ambiante qui risquerait de diminuer l'effet du catalyseur et qui se fixe sur les fonctions alcools.

I-5.2. Suivi cinétique en DSC

I-5.2.1. Préparation et mise en place de l'échantillon

Le mélange nécessaire à chaque essai est réalisé en petite quantité (4 grammes) en prélevant la quantité nécessaire du mélange (A) et la quantité correspondante de quasi-prépolymère. Le mélange est effectué à température ambiante. La réactivité de ce mélange impose de travailler le plus vite possible. Les constituants sont prélevés à l'aide d'une seringue et dosés dans un récipient en verre de petite contenance (10 ml). L'embout de la seringue est une aiguille de 1 mm de diamètre. Chaque constituant est pesé en commençant par le mélange (A) plus difficile à doser car plus visqueux, puis nous ajoutons le quasi-prépolymère. Le temps de contact lors de la pesée est d'environ 5 secondes. Le mélangeage se fait à l'aide d'une spatule de manière énergique durant 12 secondes. Nous vérifions que ce temps est nécessaire et suffisant en réalisant des mesures d'enthalpie de réaction en DSC pour différents temps de mélangeage. Ce critère, qui correspond à la quantité de chaleur dégagée, semble être un bon moyen de vérifier la qualité du mélange. En effet, nous ne prélevons que 20 mg sur les 4 g si bien que, si le mélange est mauvais, le rapport stœchiométrique n'est plus respecté. En conséquence, toutes les fonctions n'auront pas réagi, entraînant des différences d'enthalpie. Nous vérifions qu'un palier d'exothermie est obtenu à partir de 10 secondes, Fig. I.28.

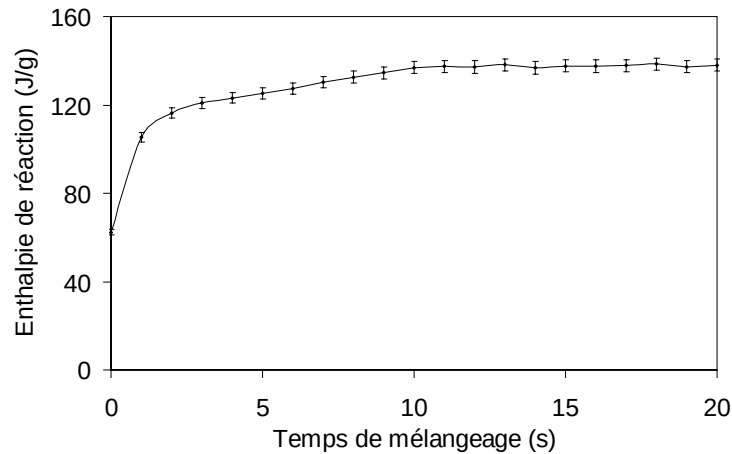


Fig. I.28 : Evolution de l'enthalpie de réaction à 80°C en fonction du temps de mélangeage.

La quantité de matière introduite dans la capsule de mesure est comprise entre 12 et 20 mg. Cette quantité doit être suffisante pour que l'exothermie de la réaction soit assez grande pour être mesurée, mais pas trop pour éviter les gradients thermiques au sein de l'échantillon au cours de la réaction. La pesée des 20 mg, le sertissage et l'introduction de la capsule doivent être réalisés en des temps très courts (inférieurs à 20 secondes). Le cumul des temps est de 37 secondes, il s'agit d'un compromis entre un bon mélangeage et un temps suffisamment court pour éviter un début de réaction.

Une fois la capsule préparée, il existe deux types de pilotage de l'essai. Il est possible de travailler à température constante et d'enregistrer le dégagement de chaleur au cours du temps (mode isotherme) ou d'imposer une rampe de température et d'enregistrer le flux de chaleur en fonction de la température (mode dynamique ou anisotherme).

I-5.2.2. Mode anisotherme

Dans ce mode de fonctionnement, nous imposons une vitesse de montée en température (q) pour passer d'une température initiale à une température finale proche de la température de dégradation. L'exothermie de la réaction est alors mesurée en fonction de la température.

- **Mise en place de la capsule**

Le déséquilibre thermique engendré par l'introduction de la capsule est peu déterminant car la température de départ est très faible et la réaction ne démarre pas à cette température (état vitreux). En conséquence, une fois la capsule introduite, nous fixons un temps suffisamment long pour atteindre l'équilibre thermique avant de démarrer l'essai. Nous imposons ensuite une rampe de température linéaire avec le temps ($T = qt + 203$). La valeur de q s'exprime en K/mn, t en mn. Ainsi, T sera en degré kelvin.

- Conditions d'essais

Le choix des vitesses de montée en température est important. En effet, si cette vitesse est trop faible, le pic exothermique est aplati (temps d'essai long) si bien que l'incertitude sur la mesure est importante. En revanche, si la vitesse est trop importante, il y a un risque d'obtenir une réaction incomplète car l'appareil est alors saturé par des valeurs importantes de flux de chaleur [Hedreul 1998]. La température de transition vitreuse se situe à -55°C , l'essai démarre donc à -70°C . La dégradation intervient au delà de 200°C , cette température sera choisie comme température de fin d'essai. Un deuxième passage permet de s'assurer que la réaction est complète. Les différentes valeurs de vitesse s'étalent de 2 à $16^{\circ}\text{C}/\text{mn}$.

- Avantages et limites du mode anisotherme

Cette méthode permet d'obtenir une quantité élevée de couples (temps-température / conversion) [Hedreul 1998]. Les thermogrammes anisothermes présentent l'évolution du flux de chaleur (dH/dt) en fonction de la température. Cette mesure est la somme de deux termes source de chaleur. La première source due à la contribution de la capacité calorifique ($C_p.q$) est appelée ligne de base et la deuxième est due à l'exothermie de la réaction ($Q_T.d\alpha/dt$) :

$$\frac{dH}{dt} = C_p.q - Q_T \frac{d\alpha}{dt} \quad (\text{I } 78)$$

La principale difficulté du mode anisotherme est de déconvoluer ces deux termes pour obtenir la source de chaleur propre à l'exothermie de la réaction. [Scott et Saad 1993] et [Sourour et Kamal 1976] préconisent un deuxième passage dans les mêmes conditions pour obtenir la ligne de base. Cette mesure donne en fait accès à la capacité calorifique du produit fini. La méthode la plus précise consiste à calculer la capacité calorifique C_p qui est une fonction de la conversion et de la température. [Bailleul 1997] utilise la forme suivante :

$$C_p(T, \alpha) = (1 - \alpha)C_{p_0}(T) + \alpha C_{p_1}(T) \quad (\text{I } 79)$$

C_{p_0} et C_{p_1} sont respectivement les capacités calorifiques du mélange avant et après réaction. La capacité calorifique du produit réticulé est obtenue après un deuxième passage sur une plage de température comprise entre 0°C et 200°C . Nous obtenons pour notre système :

$$C_{p_1}(\text{J/gK}) = 2,2 \cdot 10^{-3} T(\text{K}) + 1,08 \quad (\text{I } 80)$$

Pour le mélange de départ, il est difficile de définir cette loi car le matériau réagit au delà de -20°C . Les valeurs de la loi de capacité calorifique sont alors données pour une plage de température comprise entre -45°C et -20°C :

$$C_{p_0}(\text{J/gK}) = 1,9 \cdot 10^{-3} T(\text{K}) + 1,20 \quad (\text{I } 81)$$

Pour obtenir $C_p(T, \alpha)$, il est nécessaire de connaître la conversion. En première approximation, nous soustrayons la ligne de base obtenue lors du deuxième passage au premier thermogramme (c'est à dire $C_{p1}(T).q$). Cette première déconvolution donne accès à la conversion. Nous calculons alors la valeur de $C_p(T, \alpha)$. Nous obtenons alors une nouvelle ligne de base qui est soustraite du pic exothermique. Nous recalculons ainsi une nouvelle conversion. Par itération, il est possible d'affiner la valeur de la conversion. La ligne de base ainsi obtenue est dite intégrale car elle dépend de la conversion. Néanmoins, la différence avec la ligne de base obtenue après un deuxième passage est faible, Fig. I.29.

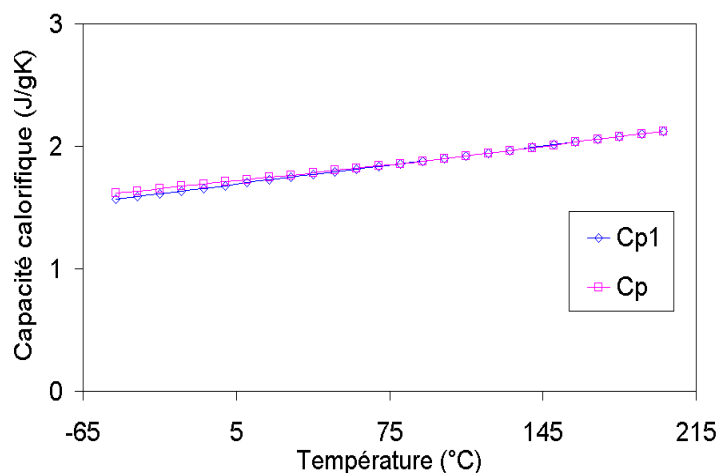


Fig. I.29 : Comparaison des capacités calorifiques $C_{p1}(T)$ et $C_p(T, \alpha)$ après trois itérations.

- Résultats

La température de transition vitreuse est obtenue pour le mélange de départ à -51°C . La température de transition vitreuse du produit complètement réticulé est de -35°C . Nous ne serons pas confrontés au problème de la vitrification.

Les thermogrammes correspondant à la réaction présentent un pic exothermique Fig. I.30. Il s'étale de -20°C jusqu'à 180°C . Plus la rampe de température est grande et plus la réaction est décalée vers des températures élevées. Il apparaît deux épaulements faiblement marqués pour chaque rampe de température. Le premier se situe avant le pic à environ 30°C et est bien distinct pour les faibles vitesses de montée en température. Le deuxième se situe en fin de réaction aux alentours de 150°C . L'enthalpie totale de réaction est de $161 \pm 5 \text{ J/g}$ et l'enthalpie résiduelle obtenue lors du deuxième passage est nulle. L'absence de départ de produits volatils est vérifiée par une pesée de la capsule avant et après essai. L'erreur estimée est de 6 %. Elle est obtenue en faisant des séries de 5 essais. Il s'agit d'une erreur moyenne qui sera considérée comme valable pour l'ensemble des essais de DSC.

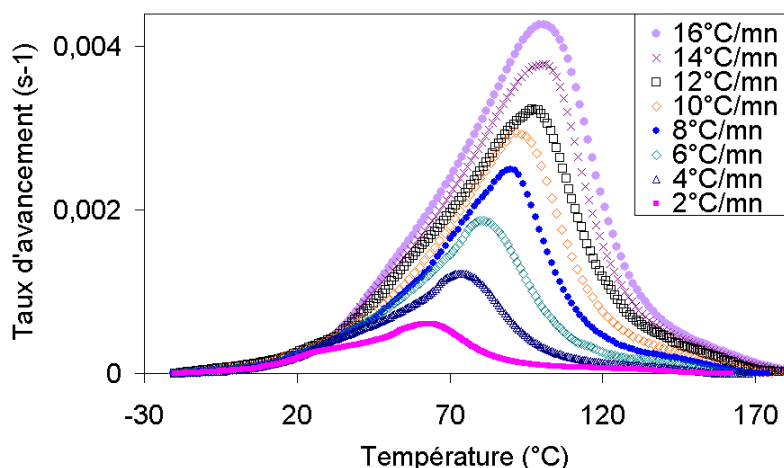


Fig. I.30 : Taux d'avancement en fonction de la température en mode anisotherme.

L'évolution de la conversion en fonction la température est présentée pour les différentes rampes de température, Fig. I.31. L'augmentation de la vitesse de chauffe décale les thermogrammes vers les hautes températures. Le thermogramme obtenu à 16°C/mn est très proche de celui à 14°C/mn. Cela peut s'expliquer par le fait que l'appareil de mesure sature et que nous atteignons ses limites. Nous ne chercherons donc pas à imposer des rampes de température plus élevées. Chaque courbe se caractérise par sa forme sigmoïdale avec un départ lent, une brusque accélération et un ralentissement sur la fin.

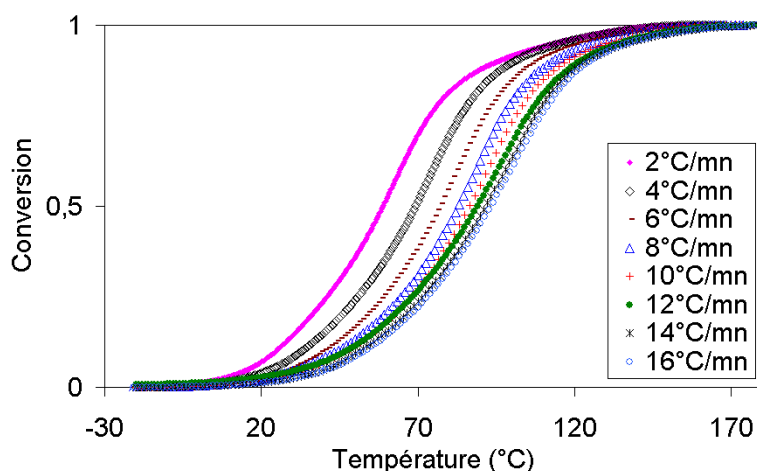


Fig. I.31 : Evolution de la conversion avec la température en mode anisotherme.

I-5.2.3. Mode isotherme

Dans ce mode de fonctionnement, une température constante est imposée et nous mesurons l'exothermie de la réaction au cours du temps. Il existe deux difficultés, une lors de l'introduction de la capsule dans le four et une autre pour déterminer la fin de la réaction.

- Introduction de la capsule

Cette étape est déterminante pour la suite des résultats. Le four est chauffé à la température de l'essai et équilibré thermiquement. La capsule sertie à température ambiante est alors introduite dans le four. Cette approche est souvent utilisée pour les thermodurcissables [Atarsia et Boukhili 2000] [Moroni et al. 1986] [Scott et Saad 1993] [Riccardi et al. 1984]. La température de la capsule proche de la température ambiante perturbe l'équilibre thermique du four. Le temps de stabilisation atteint parfois les deux minutes sur certains appareils. Nous préférons utiliser une DSC Mettler Toledo (disponible à l'Université de Nice Sophia Antipolis) équipée d'un bras mécanique. Le temps d'introduction est considérablement réduit (il passe de 1 minute à 5 secondes). L'équilibre thermique est donc beaucoup moins perturbé, si bien que le temps de stabilisation de l'appareil est considérablement réduit. Pour déterminer ce temps de stabilisation, nous utilisons un produit ayant complètement réagi et nous suivons le protocole d'introduction. La seule perturbation thermique est alors due à l'introduction de l'échantillon et à sa mise en température. Le retour à la ligne de base est obtenu en moins de 15 secondes.

- Détermination de la fin de l'essai

La fin de l'essai correspond au retour à la ligne de base qui est déterminée en faisant une mesure avec deux capsules vides [Atarsia et Boukhili 2000] [Moroni et al. 1986] [Sourour et Kamal 1976]. Pour des réactions longues (supérieures à 5 heures), il est difficile de prolonger l'essai jusqu'à la fin de la réaction. En effet, le nombre de points d'acquisition est limité, si bien que, plus le temps de mesure est long et plus la quantité d'information perdue au début de la réaction est importante. De plus, aux temps longs, l'exothermie est couverte par le bruit de mesure entraînant des difficultés à ajuster la fin du signal sur la ligne de base. Le temps limite d'acquisition est fixé à deux heures. Un passage en anisotherme permet de mesurer l'enthalpie résiduelle et la température de transition vitreuse du produit réticulé [Hedreul 1998] [Sourour et Kamal 1976].

- Conditions d'essais

Le procédé industriel consiste à mélanger les produits à 45°C et à injecter le tout dans un moule chauffé à 80°C. Les pièces industrielles peuvent avoir un volume important, si bien que la combinaison entre l'exothermie et la faible conductivité thermique du matériau engendre des autoéchauffements locaux de plusieurs dizaines de degrés. Nous avons donc choisi une gamme de température s'étalant de 40 à 100°C. Aux températures supérieures, la réaction est trop rapide et l'importance de la perte de données durant la stabilisation thermique de la DSC ne rend plus les mesures exploitables. Le passage en mode anisotherme après trempe est réalisé avec une rampe de température élevée (10°C/mn) car la plus grosse partie de l'exothermie est dégagée durant la mesure en mode isotherme. Le balayage s'effectue sur une gamme de température de -70°C à 200°C.

- Résultats

En mode isotherme, la contribution de la capacité calorifique ($C_p \cdot q$) est nulle ($q=0$), si bien que le signal obtenu est directement proportionnel à l'exothermie de la réaction. L'intégration de l'aire comprise entre le thermogramme et la ligne de base d'ordonnée nulle permet de déterminer l'enthalpie totale de la réaction (Q_T). Il n'y a pas de corrélation entre l'enthalpie totale et la température, Fig. I.32. Les valeurs d'enthalpie sont déterminées à partir de 5 thermogrammes pour chaque température avec un écart type moyen de 4 J/g. Pour une même température, les écarts entre thermogrammes se situent en début de réaction. Ensuite, les thermogrammes se superposent bien. La valeur moyenne de l'enthalpie est de 141 J/g avec une diminution d'enthalpie de 6 J/g à 100°C. Au delà, la réaction est trop rapide pour être mesurée correctement et beaucoup d'information est perdue lors de la stabilisation.

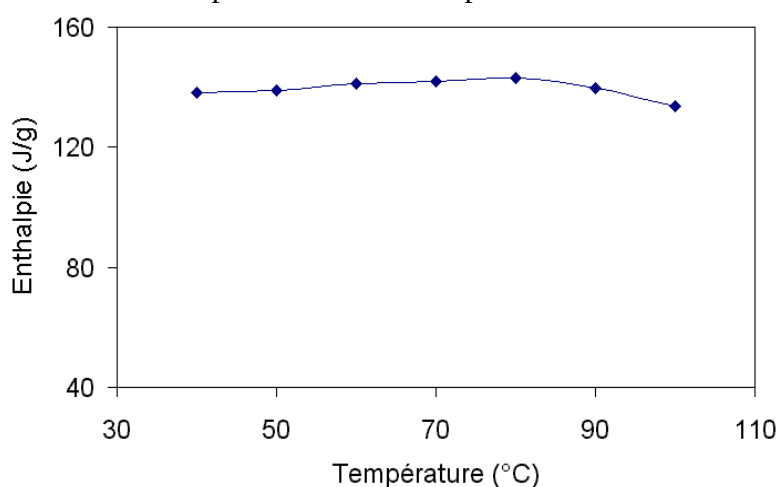


Fig. I.32 : Enthalpie de réaction pour les essais isothermes obtenus à différentes températures.

L'enthalpie résiduelle mesurée par un second passage en mode anisotherme est faible ($\cong 10$ J/g) si bien que la réaction isotherme n'est pas complète. Le dégagement de chaleur se situe sur une plage s'étalant de 120°C à 170°C. Ce pic est cependant très aplati. Son origine n'est pas due au phénomène de vitrification puisque la température de transition vitreuse après réaction est de -35°C. La réaction n'est pas complète car la durée de mesure isotherme n'est pas assez longue. Pour des mesures plus longues (>5 heures), l'enthalpie résiduelle est nulle. Le produit extrait des capsules est un matériau fortement élastique de couleur opaque, qui indique l'absence de dégradation thermique (sinon le produit serait jaune et poisseux). La valeur de l'enthalpie totale (enthalpie de réaction + enthalpie résiduelle soit 151 ± 4 J/g) est légèrement inférieure à l'enthalpie de réaction anisotherme (161 ± 5 J/g). Cet écart est attribué à la perte de données lors de la stabilisation thermique en mode isotherme.

La réaction démarre rapidement pour toutes les températures avec un pic en début de réaction Fig. I.33. Ce pic est caractéristique des systèmes autocatalytiques. Un épaulement est présent pour les temps plus longs. Ce phénomène n'apparaît pas pour les réactions simplement autocatalytiques. La température joue un rôle singulier sur cet effet. Aux faibles

températures, l'épaulement n'est pas très net. La réaction globale est très longue, si bien que l'exothermie de cet épaulement est dégagée sur des temps longs. A 70°C et 80°C, l'effet est amplifié prenant même la forme d'un pic secondaire à 80°C. Aux températures supérieures, l'épaulement semble disparaître. L'exothermie de l'épaulement est alors cachée par l'exothermie du premier pic. Ces premiers résultats montrent la complexité de notre système avec deux phénomènes exothermiques décalés dans le temps avec des enthalpies différentes. Ces deux phénomènes pourraient correspondre à deux réactions distinctes.

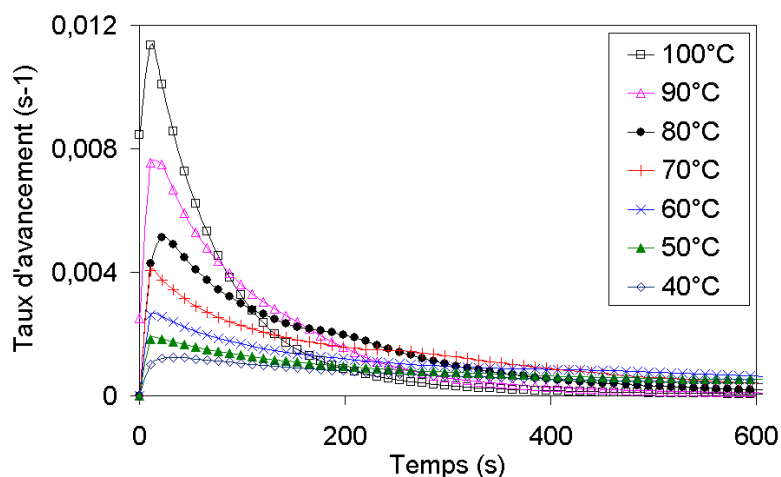


Fig. I.33: Taux d'avancement en fonction du temps en mode isotherme (Zoom).

Bien que les essais soient réalisés plusieurs fois, il est difficile d'être reproductible sur le début des courbes (20 premières secondes). Les thermogrammes affichant le taux d'avancement en fonction du temps Fig. I.33, ou de la conversion Fig. I.34, présentent des différences aux temps courts. En effet, deux types de thermogrammes se dessinent. Pour des températures inférieures ou égales à 70°C, le maximum de taux d'avancement est atteint pour une même conversion (0,04), quelle que soit la température. Pour les températures supérieures ou égales à 80°C, le maximum de taux d'avancement est atteint pour une conversion plus élevée (0,1). Le pic se décale vers des conversions plus élevées avec la température. Ce phénomène est dû à l'effet autocatalytique ou à la difficulté d'enregistrement en début d'essai.

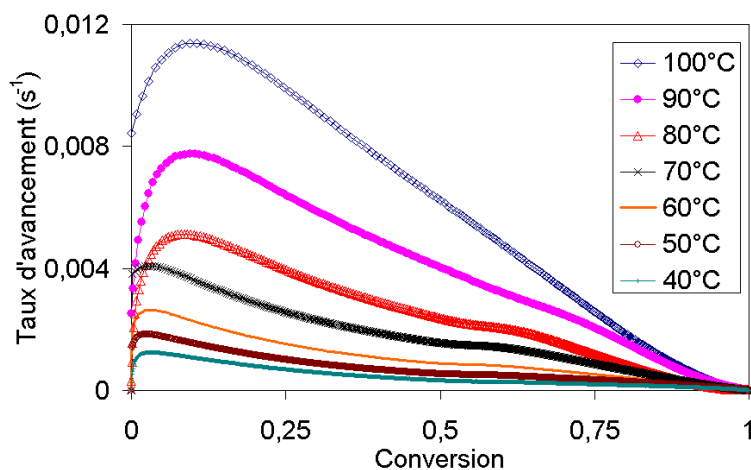


Fig. I.34 : Evolution du taux d'avancement en fonction de la conversion.

L'évolution de la conversion en fonction du temps montre l'effet singulier de la température sur l'avancée de la réaction. A 100°C, la réaction atteint son palier en 350 secondes, tandis qu'à 40°C, il faut plus de 5000 secondes. L'épaule est beaucoup moins marqué sur ce type de courbes, il se traduit ici par une rupture de pente pour des conversions de l'ordre de 0,3. Nous prenons l'enthalpie de réaction du mode anisotherme (161 J/g) pour calculer la conversion en mode isotherme car elle représente l'enthalpie totale de réaction. En conséquence, les conversions n'atteignent pas des valeurs de un à la fin de l'essai.

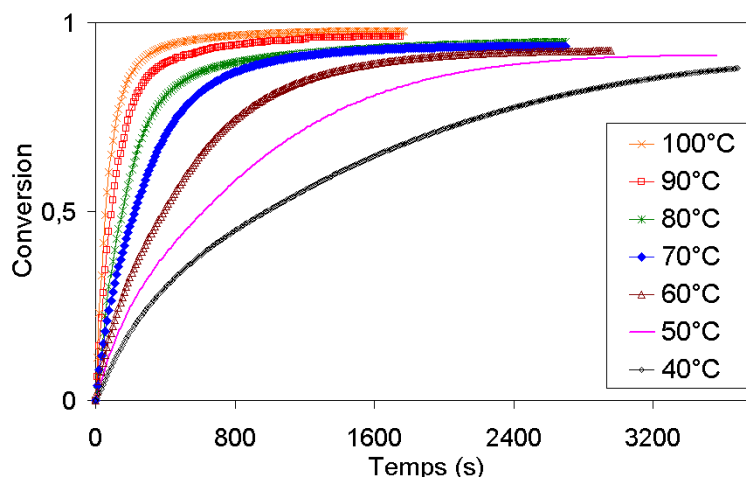


Fig. I.35 : Evolution de la conversion en fonction du temps en mode isotherme.

I-5.3. Suivi cinétique par titrage

Cette technique est utilisée pour valider les mesures de DSC. Elle consiste à doser en retour un échantillon ayant réagi pendant un certain temps à une température donnée. Les échantillons prélevés sont trempés dans une solution de di-n-butylamine à 2N dans le toluène (258 g de di-n-butylamine complétés à 1000 ml avec le toluène) qui va bloquer les fonctions isocyanates n'ayant pas encore réagi. Après dilution dans de l'isopropanol, le tout est titré avec de l'acide chlorhydrique en utilisant du vert de bromocrésol comme indicateur coloré [NFT 52-132,1988].

Le mélange est réalisé à la température de l'essai. Une sonde de température est placée dans le mélange. L'échantillon est placé dans un récipient parallélépipédique en verre. Les dimensions de l'échantillon sont (5x5x0,3 cm³). Nous prenons une faible épaisseur pour mieux évacuer les calories vers l'extérieur. Le mélange est placé pendant un certain temps à la température de l'essai dans une étuve. Le mélange est ensuite rapidement sorti de l'étuve. Une quantité est prélevée et plongée dans la solution de di-n-butylamine.

Plusieurs difficultés apparaissent. Tout d'abord, il est difficile d'imposer une température constante. La sonde indique des écarts de température dus à l'exothermie de la réaction de quelques degrés et ce d'autant plus que la température d'essai est importante. De plus, à partir d'une certaine conversion, le mélange est trop visqueux pour être extrait. La

qualité des essais repose sur la rapidité de prélèvement et de neutralisation par la solution. Nous estimons ce temps à 15 secondes. De plus, lorsque nous prélevons l'échantillon et que nous le plaçons dans l'erlemeyer contenant la solution, celui-ci se présente sous la forme d'une boulette de matière de 4 à 5 grammes. La solution peut alors ne pas parvenir à figer les sites réactifs placés au cœur de l'échantillon. Dans ce cas, la conversion mesurée risque d'être surestimée par rapport à la conversion réelle. Enfin, cette technique fournit peu de points de mesure. Il est en effet nécessaire de faire un essai pour chaque point. Ceci n'est pas sans poser des problèmes de reproductibilité au niveau des mélanges. A cause de toutes ces difficultés, cette technique ne peut pas être utilisée comme outil de modélisation.

La cinétique obtenue en titrage est plus lente que la cinétique mesurée en DSC Fig. I.36. L'ensemble des difficultés du titrage présageait une cinétique mesurée plus rapide que la cinétique réelle. En effet, lorsque le prélèvement est trop lent, la cinétique avance pendant celui-ci et les valeurs de conversion sont plus élevées que les valeurs réelles. Il en est de même si la régulation thermique est mauvaise, puisque l'essai se déroulera à une température plus élevée. Enfin, le fait que la solution ne neutralise pas immédiatement les fonctions isocyanates fait en sorte que plus de fonctions isocyanates sont consommées.

Néanmoins, les résultats ne sont pas trop éloignés de ceux obtenus en DSC et permettent de valider cette technique. En effet, en ayant réalisé cinq essais dans les mêmes conditions pour certains points, nous avons déterminé une erreur de 7% qui couvre les écarts. La conversion maximale atteinte est de 0,6. Celle-ci ne correspond pas à la limite de prélèvement (le matériau n'est pas encore trop visqueux). Simplement, au-delà de cette conversion, le produit est très collant et il n'est plus possible de le déposer dans l'erlemeyer en des temps raisonnables. Cette technique est lourde à mettre en place (un essai par point de mesure, important travail de nettoyage). De plus, le virage de l'indicateur coloré est déterminé de façon très subjective, si bien que les mesures devront être toujours réalisées par le même opérateur.

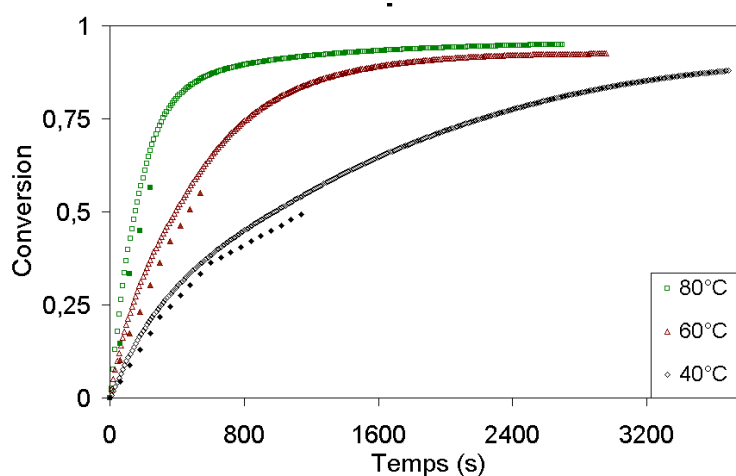


Fig. I.36 : Comparaison entre les mesures obtenues en DSC (symboles vides) et par titrage (symboles pleins).

I-5.4. Analyse isoconversionnelle

Les résultats expérimentaux obtenus en DSC, que ce soit en mode isotherme ou anisotherme, mettent en avant la complexité de la réaction. Les thermogrammes ne présentent pas les allures classiques des modèles de la littérature (modèle d'ordre n, modèle de Kamal et Sourour, modèle de Piloyan). Des épaulements ou des pics secondaires sont clairement mis en évidence. Ces phénomènes ne peuvent être attribués à des erreurs ou imprécisions concernant la mesure car ils sont répétables. Nous avons vu que notre système réactif est complexe en raison de sa formulation. Plusieurs réactions chimiques se déroulent en même temps. Afin de mieux comprendre les résultats obtenus et dans le but de mieux choisir un modèle adéquat, nous allons traiter les résultats de DSC avec l'analyse isoconversionnelle. Nous rappelons que l'analyse isoconversionnelle permet de juger de la complexité du système réactif et de déterminer la dépendance de l'énergie d'activation (E_α) avec la conversion (α). Le principe des méthodes isoconversionnelles postule qu'à conversion donnée, le taux d'avancement n'est fonction que de la température.

I-5.4.1. Mode isotherme

Les résultats obtenus en mode isotherme sont analysés à l'aide de deux méthodes isoconversionnelles. La première est la méthode différentielle de Friedman. Elle ne fait aucune hypothèse et s'appuie directement sur l'Eq.(I 67) dont nous rappelons la forme :

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = \ln[A_\alpha f(\alpha)] - \frac{E_\alpha}{RT}$$

où A_α est un facteur préexponentiel constant à conversion fixe. Nous voyons donc que, pour une conversion donnée, le tracé du terme de gauche en fonction de $1/T$ donne accès à l'énergie d'activation à travers la pente. Etablie sans approximation, cette méthode présente néanmoins l'inconvénient d'être très sensible au bruit de mesure. Il est donc nécessaire que les résultats soient les plus précis possible. L'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la conversion Fig. I.37 met en évidence la complexité du mécanisme réactionnel.

La deuxième méthode est la méthode intégrale. Elle est développée en vue de remédier à la sensibilité au bruit de mesure de la méthode de Friedman. Cette méthode utilise l'intégrale du signal et aboutit à l'Eq.(I 68) :

$$\ln(t)_\alpha = \ln\left[\frac{g(\alpha)}{A_\alpha}\right] + \frac{E_\alpha}{RT}$$

Le tracé du terme de gauche en fonction de $1/T$ à conversion donnée donne accès à l'énergie d'activation pour chaque conversion. Cette méthode est relativement simple à appliquer en mode isotherme Fig. I.37.

La méthode de Friedman et la méthode intégrale donnent la même tendance à propos de l'évolution de l'énergie d'activation avec la conversion Fig. I.37. Par contre, les valeurs d'énergie d'activation ne sont pas les mêmes. La méthode de Friedman donne des valeurs supérieures à celles de la méthode intégrale. Pour la méthode de Friedman, l'énergie d'activation est de 40 kJ/mol aux faibles conversions, puis atteint 48 kJ/mol pour une conversion de 0,6. La chute aux conversions élevées est difficile à interpréter car les régressions linéaires sont de faibles qualités. La méthode intégrale donne des valeurs d'énergies d'activation de 35 kJ/mol aux faibles conversions, de 45 kJ/mol pour des conversions plus élevées. Les régressions sont également de moins bonnes qualités aux conversions élevées.

Ces résultats montrent la présence d'une réaction avec une énergie d'activation de 40 kJ/mol et d'une deuxième réaction dont l'énergie d'activation est légèrement supérieure (de l'ordre de 45 à 48 kJ/mol). Les ordres de grandeurs des énergies d'activation proposés ici ne sont donnés qu'à titre indicatif ; en effet, l'analyse isoconversionnelle est très sensible à la qualité des régressions obtenues à partir des résultats expérimentaux de DSC.

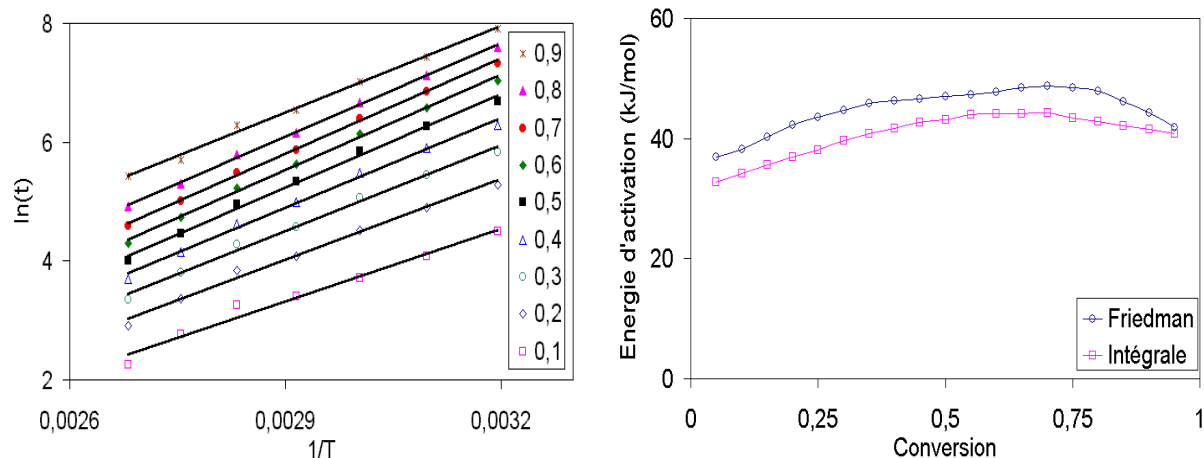


Fig. I.37 : Dépouillement selon la méthode intégrale et évolution de l'énergie d'activation avec la conversion en mode isotherme.

I-5.4.2. Mode anisotherme

L'analyse isoconversionnelle appliquée au mode isotherme ne donne pas de résultats pour des températures supérieures à 100°C. Il n'est donc pas possible de connaître les mécanismes intervenant pour des températures plus élevées. Nous avons également vu que les résultats sont assez imprécis en mode isotherme car, malgré les précautions de mesure, la cinétique de la réaction est difficile à suivre. Le mode anisotherme présente l'avantage de

donner des résultats plus précis. Par contre, l'analyse isoconversionnelle est très sensible à la ligne de base choisie [Leroy 2000]. La difficulté du mode anisotherme est d'interpréter les résultats sachant que nous faisons varier le taux d'avancement avec le temps et la température. Cette difficulté impose l'utilisation d'hypothèses en analyse isoconversionnelle.

Les différentes méthodes isoconversionnelles utilisées sont la méthode de Friedman, la méthode d'Ozawa, Flynn et Wall et la méthode de Kissinger, Akahira et Sunose Fig. I.38. Ces méthodes donnent les mêmes évolutions d'énergie d'activation avec la conversion Fig. I.38. Des écarts de valeur existent néanmoins, bien qu'ils ne soient pas très importants. En utilisant la méthode de Friedman, qui est la plus précise [Leroy 2000] [Sbirrazzuoli 1997], nous avons une valeur d'énergie d'activation de 41 kJ/mol pour les faibles conversions, puis un plateau apparaît avec une valeur de 49 kJ/mol pour des conversions de l'ordre de 0,5. En fin de conversion, la valeur de l'énergie d'activation augmente vers des valeurs de 60 à 90 kJ/mol. Les régressions aux fortes conversions sont satisfaisantes contrairement au mode isotherme Fig. I.38. Les autres méthodes donnent la même tendance avec des valeurs légèrement supérieures. La valeur obtenue aux faibles conversions est en accord avec la valeur obtenue en mode isotherme. L'analyse isoconversionnelle appliquée au mode anisotherme met donc en avant trois réactions.

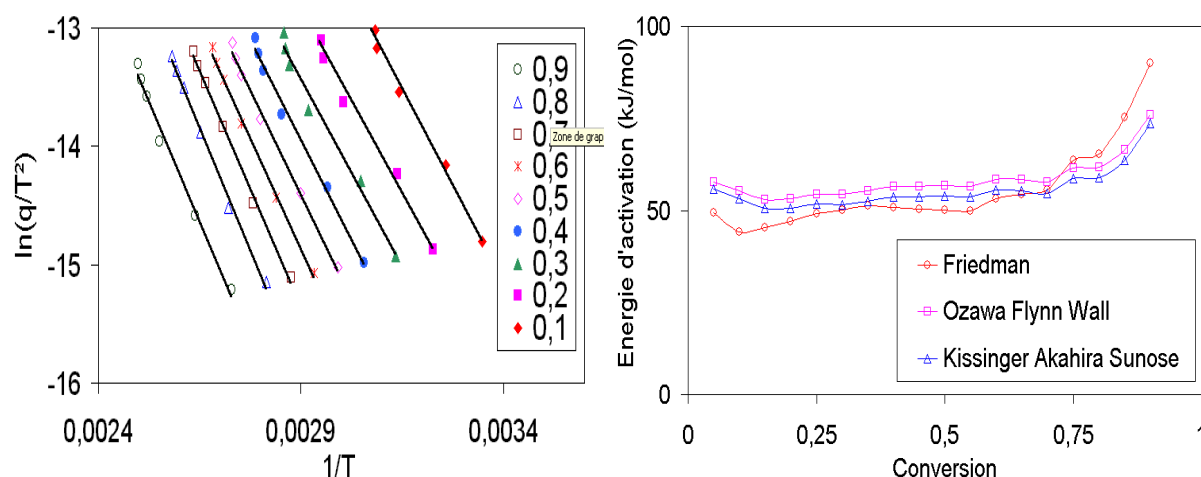


Fig. I.38 : Dépouillement selon la méthode de Kissinger Akahira Sunose et évolution de l'énergie d'activation avec la conversion en mode anisotherme.

Ces résultats sont en accord avec le schéma réactionnel déjà proposé où deux réactions conduisent à la formation d'uréthane à partir de deux diols différents. Ces réactions se produisent entre 40 et 80°C et ont des énergies d'activation proches de 40 kJ/mol [Krol et al. 1992]. D'après le schéma réactionnel, il existe une troisième réaction conduisant au réseau tridimensionnel avec formation de groupements allophanates. Cette réaction se déroule pour des températures supérieures à 120°C [Hepburn 1991] avec une énergie d'activation de 60 à 70 kJ/mol [Krol et al. 1992]. Nous sommes donc en présence de trois réactions qui ne peuvent être négligées les unes par rapport aux autres et qui doivent être prises en compte dans le modèle.

I-5.5. Modélisation

Nous avons vu la complexité du système utilisé où plusieurs réactions participent à la construction du réseau. Parmi les modèles de la littérature, les modèles mécanistiques montrent vite leurs limites. En effet, ils supposent souvent une réaction unique avec possibilité d'autocatalyse et avec des ordres de réaction de deux. L'application des modèles empiriques permet d'ajuster les courbes expérimentales, mais les modèles ne s'appliquent bien que si la gamme des conditions de mesure est restreinte. Dans notre cas, la gamme est large et la plupart des modèles sont pris en défaut. Le modèle de Kamal et Sourour peut s'appliquer aux mesures de DSC en faisant varier les paramètres avec les conditions de mesure. Nous aboutissons alors à un modèle à 8 constantes, différentes suivant le mode choisi. Cette approche n'est pas acceptable pour la prédiction du procédé industriel où les deux modes sont présents.

L'approche utilisée pour ajuster nos courbes expérimentales est celle de [Chiou et Letton 1992]. Ayant un système à trois réactions, nous optons pour une mise en série de trois modèles de Piloyan :

$$\left[\frac{d\alpha}{dt} \right]_{\text{total}} = \sum_{i=1}^3 g_i A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \cdot \alpha_i^{m_i} \cdot (1 - \alpha_i)^{n_i} \quad (\text{I } 82)$$

La somme des facteurs de poids (g_i) est égale à un. Les paramètres sont déterminés en mode anisotherme. Ils ne peuvent l'être en mode isotherme puisqu'une réaction peut être dominante à une température tandis que les autres le seront à d'autres températures. La difficulté est de déterminer les paramètres du modèles. Le modèle choisi utilise en effet 15 paramètres qui ne peuvent être déterminés par simple ajustement en utilisant une méthode de minimisation. Il est nécessaire de fixer un ordre de grandeur pour chaque paramètre pour que la technique d'ajustement puisse donner des résultats cohérents. Dans notre cas, l'analyse isoconversionnelle nous donne un ordre de grandeur des trois énergies d'activation :

$$E_1 \approx 40000 \text{ J/mol}$$

$$E_2 \approx 49000 \text{ J/mol}$$

$$E_3 \approx 60000 \text{ J/mol}$$

La difficulté est de déterminer les autres paramètres. La technique consiste tout d'abord à déterminer, à l'aide de la méthode de Runge Kutta d'ordre 4, l'évolution de la conversion en fonction de la température pour chaque réaction. Cette valeur de conversion donne accès à l'évolution du taux d'avancement en fonction de la température ou de la conversion. Pour déterminer les autres paramètres, nous fixons un ordre de grandeur pour n et m (compris entre 0 et 3) et pour les facteurs préexponentiels (compris entre 10000 et 150000 s^{-1}). Une minimisation est ensuite réalisée avec comme critère ($X < 10^{-3}$) avec X défini comme suit :

$$X = \frac{1}{n-1} \left(\sum_i^n (Y_i - \alpha_i) \right)^{1/2} \quad (I 83)$$

Y_i est la mesure, α_i est la donnée du modèle, n est le nombre de mesures. Nous faisons varier chaque paramètre d'une borne à l'autre par pas successifs jusqu'à convergence du critère. Cette technique est relativement lourde à mettre en place et nécessite des hypothèses sur les ordres de grandeurs des différents paramètres. Les résultats peuvent nécessiter une semaine de calcul car 15 paramètres sont ajustés avec un nombre de pas variable suivant la précision souhaitée. Le modèle est très sensible à la valeur de l'énergie d'activation. Les résultats de cette minimisation sont présentés dans le tableau suivant.

Pic	A_i (s^{-1})	E_i (J/mol)	m_i	n_i	g_i
a	21800	40000	0,13	1,45	0,41
b	58000	45800	0,525	1,15	0,38
c	110000	51000	0,2	1,90	0,21

Tab. I.2 : Paramètres cinétiques du modèle multi réactions.

Les résultats obtenus mettent en évidence la grande dépendance entre les différents paramètres du modèle. En effet, il est possible d'ajuster les courbes expérimentales de différentes façons avec un critère ayant la même valeur (existence de plusieurs minima). Ces résultats sont légèrement différents de ceux déjà publiés [Dimier et al. 2003]. Les résultats sont toutefois de la même qualité dans les deux cas. Néanmoins, les résultats présentés ici respectent mieux les prédictions de l'analyse isoconversionnelle. Les confrontations sont présentées sur les figures suivantes Fig I.39 à Fig I.42.

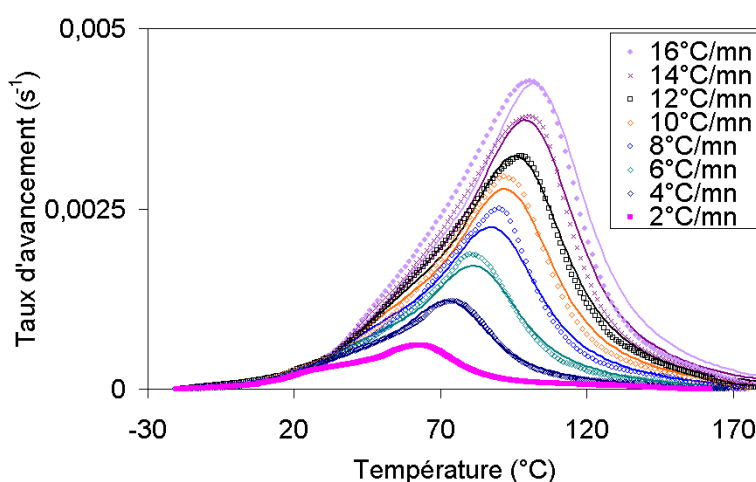


Fig. I.39 : Confrontation modèle (traits pleins) – expérience (symboles). Evolution du taux d'avancement avec la température (mode anisotherme).

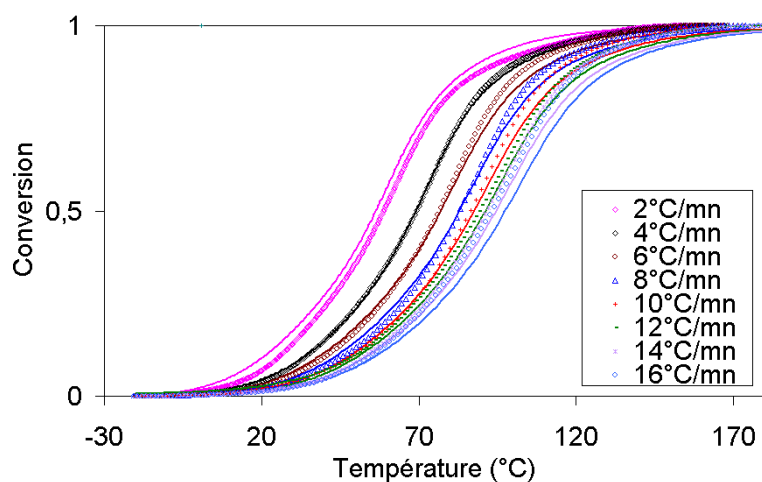


Fig. I.40 : Confrontation modèle (traits pleins) – expérience (symboles). Evolution de la conversion avec la température (mode anisotherme).

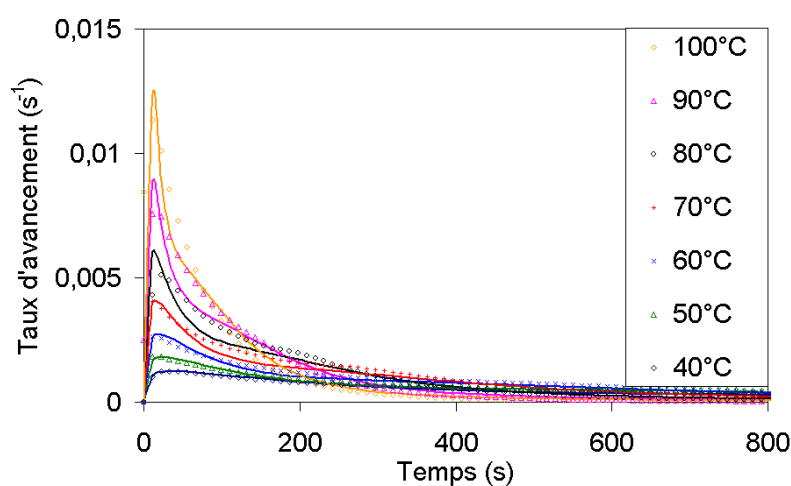


Fig. I.41 : Confrontation modèle (traits pleins) – expérience (symboles) – évolution du taux d'avancement avec le temps (mode isotherme).

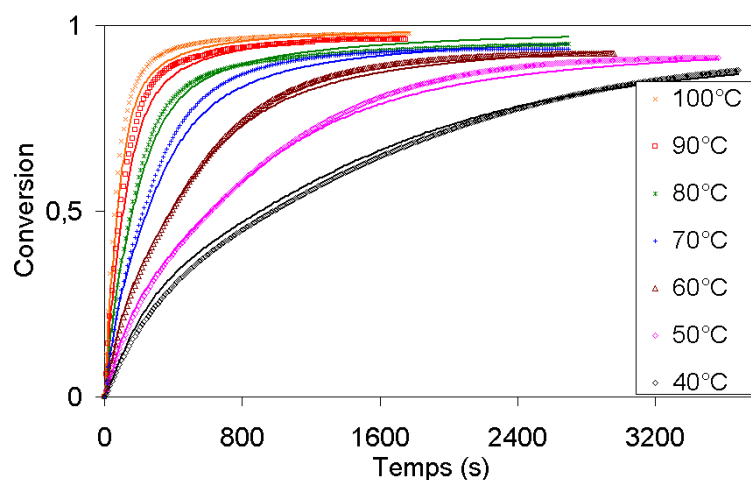


Fig. I.42 : Confrontation modèle (traits pleins) – expérience (symboles) – évolution de la conversion avec le temps (mode isotherme).

L'influence de chaque réaction est mise en évidence par le modèle, Fig. I.43 à Fig. I.46. En mode anisotherme, une première réaction démarre rapidement à faible température. Les deux autres se déroulent pour des températures plus élevées. Deux réactions sont complètes pour des températures inférieures à 120°C. La troisième a lieu préférentiellement à 120-140°C. En se basant sur les résultats de la littérature présentés en I.2, nous pouvons attribuer cette troisième réaction à la formation des allophanates. Les deux premières sont plus difficiles à attribuer. Il semble néanmoins que la première soit celle de la réaction du BDO avec les isocyanates. En effet, le catalyseur joue sur le BDO en le rendant très réactif.

Le mode isotherme permet de mieux comprendre comment se déroulent les réactions. Une première réaction domine aux temps courts. Elle est très réactive et a presque complètement réagi en 800 secondes à 40°C. Les deux autres réactions se déroulent sur des temps plus longs et notamment la troisième réaction présente une exothermie très faible, ceci expliquant les difficultés pour mettre en évidence cette réaction en analyse isoconversionnelle. La Fig. I.46 valide ainsi les résultats de l'analyse isoconversionnelle. Une première réaction s'impose aux temps courts. Puis, à partir d'une certaine conversion, la deuxième réaction intervient et impose son énergie d'activation. La troisième réaction intervient pour des temps beaucoup plus longs et ne marque pas les courbes isoconversionnelles. En réalité, les essais ne sont pas assez longs pour que la troisième réaction joue un rôle important.

Enfin, ces résultats nous aident à comprendre la différence d'enthalpie observée entre les deux modes. Cette différence est bien due au fait que la réaction n'est pas complète en mode isotherme pour les temps de mesure utilisés. L'essentiel de la chaleur manquante est attribuée à la troisième réaction qui se déroule en des temps largement supérieurs à notre capacité d'acquisition. Industriellement, les pièces sont fabriquées dans un moule chauffé à 80°C pendant un certain temps. Puis, lorsque la conversion nécessaire pour que la pièce ait une bonne tenue est atteinte, la pièce est démoulée. Une phase de post réticulation permet alors d'atteindre les conversions de 100%. Cette dernière étape peut durer de nombreuses heures.

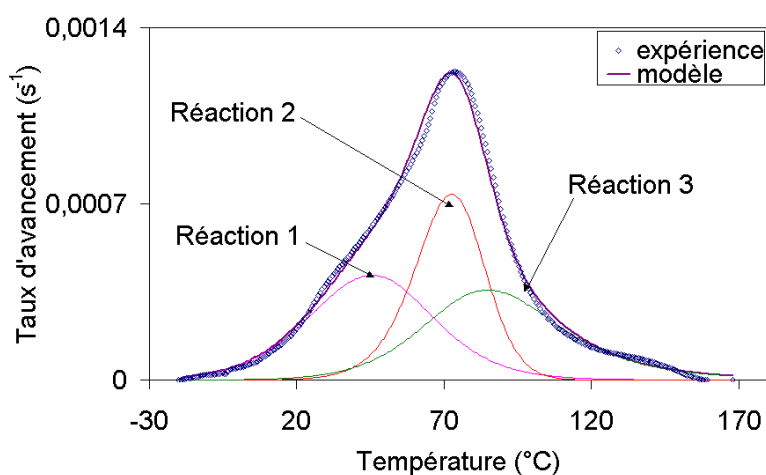
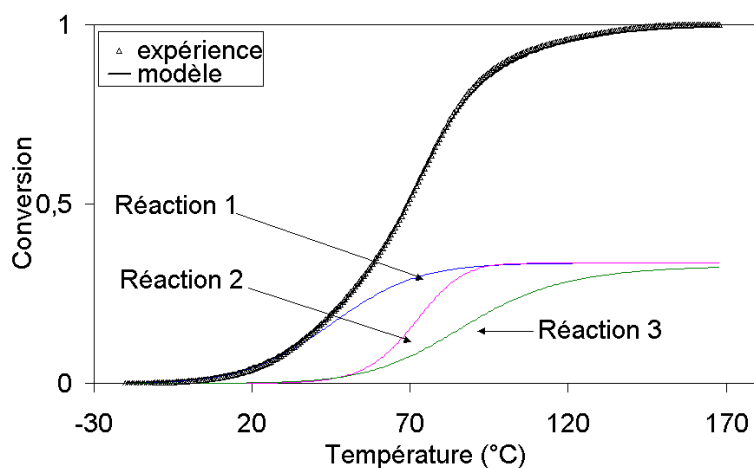
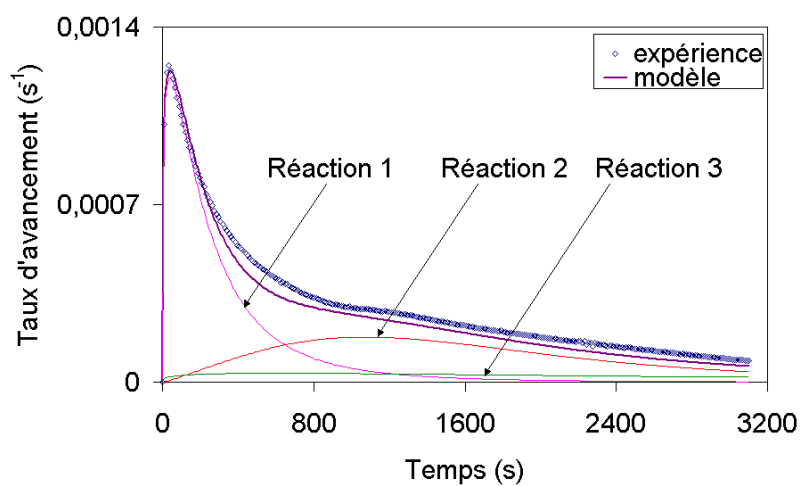
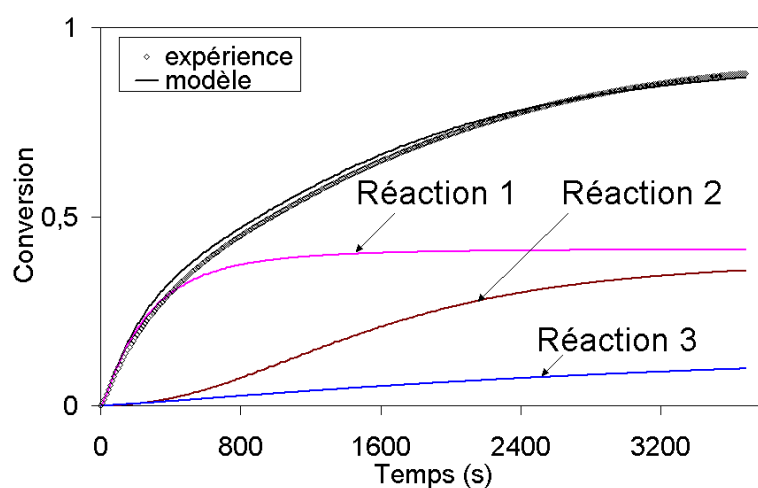


Fig. I.43 : Mise en évidence des trois réactions en mode anisotherme à 4°C/mn.**Fig. I.44** : Mise en évidence des trois réactions en mode anisotherme à 4°C/mn.**Fig. I.45** : Mise en évidence des trois réactions en mode isotherme à 40°C.**Fig. I.46** : Mise en évidence des trois réactions en mode isotherme à 40°C.

I-5.6. Validation en mode adiabatique

Le modèle présenté ci dessus peut être validé dans le cadre d'expériences simples réalisables en laboratoire. Nous avons choisi une expérience adiabatique. Dans ce cas, l'équation de la chaleur se réduit à :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q_T}{C_p(\alpha, T)} \frac{d\alpha}{dt} \quad (\text{I 84})$$

Le modèle donne accès à $d\alpha/dt$, les valeurs de Q_T et $C_p(\alpha, T)$ sont connues, si bien qu'il suffit d'intégrer le signal dT/dt à partir de la température d'essai pour obtenir l'évolution de la température en fonction du temps.

Nous avons mis au point une expérience simple avec un protocole opératoire spécifique pour valider notre modèle. Les réactifs sont chauffés séparément à la température d'essai et dégazés. Ils sont ensuite mélangés rapidement et le mélange est transvasé dans un caisson en mousse polyuréthane de 125 cm³ de volume. L'épaisseur des parois du caisson est de l'ordre de 5 cm. Le caisson a préalablement été mis à la température d'essai durant un temps suffisamment long (une nuit) pour que sa température soit homogène et égale à la température d'essai. Le choix d'une mousse polyuréthane a été fait pour sa stabilité thermique par rapport au polystyrène expansé. La conductivité thermique de la mousse est très faible (de l'ordre de 0,03 WK⁻¹m⁻¹), si bien que le milieu peut être considéré comme adiabatique. Une fois le caisson rempli, un couvercle en mousse polyuréthane ferme l'ensemble. Un thermocouple est planté à travers le couvercle dans le mélange. Le tout est placé dans l'étuve à température d'essai. L'acquisition de données de température est réalisée manuellement toutes les minutes.

Les hypothèses émises sont un bon mélangeage, malgré l'importante quantité de mélange à réaliser et le temps court pour le faire. Nous supposons également que les conditions sont adiabatiques. Pour cela nous calculons le temps à partir duquel l'essentiel de la variation de température est ressenti à la paroi externe du caisson [Agassant et al. 1996] :

$$t = \frac{y^2}{a} \quad (\text{I 85})$$

y est l'épaisseur de la paroi, a est la diffusivité thermique ($a=k/\rho c=1,38 \cdot 10^{-8}$ m²/s). Le temps pour que les calories internes passent à l'extérieur est de 50 heures. Les essais ne dépassent pas 17 minutes, si bien que le système est considéré comme adiabatique en première approche. La mesure de température est réalisée en un point au centre du mélange et n'est pas représentative de l'ensemble des phénomènes du volume.

Les résultats mettent en évidence un écart entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques qui surestiment légèrement la valeur de température mesurée Fig. I.47. De tels résultats sont également mis en évidence dans la littérature [Rojas et al. 1981] [Marciano et al. 1982]. Ces auteurs montrent que les courbes expérimentales et théoriques se superposent bien aux temps courts puis que les courbes expérimentales décrochent avec même une diminution de température en fin d'essai, mettant en évidence le manque d'efficacité de leur système adiabatique.

Néanmoins, aux incertitudes près, les résultats obtenus permettent de valider le modèle utilisé. Ce point est particulièrement intéressant puisque cette méthode de mesure est la plus proche du procédé industriel. En effet, lors de la coulée de pièces épaisses, la matière venant au contact de la paroi va subir une transformation thermique proche de rampes anisothermes obtenues en DSC (passage de 45°C à 80°C). Par contre, l'ensemble de la matière à cœur ne sera pas affecté par la température de la paroi et subira une transformation proche de l'adiabatique. Les courbes montrent que la matière peut subir de forts autoéchauffements (+30°C à 40°C de consigne, +70°C à 80°C de consigne). Les transformateurs peuvent donc travailler avec des températures de moule relativement basses, l'exothermie accélérant la réticulation du matériau. Par contre, ces résultats montrent l'importance de la thermique dans notre procédé. Nous verrons par la suite son rôle sur la rhéologie. Enfin, notons que les températures maximales atteintes à 80°C sont de l'ordre de 145°C. A cette température, les allophanates se forment facilement. Nous restons cependant loin de la température de dégradation (200°C).

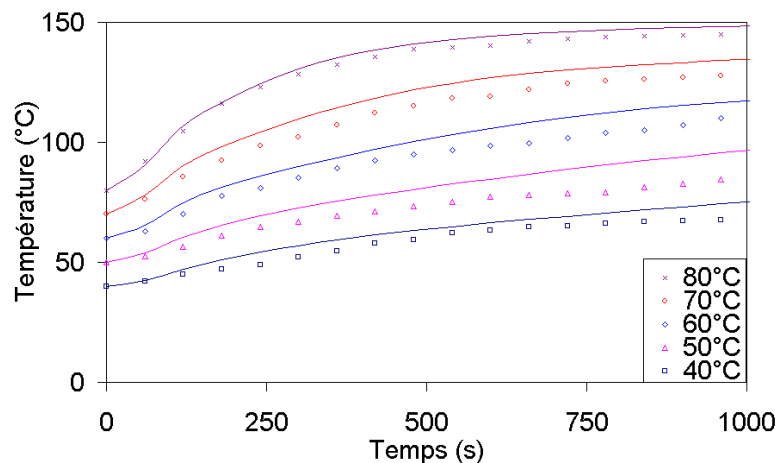


Fig. I.47 : Confrontation du modèle (traits pleins) avec l'expérience (symboles) en adiabatique.

I-5.7. Conclusion

L'étude cinétique du polyuréthane met en évidence le caractère complexe de la chimie du système. Les courbes expérimentales sont obtenues en suivant un protocole opératoire strict. Les résultats obtenus en DSC, en modes anisotherme et isotherme, font apparaître des thermogrammes présentant un pic principal avec des épaulements ou des pics secondaires. Le caractère autocatalytique est également mis en évidence.

Afin de mieux comprendre la complexité de notre système, nous avons utilisé l'analyse isoconversionnelle qui donne accès à l'évolution de l'énergie d'activation avec la conversion. Cette technique permet de mieux comprendre les mécanismes d'une réaction complexe. Les résultats mettent en évidence deux réactions en mode isotherme et trois réactions en mode anisotherme. Les énergies d'activation ont des valeurs de l'ordre de 40 à 60 kJ/mol.

Les modèles simples de la littérature ne s'appliquent pas sur l'ensemble de la gamme de nos conditions d'essais. Un modèle adapté doit être utilisé. Deux approches sont présentées dans la littérature. D'une part, il est possible de choisir le modèle le plus général possible (modèle de Kamal et Sourour) et de faire varier ses paramètres en fonction des conditions de mise en œuvre. Cette approche permet d'ajuster les courbes expérimentales grâce au nombre important de paramètres. Il est toutefois dangereux d'extrapoler les prédictions hors de la gamme de conditions ayant servi pour l'ajustement. D'un autre côté, il est possible d'utiliser un modèle plus proche de la physique de notre système. Etant en présence de trois réactions, nous avons choisi de mettre en série trois modèles de Piloyan. Ce modèle comporte 15 paramètres. L'analyse isoconversionnelle donne accès à l'ordre de grandeur des trois énergies d'activation. La technique pour ajuster les autres paramètres consiste à faire un balayage sur tous les paramètres que nous fixons arbitrairement entre deux bornes. Un critère de minimisation est utilisé pour déterminer le meilleur jeu de paramètres. Cette technique est lourde et peut nécessiter plusieurs jours de calculs, néanmoins elle apporte de bons résultats.

Le modèle avec ses paramètres ainsi déterminés est validé dans le cas adiabatique lors d'essais de laboratoire. Malgré l'approche rudimentaire utilisée pour réaliser les essais, les résultats obtenus sont bien prédits par le modèle. Ces essais rappellent le procédé industriel à la différence près qu'ils sont réalisés sans écoulement de matière, si bien que seule la cinétique joue un rôle sur les variations de température.

La cinétique du polyuréthane est l'étape déterminante de l'étude rhéocinétique. En effet, nous avons vu que la réaction démarre immédiatement, ce qui a pour effet de modifier la viscosité. Cette variation de viscosité fait l'objet du chapitre II. Nous verrons alors qu'il existe un couplage fort entre la cinétique et la rhéologie, mettant en avant l'importance de l'étude cinétique.

I-6. RESULTATS : ETUDE CINETIQUE DU CAOUTCHOUC NATUREL

I-6.1. Suivi cinétique par DSC

I-6.1.1. Formulations utilisées

Le caoutchouc naturel utilisé (CV 60) a reçu un traitement spécifique le rendant plus stable aux agressions extérieures. La formulation crue non réactive est obtenue par ajout de l'acide stéarique et l'oxyde de zinc. Le soufre et le CBS sont ajoutés pour réaliser la formulation activée. A ces formulations sont incorporés en quantité non négligeable des agents d'aide à la mise en œuvre (huile naphénique) et des charges renforçantes (noir de carbone N550). L'ensemble de nos formulations est présenté ci dessous.

	Base élastomère	T3355	Base AVS	T3354
NR CV60	100	100	100	100
Noir N550	-	-	30	30
Huile naphénique	-	-	25	25
ZnO	5	5	5	5
Acide Stéarique	2	2	2	2
Soufre	-	1,5	-	1,5
CBS	-	1,5	-	1,5

Tab. I.3 : Les différentes formulations exprimées en nombre de parts pour 100 d'élastomère.

I-6.1.2. Conditions opératoires

Les formulations de caoutchouc naturel se présentent sous la forme d'un élastomère non réactive à température ambiante, ce qui facilite le protocole opératoire pour l'ensemble des techniques de mesure. Nous disposons de plus de temps pour mettre en place nos échantillons par rapport au polyuréthane. L'une des caractéristiques de la cinétique des élastomères est qu'il existe un temps d'induction pendant lequel la réaction de vulcanisation ne démarre pas. Cette propriété est très intéressante pour le mode isotherme puisqu'elle permet la stabilisation de l'appareil sans que les mesures de cinétiques ne soient affectées.

Les difficultés lors du suivi cinétique en DSC sont de deux ordres. D'une part le matériau est fortement élastique et épouse mal la géométrie de la capsule ce qui engendre un mauvais contact et donc des mesures incorrectes. Pour remédier à ce problème, nous allons écraser les capsules serties en prenant garde de ne pas les éclater. Cette technique permet de chasser l'air présent dans la capsule et force le matériau à établir un contact plan avec la capsule. Le deuxième problème est la faible exothermie fréquemment rencontrée avec ce type

de matériau (de l'ordre de 10 J/g soit 16 fois moins que le polyuréthane). Ces valeurs d'exothermies correspondent souvent aux limites de mesure des calorimètres, si bien que les mesures sont souvent bruitées et difficilement exploitables.

Les mesures sont réalisées en modes isotherme et anisotherme. La gamme de température en isotherme est comprise entre 120 et 180°C. La gamme de vitesse de montée en température est comprise entre 8 et 24°C/mn. De nombreux produits constituent le mélange. Leur point de fusion peut être faible (50-80°C). Afin de s'assurer qu'il n'y a pas de départ de produit volatile, nous effectuons des pesées de capsule avant et après essai. Les essais sont réalisés sur la formulation complète T3354.

I-6.1.3. Mode isotherme

La gamme de température utilisée est limitée vers les basses températures par la limite de détection de l'appareil. En effet, l'exothermie de la réaction est faible, si bien que, pour les basses températures (120°C), ce pic est étalé sur des temps longs (4000 s). L'exothermie, par pas de temps, est alors très faible et atteint les limites de mesure. La limite haute en température (180°C) est choisie pour rester en dessous de la température de dégradation.

Les thermogrammes relient le taux d'avancement au temps de réaction (Fig. I.48). Nous voyons que, lorsque la température diminue, la réaction est décalée dans le temps de façon significative. Le pic obtenu à 120°C montre une très faible exothermie par pas de temps. L'exothermie de la réaction est sensiblement la même quelle que soit la température et vaut en moyenne 10,8 J/g. Un deuxième passage en balayage à 10°C/mn montre que l'exothermie résiduelle est nulle, la réaction est donc complète pour toutes les températures. Les pics sont symétriques et ne présentent pas de spécificités particulières.

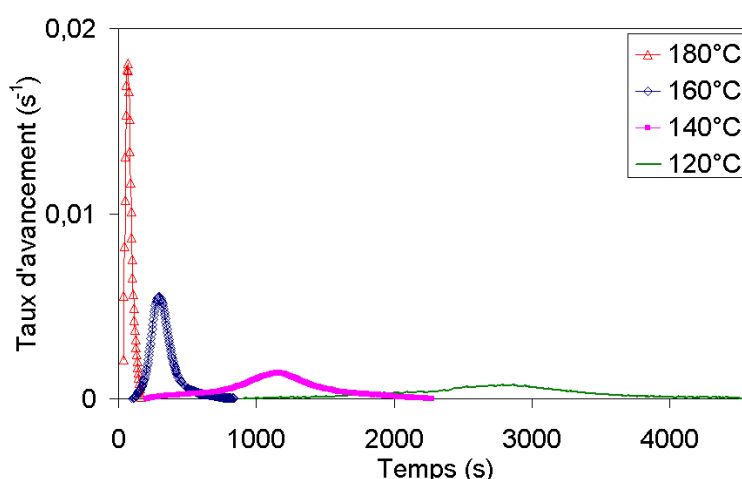


Fig. I.48 : Evolution du taux d'avancement avec le temps en mode isotherme (Formulation T3354 chargée en noir de carbone et huile).

Les réactions démarrent à différents temps. Le temps d'induction correspond ici au temps de début de réaction. Ce temps suit une loi d'Arrhenius Fig. I.49 :

$$t_i = t_{i0} \exp\left(\frac{E_{ti}}{RT}\right) \quad (\text{I } 86)$$

avec, pour la formulation T3354, les paramètres suivants : $t_{i0} = 4,59 \cdot 10^{-8} \text{ s}$, $E_{ti} = 77040 \text{ J/mol}$.

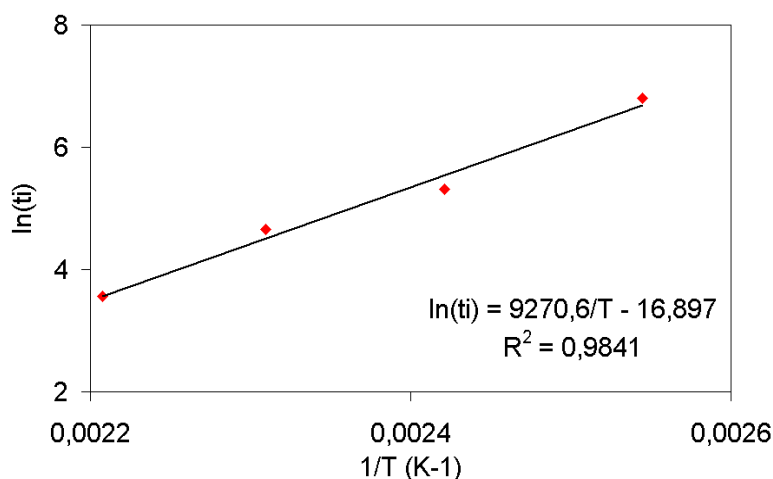


Fig. I.49 : Détermination des paramètres de la loi d'Arrhenius pour t_i (Formulation T3354).

Enfin, lorsque nous traçons l'évolution de la conversion avec le temps Fig. I.50, nous voyons que les courbes adoptent une allure très différente des courbes obtenues en isotherme pour le polyuréthane. Nous sommes ici en présence de courbes sigmoïdales. La cinétique du caoutchouc naturel semble être très sensible à la température : en effet, la réaction est terminée en moins de 170 secondes à 180°C tandis qu'il faut 4600 secondes à 120°C . En pratique, ces courbes présentent un grand intérêt pour la mise en œuvre puisqu'elle permettent de savoir pendant combien de temps le remplissage peut avoir lieu et quand le temps optimal pour démouler est atteint (réaction complète).

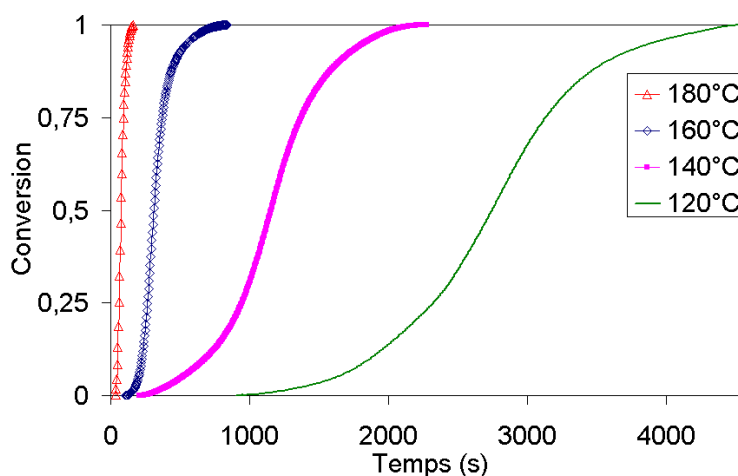


Fig. I.50 : Evolution de la conversion avec le temps en mode isotherme (Formulation T3354).

I-6.1.4. Mode anisotherme

Les différentes rampes sont élevées parce que l'exothermie de la réaction est faible. Nous avons choisi des rampes s'étalant de 8 à 24°C/mn. La capacité calorifique est calculée de la même façon que pour le polyuréthane. Elle dépend de la conversion et de la température. La dépendance en température de la capacité calorifique du matériau n'ayant pas réagi est déterminée entre 100 et 140°C selon la loi adaptée à la formulation T3354 :

$$Cp_0(J/gK) = 0,0041 T(K) + 0,2325 \quad (\text{I } 87)$$

La thermodépendance du produit vulcanisé est plus difficile à obtenir. En effet, le matériau est très sensible à la dégradation thermique, si bien que le produit utilisé devra avoir passé le moins de temps possible à haute température. Nous choisissons donc de fabriquer le matériau fini avec une rampe de température élevée (24°C/mn). Une fois la réaction terminée, le matériau subit une trempe rapide. Le deuxième passage montre que la réaction est complète. La capacité calorifique est alors déterminée entre 100 et 140°C :

$$Cp_1(J/gK) = 0,0035 T(K) + 0,5451 \quad (\text{I } 88)$$

La différence entre la ligne de base obtenue après un deuxième passage ($Cp_1(T)$) et la ligne de base obtenue avec la capacité calorifique dépendant de la température et de la conversion est faible Fig. I.51.

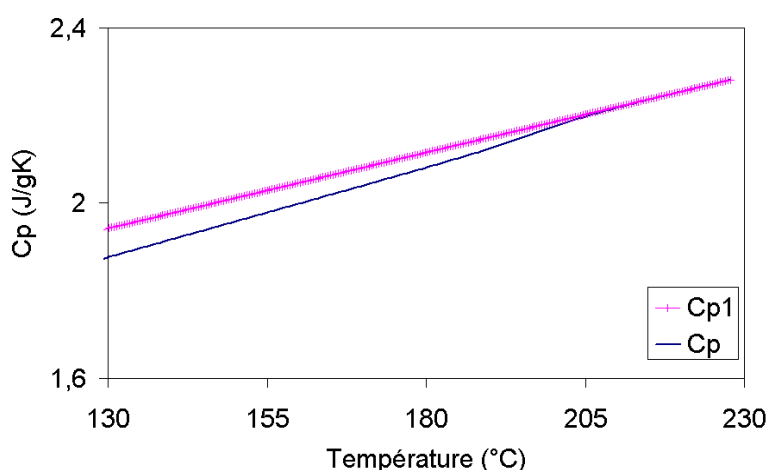


Fig. I.51 : Evolution de la capacité calorifique avec la température (Formulation T3354).

Les thermogrammes sont obtenus de la même façon que pour le polyuréthane, après plusieurs itérations pour déterminer la ligne de base optimale. La température joue un effet singulier sur les thermogrammes en les décalant vers les hautes températures pour les rampes élevées Fig. I.52. L'enthalpie est sensiblement la même pour toutes les rampes de température (en moyenne 10,9 J/g) et correspond à l'enthalpie obtenue en mode isotherme. [Chough et Chang 1996] trouvent une valeur de 12,2 J/g à 40°C/mn sur une formulation de caoutchouc

naturel très proche de la nôtre, contenant pratiquement la même quantité de soufre. Ces auteurs montrent une évolution de l'enthalpie avec la rampe de température avec une valeur de 8,5 J/g à 5°C/mn. Les auteurs ne cherchent pas à expliquer ce résultat. Néanmoins, leur choix d'une rampe de température à 40°C/mn semble être élevé.

Notre gamme de température balayée (de 150°C à 230°C) recoupe celle balayée en isotherme (120°C à 180°C). Les pics sont également symétriques et ne présentent pas de pics secondaires ou d'épaulement. La courbe obtenue à 24°C/mn présente quelques artefacts de mesure dont nous ne tiendrons pas compte. Nous supposons une réaction de vulcanisation simple. En fait, l'étude de la chimie a montré que, si les mécanismes sont complexes, la réaction de constante k_2 est la réaction dominante et fixe la cinétique globale du système.

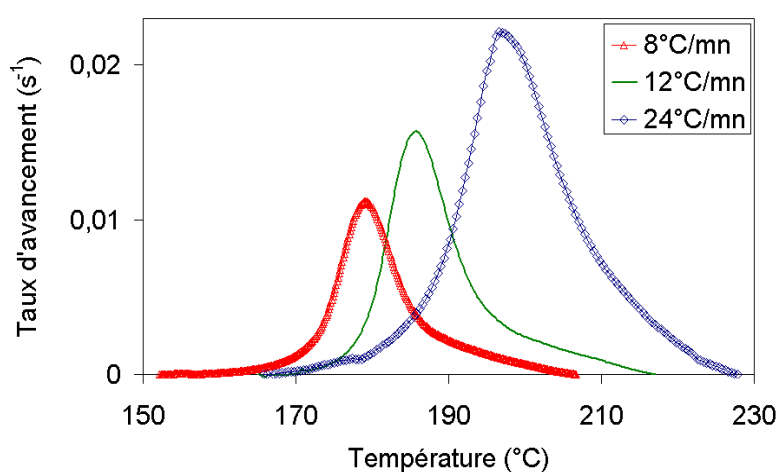


Fig. I.52 : Evolution du taux d'avancement avec la température en mode anisotherme (Formulation T3354).

L'évolution de la conversion en fonction de la température ne présente pas non plus de caractère singulier Fig. I.53. Les artefacts de mesure observés à 24°C/mn sont gommés dans ce cas là. L'enthalpie de cette réaction génère des échauffements d'environ 5°C.

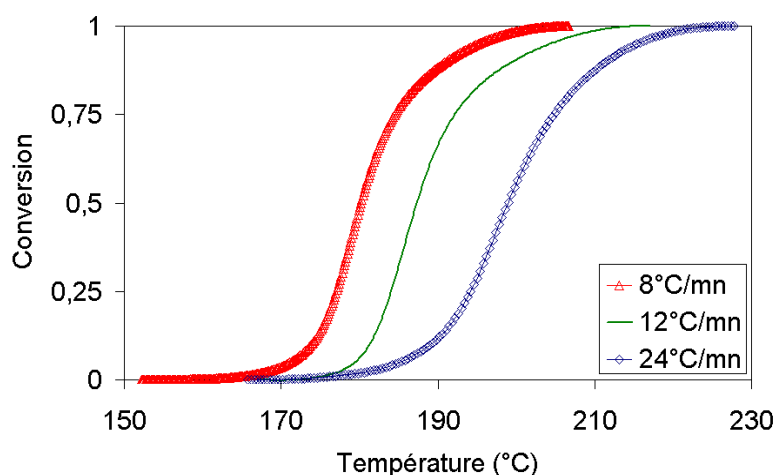


Fig. I.53 : Evolution de la conversion avec la température en mode anisotherme (Formulation T3354).

I-6.2. Suivi cinétique par gonflement

Ces mesures sont réalisées au Laboratoire de Recherche et de Contrôle des Caoutchoucs et Plastiques (LRCCP, Vitry sur Seine (94)). Les cinétiques sont mesurées sur la formulation T3354 en mode isotherme pour des températures comprises entre 140°C et 160°C Fig. I.54. Les cinétiques ne sont présentées qu'à partir du temps d'induction. Les cinétiques sont lentes par rapport à celles mesurées en DSC. En fait, ces deux méthodes ne sont pas basées sur le même principe. Dans un cas, un flux de chaleur est mesuré (DSC), dans l'autre, il s'agit d'une propriété physique à part entière puisqu'il s'agit de la capacité du réseau à absorber un solvant. La manière de traiter cette propriété, en utilisant la relation de Flory et Rhener, ne conduit pas, dans notre cas, à une mesure directe et précise de la conversion.

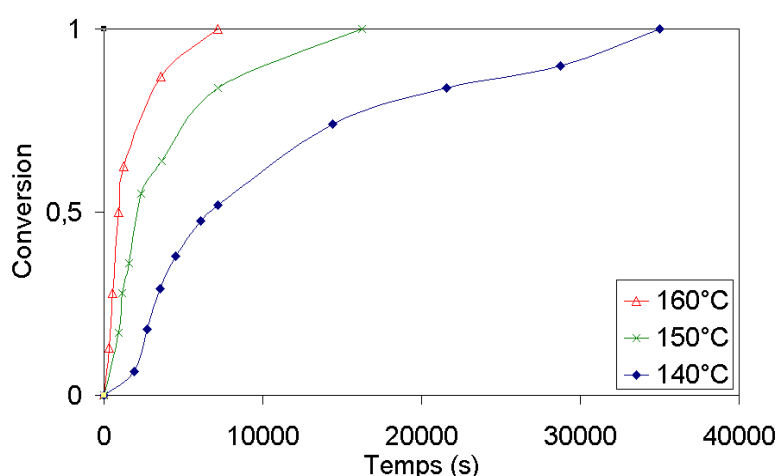


Fig. I.54 : Evolution de la conversion avec le temps obtenue en gonflement (Formulation T3354).

Différents problèmes de mesure sont rencontrés en mesures de gonflement. Le choix du paramètre d'interaction est très aléatoire comme nous l'avons vu précédemment (I.3.3). Notre formulation est complexe, si bien que les charges et les agents de mise en œuvre peuvent interagir sur les mesures et les rendre moins fiables. Enfin, les mesures sont effectuées, après un certain temps, après avoir figé la réaction. L'ensemble de ces difficultés peut influencer les résultats. Cette technique est néanmoins largement utilisée dans l'industrie pour sa simplicité.

I-6.3. Suivi rhéologique

Nous avons vu précédemment que les mesures cinétiques obtenues en DSC et par gonflement ne sont pas corrélables. Nous nous proposons ici d'utiliser une troisième technique de caractérisation, la rhéométrie. Cette technique se rapproche plus de l'analyse par gonflement puisqu'elle mesure une propriété physique qui est l'évolution du module élastique. Néanmoins, cette méthode se rapproche aussi de la DSC dans le sens où il s'agit d'une mesure en temps réel. Le module élastique est très sensible à l'avancée de la réaction.

Nous utilisons un rhéomètre dynamique (RMS 800, Rheometrics®) piloté en température, en fréquence et en temps. Un protocole strict est suivi pour aboutir à des résultats cohérents.

I-6.3.1. Préparation et mise en place de l'échantillon

Le but de cette étude rhéométrique est de déterminer plusieurs paramètres qui seront très utiles lors de l'injection du matériau. Tout d'abord, cette technique est capable de mesurer avec une grande précision le temps d'induction du matériau, qui représente la limite du temps d'injection. Cette technique permet également de déterminer le temps optimal de réticulation. Nous avons vu que les propriétés mécaniques passent par un maximum obtenu en fin de réticulation, et qu'ensuite, suivant la température de réticulation, les propriétés mécaniques peuvent diminuer pendant la phase appelée réversion.

Afin d'obtenir des mesures cohérentes, le protocole de mise en place de l'échantillon doit être strict. Il est présenté en Figure I.55. L'échantillon se présente sous la forme d'une pastille de diamètre 30 mm. Sa faible épaisseur de 1,45 mm permet une mise en température de l'échantillon rapide (< 5 s) et élimine les gradients thermiques dans l'épaisseur. Ceci conditionne également la précision de la mesure du temps d'induction. L'introduction et la mise en place de l'échantillon est donc l'étape la plus importante car la stabilisation sera d'autant plus courte que cette étape sera rapide.

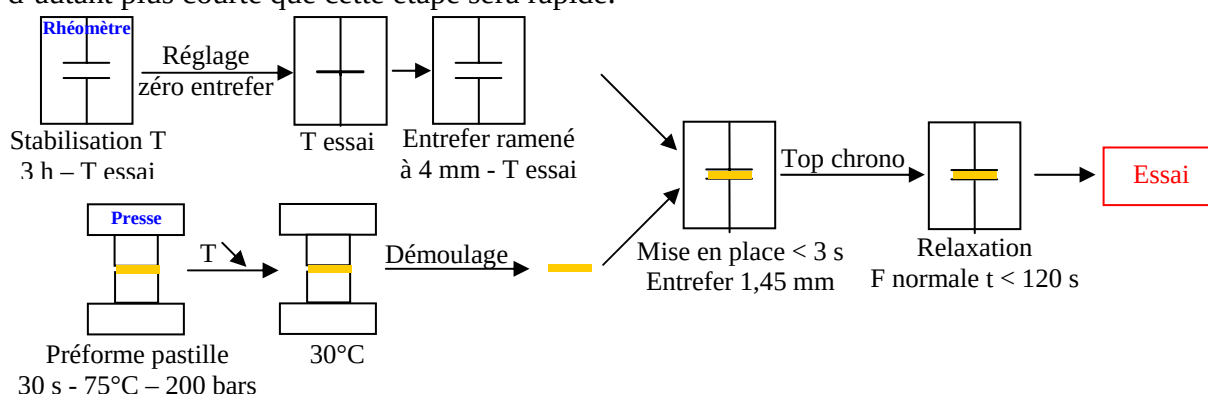


Fig. I.55 : Méthodologie de suivi cinétique pour le caoutchouc en rhéométrie dynamique.

I-6.3.2. Mode opératoire

Pour la formulation T3354, nous restons dans le domaine viscoélastique linéaire pour des déformations inférieures à 5%. Les essais se déroulent en mode isotherme pour des températures de 130°C à 180°C. En dessous de 130°C, la réaction est trop longue et le matériau n'est pas suffisamment stable. En dessus de 180°C, la réaction est trop rapide et débute pendant la stabilisation thermique de l'appareil. Les essais ont lieu à fréquence constante. Les essais sont ensuite répétés pour d'autres fréquences (de 0,5 Hz à 15 Hz). Nous vérifions l'influence de chaque paramètre (température et fréquence) sur la vulcanisation.

I-6.3.3. Influence de la fréquence de sollicitation

Il est tout d'abord nécessaire de déterminer un paramètre intrinsèque qui ne sera pas fonction de la rhéologie du matériau. Nous cherchons dans ce chapitre à caractériser la cinétique du matériau et non sa rhéologie ou sa rhéocinétique (coupage rhéologie-cinétique). Pour cela, nous nous plaçons à une température (140°C) et à une fréquence constante et nous mesurons l'évolution de la cinétique avec le temps. Ces essais sont répétés pour plusieurs fréquences de sollicitation. L'évolution du module élastique avec le temps présente la même tendance, quelle que soit la fréquence Fig. I.56. Le module complexe se superpose pratiquement au module élastique. Bien que les courbes ne se superposent pas parfaitement, la brusque augmentation de module a lieu pour le même temps et avec la même pente.

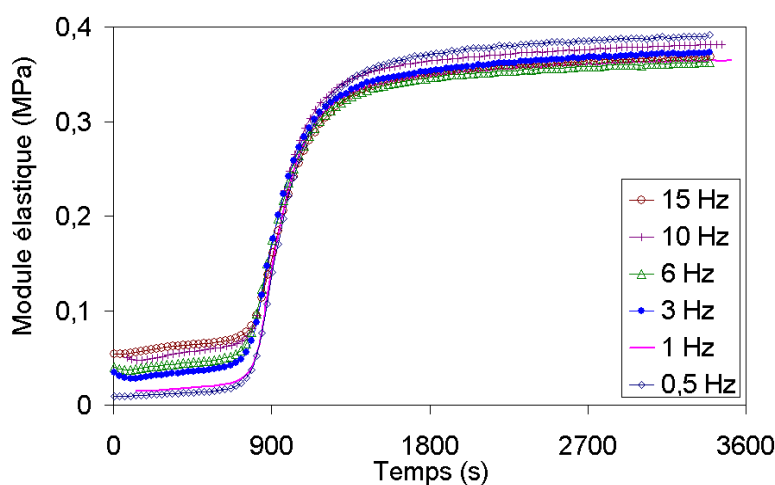


Fig. I.56 : Evolution du module élastique avec le temps à différentes fréquences à 140°C (Formulation T3354).

Le module élastique (G') est une propriété rhéologique, ce qui explique les écarts de courbes en ordonnées. En normalisant ces courbes, nous définissons le critère suivant :

$$x = \frac{G'_t - G'_0}{G'_\infty - G'_0}$$

Certains auteurs assimilent ce critère à la conversion. Nous voyons qu'il s'agit d'un critère intrinsèque à la cinétique qui permet de définir son évolution avec le temps Fig. I.57. La courbe maîtresse obtenue met en évidence l'absence d'influence de la fréquence de sollicitation sur la cinétique. Ce résultat, très intéressant, permet de définir la cinétique à partir de données rhéologiques. Les faibles écarts obtenus Fig. I.57 s'expliquent par le fait que les courbes sont obtenues avec des pastilles différentes. Nous aurions pu également travailler avec la même pastille en réalisant un balayage en fréquence pour des pas de temps successifs, si la cinétique n'est pas trop rapide. Néanmoins, lorsque la cinétique démarre, celle-ci est très rapide. Le temps nécessaire pour réaliser la mesure d'un balayage serait trop long, entraînant une forte évolution des propriétés pendant les mesures d'une fréquence à l'autre.

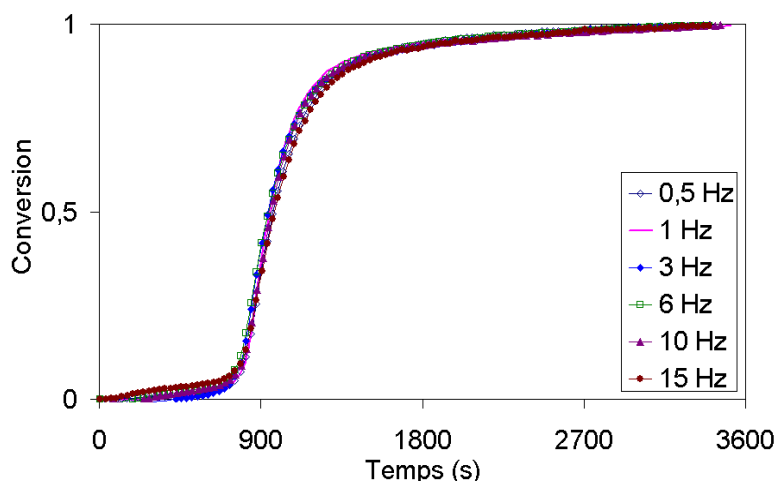


Fig. I.57 : Cinétiques obtenue aux différentes fréquences à 140°C (Formulation T3354).

I-6.3.4. Influence de la température

La température de vulcanisation joue un rôle important sur la cinétique chimique de réaction Fig. I.58. En balayant une gamme de température de 130°C à 180°C, les trois phénomènes de maturation sont observés, à savoir l'accroissement (à 130°C et 140°C), la stabilisation (à 150°C) et la réversion (au-delà de 150°C). La cinétique est accélérée de façon importante avec la température : il faut 12 minutes à 160°C pour obtenir le temps optimal de réticulation, tandis qu'il faut 60 minutes à 130°C. La vulcanisation s'accompagne d'un changement volumique qui peut engendrer l'apparition d'une force normale en cours de réaction. Afin de montrer que cette force n'a pas d'influence sur la cinétique, nous réalisons des essais avec une force normale non nulle. La cinétique est la même.

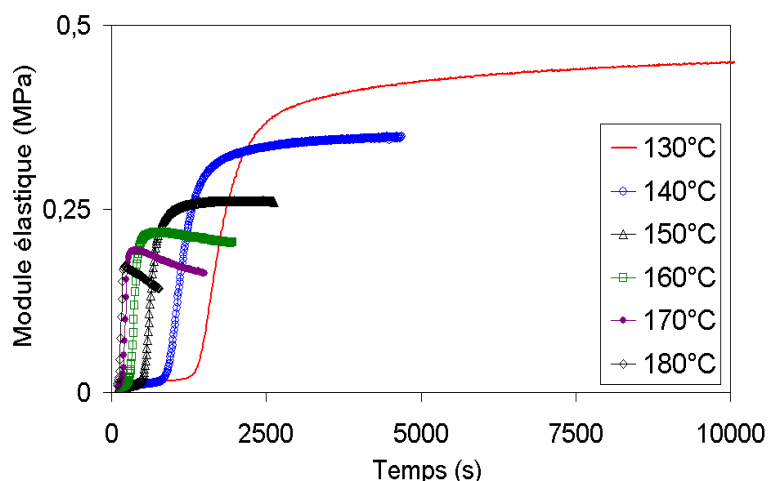


Fig. I.58 : Influence de la température sur la cinétique à 1 Hz et 5% de déformation.

La conversion utilise deux paramètres rhéologiques, le module élastique avant réaction (G'_0) et le module élastique maximum (G'_∞). Le premier est mesuré sur une formulation non réactive ayant subi le même traitement thermomécanique. La détermination du paramètre

(G'_{∞}) est peu évidente car la réversion peut intervenir avant que le réseau n'atteigne sa valeur maximale et l'accroissement cache la valeur du module. Nous choisissons (G'_{∞}) comme le maximum observé sur les courbes. La fenêtre optimale de démoulage est relativement étroite aux fortes températures Fig. I.59. Un compromis apparaît en injection entre une cinétique rapide à 180°C avec risque de réversion et une cinétique lente à 150°C sans réversion.

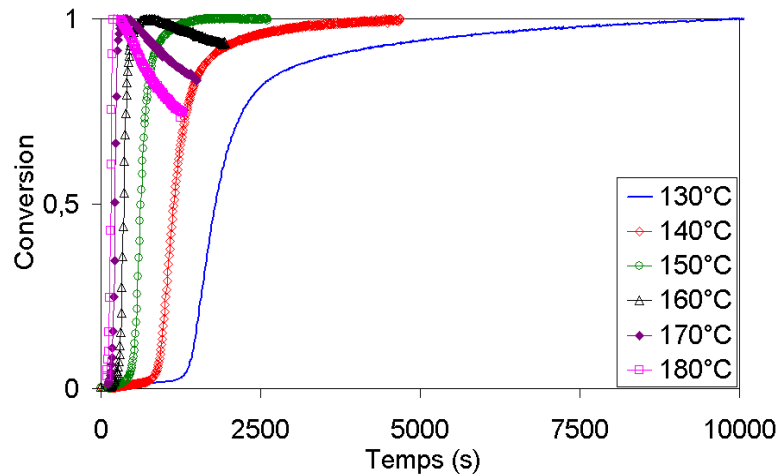


Fig. I.59 : Conversion pour les différentes températures à 1 Hz et 5% de déformation (Formulation T3354).

Le temps d'induction est déterminé par l'intersection entre l'axe des abscisses et la tangente au point d'inflexion avant la vitesse maximale de pontage. Il suit une loi d'Arrhenius avec la température, Fig. I.60, avec les paramètres suivants :

$$t_{i0} = 4,60 \cdot 10^{-8} \text{ s}$$

$$E_{ti} = 81,3 \text{ kJ/mol}$$

Les valeurs obtenues pour la formulation T3355 sont les suivantes :

$$t_{i0} = 2,37 \cdot 10^{-7} \text{ s}$$

$$E_{ti} = 77 \text{ kJ/mol.}$$

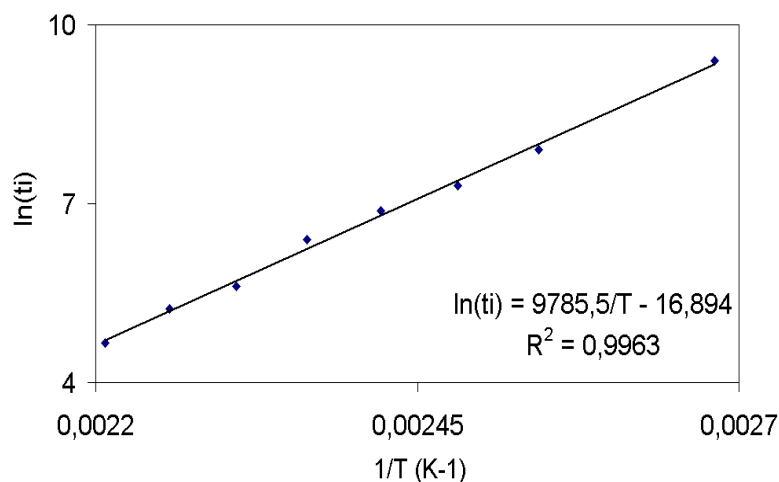


Fig. I.60 : Détermination des paramètres de la loi d'Arrhenius pour le temps d'induction (Formulation T3354).

I-6.3.5. Confrontation DSC - Rhéologie

L'approche que nous avons choisie pour déterminer la conversion en rhéométrie est cohérente et donne des résultats proches de ceux obtenus en DSC Fig. I.61. La forme des courbes n'est pas tout à fait la même mais ce résultat n'est pas surprenant puisque dans un cas nous mesurons une propriété mécanique et dans l'autre une propriété thermique. Le maximum de conversion donne une idée sur le temps auquel (G'_{∞}) peut être choisi. Pour les cas où il y a réversion, le maximum obtenu en rhéométrie correspond bien à la valeur indiquée par les mesures en DSC. Par contre, pour les courbes où il y a accroissement de module, (G'_{∞}) doit être pris à un temps différent du temps correspondant au maximum rhéométrique.

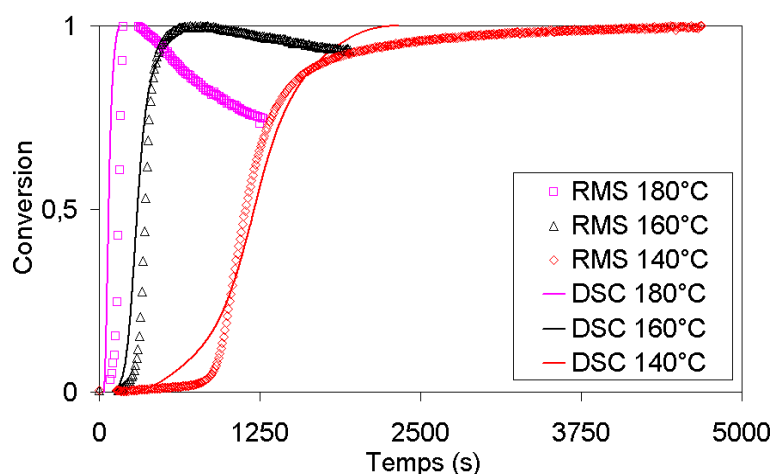


Fig. I.61 : Confrontation entre les conversions obtenues en rhéologie et en analyse thermique (Formulation T3354).

Les temps d'induction sont différents en DSC et en rhéométrie (à 140°C, il vaut 257 s en DSC et 892 s en rhéométrie, à 180°C il vaut 35 s en DSC et 110 s en rhéométrie). Ces écarts se justifient par la manière de mesurer le temps d'induction. En DSC, le temps d'induction est pris au moment où de la chaleur commence à se dégager. En rhéologie, le temps d'induction est déterminé sur le graphe de conversion par le croisement de la tangente à la pente de la cinétique avec l'axe des abscisses. Ce dernier sera choisi comme référence.

I-6.4. Modélisation

Les résultats obtenus en analyse thermique et en rhéologie sont légèrement différents en ce qui concerne la forme des courbes de cinétique, bien que ces cinétiques soient cohérentes quant au moment où elles se déroulent. Les formulations de caoutchouc naturel sont très visqueuses, ce qui entraîne de forts échauffements par dissipation visqueuse. Il est alors possible que l'exothermie de la réaction de vulcanisation soit largement inférieure à l'exothermie de l'autoéchauffement. Le changement de propriétés mécaniques au sein du

matériau apporte des informations très importantes au niveau de la mise en œuvre. Nous avons donc choisi de modéliser les courbes rhéométriques où les résultats sont plus précis.

I-6.4.1. Modèle d'Isayev

La première étape de la modélisation consiste à utiliser un modèle simple, le modèle d'Isayev qui n'utilise que trois paramètres (k_0 , E et n) :

$$\alpha = \frac{k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) t^n}{1 + k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) t^n} \quad (\text{I } 89)$$

A température constante, cette équation s'écrit :

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = k t^n \quad (\text{I } 90)$$

Le logarithme de cette expression donne l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{\alpha}{1 - \alpha}\right) = \ln(k) + n \ln(t) \quad (\text{I } 91)$$

Si le modèle d'Isayev s'applique bien, le tracé du terme de gauche en fonction de $\ln(t)$ donne une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine $\ln(k)$. Dans notre cas, les courbes pour chaque température donnent des droites sur un large domaine de temps avec une même valeur pour n . Une valeur de k est déterminée pour chaque température.

Ce modèle ajuste bien les courbes expérimentales obtenues en rhéologie en négligeant néanmoins le léger décollement pour des temps inférieurs au temps d'induction et la réversion ou l'accroissement de module Fig. I.62. Le modèle est tout de même capable de prédire le temps optimal de réticulation, élément essentiel de la modélisation des élastomères. Par contre, le fait de ne pas prédire l'évolution des propriétés pour des temps inférieurs au temps d'induction est plus dommageable. Si l'écart semble faible sur la Fig. I.62, cela est dû à l'échelle utilisée. En pratique, le module élastique peut varier du simple au double. Il en est de même pour la viscosité. En revanche, la pente de la cinétique est correctement prédite pour toutes les températures. Ce modèle, très simple, n'utilise que trois paramètres et s'intègre analytiquement. Pour la formulation T3354, les paramètres sont les suivants :

$$k_0 = 9,33 \cdot 10^{20} \text{ s}^{-n}$$

$$E = 195 \text{ kJ}$$

$$n = 1,65$$

Pour la formulation T3355, les valeurs sont les suivantes :

$$k_0 = 8,86 \cdot 10^{25} \text{ s}^{-n}$$

$$E = 238 \text{ kJ}$$

$$n = 1,80$$

Ces données sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans la littérature pour des formulations de SBR à même quantité de soufre [Isayev 1987] [Karam 1995] et supérieures à la valeur de [Chough et Chang 1996] qui trouvent 95 kJ/mol sur une formulation de caoutchouc naturel contenant légèrement plus de soufre.

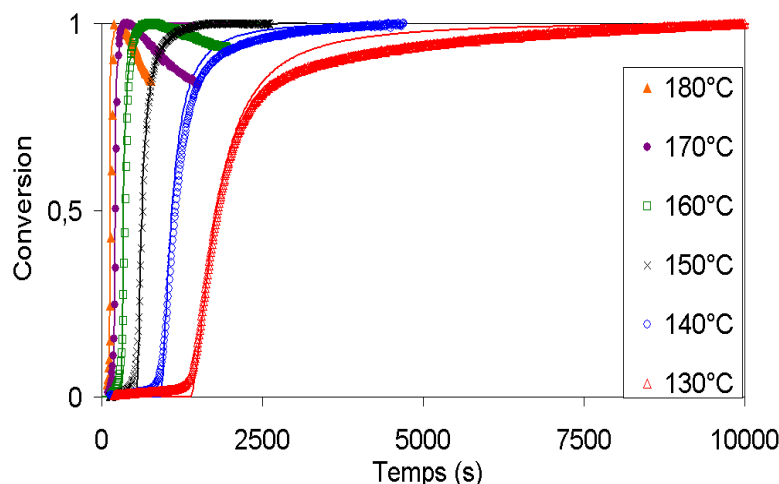


Fig. I.62 : Confrontation entre l'expérience (symboles) et le modèle d'Isayev (traits pleins) – (Formulation T3354).

I-6.4.2. Modèle de Coran, Ding et Leonov

Afin de prendre en compte les deux effets précédemment cités, un autre modèle est utilisé : il s'agit du modèle de Coran. Ce modèle a été amélioré par Ding et Leonov pour prendre en compte la réversion. Ce modèle utilise 10 paramètres (3 constantes de vitesse, 3 temps, 2 paramètres rhéologiques et 2 paramètres d'ajustement). Nous avons vu (I-4.2) comment déterminer chaque paramètre. Certains sont déterminés directement à partir des thermogrammes. Les autres sont obtenus à l'aide de relations simples proposées par les auteurs. Enfin, les derniers paramètres sont obtenus par ajustement des courbes expérimentales à l'aide du critère de minimisation déjà utilisé Eq.(I 83). Cette procédure est appliquée pour chaque température. L'ensemble des paramètres suit des thermodépendances de type Arrhenius ($A_{\text{exp}}(E/RT)$). Les valeurs des paramètres de régression (A et E) ainsi que les coefficients de régression linéaire (ρ) sont données dans le tableau I.4.

La confrontation entre le modèle et l'expérience Fig. I.63 montre que ce modèle rend bien compte du comportement avant le temps d'induction. La cinétique est relativement bien ajustée et ce quelle que soit la température d'essai. Le virage avant et après le temps t_{dis} est lui aussi bien pris en compte. Le modèle permet également de déterminer le temps optimal de fin

de réticulation et ajuste bien la réversion observée aux températures élevées. Le modèle est seulement pris en défaut par le phénomène d'accroissement de module aux faibles températures. Nous voyons sur les courbes à 140°C et 130°C que le modèle donne une conversion limite d'environ 90%. Le choix du paramètre G_{∞} est très important à ce niveau puisqu'il conditionne les propriétés finales prédites par le modèle. Nous nous sommes aidés des données cinétiques obtenues en DSC pour faire ce choix.

Les valeurs des énergies d'activation pour les constantes de vitesse mettent en avant que la réaction de constante k_2 est largement prépondérante par rapport aux réactions de constante k_1 et k_6 . Ces deux dernières réactions sont celles qui ne sont pas prises en compte par le modèle d'Isayev. Ces résultats sont cohérents avec la littérature qui prévoit que la réaction de constante de vitesse k_2 soit la réaction limitante [Coran 1964].

Ce modèle présente un intérêt certain car les pièces sont souvent mises en œuvre à des températures favorisant une réticulation rapide (supérieures à 140°C), c'est-à-dire à des températures où le phénomène d'accroissement de module n'apparaît pas. A ces températures, la réversion doit être prise en compte pour prédire la fenêtre de démoulage.

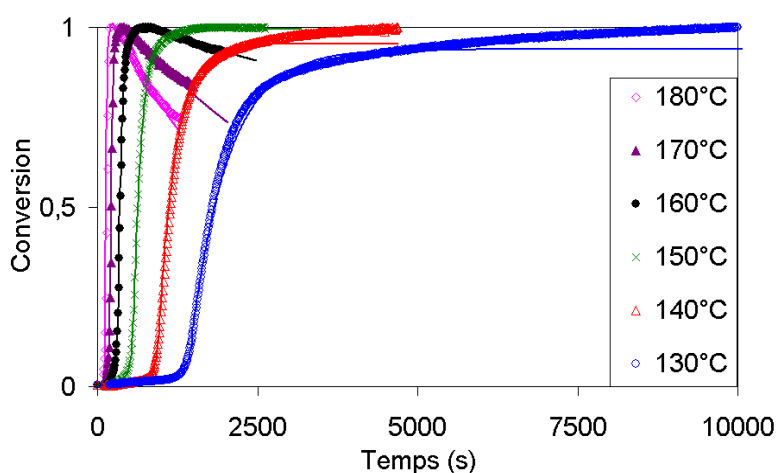


Fig. I.63 : Confrontation entre l'expérience (symboles) et le modèle de Coran, Ding et Leonov (traits pleins) - (Formulation T3354).

	k_1	k_2	k_6	t_i	t_{dis}	t_m	Φ	Ψ	G'_0	G'_{∞}
A	0,025	2,54 10^{-10}	6,47 10^{14}	6,05 10^{-8}	1,76 10^{-7}	1,64 10^{-12}	0,0581	10,36	22,26	53,24
E (kJ)	20,25	93,95	1,581	-80,48	-76,93	-121,9	-38,62	-3,923	-19,84	-30,10
ρ	0,986	0,998	0,976	1	0,999	0,992	0,954	0,974	0,998	0,988

Tab. I.4 : Valeurs des constantes des paramètres du modèle de Coran Ding et Leonov (Formulation T3354).

I-6.5. Conclusion

L'étude cinétique par DSC permet de suivre la réaction en modes isotherme et anisotherme. Cette technique d'analyse est limitée pour le caoutchouc naturel. En effet, en mode isotherme, la gamme de température est comprise entre 120°C et 180°C. La gamme de rampes de température s'étale de 8 à 24 °C/mn. Les résultats sont difficiles à analyser à cause de la faible exothermie de la réaction (10,8 J/g). Cette technique ne peut être utilisée pour ajuster nos modèles. De plus, la variation de température due à l'exothermie de la réaction est de l'ordre de 5°C, ce qui est très faible devant la variation de température due à la dissipation visqueuse. Il nous paraît donc plus intéressant de disposer d'une technique permettant de mesurer l'évolution des propriétés plutôt que la quantité de chaleur dégagée.

Les mesures de gonflement permettent d'évaluer la cinétique à travers le suivi d'absorption d'un solvant dans le matériau vulcanisé à différents temps. Ce suivi est censé être corrélé à l'évolution de la réaction. Nous mettons en évidence que la cinétique mesurée par gonflement est beaucoup plus lente que la cinétique mesurée en DSC. Cette technique est difficile à adapter dans le cas des formulations chargées en agents d'aide à la mise en œuvre et en noir de carbone.

Le dernière technique utilisée est la rhéométrie. Un paramètre intrinsèque à la cinétique est obtenu en normalisant les courbes de modules élastiques. En adoptant ce paramètre pour suivre l'évolution de la cinétique, nous montrons que la vulcanisation du caoutchouc naturel n'est pas influencée par la fréquence de sollicitation lors des mesures rhéométriques. La température joue un rôle très important en accélérant la réaction, avec, en contrepartie, une diminution des propriétés mécaniques finales du matériau. Deux modèles sont utilisés pour rendre compte du comportement cinétique. Le premier est le modèle d'Isayev à trois paramètres. Relativement simple d'usage, il donne une bonne approximation de la cinétique du matériau et peut très bien être utilisé dans un premier temps. Le deuxième modèle est le modèle de Coran amélioré par Ding et Leonov. Ce modèle donne une très bonne description de la cinétique, sauf pour les faibles températures où le phénomène d'accroissement de module n'est pas pris en compte. Ce modèle utilise de nombreux paramètres (10). Bien que ces paramètres soient faciles à déterminer, leur nombre rend le modèle lourd à l'usage. Les deux modèles donnent de bons résultats sur une gamme de température adaptée à notre procédé de mise en œuvre (130°C-180°C).

I-7. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 1

Cette première partie concerne l'étude cinétique de deux systèmes réactifs, un système thermodurcissable à base de polyuréthane et une formulation élastomère à base de caoutchouc naturel. La mise en œuvre de ces deux systèmes est différente puisque le thermodurcissable se présente sous une forme liquide et est mis en œuvre par coulée, alors que l'élastomère très visqueux est mis en œuvre par injection sous de fortes pressions. Lors de sa mise en œuvre, le polyuréthane réagit immédiatement, si bien que l'étude cinétique est déterminante pour la bonne compréhension du procédé. Par contre, pour le caoutchouc naturel, la cinétique ne démarre qu'au bout d'un certain temps (le temps d'induction) pendant lequel il est impératif de remplir complètement le moule. La cinétique et le remplissage peuvent alors être découplés. Les deux systèmes se comportent donc différemment, si bien que nous allons les étudier de façon séparée.

L'étude du polyuréthane permet d'aboutir aux conclusions suivantes :

- ✓ Le polyuréthane se forme par réaction entre des groupements diols et des groupements diisocyanates. Les diols sont portés par deux types de molécules, une dont la taille est faible et une considérée comme un oligomère. Le polyuréthane forme ensuite un réseau tridimensionnel par le biais d'une troisième réaction formant des pontages entre chaînes. La chimie de notre système se compose donc de trois réactions chimiques. Ces réactions sont fortement exothermiques et relativement rapides. Ces deux caractéristiques entraînent de nombreuses difficultés opératoires.
- ✓ La cinétique est mesurée en DSC sur un calorimètre équipé d'un bras mécanique pour insérer les capsules. Les essais sont réalisés en modes isotherme et anisotherme, pour une gamme de température identique à nos conditions de mise en œuvre. Pour vérifier la validité de nos mesures, les cinétiques sont mesurées par une technique d'analyse chimique (titrage des fonctions NCO). Des écarts apparaissent entre les deux techniques et sont attribués à la difficulté de mesure en analyse chimique. Néanmoins, les résultats sont très proches.
- ✓ La modélisation de la chimie d'un tel système échoue souvent lors de l'utilisation de modèles simples (ordre n). Le modèle de Kamal et Sourour ne permet pas de prédire le comportement du matériau sur l'ensemble de la gamme de conditions de mise en œuvre choisie. Pour modéliser correctement le comportement de notre matériau, il est nécessaire d'utiliser un modèle plus complet. L'analyse isoconversionnelle permet de mieux comprendre la complexité de notre matériau et met en avant la présence des trois réactions chimiques. L'analyse isoconversionnelle donne un ordre d'idée de l'énergie d'activation de chacune des réactions. A partir de là, nous utilisons un modèle mettant en série trois modèles de Piloyan. Ce modèle comporte de nombreux paramètres (15) mais ajuste très bien les courbes obtenues sur toute notre gamme de conditions d'essais. La détermination des paramètres est facilitée par le travail réalisé en analyse isoconversionnelle. Une minimisation est ensuite effectuée en

faisant un balayage pour chaque paramètre entre deux bornes déterminées à l'avance et avec un pas ajustable. Ce modèle est validé dans le cadre d'expériences adiabatiques réalisées en laboratoire. Le modèle donne une bonne prédiction de l'évolution de la température au cours du temps.

L'étude du caoutchouc naturel aboutit aux conclusions suivantes :

- ✓ La chimie du caoutchouc naturel est beaucoup plus complexe que celle du polyuréthane car elle fait intervenir de nombreuses réactions. Trois phases composent la vulcanisation : l'induction pendant laquelle se déroule la chimie du système activant, la réticulation avec la réaction de formation des pontages et la maturation durant laquelle le réseau évolue.
- ✓ L'analyse thermique n'est pas la technique de suivi cinétique la plus adéquate car l'exothermie de la réaction est faible. Les thermogrammes sont alors brouillés par le bruit de mesure et difficiles à exploiter. Néanmoins, cette technique donne une idée de l'évolution de la cinétique sur notre gamme de conditions de mise en œuvre. L'analyse chimique est peu utilisée, mis à part l'infra-rouge ou la RMN. Ces techniques sont lourdes et ne donnent pas une idée générale et globale de la cinétique. Enfin, l'analyse mécanique repose sur le suivi cinétique par mesure de gonflement ou par rhéométrie. Les mesures de gonflement donnent des résultats différents de la rhéométrie. Cette dernière technique est en accord avec la DSC.
- ✓ La modélisation est réalisée à partir des résultats de rhéométrie qui sont les plus précis. Deux modèles sont utilisés, un modèle empirique très simple (le modèle d'Isayev) et un modèle mécanistique beaucoup plus lourd (le modèle de Coran amélioré par Ding et Leonov). Les deux modèles permettent de rendre compte de la cinétique globale de vulcanisation sur l'ensemble des mesures isothermes. Le modèle mécanistique donne des résultats plus précis pour la phase d'induction et pour la maturation. Ce modèle prend en compte la réversion mais ignore l'accroissement de module aux basses températures.

Nous disposons à présent de modèles aptes à prédire la cinétique de nos deux systèmes réactifs. Ces modèles donnent aussi accès à la quantité de chaleur dégagée, à l'évolution des températures, à l'avancée de la réaction. Ils sont capables également de prévoir les conditions optimales de mise en œuvre et notamment les temps de remplissage et de démoulage.

L'étape suivante consiste à connaître le comportement en écoulement de nos matériaux. La cinétique va jouer un rôle très important dans le cas du polyuréthane puisque le liquide injecté se transforme en un réseau tridimensionnel sous l'effet du temps et de la température en cours d'écoulement. La forte exothermie joue également un rôle particulier sur la viscosité. Les molécules vont donc voir leur taille augmenter, si bien que l'écoulement va en être affecté. L'intérêt du chapitre suivant est de voir comment ce changement s'effectue, quel lien existe entre la cinétique et l'étude de l'écoulement du matériau (rhéologie) et enfin de déterminer des modèles capables de prendre en compte l'ensemble de ces effets.

CHAPITRE II :

Comportement rhéologique des systèmes réactifs

CHAPITRE II :

Comportement rhéologique des systèmes réactifs

Table des matières

II.1. Introduction.....	81
II.2. Principes et méthodes de mesure	83
II.2.1. La rhéométrie capillaire	83
II.2.2. La rhéométrie dynamique	84
II.2.3. Superposition temps température.....	86
II.2.4. Règle de Cox Merz	86
II.2.5. Conclusion	87
II.3. Rhéologie du caoutchouc naturel	88
II.3.1. Les lois d'écoulement	88
II.3.2. Compressibilité	94
II.3.3. Le glissement à la paroi	96
II.3.4. Influence du traitement thermomécanique.....	103
II.3.5. Conclusion	109
II.4. Rhéocinétique du système polyuréthane	111
II.4.1. Caractérisation moléculaire.....	111
II.4.2. Couplage fort entre cinétique et rhéologie.....	115
II.4.3. Modèles mécanistiques	115
II.4.4. Modèles empiriques	118
II.4.5. Conclusion	119
II.5. Résultats : Etude rhéologique du caoutchouc naturel	120
II.5.1. Rhéométrie capillaire des formulations non activées	120
II.5.2. Rhéométrie dynamique des formulations non activées.....	128
II.5.3. Modélisation	134
II.5.4. Caractérisation d'une formulation glissante	137
II.5.5. Influence du traitement thermomécanique.....	143
II.5.6. Conclusion	153
II.6. Résultats : Etude rhéocinétique du polyuréthane	154
II.6.1. Protocole opératoire	154
II.6.2. Evolution des propriétés rhéologiques.....	156
II.6.3. Modélisation	161
II.6.4. Conclusion	162
II.7. Conclusions du chapitre II	163

II-1. INTRODUCTION

L'étude cinétique des deux matériaux utilisés (un système polyuréthane et une formulation de caoutchouc naturel) a mis en avant les changements occasionnés par la formation d'un réseau tridimensionnel. Les matériaux de départ n'ont pas de tenue mécanique et leur écoulement est très différent. Le système polyuréthane est liquide à sa température de mise en œuvre. Il s'injecte sous faible pression (quelques bars) par le procédé dit de coulée. Les élastomères sont constitués quant à eux de longues chaînes de polymère qui forment de nombreux nœuds d'enchevêtrements. Les temps de relaxation sont longs, si bien qu'il est nécessaire d'appliquer de fortes pressions (plusieurs centaines de bars) pour permettre l'écoulement.

La cinétique est également différente (Chapitre I). La cinétique du polyuréthane commence dès la mise en contact des réactifs. La taille des chaînes s'accroît rapidement entraînant une augmentation de viscosité dès le début de la mise en œuvre. Dès que les viscosités deviennent trop élevées, les pressions utilisées ne sont pas suffisantes et l'écoulement se bloque (parfois avant même que le réseau tridimensionnel ne soit formé). Pour le caoutchouc naturel, la cinétique ne démarre pas immédiatement. Il existe un temps pendant lequel la longueur des chaînes macromoléculaires n'est pas affectée. L'élastomère se situe dans sa zone caoutchoutique. Une fois ce temps dépassé, la cinétique entraîne la formation de pontages entre chaînes et l'écoulement est bloqué pour des taux de conversion très faibles ($\alpha \leq 0,1$).

Dans les deux cas, la rhéologie va jouer un rôle important dans la prédiction des conditions de mise en œuvre et de la faisabilité du remplissage. L'étude rhéologique des deux matériaux s'oriente vers des objectifs différents. Dans le cas du polyuréthane, il s'agit d'un couplage fort entre la cinétique étudiée et la rhéologie du matériau. Dans le cas de l'élastomère, le couplage est faible. Le but est alors de déterminer les limites de remplissage et de fixer les conditions optimales de réticulation. L'approche rhéologique de ces deux matériaux est donc très différente et conduit à deux études séparées.

Les deux principales techniques d'étude de la rhéologie des polymères sont la rhéométrie capillaire et la rhéométrie dynamique. La première s'adresse à des matériaux dont la consistance est telle qu'ils ne s'écoulent pas par gravité. La deuxième est plus souple et permet l'étude rhéologique de liquides. Nous verrons dans une première partie ce qu'apportent ces deux techniques et comment les corréler à nos procédés de mise en œuvre.

Dans une deuxième partie, nous présenterons les travaux bibliographiques concernant la rhéologie des élastomères. Une revue des lois d'écoulement est présentée. Les formulations de caoutchouc naturel sont complexes, si bien que des spécificités rhéologiques apparaissent.

Les charges peuvent entraîner la présence d'un seuil aux faibles taux de cisaillement. L'élastomère peut être sujet à la compressibilité. Les huiles ou cires rendent parfois le matériau glissant. Enfin, le caoutchouc naturel est un matériau très sensible à son histoire thermomécanique. L'ensemble de ces spécificités est étudié pour éviter de mauvaises interprétations des résultats d'injection.

Dans la troisième partie, nous présenterons les études bibliographiques concernant la rhéologie des thermdurcissables. Ces matériaux sont liquides avant réaction. Divers phénomènes apparaissent lors de la réticulation et doivent être pris en compte pour donner une interprétation correcte aux résultats. Les modèles de la littérature sont ensuite présentés. Les modèles mécanistiques sont simples et très utilisés. Ils sont souvent proposés pour des systèmes polyuréthanes. Les modèles empiriques sont peu nombreux et restent spécifiques de la formulation ayant servi à leur élaboration.

Les résultats sont ensuite présentés dans la quatrième partie. Nos formulations de caoutchouc naturel présentent une rhéologie classique avec absence de seuil. La compressibilité n'est pas mise en évidence aux pressions rencontrées lors de l'étude. Les formulations utilisées ne sont pas glissantes, néanmoins ce phénomène est étudié avec une formulation allongée de cire de polyéthylène. Enfin, la sensibilité du matériau à son passé thermomécanique est réelle et fait l'objet d'une étude qui vise à prendre en compte cet effet dans les modèles rhéologiques classiques.

Enfin, dans la dernière partie, l'étude rhéocinétique du polyuréthane est présentée. Cette étude conduit à de nombreux problèmes opératoires. Les résultats montrent l'obligation d'un couplage fort entre cinétique et rhéologie. Les modèles utilisés dans la littérature sont appliqués avec succès, mettant en avant la sensibilité des modèles à la loi cinétique choisie.

Ce chapitre clôt la caractérisation et la modélisation du comportement de nos matériaux lors de leur écoulement. Les modèles permettant d'appréhender la mise en œuvre de nos deux matériaux sont présentés et leurs paramètres sont déterminés. Ces modèles sont intégrés dans un code de calcul (REM 3D[®]) en vue d'une confrontation entre la prédiction numérique et l'injection expérimentale. Ce travail fera l'objet de notre troisième chapitre.

II-2. PRINCIPES ET METHODES DE MESURE

Lorsqu'un matériau est utilisé pour remplir une cavité, il s'écoule en présentant une certaine résistance. Cette résistance caractérise la difficulté des chaînes macromoléculaires à quitter leur configuration pour glisser les unes par rapport aux autres. La rhéologie consiste à mesurer cette résistance. Pour les systèmes réactifs, l'évolution de la cinétique s'accompagne d'un accroissement de la longueur des chaînes qui modifie complètement la mise en œuvre et la rhéologie. L'étude rhéologique consiste à soumettre le matériau à une contrainte créée par l'action d'une pression obligeant le matériau à s'écouler à travers une géométrie (rhéométrie capillaire) ou par le mouvement de deux surfaces l'une par rapport à l'autre entre lesquelles le matériau est prisonnier (rhéométrie dynamique oscillante). Le but de cette partie est de présenter les techniques de suivi rhéologique et d'en définir les limites et avantages

II-2.1. La rhéométrie capillaire

II-2.1.1. Appareil de mesure

La rhéométrie capillaire est une technique de mesure en continue qui n'est pas vraiment adaptée à la caractérisation de systèmes réactifs à cause des temps de mesure trop longs. La rhéométrie capillaire donne accès aux courbes d'écoulement dans un large domaine de taux de cisaillement. Ces mesures sont directement corrélées aux phénomènes observés lors de la mise en œuvre. Le principe est celui de l'écoulement de Poiseuille dans un capillaire de rayon R_c et de longueur L_c . Le polymère est extrudé à partir d'un réservoir cylindrique de rayon R_i (pot d'injection) sous l'influence d'un piston d'injection se déplaçant à vitesse constante V . La pression d'extrusion est mesurée par un capteur de pression en entrée de capillaire.

II-2.1.2. Principe de mesure

Les données de vitesse du piston d'injection permettent le calcul d'un taux de cisaillement apparent à la paroi pour un fluide newtonien, en admettant une condition d'adhésion parfaite en paroi :

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4Q}{\pi R_c^3} \quad (II\ 1)$$

avec Q le débit d'extrusion ($Q = \pi V R_i^2$). A partir des mesures de pression, une contrainte apparente est estimée :

$$\tau_{app} = \frac{\Delta P R_c}{2L_c} \quad (II\ 2)$$

ΔP est la perte de charge mesurée par le capteur placé en entrée de capillaire.

Le passage d'un réservoir de forte section à un capillaire de faible section provoque une orientation des lignes d'écoulement correspondant à la perte de charge mesurée ΔP qui incluse la contribution réelle du capillaire (P_c) et la perte de charge en entrée (ΔP_0). L'évaluation de ces quantités à chaque vitesse nécessite le tracé du diagramme de Bagley, obtenu avec des filières de rapports longueur sur diamètre variables. L'extrapolation à longueur de filière nulle permet d'évaluer la perte de charge en entrée. La pression mesurée, alors corrigée, donne les quantités réelles de contrainte de cisaillement (alors indépendante de la géométrie) :

$$\tau_p = \frac{(P_{\text{mes}} - \Delta P_0) R_c}{2L_c} = \frac{P_c R_c}{2L_c} \quad (\text{II } 3)$$

Le calcul de l'expression (II 1) est réalisé en admettant une viscosité constante, ce qui n'est pas forcément le cas. La correction de Rabinovitch corrige le gradient de vitesse apparent qui, dans le cas d'un capillaire cylindrique, s'exprime alors de la façon suivante :

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

m représente la pente locale de la courbe $\tau_c = f(\dot{\gamma}_{\text{app}})$. La viscosité réelle est alors :

$$\eta = \tau_c / \dot{\gamma}_c \quad (\text{II } 5)$$

II-2.1.3. Avantages et limites

La rhéométrie capillaire est très proche du procédé de mise en œuvre en terme de géométrie et de sollicitation. L'appareil est robuste et permet d'accéder à de forts taux de cisaillement. Par contre, les essais sont longs avec de nombreux changements de capillaires. La température n'est pas toujours bien contrôlée au niveau du capillaire. De forts cisaillements entraînent parfois des auto-échauffements locaux pour les matériaux fortement visqueux. De plus, une influence éventuelle de la pression peut apparaître. Ce type d'appareil n'est pas adapté aux matériaux hétérogènes. En effet, sous l'effet du cisaillement non homogène dans l'entrefer, une migration de phase peut apparaître. Enfin, les matériaux trop fluides ne peuvent être étudiés à cause de l'influence de la gravité.

II-2.2. La rhéométrie dynamique

II-2.2.1. Appareil de mesure

Les mouvements moléculaires des polymères sont généralement de faible amplitude et les temps de relaxation associés sont courts. Expérimentalement, il est difficile de concevoir un système de mesure ne présentant pas d'inertie. Pour y remédier, les mesures sont

effectuées sous sollicitations dynamiques. Ces mesures faites à faible déformation (rhéomètre à déformation imposée) ou à faible contrainte (rhéomètre à contrainte imposée) permettent de rester dans le domaine de déformation réversible (domaine viscoélastique linéaire).

II-2.2.2. Principe de mesure

Nous présentons le principe de mesure en déformation imposée. La démarche est la même pour des contraintes imposées. La déformation imposée a la forme suivante :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_m e(i\omega t) \quad (\text{II } 6)$$

La réponse du matériau sollicité est la suivante :

$$\tau^* = \tau_m \exp(i(\omega t + \delta)) \quad (\text{II } 7)$$

Nous définissons alors le module de cisaillement complexe composé d'une partie réelle et d'une partie imaginaire :

$$G^* = \frac{\tau^*}{\varepsilon^*} = G' + iG'' = \frac{\tau_m}{\varepsilon_m} (\cos \delta + i \sin \delta) \quad (\text{II } 8)$$

Le module élastique G' caractérise l'énergie accumulée sous forme élastique et le module G'' l'énergie dissipée sous forme de chaleur. L'angle de déphasage δ vaut 0 pour un matériau élastique et $\pi/2$ pour un matériau visqueux. Nous définissons alors la viscosité complexe qui englobe une composante élastique (η'') et une composante visqueuse (η') :

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' = \frac{G''}{\omega} - i \frac{G'}{\omega} \quad (\text{II } 9)$$

II-2.2.3. Avantages et limites

Cet appareil donne accès à plusieurs grandeurs rhéologiques (module, viscosité) et permet de découpler l'effet élastique de l'effet visqueux. Plusieurs paramètres caractéristiques du matériau sont également accessibles (viscosité newtonienne, complaisance élastique d'équilibre, spectre des temps de relaxation). Par contre, cet appareil ne permet pas l'obtention de mesures à forts gradients de vitesse. En effet, il serait nécessaire d'imposer de fortes sollicitations (déformations ou contraintes), il y aurait risque d'éjection de matière ou d'existence de recirculations et d'instabilités. De plus, la plage du domaine viscoélastique ne serait plus respectée. L'outil de mesure est généralement placé dans une étuve, nommé four, dont le volume est petit, ce qui augmente l'efficacité de la régulation thermique. Ainsi, les mesures sont généralement effectuées avec une incertitude de température inférieure au degré.

II-2.3. Superposition temps-température

L'évolution du module de relaxation en fonction de la température, pour un temps de sollicitation, est la même que celle obtenue à une température constante et à des temps de sollicitation variables. Une augmentation de température, par son apport d'énergie supplémentaire, entraîne une diminution des temps de relaxation. Ce principe permet donc de faire des mesures dans une certaine gamme de sollicitation propre à l'appareil de mesure (typiquement de 100 à 10^{-2} rad/s pour les rhéomètres dynamiques et de 1000 à 1 s^{-1} pour les rhéomètres capillaires) à différentes températures. Une fois ces mesures effectuées, il est possible de faire glisser les courbes les unes par rapport aux autres à une température de référence choisie pour obtenir une courbe maîtresse. La gamme de sollicitations est considérablement élargie (elle peut passer de 4 à 7 ou 8 décades). Ce principe permet alors d'extrapoler le comportement du matériau sur une gamme de sollicitations non accessibles par les appareils de mesure et parfois rencontrées dans les procédés de mise en œuvre.

II-2.4. Règles de Cox-Merz

Ces règles établissent un lien entre les mesures du régime permanent (rhéométrie capillaire) et celles du régime dynamique (rhéométrie oscillante) en se basant sur la similitude des comportements limites. Deux relations empiriques sont postulées [Cox et Merz 1958] :

$$|\eta^*(\omega)| = \eta_{\text{app}}(\dot{\gamma}) \Big|_{\omega=\dot{\gamma}_{\text{app}}} \quad (\text{II } 10)$$

$$\eta'(\omega) = \eta_c(\dot{\gamma}) \Big|_{\omega=\dot{\gamma}_c} \quad (\text{II } 11)$$

Ces règles permettent de faire une extension des domaines de taux de cisaillement des courbes d'écoulement lorsque la trop grande fluidité du polymère représente un obstacle aux mesures en rhéométrie capillaire. Toutefois, leur validité se limite aux matériaux homogènes. [Venkatraman et al. 1990] expliquent ces règles par le fait que la viscosité apparente obtenue en rhéométrie capillaire est la viscosité non corrigée des effets d'entrée et comporte donc une composante visqueuse et une composante élastique. Il semble alors logique qu'elle soit équivalente à la viscosité dynamique complexe puisque cette dernière traduit les effets couplés élastiques et visqueux. Dans de nombreux cas, ces règles ne s'appliquent pas.

[Venkatraman et al. 1990] suggèrent alors que la viscosité élongationnelle qui joue un rôle primordial en rhéométrie capillaire dans la chute de pression à l'entrée du capillaire en est la cause. [Khanna 1991] préfère parler de coïncidences puisque la dépendance à la vitesse de sollicitation n'a pas les mêmes origines moléculaires en cisaillement et en dynamique. En effet, la viscosité dynamique est calculée à partir d'une mesure de rigidité (G^*) et n'a donc rien à voir avec les changements au niveau moléculaire observés en rhéométrie capillaire.

II-2.5. Conclusion

Le but de cette partie est de sélectionner des techniques et de définir leurs principes pour pouvoir par la suite caractériser au mieux la rhéologie de nos matériaux. Chaque système se comporte différemment si bien que les techniques d'étude ne sont pas les mêmes.

Pour le polyuréthane, la rhéométrie capillaire n'est pas adaptée car le système est trop fluide. Les forces de gravité ne sont pas négligeables et les pressions générées sont trop faibles. De plus, le matériau est réactif dès la mise en contact des constituants, ce qui rend une mesure en régime permanent difficile. La rhéométrie dynamique est mieux adaptée si les conditions d'essai sont bien choisies. En effet, la consistance du matériau est suffisante pour maintenir l'échantillon entre deux plateaux horizontaux. Nous verrons par la suite quelles conditions choisir et quelles sont les hypothèses correspondantes.

Pour le caoutchouc naturel, les deux rhéomètres donnent de bons résultats. Le rhéomètre capillaire est souvent utilisé pour les formulations non activées. Les résultats sont directement corrélables avec le procédé de mise en œuvre en terme de géométries et de taux de cisaillement. Les rhéomètres oscillants les plus utilisés dans l'industrie du caoutchouc sont le viscosimètre à disque oscillant (ODR) et le rhéomètre à cavité oscillante (MDR, RPA). Ces rhéomètres donnent la viscosité pour une fréquence (sauf le RPA qui utilise un balayage en fréquence). Néanmoins, l'objectif de ces appareils est une mesure vulcamétrique. L'unité de mesure est parfois difficile à corréler aux grandeurs rhéologiques. Les rhéomètres plus classiques utilisés sont des rhéomètres oscillants à déformation ou à contrainte imposée. Ce type d'appareil donne accès à un certain nombre de grandeurs rhéologiques, même si certains problèmes de mise en place de l'échantillon peuvent se poser [Bennani 1987].

L'équivalence temps-température permet d'élargir la gamme d'étude de taux de cisaillement ou de fréquences de sollicitation. Cette approche donne en principe des résultats corrects pour les polymères. Les règles de Cox-Merz supposent l'accord entre les valeurs dynamiques et capillaires. Ces règles ne s'appliquent pas à tous les polymères. Néanmoins, quand elles s'appliquent, elles permettent de remplacer des essais longs et fastidieux (rhéométrie capillaire) par des essais simples, rapides et automatisés (rhéométrie dynamique).

II-3. RHEOLOGIE DU CAOUTCHOUC NATUREL

Nous avons vu l'intérêt de la modélisation dans le premier chapitre. Dans le cadre de l'étude rhéologique, le modèle doit être capable de prédire l'écoulement d'un matériau sous diverses conditions. Les modèles présentent souvent l'évolution de la viscosité (en dynamique ou en cisaillement) en fonction de la température et du taux de cisaillement (ou pulsation en dynamique). Nous avons également vu au chapitre précédent qu'il était possible de découpler rhéologie et cinétique dans le cas du caoutchouc naturel. La rhéologie, abordée avant le temps d'induction, est celle d'un matériau caoutchoutique. Les modèles utilisés sont éprouvés et largement assimilés. Nous les présenterons donc succinctement. Plus de détails sont donnés dans l'ouvrage de [Carreau et al. 1997]. L'intérêt de cette partie est de présenter les travaux portant sur les spécificités liées à la complexité de la formulation étudiée. A ce titre, certains auteurs relèvent un effet seuil à faible sollicitation pour les matériaux chargés. La compressibilité peut jouer un rôle important, notamment dans le cas de matériaux très visqueux générant des pressions d'injection très élevées. Les agents d'aide à la mise en œuvre (huile, cire) peuvent migrer à la paroi et occasionner du glissement, ce qui modifie totalement la rhéologie du matériau et fausse l'interprétation des résultats. Enfin, le caoutchouc naturel est connu pour sa sensibilité à son passé thermomécanique qui modifie également la rhéologie du matériau. La littérature concernant ces spécificités est étudiée pour mieux comprendre le comportement rhéologique du caoutchouc naturel.

II-3.1. Les lois d'écoulement

Les lois présentées ci-dessous sont utilisées pour les thermoplastiques amorphes. Les élastomères formés de grandes chaînes macromoléculaires rendent le matériau très sensible au cisaillement. Il s'agit de matériaux rhéofluidifiants. En conséquence, la loi newtonienne qui considère la viscosité comme une unique fonction de la température ne s'applique pas. Les lois proposées relient la viscosité au taux de cisaillement et à la température. Les lois rhéologiques sont souvent construites de manière empirique, mais certaines présentent l'avantage d'avoir un sens physique et utilisent les paramètres fondamentaux du matériau.

II-3.1.1. Loi puissance

Cette loi relie la viscosité à une puissance du taux de cisaillement en faisant intervenir un paramètre uniquement fonction de la température.

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = \eta_0(T) \dot{\gamma}^{m-1} \quad (\text{II } 12)$$

Cette loi permet de découpler l'effet de la température et du cisaillement. L'indice m est appelé indice d'écoulement ou indice de pseudoplasticité. Il est sans unité et est

caractéristique du matériau. Il vaut 1 pour un fluide newtonien et 0 pour un rigide plastique. $\eta_0(T)$ est la consistance du matériau (en Pa.s^m). [White 1992] résume l'ensemble des valeurs des paramètres obtenus pour des formulations élastomères. Elles sont comprises entre 0,05 et 0,17 pour m et entre 75 et 150 kPa.s^n pour $\eta_0(T)$ à 100°C . Les valeurs de m sont faibles par rapport aux thermoplastiques (m est de l'ordre de 0,3 à 0,7). Pour de faibles valeurs de m , le matériau, soumis à un écoulement de Poiseuille, adopte un écoulement de type bouchon Fig. II.1.

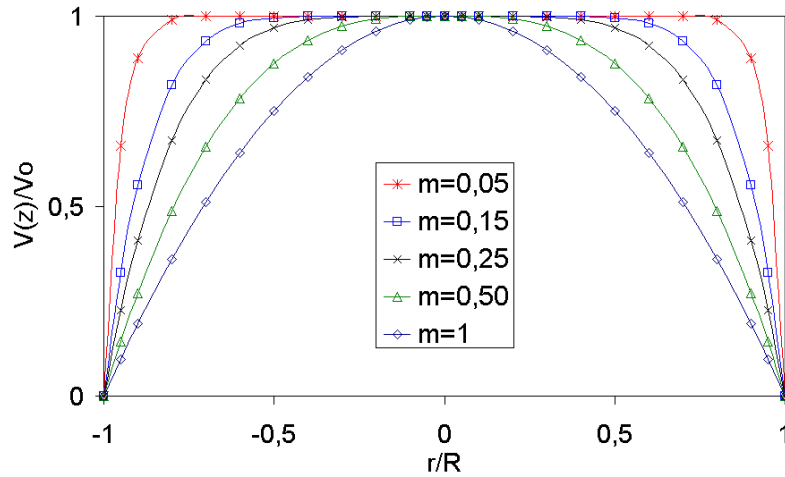


Fig. II.1 : Influence de m sur le profil de vitesse pour un écoulement de Poiseuille.

La thermodépendance est relativement bien représentée par une loi de type Arrhenius lorsque la température est supérieure de 100°C à la température de transition vitreuse (T_g) :

$$\eta_0(T) = \eta_0(T_{\text{réf}}) \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{réf}}}\right)\right) \quad (\text{II } 13)$$

$\eta_0(T_{\text{réf}})$ est une constante. E_a est l'énergie d'activation qui correspond à la relaxation du matériau, elle ne correspond pas à l'énergie d'activation de la cinétique. $T_{\text{réf}}$ est la température choisie comme référence. Une autre loi est proposée pour des températures comprises entre T_g et $T_g + 100^\circ\text{C}$. Il s'agit de la loi WLF (Williams Landel Ferry) [Williams et al. 1955] :

$$\eta_0(T) = \eta_0(T_{\text{réf}}) \cdot \exp\left(-\frac{C(T - T_{\text{réf}})}{D + T - T_{\text{réf}}}\right) \quad (\text{II } 14)$$

C et D sont deux paramètres caractéristiques du matériau et de la température de référence ($T_{\text{réf}}$), souvent choisie comme la température de transition vitreuse. La littérature présente des tables mais la complexité de nos formulations nous impose de déterminer ces paramètres pour chaque formulation. La température de transition vitreuse des élastomères est faible (-70°C), si bien qu'aux températures de mise en œuvre, la loi d'Arrhenius est privilégiée.

II-3.1.2. Loi de Cross

Comme l'indice d'écoulement est inférieur à un (matériau rhéofluidifiant), la loi précédente suppose que la viscosité tend vers l'infini pour de faibles taux de cisaillement. Pour de nombreux matériaux, la viscosité tend, en fait, vers une constante appelée plateau newtonien (η_0 en Pa.s). [Cross 1965] prend en compte cet effet à travers une loi à trois paramètres :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{(1 + \lambda \dot{\gamma})^{1-m}} \quad (\text{II } 15)$$

λ (s) est un temps caractéristique propre au matériau. [Isayev et Wan 1997] travaillent sur un caoutchouc naturel et utilisent une loi de Cross modifiée pour pouvoir prendre en compte l'effet de la température sur la viscosité newtonienne et le temps caractéristique :

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = \frac{\eta_0(T)}{\left(1 + \left(\frac{\eta_0(T)\dot{\gamma}}{\tau}\right)\right)^{1-m}} \quad (\text{II } 16)$$

τ (Pa) permet de retrouver la dimension du temps caractéristique. Les valeurs du caoutchouc naturel ($m=0,12$ et $E_a=73700$ K) sont respectivement faible et élevée par rapport à d'autres élastomères ($m=0,17$ et $E_a=31170$ K pour le SBR [White 1992]). La viscosité est donc très sensible au cisaillement (m est faible) et à la température (énergie d'activation élevée).

Pour des mélanges élastomères chargés, [White 1992] et [Isayev 1987] utilisent une loi de Cross modifiée pour faciliter les calculs Eq. (II 17). Les paramètres A et B deviennent alors des paramètres d'ajustement. [White 1992] liste les nombreuses valeurs de A et B de la littérature pour différentes formulations d'élastomères.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{A}{1 + B(\dot{\gamma})^{1-m}} \quad (\text{II } 17)$$

La loi de Cross permet de passer d'un plateau newtonien aux faibles taux de cisaillement à une droite de pente égale à m aux forts taux de cisaillement. Ce passage entraîne une rupture de pente que le modèle ne permet pas d'ajuster Fig. II.2.

II-3.1.3. Loi de Carreau

[Carreau 1972] propose un modèle permettant de modifier cette rupture de pente en modifiant la loi de Cross sans ajout de paramètres supplémentaires :

$$\eta(T, \dot{\gamma}) = \frac{\eta_0(T)}{\left(1 + \left(\frac{\eta_0(T)}{\tau} \dot{\gamma}\right)^2\right)^{\frac{1-m}{2}}} \quad (\text{II } 18)$$

Le passage de la loi puissance au plateau newtonien se fait de façon plus franche Fig. II.2 et respecte mieux le comportement de certains matériaux (le POE en solution dans l'eau par exemple [Carreau et al. 1997]).

II-3.1.4. Loi de Carreau – Yasuda

Une nette amélioration est apportée aux modèles précédents en utilisant un paramètre supplémentaire [Yasuda 1979]. Ce paramètre ajuste la transition entre le plateau newtonien et la partie en loi puissance de façon plus ou moins franche Fig. II.2 :

$$\eta(T, \dot{\gamma}) = \frac{\eta_0(T)}{\left(1 + \left(\frac{\eta_0(T)}{\tau} \dot{\gamma}\right)^a\right)^{\frac{1-m}{a}}} \quad (\text{II } 19)$$

Nous retrouvons la loi de Cross pour $a=1$ et la loi de Carreau pour $a=2$. Cette loi apparaît comme un bon compromis entre le nombre de paramètres utilisés et l'ajustement correct des courbes expérimentales. L'effet de (a) est mis en évidence Fig. II.2. En principe, (a) est inférieur à un. Expérimentalement, il est nécessaire de déterminer en premier avec précision les valeurs de $\eta_0(T)$ et $(1-m)$ avant de définir (a) . Cette loi est peu utilisée pour les élastomères, les auteurs préférant utiliser la loi de Cross plus facile à manipuler.

Afin de comparer les tendances des divers modèles, nous traçons, sur un même graphe, leur évolution en prenant les données d'un caoutchouc naturel proposées par [Isayev et Wan 1997] Fig. II.2. Ces valeurs sont répertoriées dans le tableau suivant Tab. II.1.

	$T_{\text{réf}}$ (°C)	$\eta_0(T_{\text{réf}})$ Pa.s	E_a (J/mol)	$\eta_0(T)$ (Pa.s)	τ (Pa)	m	a
Loi puissance	120	$1,7 \cdot 10^{-5}$	73700	152127	-	0,12	-
Loi de Cross	120	$1,7 \cdot 10^{-5}$	73700	107025	159600	0,12	-
Loi de Carreau	120	$1,7 \cdot 10^{-5}$	73700	107025	159600	0,12	-
Loi de Carreau Yasuda	120	$1,7 \cdot 10^{-5}$	73700	107025	159600	0,12	0,4 à 0,7

Tab. II.1 : Paramètres des lois de modélisation utilisés et définis pour un caoutchouc naturel.

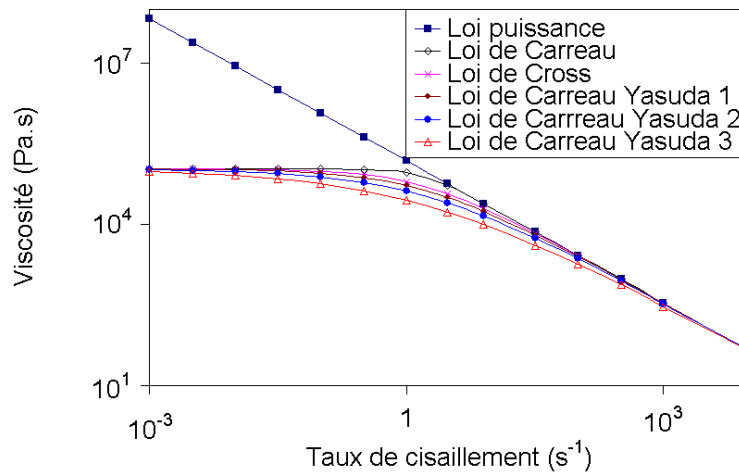


Fig. II.2 : Comparaison des différents modèles d'écoulement (Loi de Carreau Yasuda 1 ($a=0,7$), 2 ($a=0,55$) et 3 ($a=0,4$))

II-3.1.5. Lois empiriques

Pour simuler le remplissage de moules par des élastomères, [Bowers 1986] ajuste ses courbes à l'aide de l'expression suivante :

$$\ln \eta(T, \dot{\gamma}) = A + B \cdot \ln \dot{\gamma} + C \cdot T + D \cdot (\ln \dot{\gamma})^2 + E \cdot T \cdot \ln \dot{\gamma} + F \cdot T^2 \quad (\text{II } 20)$$

A, B, C, D, E, F sont six constantes d'ajustement. Ce modèle n'est valide que sur une certaine gamme de température et de taux de cisaillement. En effet, ce modèle prédit que la viscosité diminue aux faibles taux de cisaillement à cause de son allure parabolique. Le rôle de ce modèle est de lisser les courbes expérimentales sur la gamme de conditions étudiées. Il ne peut donc pas être utilisé en dehors de sa gamme d'étude.

II-3.1.6. Effet seuil

Les formulations de caoutchouc sont souvent chargées avec du noir de carbone ou de la silice. Ces charges modifient la rhéologie de la formulation [Leblanc 1996]. Un seuil apparaît à partir d'un certain taux de charge. Le seuil est fonction de la fraction volumique et de la structure de la charge, Fig. II.3.

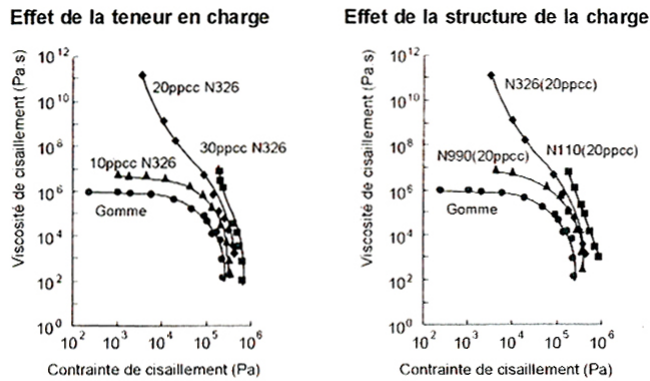


Fig. II.3 : Evolution de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement pour différentes fractions volumiques et différents types de noir de carbone [Leblanc 1996].

Pour ces formulations, le seuil d'écoulement est un paramètre à prendre en compte pour une étude sur une large gamme de taux de cisaillement. Les lois classiques sont alors modifiées par un terme additionnel qui fait tendre le modèle vers l'infini pour des contraintes de cisaillement proches de la contrainte critique [Herschel et Bulkley 1926]. La contrainte critique (ou contrainte seuil τ_s) est la valeur asymptotique de la contrainte lorsque la viscosité tend vers l'infini pour des taux de cisaillements de plus en plus faibles. Elle se justifie par la présence des longues chaînes d'élastomères et des fortes interactions entre charges (noir de carbone) et caoutchouc [Leblanc 1996]. A titre d'exemple, la loi puissance devient :

$$\eta(T, \dot{\gamma}) = \frac{\tau_s(T)}{\dot{\gamma}} + \eta_0(T) \dot{\gamma}^{m-1} \quad (\text{II } 21)$$

La contrainte critique suit une thermodépendance de type WLF [Isayev et Wan 1997]. Les lois de Cross, Carreau et Carreau – Yasuda sont modifiées de la même manière. En comparant ces différentes lois, Fig. II.4, nous remarquons que la tendance est la même pour les forts taux de cisaillement avec ou sans seuil. La loi puissance n'est pas tellement affectée par le seuil. Les lois de Cross et Carreau Yasuda le sont particulièrement. Lors du procédé d'injection des caoutchoucs, le seuil peut avoir son importance, notamment lors du remplissage des pièces massives où l'écoulement s'effectue dans le moule sous faible cisaillement. Par contre, si les gradients de cisaillement sont très élevés, la loi puissance qui présente l'intérêt de permettre des calculs analytiques est bien appropriée pour bien décrire le comportement en écoulement du matériau.

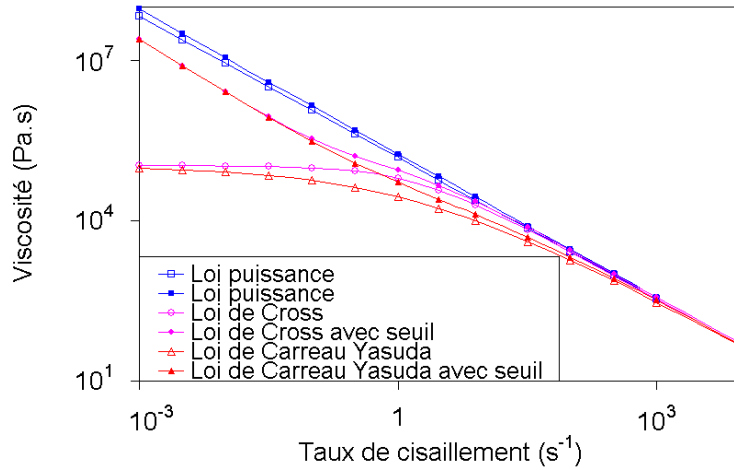


Fig. II.4 : Influence d'un seuil d'écoulement sur les lois d'écoulement (Même paramètres que pour la Fig. II.2, $a=0,4$ pour la loi de Carreau Yasuda, $\sigma_c = 25000 \text{ Pa}$).

II-3.1.7. Dépendance de la viscosité avec la pression

[Palit et Chen 1990] introduisent l'effet de la pression dans la loi de Cross pour des thermoplastiques et montrent son importance en injection.

$$\eta(\dot{\gamma}, T, P) = \frac{\eta_0(T, P)}{1 + \left[\frac{\eta_0(T, P) \dot{\gamma}}{\tau^*} \right]^{1-m}} \quad (\text{II } 22)$$

La pression (P) intervient dans le terme de viscosité au plateau newtonien au même titre que la température, suivant une loi exponentielle :

$$\eta_0(T, P) = \eta_0(T) \exp(\beta.P) \quad (\text{II } 23)$$

β est le coefficient de sensibilité de la viscosité à la pression, il est de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-8}$ à $4 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$ [Goubert et al. 2001]. Lors de l'injection des caoutchoucs, les pressions peuvent atteindre 800 bars ce qui occasionne des variations de viscosité d'un facteur 3 à 24 pour les valeurs de β citées ci dessus. La dépendance exponentielle entraîne de forts changements de viscosité aux fortes pressions (ainsi, quand la pression passe de 800 à 850 bars, la viscosité augmente d'un facteur 24 à 30 pour un coefficient de sensibilité de $4 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$).

II-3.2. Compressibilité

La pression joue également un rôle important sur la masse volumique du matériau. Les courbes classiques utilisées en injection pour exprimer cette dépendance sont appelées diagrammes PVT (Pression Volume Température) Fig. II.5. La loi de Tait est souvent utilisée pour exprimer la dépendance entre la masse volumique, la pression et la température :

$$\frac{1}{\rho} = f(T) \left(1 - C \ln \left(1 + \frac{P}{g(T)} \right) \right) \quad (\text{II } 24)$$

C est en général égal à 0,0894 quel que soit le polymère, $f(T)$ et $g(T)$ sont deux fonctions de la température qui s'expriment de la façon suivante :

$$f(T) = aT + b \quad (\text{II } 25.)$$

$$g(T) = c \exp(-dT) \quad (\text{II } 26)$$

Cette loi convient pour les polymères amorphes et prend en compte le changement de pente observé lors de l'évolution du volume spécifique avec la température Fig. II.5 (cas a). Le changement de pente est pris en considération en donnant deux jeux de paramètres différents pour (a), (b), (c) et (d). Cette transition correspond au passage de la température de transition vitreuse. Elle est très importante pour l'injection des thermoplastiques amorphes puisqu'elle indique le moment où la pièce est figée et peut être éjectée. Pour les élastomères, la pièce est figée grâce à la formation du réseau tridimensionnel. Nous ne chercherons donc pas à atteindre la température de transition vitreuse qui se situe aux alentours de -70°C . Ainsi nos diagrammes PVT se résument à la deuxième partie des courbes (celle où la pente est la plus forte) et nous n'utilisons qu'un jeu de paramètres. La dépendance avec la température est alors linéaire. Pour les semi-cristallins, la loi ne permet pas de prendre en compte la brusque variation de volume spécifique Fig. II.5 (cas b).

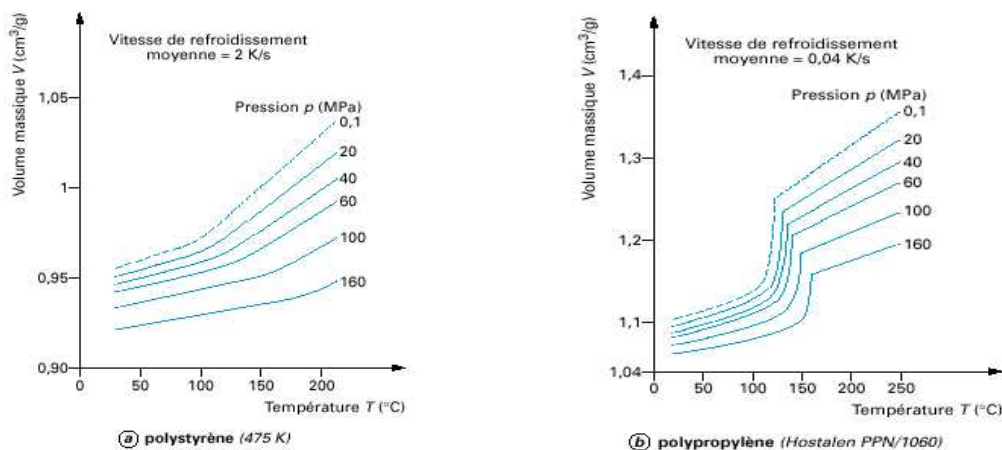


Fig. II.5 : Evolution du volume massique ($1/\rho$) en fonction de la température pour différentes pressions (cas a : polymère amorphe, cas b : polymère semi cristallin).

II-3.3. Le glissement à la paroi

L'ajout d'agents d'aide à la mise en œuvre (huiles et cires) peut générer du glissement à la paroi [Mourniac et al. 1992]. La condition de non-glissement à la paroi est l'hypothèse de départ de nombreux calculs d'écoulements dans les procédés de mise en forme. Si cette

condition n'est pas remplie, il en découle des erreurs dans la détermination des grandeurs rhéologiques et dans l'interprétation des résultats. Le glissement à la paroi dépend des conditions d'essai (contrainte à la paroi, pression et température), de la paroi de contact (interactions physico-chimiques entre le fluide et la paroi, rugosité de la paroi) et de la composition du mélange (structure de l'élastomère, charge, additif). Ce phénomène complexe est un sujet encore ouvert tant au niveau de son interprétation que de sa quantification.

II-3.3.1. Origine du glissement à la paroi

Le phénomène de glissement à la paroi se traduit par une vitesse relative entre la paroi et le fluide à sa proximité. Pour les polymères non chargés, le mécanisme de glissement s'apparente à un glissement réel. Les explications concernant ce mécanisme sont controversées. Lorsque l'énergie de surface de la paroi est faible, le mécanisme de glissement apparaît par rupture des liaisons entre les chaînes moléculaires et la paroi sous l'effet du cisaillement [Tapadia et al. 2000]. Par contre, quand l'énergie de surface est élevée, il s'agit d'une rupture cohésive par désenchevêtrement entre les chaînes adsorbées à la paroi et les chaînes non liées. Ce glissement est propre aux polyéthylènes mais pas aux élastomères.

Pour d'autres matériaux (suspensions concentrées ou élastomères formulés), le glissement à la paroi est assimilé à un glissement apparent. Il se traduit par la formation d'une fine couche de fluide de faible viscosité à la paroi. Cette couche est due à une migration des produits de faible viscosité vers les zones à forts gradients Fig. II.6. La couche à la paroi étant plus fluide, l'énergie dissipée au cours de son cisaillement est moins importante. La couche centrale de viscosité plus élevée n'est pas sollicitée dans la masse et se déplace comme un bouchon [Uhland 1976]. Nous ne nous intéressons par la suite qu'à ce type de glissement qui concerne les caoutchoucs. La présence de plastifiants ou de lubrifiants (stéarate de zinc) vers la paroi est mise en évidence, par analyse chimique, sur un mélange EPDM [Wiegrefe 1991].

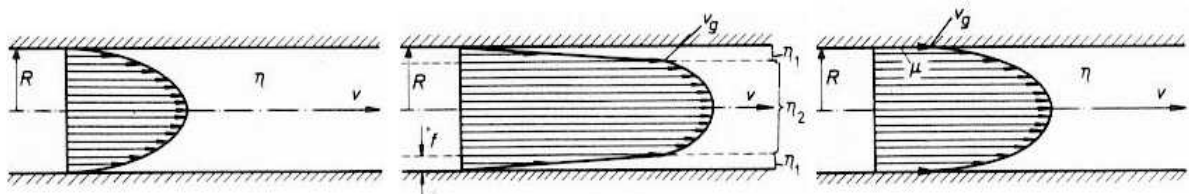


Fig. II.6 : 1 : contact collant, 2 : glissement apparent, 3 : glissement réel. [Uhland 1976].

II-3.3.2. Mise en évidence du glissement à la paroi

Afin de mettre en évidence la présence de glissement, [Mooney 1931] propose une méthode simple. Lors de l'écoulement d'un polymère, le taux de cisaillement ne dépend que de la contrainte de cisaillement en paroi et non de la géométrie. Lorsque la géométrie intervient, l'unique hypothèse de départ (contact collant en paroi) doit être remise en cause.

La méthode de Mooney consiste à tracer les courbes d'écoulement (contrainte à la paroi corrigée des effets d'entrée (τ_p) en fonction du taux de cisaillement apparent ($\dot{\gamma}_{app}$)) pour différents diamètres de capillaire (avec un rapport longueur sur diamètre constant). En l'absence de glissement, ces courbes se superposent. Par contre, l'obtention d'un éventail de courbes révèle l'existence d'un glissement à la paroi, pour peu que celles-ci soient classées par ordre de diamètres croissants Fig. II.7.

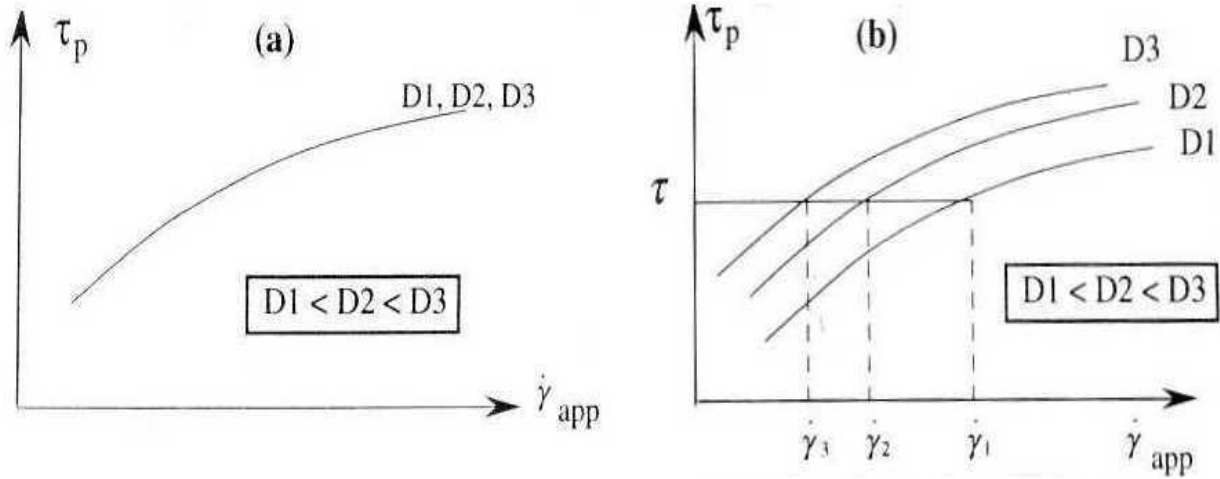


Fig. II.7 : Mise en évidence du glissement à la paroi (a : non glissement, b : glissement).

II-3.3.3. Quantification par changement des conditions géométriques

Il existe différentes méthodes de quantification du glissement à la paroi. La première méthode proposée par [Mooney 1931] s'appuie sur un changement de conditions géométriques à vitesse de cisaillement constante. En présence d'un glissement de vitesse V_g , [Mooney 1931] considère que le débit volumique total (Q_T) est la somme de deux composantes : l'une liée à l'écoulement en cisaillement, supposé indépendant du glissement, (Q_{sg}), et l'autre liée au glissement (Q_g). En rhéométrie capillaire, nous obtenons les relations :

$$Q_T = Q_{sg} + Q_g = \int_0^{R_c} \pi r^2 \dot{\gamma}_{(r)} dr + \pi R_c^2 V_g \quad (\text{II } 27)$$

Nous en déduisons le taux de cisaillement apparent :

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4Q_T}{\pi R_c^3} = \frac{4}{\tau_p^3} \int_0^{\tau_p} \dot{\gamma}(\tau) \tau^2 d\tau + \frac{4V_g}{R_c} = A(\tau_p) + \frac{4V_g}{R_c} \quad (\text{II } 28)$$

avec :

$$\tau_p = \frac{R_c \Delta P}{2L} \quad (\text{II } 29)$$

L'hypothèse de Mooney est que la vitesse de glissement est uniquement fonction de la contrainte de cisaillement en paroi. La représentation graphique, à contrainte donnée, du taux de cisaillement apparent en fonction de $1/R$ est une droite de pente $4V_g$ et dont l'ordonnée à l'origine donne le taux de cisaillement apparent à la paroi sans glissement Fig. II.8.

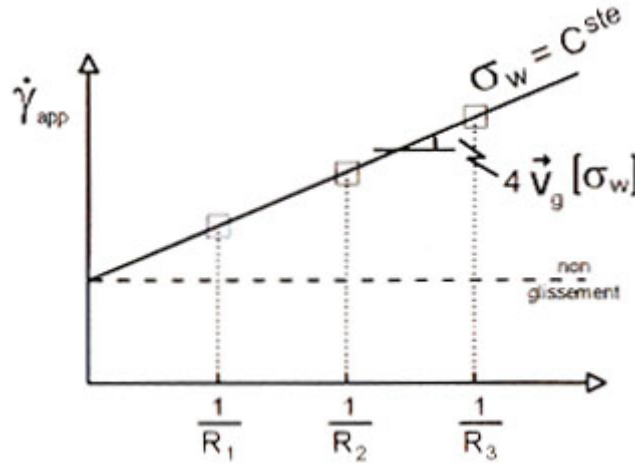


Fig. II.8 : Quantification du glissement en rhéométrie capillaire.

A partir des mesures expérimentales de $(Q - \Delta P)$, il est donc possible de corriger la caractérisation du comportement rhéologique. Cette méthode s'applique parfois avec succès, néanmoins certains auteurs ont émis des réserves quant à sa validité [Geiger 1989] [Wiegrefe 1991]. En effet, avec cette méthode, leur vitesse de glissement est supérieure à la vitesse moyenne d'écoulement (ordonnée à l'origine négative). Selon eux, la vitesse de glissement est fonction non seulement de la contrainte de cisaillement en paroi mais aussi de la géométrie.

[Geiger 1989], sur des mélanges d'EPDM extrudés en filières plates, remet en cause l'hypothèse de Mooney. Il suppose une dépendance de la vitesse de glissement non seulement avec la contrainte de cisaillement en paroi mais aussi avec l'épaisseur de la filière plate. Il développe une méthode de quantification en supposant que le débit total s'écrit sous la forme du produit du débit de cisaillement par une fonction (F), fonction de l'épaisseur de la filière et de la contrainte de cisaillement. Il exprime alors la vitesse de glissement de la façon suivante :

$$V_g(h, \tau_p) = h \left(\exp^{\frac{a(\tau_p)}{h}} - 1 \right) A(\tau_p) \quad (\text{II } 30)$$

Ainsi, la vitesse de glissement diminue quand l'épaisseur de la filière augmente. [Geiger 1989] n'utilise que deux épaisseurs de filière pour valider son approche. L'utilisation d'une fonction exponentielle n'est pas justifiée de façon physique. [Mourniac et al. 1992] emploient cette approche pour trois épaisseurs de filière différentes. Comme pour [Geiger 1989], [Mourniac et al. 1992] trouvent une ordonnée à l'origine négative. En revanche, les points sont alignés et ne justifient pas l'utilisation d'une fonction exponentielle.

En rhéométrie capillaire, [Wiegrefe 1991] propose une autre approche pour un EPDM et un SBR contenant 4% de stéarate de zinc. L'auteur trouve aussi une ordonnée à l'origine négative. Il suppose alors que la vitesse de glissement est inversement proportionnelle au rayon du capillaire :

$$V_g = a(\tau_p)/R \quad (\text{II } 31)$$

L'auteur ne donne pas de justification quant au fondement de cette hypothèse. Elle permet simplement de tracer des courbes fournissant une valeur positive pour le débit de cisaillement et une vitesse de glissement inférieure à la vitesse d'écoulement. Les approches de [Geiger 1989] et [Wiegrefe 1991] restent très restrictives dans la forme de la dépendance entre la vitesse de glissement et les dimensions de la filière rhéométrique.

[Lantéri et al. 1996] utilisent un modèle biphasique pour un mélange polymère-céramique. Ce modèle autorise une migration de la charge au cours de l'écoulement. Un tel modèle indique la présence d'une couche pariétale appauvrie en charge minérale en paroi. Il s'exprime de la façon suivante :

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4Q}{\pi R^3} = \frac{8(1-\phi)^2 \tau_p}{kR^2} + \frac{4}{\tau_p^3} \int_0^{\tau_p} \tau^2 \dot{\gamma}(\tau) d\tau = \frac{\beta(\tau_p)}{R^2} + A(\tau_p) \quad (\text{II } 32)$$

ϕ est la fraction volumique de poudre, k le coefficient d'interaction entre les deux constituants et R le rayon du tube. Le modèle diphasique permet d'interpréter la dépendance de la vitesse de glissement avec les outillages et nous retrouvons l'expression $\dot{\gamma}_{app} = f(1/R^2)$ proposée par [Wiegrefe 1991].

[Dobbie et al. 1998] mettent en avant le problème de la dégradation thermique du matériau pour expliquer la dépendance parfois observée de la vitesse de glissement avec la géométrie de l'outil. La dégradation thermique entraîne une diminution de la viscosité. Le temps de stabilisation peut donc influencer d'autant plus que ce temps n'est pas le même suivant le diamètre du capillaire (cinq fois plus long quand le diamètre passe de 0,5 mm à 1 mm). En outre, selon les auteurs, les agents auront plus de temps pour migrer vers la paroi, ce qui se traduit par une équation de diffusion comme l'Eq. (II 32).

II-3.3.4. Quantification par méthodes inverses

Les auteurs précédents déduisent un comportement rhéologique en volume et une loi de glissement à la paroi à partir des courbes expérimentales. Quelques auteurs mentionnent dans leurs études la disparition du glissement aux fortes contraintes de cisaillement. Ils obtiennent ainsi une superposition des courbes de contraintes pour des taux de cisaillement élevés Fig.

II.9. En interprétant ses résultats, [Gobeau 1996] montre que la méthode de dépouillement de [Mooney 1931] aboutit à un résultat physiquement inacceptable puisque la vitesse de glissement s'annule dans son cas aux fortes contraintes Fig. II.9. Il adopte alors la démarche inverse en postulant une loi de glissement (de type Norton-Hoff Eq.(II 33) et une loi de comportement (loi puissance) et en ajuste ensuite les paramètres pour superposer les courbes théoriques et expérimentales.

$$\tau_p = \Phi V_g^p \quad (\text{II } 33)$$

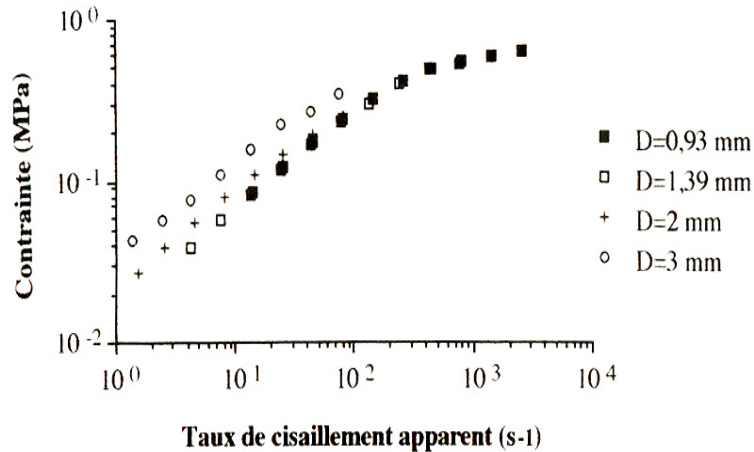


Fig. II.9 : Courbes d'écoulement pour une formulation PVC [Gobeau 1996].

Avec cette démarche, l'auteur montre que la vitesse de glissement augmente avec la contrainte de cisaillement. Il explique le non-sens physique en traçant l'évolution théorique du rapport entre la vitesse de glissement et la vitesse moyenne de l'écoulement. Ce rapport varie en fonction de la contrainte de cisaillement Fig. II.10.

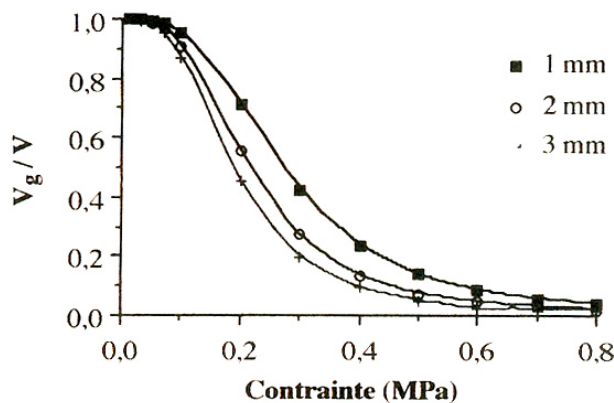


Fig. II.10 : Evolution du rapport entre vitesse de glissement et vitesse moyenne d'écoulement [Gobeau 1996].

La vitesse de glissement domine aux faibles contraintes de cisaillement. Par contre, aux fortes contraintes, la vitesse de glissement, bien que continuant à augmenter, devient négligeable par rapport à la vitesse moyenne d'écoulement. Avec cette approche, il distingue deux zones d'écoulement en considérant les valeurs de m et p telles que $0 < m < p < 1$, soit $(1/m) \gg (1/p) \gg 0$. Aux faibles taux de cisaillement, le débit de cisaillement est négligeable devant le débit de glissement. Les courbes d'écoulement sont alors fonction du rayon :

$$\dot{\gamma}_{app} \approx \frac{4}{R} \left(\frac{\tau_p}{\Phi} \right)^{1/p} \quad (\text{II } 34)$$

Aux forts taux de cisaillement, le débit de glissement est négligeable devant le débit de cisaillement, l'écoulement de glissement est alors masqué par l'importance de l'écoulement de cisaillement. Les courbes d'écoulement semblent alors indépendantes du rayon :

$$\dot{\gamma}_{app} \approx \left(\frac{4m}{3m+1} \right) \left(\frac{\tau_p}{\eta_0} \right)^{1/m} \quad (\text{II } 35)$$

Les paramètres m et K sont déterminés graphiquement avec les courbes d'écoulement lorsque le cisaillement est important et les paramètres p et Φ sont ajustés par une méthode des moindres carrés. L'interprétation visuelle est donnée par le schéma suivant Fig. II.11.

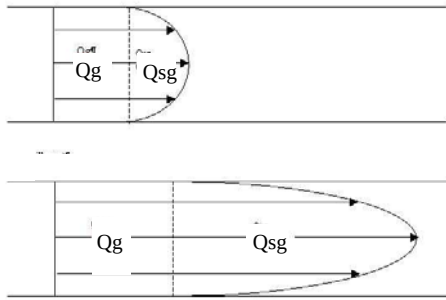


Fig. II.11 : Evolution du profil d'écoulement à faibles (cas a) et à forts (cas b) taux de cisaillement [Gobeau 1996].

II-3.3.5. Quantification par changement des conditions de surface

Il est également possible de quantifier le phénomène de glissement en changeant l'aspect de surface de l'outil. Une approche simple est donnée par [Turner et Moore 1980] qui emploient un rotor biconique rainuré ou lisse pour étudier le glissement d'un isobutylène. Le contact est supposé collant pour le rotor biconique rainuré. Sur le bord du rotor, la vitesse de glissement, pour une contrainte de cisaillement donnée, est :

$$V_g(\tau) = R(\Omega_L[\tau] - \Omega_R[\tau]) \quad (\text{II } 36)$$

R est le rayon du rotor, Ω_L et Ω_R sont les vitesses angulaires de rotation à contrainte imposée des rotors lisse et rainuré. Le problème est de connaître l'importance des rainures nécessaires pour assurer une condition de non-glissement ainsi que leur effet sur les paramètres géométriques utilisés dans l'interprétation des résultats.

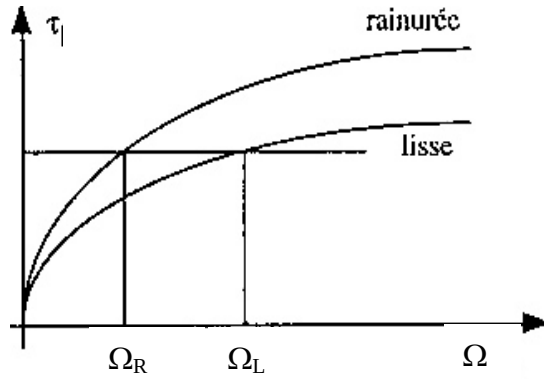


Fig. II.12 : Détermination de V_g par changement de conditions de surface [Turner et Moore 1980]

II-3.3.6. Influence des conditions d'essai

La contrainte de cisaillement en paroi est le premier facteur influant la vitesse de glissement. Une loi puissance (type Norton-Hoff) est souvent utilisée pour exprimer cette dépendance. Il est possible de prendre en compte l'effet de la température :

$$\tau_p = \Phi(T) |V_g|^p \quad (\text{II } 37)$$

La température favorise la diffusion vers la paroi des agents incompatibles avec l'élastomère, et donc le glissement. En dessous d'une certaine température, l'agent diffuse mal et la fine couche lubrifiante ne se forme pas, d'où une absence de glissement. La thermodépendance de la vitesse de glissement suit généralement une loi d'Arrhenius :

$$\Phi(T) = \Phi_0 \exp(E/RT) \quad (\text{II } 38)$$

[Turner et Moore 1980] montrent que la température favorise le glissement Fig. II.13a sans chercher à définir de relation. Il est possible, à partir de leurs données, de tracer la dépendance et de montrer qu'il s'agit bien d'une loi d'Arrhenius Fig. II.13b. L'énergie d'activation est égale à 25740 J/mol et la constante Φ_0 vaut 102 m/s

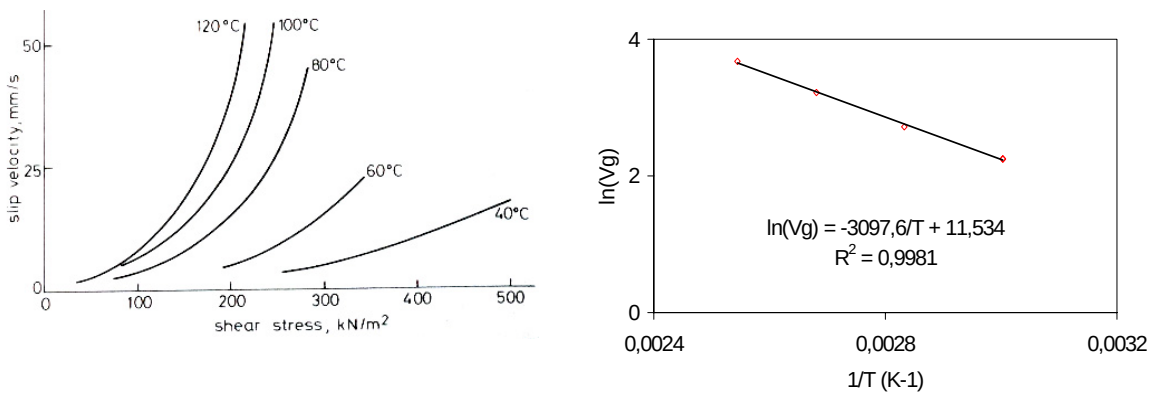


Fig. II.13 : (a) Influence de la température sur la vitesse de glissement [Turner et Moore 1980], (b) Dépendance de la vitesse de glissement avec la température pour une contrainte de 200 kN/m².

La pression joue également un rôle sur le glissement. [Uhland 1976] prend en compte cette dépendance en décrivant le phénomène de glissement par la loi de frottement coulombien ($\tau = -\mu.P$ avec μ le coefficient de frottement). Il met en évidence une évolution du glissement le long du capillaire et distingue deux zones successives Fig. II. 14.

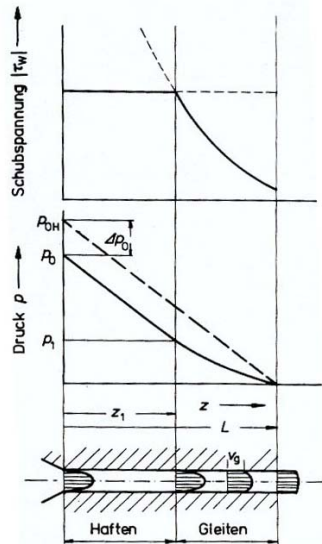


Fig. II.14 : Evolution de la pression dans un capillaire [Uhland 1976].

$0 < z < z_1$ le mélange colle à la paroi à pression élevée
 $z_1 < z < L$ le mélange glisse à faible pression

Le glissement apparaît à partir de la cote z_1 puis augmente avec la décroissance de la pression jusqu'à ce que l'écoulement devienne un écoulement bouchon en sortie de filière. La vitesse de glissement est une fonction de la pression. [Uhland 1976] obtient une relation entre la vitesse de glissement, le gradient de cisaillement et la longueur z :

$$V_g = \frac{Q}{\pi.R^2} - \frac{R}{\left(\frac{3n+1}{n} K^{1/n}\right)} (\mu.P_L)^{1/n} \exp\left(\frac{2\mu}{n.R}(L-z)\right) \quad (\text{II } 39)$$

II-3.4. Influence du traitement thermomécanique

II-3.4.1. Rôle du traitement thermomécanique

Le caoutchouc est un polymère naturel avec de très longues chaînes macromoléculaires dont la masse molaire moyenne en poids dépasse le million de grammes par mole. Il en résulte un fort enchevêtrement des chaînes et une difficulté pour le matériau à s'écouler.

Lors de l'injection des élastomères, la plastification se fait à froid (50-70°C), puis la matière est injectée dans un moule chaud (140-150°C). Le matériau est à l'état caoutchoutique durant toute sa mise en œuvre (T_g de l'ordre de -70°C). Le travail mécanique subi par le matériau est important car il est d'abord plastifié par une extrudeuse monovis (boudineuse), puis injecté à travers un seuil de faible diamètre (très forts cisaillements). Lors du remplissage du moule, le travail mécanique est moindre (injection de pièces larges dans notre cas) mais la température peut alors jouer un rôle important.

Les nombreux enchevêtrements rendent les temps de relaxation très longs. Si les temps de déformation sont inférieurs aux temps de relaxation des enchevêtrements et si l'effort de cisaillement est trop important, alors le bout de chaîne entre enchevêtrement est étiré et rompt, ce qui forme deux bouts de chaînes portant chacun un radical libre. La viscosité qui est liée à la longueur des chaînes est directement affectée par ce phénomène et diminue fortement quand le matériau subit de telles sollicitations [Pike et Watson 1952].

Cette propriété est directement mise à profit par les transformateurs qui, pour des gains d'énergie essentiellement, mais aussi pour faciliter l'incorporation des charges, cherchent à réduire la viscosité de l'élastomère [Fries et al. 1985]. Pour exploiter cette propriété, la matière subit un travail mécanique (appelé mastication) qui engendre de nombreuses coupures de chaînes. Cette opération est facilitée par la présence de produits chimiques (les peptiseurs), de la température ou de facteurs extérieurs tels que la présence d'oxygène. A la suite de cette opération, les divers ingrédients destinés à la formulation du caoutchouc sont ajoutés. Le produit fini, appelé formulation, est repris pour être transformé, en injection par exemple. La mastication est très importante en injection lors de la plastification. La température joue un rôle singulier sur le phénomène. Ainsi, nous parlerons d'influence du passé thermomécanique.

II-3.4.2. Mécanismes de dégradation thermomécanique

Les premières recherches concernant la compréhension du mécanisme de dégradation sous travail thermomécanique sont publiées dans les années cinquantes par les équipes de Watson [Pike et Watson 1952] [Angier et al. 1957] [Mullins et Watson 1959] et de Bristow [Bristow 1985]. Watson décrit la mastication pour des températures faibles (55°C) et élevées (140°C) Fig. II.15. Ce résultat est accepté depuis comme résultat de base.

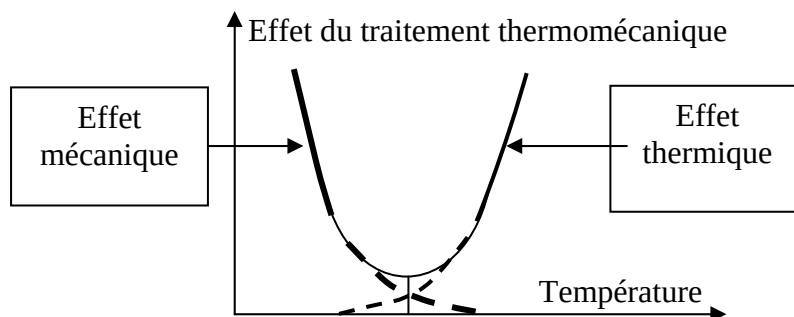


FIG. II.15 : Effet du traitement thermomécanique avec la température [Pike et Watson 1952].

Aux faibles températures, la dégradation est due aux ruptures mécaniques de chaînes, engendrées par le travail de cisaillement auquel s'oppose la résistance à l'écoulement du matériau [Mullins et Watson 1959]. Si la température est élevée (faible viscosité), les chaînes sont plus mobiles, si bien que le nombre de ruptures diminue. Il est possible d'atteindre un point où le nombre de ruptures mécaniques est très faible. Le point bas observé à 100-130°C

avait déjà été mis en avant par [Busse et Cunningham 1938]. Pour comprendre pourquoi l'effet de la mastication augmente de nouveau à partir d'une certaine température, [Fries et al. 1985] propose le schéma suivant :

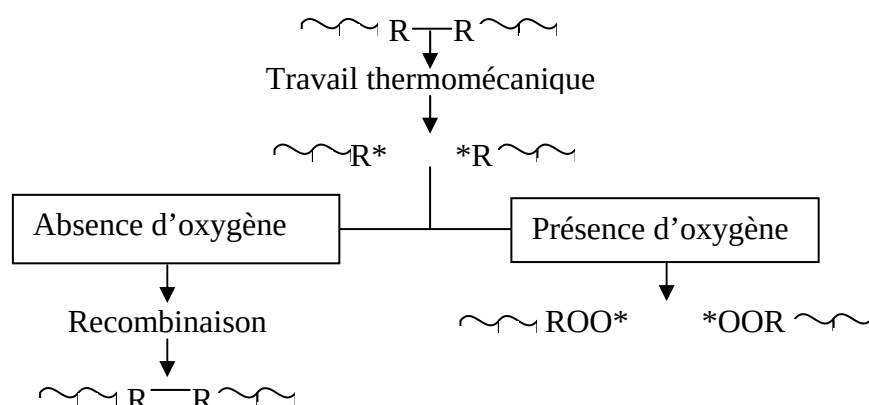
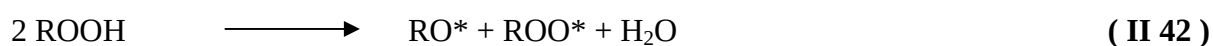


FIG. II.16 : Principe de la mastication du caoutchouc [Fries et al. 1985].

En présence d'oxygène, des radicaux libres peroxydes se forment. Il faut noter qu'une très faible quantité d'oxygène suffit à générer ces radicaux libres [Mullins et Watson 1959] [Fries et al. 1985]. Ceux-ci sont particulièrement réactifs et déclenchent une série de réactions en chaîne au sein du matériau, conduisant à une augmentation du nombre de ruptures :



Les radicaux libres peroxydes arrachent rapidement les hydrogènes portés par les chaînes de caoutchouc formant ainsi de nouveaux radicaux libres qui peuvent en présence d'oxygène former de nouveaux radicaux libres peroxydes. De plus, les équations (II 42) et (II 43) montrent que les hydroperoxydes (ROOH) peuvent attaquer d'autres hydrogènes pour de nouveau former des radicaux libres et par conséquent raccourcir les chaînes. Ce phénomène de dégradation est thermiquement activé puisqu'il s'agit d'une série de réactions chimiques. C'est pourquoi, bien que le nombre de ruptures mécaniques soit moins important aux fortes températures, nous observons une augmentation de l'efficacité de la mastication.

La structure de l'élastomère (nombre de doubles liaisons) joue un rôle important quant à l'efficacité de la mastication. Lors de la rupture de chaînes du caoutchouc naturel, des radicaux allyles sont formés. Nous retiendrons qu'ils ont une bonne affinité électronique avec l'oxygène, ce qui rend le caoutchouc naturel particulièrement sensible à la mastication [Fries et al. 1985].

II-3.4.3. Influence des paramètres de mise en œuvre

La température est le paramètre le plus d'important. Il est possible d'obtenir le même effet en mastiquant à faible ou à forte température Fig. II.15. Néanmoins, mastiquer à faible température est beaucoup plus onéreux d'un point de vue énergétique puisque le travail mécanique est très important. En outre, plus nous chauffons et moins il y a de rupture, si bien que l'auto-échauffement rend le travail de mastication moins efficace. Le travail thermique peut être catalysé par des peptiseurs, ce qui augmente l'intérêt de la mastication à haute température. Les études se concentrent généralement sur l'efficacité des peptiseurs ainsi que sur l'optimisation des conditions de travail.

Dans ce cadre, [Fries et al. 1985] utilisent une viscosité relative qui est le rapport entre les viscosités après et avant mastication (en %). La viscosité relative diminue fortement au début puis se stabilise Fig. II.17. Les auteurs optimisent ainsi le temps de mastication. Cette figure est en accord avec la Fig. II.15. En effet, la mastication à haute température (150°C) est plus efficace que la mastication à faible température (60°C) avec un point bas à 130°C. Les peptiseurs jouent un rôle important en diminuant la viscosité relative d'un facteur six à même température Fig. II.17. Les auteurs ne donnent pas de précisions sur leurs conditions de travail (facteur de remplissage, trempe ou non après mastication, temps entre la mastication et la mesure rhéologique, conditions de stockage de l'échantillon). [Fries et al. 1985] relèvent des difficultés expérimentales lors de la mastication. Par exemple, une température trop élevée ($T > 160^\circ\text{C}$) entraîne la formation d'une couche qui se fixe sur le rotor. La matière tourne sur elle même et n'est plus mélangée. Les industriels ne travaillent jamais à pleine charge, cela permet d'augmenter la qualité de mélangeage et l'efficacité de la mastication puisque l'oxygène emprisonné favorise l'oxydation thermique.

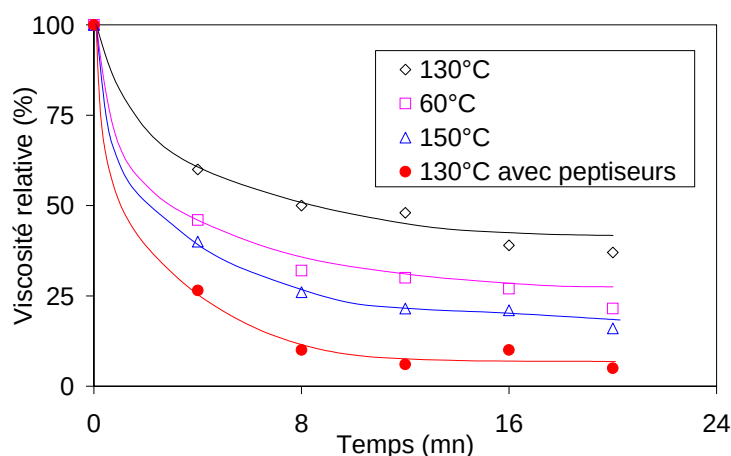


Fig. II.17 : Ruptures dans un mélangeur interne [Fries et al. 1985].

Le même type de résultat est également mis en évidence par [Lim et al. 1987] qui notent cependant un plus gros effet sur le gonflement que sur les données rhéologiques obtenues en cisaillement simple. [Lim et al. 1987] définissent deux paramètres rhéologiques pour

comparer les échantillons malaxés sous différentes conditions. Tout d'abord, lors d'essai sur un malaxeur, ils utilisent l'énergie interne pour définir l'indice de rupture (BI pour 'Breakdown Index') :

$$BI = \frac{\Delta V_{R\%}}{E_{\text{interne}}} \times 100 \quad (\text{II } 44)$$

$$\Delta V_{R\%} = \frac{V_{R(\text{avant mastication})} - V_{R(\text{après mastication})}}{V_{R(\text{avant mastication})}} \times 100 \quad (\text{II } 45)$$

V_R est la viscosité Mooney (ML1+4) déterminée sur un viscosimètre Mooney après quatre minutes de cisaillement à 100°C avec une minute de préchauffage. Ensuite, lors d'un essai sous presse, avec un pré-cisaillement réalisé sur un malaxeur ouvert, ils définissent le paramètre de réduction de viscosité (VRP pour 'Viscosity Reduction Parameter') :

$$VRP = \frac{\Delta V_R(P)}{V_{R(\text{initial})}} \times 100 \quad (\text{II } 46)$$

$$\Delta V_R(P) = V_{R(\text{initial})} - V_{R(\text{après pression})} \quad (\text{II } 47)$$

Ces paramètres permettent de ne travailler que sur l'effet de la température, sans imposer de cisaillement, pour mettre en évidence une dégradation par oxydation thermique.

[Kreft et al. 1996] utilisent le rapport de couple moteur du malaxeur pour différentes conditions pour évaluer les changements rhéologiques. La tendance est la même que précédemment Fig. II.18. Les températures étudiées sont inférieures à 125°C.

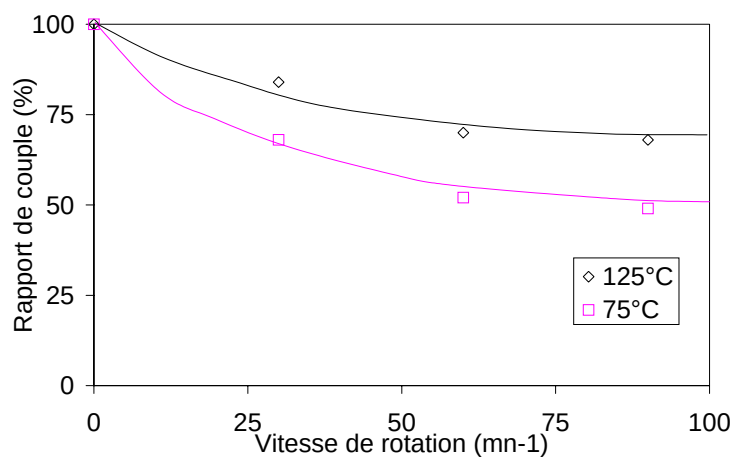


Fig. II.18 : Influence de la vitesse de rotation des rotors au bout de 120 s de mastication
[Kreft et al. 1966]

Selon [Chalubowicz et al. 2000], le critère le plus pertinent est la tangente de l'angle de perte. L'influence de la mastication est caractérisée à travers la différence entre les valeurs de $\tan \delta$ à faibles et à fortes fréquences angulaires. Cette différence est reliée à la longueur des chaînes enchevêtrées et à la distribution de masses moléculaires. Si la différence est grande, la distribution est étroite. Ce critère est surtout utilisé pour définir l'efficacité d'un peptiseur en cherchant à obtenir une distribution étroite à même réduction de viscosité.

[Ong 1987] utilise un rhéomètre oscillant pour caractériser ses échantillons (entrefer de 3 mm, déformation de 3,33%, à 100°C et balayage de 100 à 0,01 rad/s). La mastication décale le pic du module visqueux vers les pulsations élevées sans pour autant diminuer sa valeur. Ce résultat n'est pas incohérent, puisque ce pic est lié au temps de relaxation caractéristique :

$$\omega\lambda = 1 \quad (\text{II } 48)$$

Quand le pic correspond à une grande pulsation, le temps de relaxation (λ) est court. Or le temps de relaxation d'une chaîne est d'autant plus court que la longueur de chaîne est petite, ce qui est en accord avec l'effet de la mastication. Le module élastique diminue de la même façon que la viscosité complexe. L'auteur précise que le changement des propriétés rhéologiques est proportionnel à la quantité de mastication, sans toutefois quantifier ce résultat.

Les travaux publiés concernant le caoutchouc naturel utilisent donc la rhéologie pour définir les conditions optimales de mastication (temps, vitesse et température) en cherchant le meilleur compromis entre les dépenses énergétiques et l'efficacité de la mastication. Les auteurs montrent l'influence des trois paramètres de la mastication séparément sur la rhéologie. Il n'est pas évident de corrélérer ces trois paramètres avec le procédé industriel puisque les géométries varient. Aucune étude ne définit un critère pertinent applicable à n'importe quel procédé de transformation. C'est sûrement la raison pour laquelle les auteurs ne cherchent pas à définir de modèles rhéologiques incorporant le travail thermomécanique.

II-3.4.4. Quantification

A propos d'une étude sur la rhéologie des matériaux alimentaires, [Vergnes et al. 1993] utilisent la notion d'énergie spécifique apportée au matériau lors de la mastication. Cette énergie prend en compte les trois paramètres de mastication (temps (t), vitesse de rotation (N) et température (T)). La mesure du couple résistant (C) donne accès à la puissance utile :

$$P_u = C\Omega \quad (\text{II } 49)$$

$\Omega = 2\pi N$ est la vitesse angulaire des rotors exprimée en radians par secondes. L'énergie spécifique est reliée à la puissance par la relation suivante :

$$E_{\text{spécifique}} = \frac{\int P u . dt}{\text{masse}} = \frac{2\pi N \int C . dt}{\text{masse}} \quad (\text{II } 50)$$

Ce critère prend en compte le temps de mastication, le couple exercé par les rotors et donc leur vitesse et la température à travers la viscosité du matériau. Au final, un seul critère est nécessaire. Ce critère est indépendant de la géométrie du procédé.

Afin de quantifier le travail thermomécanique, [Vergnes et al. 1993] font glisser les courbes de viscosité obtenues pour différents traitements thermomécaniques via un facteur de glissement. Cette idée permet de ne pas trop compliquer les modèles rhéologiques. Le facteur de glissement (c_w) déterminé par [Vergnes et al. 1993] suit une loi exponentielle avec l'énergie ($E_{\text{spé}}$):

$$c_w = \exp(-c_{w_0} E_{\text{spé}}) \quad (\text{II } 51)$$

c_{w_0} est une constante. Ce facteur de glissement est intégré avec le facteur de thermodépendance ($a(T)$) dans un modèle rhéologique de type Carreau-Yasuda :

$$\eta = \eta_0 a(T) c_w \left[1 + \left(\frac{\eta_0 a(T) c_w}{\tau} \dot{\gamma} \right)^a \right]^{(m-1)/a} \quad (\text{II } 52)$$

II-3.5. Conclusion

Cette revue bibliographique sur la rhéologie des formulations de caoutchouc naturel met en évidence plusieurs points importants. Tout d'abord, les formulations de caoutchouc sont souvent des mélanges complexes, constitués de nombreux produits. Ces formulations se présentent sous la forme d'un polymère amorphe ayant une température de transition vitreuse de l'ordre de -70°C . Ce matériau acquiert ses propriétés exceptionnelles après vulcanisation. L'intérêt de la vulcanisation est qu'elle ne démarre qu'au bout d'un certain temps (temps d'induction) et que la rhéologie du matériau n'est pas affectée avant ce temps d'induction. Le remplissage doit être terminé avant que ce temps ne soit atteint, sinon les pièces présentent des défauts d'aspects avec une inhomogénéité de propriétés mécaniques. Ainsi, la rhéologie du remplissage pourra être découplée de la cinétique de vulcanisation.

La rhéologie du remplissage est celle d'un matériau amorphe fortement visqueux. Les modèles rhéologiques présentés dans la littérature relient la viscosité au taux de cisaillement et à la température. Le modèle le plus utilisé pour les caoutchoucs est le modèle de Cross qui présente un plateau newtonien aux faibles taux de cisaillement (contrairement à la loi puissance) et est assez simple à utiliser par rapport au modèle de Carreau-Yasuda. Certains

auteurs font état d'un seuil aux faibles taux de cisaillement, d'autres font intervenir la pression dans leur modèle.

La complexité des formulations de caoutchouc naturel fait apparaître des spécificités propres à ce type de matériau. Tout d'abord un glissement à la paroi peut apparaître. Il s'agit d'un glissement apparent, dû à la migration à la paroi des agents d'aide à la mise en œuvre. Ces agents sont souvent des huiles ou des cires. Ils forment une fine couche lubrifiante de faible viscosité qui entraîne une vitesse relative du polymère par rapport à la paroi. Plusieurs méthodes de quantification sont proposées dans la littérature. La plus utilisée est celle de [Mooney 1931] qui suppose que la vitesse de glissement ne dépend que de la contrainte de cisaillement en paroi. Néanmoins, elle peut parfois être prise en défaut. Dans ce cas, les auteurs supposent une dépendance de la vitesse de glissement avec d'autres paramètres et notamment une dépendance avec la géométrie locale, bien que la relation obtenue perde alors son sens physique. L'interprétation du phénomène de glissement présente de nombreux désaccords entre les auteurs. [Gobeau 1996] propose une méthode permettant d'interpréter le paradoxe de disparition du glissement à fortes contraintes observé par certains auteurs. Cette méthode est développée pour des formulations de PVC, il sera intéressant de l'appliquer à nos formulations de caoutchouc. De nombreux points sont encore à éclaircir en vue d'une modélisation correcte du phénomène de glissement. Les influences des divers paramètres doivent être mieux cernées. Il sera en outre important de définir l'importance du glissement dans les différentes étapes de l'injection des caoutchoucs.

Le caoutchouc naturel est très sensible à son histoire thermomécanique à cause de ses longues chaînes macromoléculaires qui forment de nombreux nœuds d'enchevêtrement. Les temps de relaxation sont en conséquence très longs et ne sont pas toujours atteints lors des sollicitations en injection. Ceci a pour effet de casser de nombreuses chaînes et de faire chuter la viscosité. Un phénomène d'oxydation thermique vient s'ajouter à ce phénomène d'origine mécanique. Il en résulte une sensibilité importante du matériau au traitement thermomécanique. Les auteurs ont cherché à comprendre ces deux phénomènes puis à définir les conditions de mise en œuvre favorisant ces effets. Cela leur permet de diminuer la viscosité durant la mise en œuvre. Ils essaient ensuite de rattraper la chute de propriétés par la vulcanisation. Seuls [Vergnes et al. 1993] proposent une relation permettant de prendre en compte l'influence du traitement thermomécanique dans une loi rhéologique. Les auteurs ont travaillé sur des produits céréaliers, cette approche n'a pas été appliquée jusqu'ici sur des formulations de caoutchouc naturel.

II-4. RHEOCINETIQUE DU SYSTEME POLYURETHANE

La rhéocinétique (ou chimiorhéologie) est l'étude du comportement viscoélastique des résines polymères réactives lors de la réticulation. Cette étude s'articule autour de la caractérisation moléculaire (gélification et vitrification) et de l'évolution de la viscosité due à la formation du réseau. La rhéologie des systèmes réactifs permet un suivi in situ des grandeurs viscoélastiques qui sont reliées à l'état d'avancement de la réaction.

II-4.1. Caractérisation moléculaire

Lors de l'avancée de la réaction, deux phénomènes peuvent se produire et perturber son évolution. Ces deux phénomènes (gélification et vitrification) jouent un rôle déterminant lors de la mise en œuvre. La gélification intervient pour chaque système réactif. La vitrification est étroitement liée à la température de mise en œuvre. Nous allons étudier ces deux phénomènes afin de montrer dans quelle mesure ils peuvent agir lors de notre mise en œuvre.

II-4.1.1. La gélification

Une définition macroscopique du point de gel correspond à la conversion critique de la réaction (α_g) aboutissant à la formation d'un réseau atteignant la taille du contenant Fig. II.19. Le point de gel est donc un phénomène critique qui suit les lois d'échelles. Quelle que soit l'échelle à laquelle nous regardons les très grands amas, ils offrent un aspect identique. La masse molaire moyenne en poids ($\bar{M}_w$) et la polymolécularité (I) tendent alors vers l'infini, tandis que la masse molaire moyenne en nombre ($\bar{M}_n$) a toujours une valeur finie puisqu'il reste encore du monomère libre au point de gel.

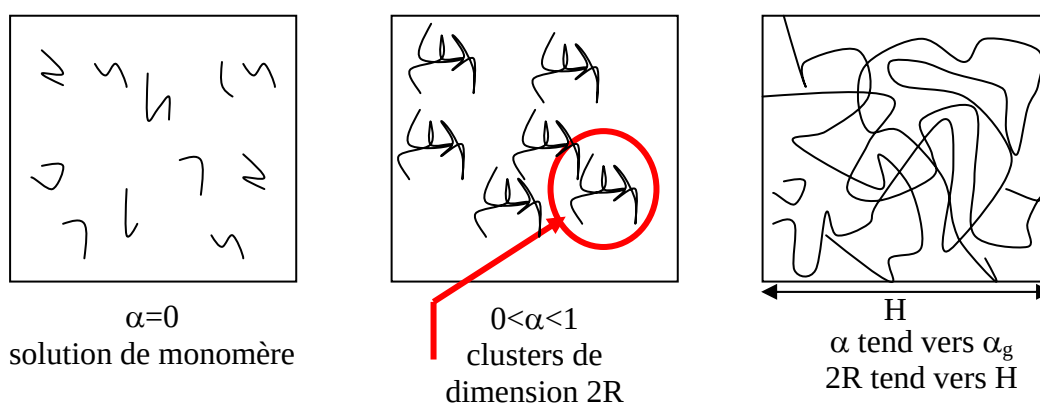


Fig. II.19 : Evolution moléculaire au cours de la réaction de réticulation.

Le matériau doit être mis en œuvre avant ce temps de gel puisque le réseau qui se forme entraîne une augmentation de la viscosité jusqu'à une valeur « infinie ». L'état de la matière se définit en trois zones :

✓ Avant le point de gel, le milieu est un liquide visqueux. La pente de $\ln(G')$ en fonction de $\ln(\omega)$ est de 2 et celle de $\ln(G'')$ est de 1. Les propriétés comme l'augmentation de la viscosité sont décrites par des lois puissances. La viscosité augmente très fortement lorsque la conversion atteint la valeur critique de α_g Fig. II.20.

$$\eta = \eta_0 (\alpha_g - \alpha)^{-k} \quad (\text{II } 53)$$

✓ Au point de gel, le « milieu » n'est plus un liquide, mais pas tout à fait un solide. Il est constitué d'un amas qui occupe le volume de l'échantillon.

✓ Après le point de gel apparaît une réponse élastique de l'échantillon et un module élastique (G_e) qui suit aussi une loi puissance, mais avec un exposant positif Fig. II.22 :

$$G_e \propto (\alpha - \alpha_g)^s \quad (\text{II } 54)$$

Les exposants k et s sont supposés universels, c'est à dire qu'ils ne dépendent ni de la fonctionnalité ni de la structure chimique.

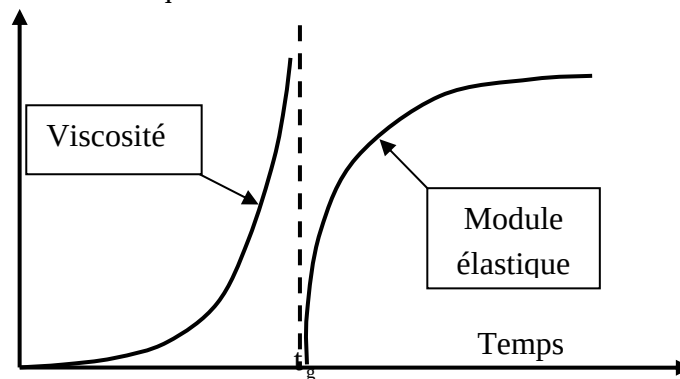


Fig II.20 : Evolution moléculaire au cours de la réaction de réticulation.

La première méthode (méthode 1) pour déterminer le point de gel consiste donc à relever le point où la viscosité diverge à l'infini ou vers de grandes valeurs Fig. II.20. Cette notion est difficile à appréhender et rend cette méthode parfois hasardeuse.

Le point de gel est supposé indépendant de la fréquence angulaire de sollicitation [Winter 1987]. Sa détermination se fait alors de deux manières supplémentaires :

✓ La deuxième méthode (méthode 2) se base sur une étude des propriétés rhéologiques (G' et G'') en rhéométrie dynamique oscillante. [Tung et Dynes 1982] et [Rochery et Lam 2000] suivent ces propriétés en réalisant de courts balayages en fréquences successifs au cours du temps. Ils relèvent le point de croisement de G' et G'' pour chaque temps et chaque fréquence. Le point de gel est obtenu si :

$$G'(\omega) \propto G''(\omega) \propto \omega^\Delta \quad (\text{II } 55)$$

De façon pratique, il suffit de tracer le logarithme de G' et G'' en fonction du logarithme de la pulsation. Les pentes des droites obtenues sont les mêmes au temps de gel Fig. II.21. L'exposant Δ est de l'ordre de 0,5 à 0,7 [Texier et al. 1997]. La valeur de ce paramètre reste une question ouverte sur laquelle peu d'auteurs s'accordent.

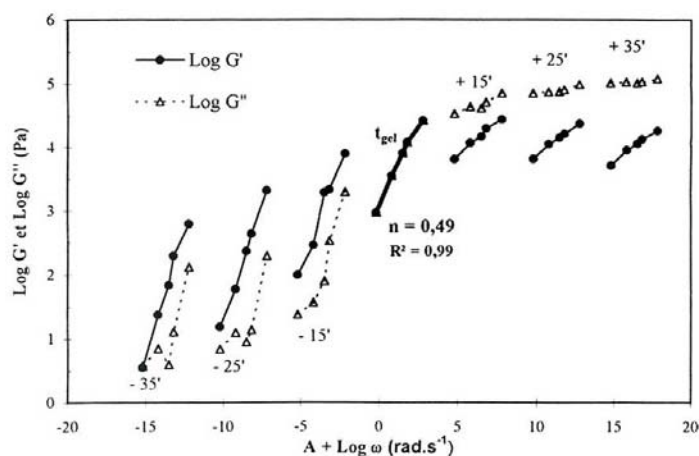


Fig. II.21 : Détermination du point de gel (méthode des modules) [Rochery et Lam 2000].

✓ Le point de gel peut aussi être déterminé en traçant l'évolution de $\tan \delta = f(t)$ avec le temps pour différentes pulsations [Winter 1987]. L'auteur suppose l'indépendance du point de gel avec la fréquence de sollicitation. Les courbes se coupent alors en un point unique, correspondant au point de gel Fig. II.22.

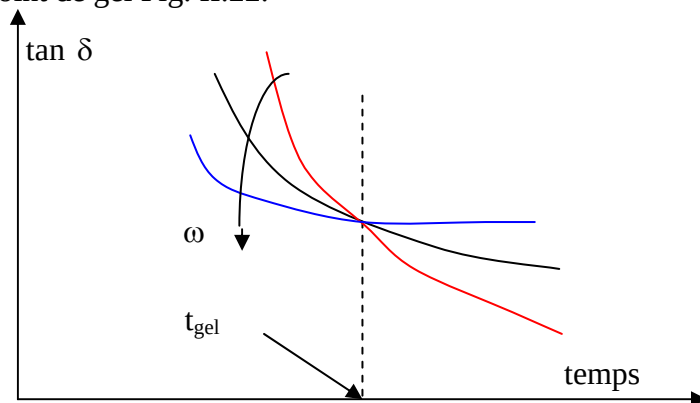


Fig. II.22 : Détermination du point de gel par la méthode du croisement des $\tan \delta$.

Le temps de gel suit généralement une loi d'Arrhenius. Pour une réaction entre un diisocyanate et un diol, [Miller et Macosko 1976] déterminent théoriquement le point de gel :

$$r.\alpha_g^2 = \frac{1}{(\overline{F_w} - 1)(\overline{G_w} - 1)} \quad (\text{II } 56)$$

r est le coefficient stœchiométrique, $\overline{F_w}$ et $\overline{G_w}$ sont les fonctionnalités moyennes en poids des réactifs.

II-4.1.2. Diagramme TTT

La vitrification est le point à partir duquel la température de transition vitreuse atteint la température de réticulation. Nous avons vu (Chapitre I) que ce phénomène n'intervient pas pour notre système réactif. Les lecteurs intéressés peuvent se reporter à l'ouvrage de [Pascault et al. 2002]. La gélification et la vitrification sont représentées sur un diagramme TTT (Temps Température Transformation) Fig. II.23. Ce diagramme est intéressant pour l'optimisation du cycle d'injection. Nous pouvons distinguer sept régions d'état de la matière. La lecture de ce diagramme se fait de façon horizontale en se plaçant en condition isotherme.

T_{g0} est la température de transition vitreuse de la résine non réticulée. En dessous de cette température, le système n'est pas réactif (zone 'sol-glass'). T_{g-gel} est la température où la gélification et la vitrification coïncident. Entre T_{g0} et T_{g-gel} , le système vitrifie sans gélifier. $T_{g\infty}$ est la température de transition vitreuse maximale du système. Entre T_{g-gel} et $T_{g\infty}$, le système est initialement à l'état liquide et, lorsque la gélification débute, il y a formation de deux phases ('Sol – Gel Rubber'), une phase constituée de chaînes moléculaires de taille finie et des éléments de volume (cluster) constitués d'une chaîne de taille infinie par rapport au volume. Au-dessus de $T_{g\infty}$, le système gélifie sans vitrifier, avant de se dégrader au bout d'un certain temps ('char').

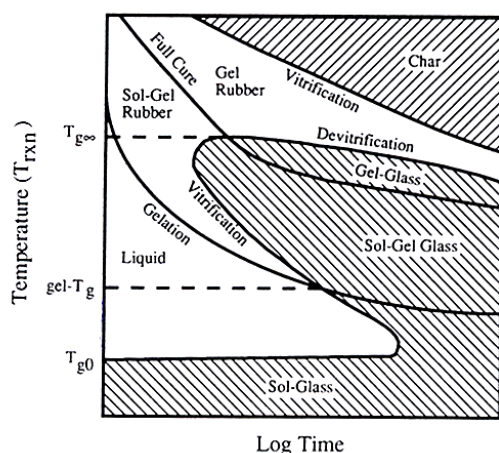


Fig. II.23 : Diagramme TTT [Pascault et al. 2002].

En maîtrisant les effets de la gélification et de la vitrification, et en s'appuyant sur une bonne connaissance de l'évolution de la viscosité, les conditions d'écoulement et de réticulation optimales peuvent être établies. Le cycle d'injection se déroule en trois étapes, l'injection (pour des viscosités faibles), la réticulation (pour atteindre le point de gel et démouler) et la post-réticulation (pour atteindre les propriétés optimales) Fig. II.24. Les deux premières étapes peuvent se dérouler en moins d'une heure, la troisième étape nécessite souvent des temps plus longs.

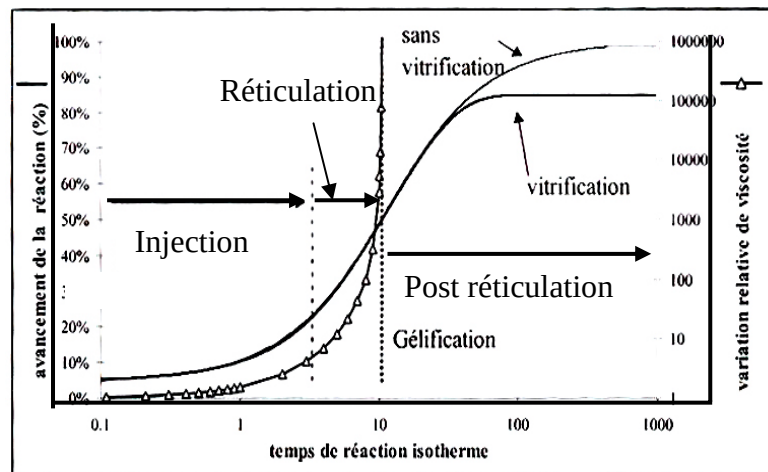


Fig. II.24 : Optimisation du cycle d'injection des thermosettableurs (temps en s).

II-4.2. Couplage fort entre cinétique et rhéologie

La réaction du système thermosettableur démarre dès la mise en contact des réactifs. La taille des chaînes augmente rapidement, si bien qu'un couplage fort entre cinétique et rhéologie doit être établi. L'étude rhéocinétique est réalisée sur des rhéomètres oscillants à contrainte ou déformation imposées. L'évolution de la viscosité complexe η^* en fonction du temps pour différentes conditions isothermes donne l'évolution de la viscosité, en supposant que la règle de Cox-Merz s'applique. La rhéologie donne accès à $\eta = f(t, T)$ et la cinétique à $\alpha = f(t, T)$. Le couplage consiste à supprimer le paramètre temps entre ces deux relations. Ainsi, le comportement rhéocinétique sera $\eta = f(T, \alpha)$. Divers modèles permettant de relier la viscosité au degré d'avancement de la réaction sont proposés dans la littérature.

II-4.3. Modèles mécanistiques

Les modèles mécanistiques proposés dans la littérature relient la viscosité à la cinétique. L'effet de la pression n'a pas fait l'objet d'études, bien que les procédés de mise en forme puissent utiliser des pressions élevées. Notre procédé d'injection est la coulée et ne génère pas de fortes pressions, si bien que nous ne nous intéresserons pas à son influence. L'effet du cisaillement dépend du système utilisé. [Castro et Macosko 1980] montrent que la viscosité d'un système réactif polyuréthane (MDI + polyoxyde propylène (PPO) + BDO) n'est pas affectée par le taux de cisaillement jusqu'au point de gel.

II-4.3.1. Modèle du volume libre

L'un des modèles initialement proposé par [Tajima et Crozier 1983] dans le cadre d'études de thermosettableurs est basé sur la théorie du volume libre proposée par [Williams et al. 1955]. Ce modèle fait intervenir la température de transition vitreuse :

$$\ln \frac{\eta(\alpha, T)}{\eta(T_g)} = \frac{C_1(\alpha)(T - T_g(\alpha))}{C_2(\alpha) + T - T_g(\alpha)} \quad (\text{II } 57)$$

$C_1(\alpha)$ et $C_2(\alpha)$ sont des paramètres difficiles à évaluer. Une méthode est proposée par [Dupuy et al. 2001]. Ce modèle ne prend pas en compte le caractère hétérogène du mélange et ne permet pas toujours une bonne description rhéocinétique [Maazouz et al. 2000].

II-4.3.2. Modèles moléculaires

Au cours de la réaction, la taille des chaînes moléculaires augmente et tend vers l'infini au point de gel. [Valles et Macosko 1975] proposent une relation simple à trois paramètres pour prendre en compte cette dépendance :

$$\eta(\overline{M}_w, T) = \eta_0(T) \overline{M}_w^f \quad (\text{II } 58)$$

$\eta_0(T)$ suit une loi d'Arrhenius. Pour un polymère linéaire, l'exposant f vaut 1 pour les faibles masses moléculaires et 3,4 pour les chaînes enchevêtrées. Pour un thermodurcissable, [Valles et Macosko 1975] trouvent une valeur de 2,45, tandis que [Lipshitz et al. 1975] sur un polyuréthane à base de MDI proposent 1,98. [Lipshitz et Macosko 1976] proposent une dépendance de l'exposant f avec l'inverse de la température pour un polyuréthane.

$$\eta(\overline{M}_w, T) = \eta_0(T) \left(\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_{w0}} \right)^{\left(\frac{c}{RT} + d \right)} \quad (\text{II } 59)$$

$\overline{M}_{w0}$, c et d sont des constantes. [Richter et Macosko 1980] montrent que l'exposant varie avec la température en dessous d'une certaine masse moléculaire ($\overline{M}_w \leq 1500$) et qu'il devient constant pour des températures supérieures.

II-4.3.3. Modèles de percolation

Pour un polyuréthane, [Kamal et Ryan 1980] utilisent une loi puissance pour décrire l'évolution de la viscosité avec la conversion. Ce modèle se base sur la théorie de la percolation qui implique que les propriétés mécaniques, comme la viscosité, suivent une loi puissance avec la conversion [De Gennes 1979].

$$\eta(\alpha, T) = \eta_0(T) \left(\frac{1 - \alpha}{g} \right)^{-\gamma} \quad (\text{II } 60)$$

g et γ sont deux constantes. Cette loi ne s'applique que vers le point de gel, lorsque les clusters sont suffisamment grands [Serrano et al. 1990]. La conversion au point de gel (α_{gel}) peut être intégrée dans ce modèle :

$$\eta(\alpha, T) = \eta_0(T) \left(\frac{\alpha_{gel} - \alpha}{\alpha_{gel}} \right)^{-\gamma} \quad (\text{II 61})$$

Afin de prendre en compte la relation entre la viscosité et la conversion sur une gamme de conversion beaucoup plus large (et pas seulement près du point de gel), [Castro et Macosko 1980] proposent un modèle se basant sur une extension du modèle de percolation :

$$\eta(\alpha, T) = \eta_0(T) \left(\frac{\alpha_{gel} - \alpha}{\alpha_{gel}} \right)^{a+b\alpha} \quad (\text{II 62})$$

a et b sont des paramètres variant avec le matériau. Ce modèle est le plus utilisé dans la littérature et donne généralement de bons résultats. Le tableau présenté ci-dessous donne des exemples de résultats de la littérature. [Maazouz et al. 2000] utilisent une dépendance en température des exposants a et b . Cette approche donne une plus grande liberté d'ajustement en introduisant deux paramètres supplémentaires au modèle. [Sun et al. 1997] utilisent également cette approche mais avec un exposant ayant la forme d'un polynôme d'ordre 2 en α . [Lin et al. 1993] font en plus dépendre les constantes du polynôme de la température. Ce type d'approche relève alors plus de l'ajustement puisque, au final, 9 constantes sont utilisées.

Système	A_η (Pa.s)	E_η (J/mol)	b	a	α_{gel}	Référence
MDI + polyester	$1,52 \cdot 10^{-6}$	28130	$0,2754.T - 22,174$	$-0,1869.T + 18,074$	0,69	[Maazouz et al. 2000]
MDI + PPO + BDO	$4,55 \cdot 10^{-8}$	38690	2,94	-1,18	0,68	[Kim et Macosko 2000]
MDI + TMP + PTMG	$1,61 \cdot 10^{-7}$	44900	1,86	1,29	0,82	[Lee et Kim 1991]
MDI + BDO + PTMO	0,09876	70430	5,07	-2	0,7	[Bouilloux et al. 1991]
PU	2,547	31160	-2	4	?	[Ngai et Hageman 1993]

Tab. II.2 : Les différentes valeurs des paramètres du modèle de [Castro et Macosko 1980].

II-4.4. Modèles empiriques

Différents modèles sont proposés dans la littérature pour décrire le comportement rhéocinétique des thermodurcissables. Ceux-ci sont adaptés à la formulation correspondant à l'étude et ne sont généralement pas réutilisés dans d'autres études.

✓ Un modèle purement empirique à 6 paramètres est développé pour des résines époxydes par [Saeki et Kaneda 1988] :

$$\eta(t, T) = \eta_0(T) \left((1 + t/t_g(T)) (1 - t/t_g(T)) \right)^{C(T)} \quad (\text{II } 63)$$

avec $t_g(T) = d \exp(e/T)$ et $C(T) = f/T - g$

t_g est le temps de gel. Ce modèle ne fait pas intervenir la conversion, si bien qu'une étude rhéologique suffit à ajuster les paramètres. En contrepartie, ce modèle ne donne pas d'information sur les mécanismes en jeu.

✓ Pour des résines époxydes, [Dusi et al. 1982] découplent l'effet de la température et du temps. Les auteurs utilisent la constante cinétique k , sans pour autant la faire dépendre de la température :

$$\eta(t, T) = \eta_0(T) \exp(kt) \quad (\text{II } 64)$$

✓ Pour des résines commerciales, [Srinivasan et al. 1995] proposent un modèle à 4 paramètres :

$$\eta(T) = \eta_0(T) \exp[a \exp(bT)] \quad (\text{II } 65)$$

a et b sont deux constantes.

✓ Deux modèles empiriques sont développés par [Malkin et Kulichikin 1991] pour un polyuréthane. Le premier modèle s'applique à une réaction sans séparation de phase :

$$\eta(t, T) = \eta_0(T) \left(\frac{1 + kt}{1 - t/t_g} \right)^a \quad (\text{II } 66)$$

k est une constante. La forme de l'équation permet de faire tendre la viscosité à l'infini quand le temps atteint le temps de gel. Le deuxième modèle prend en compte la séparation de phase :

$$\log(\eta/\eta_m) = \pm a \log(t/t_g) + b \log\left(\frac{1}{1 - t/t_g}\right) \quad (\text{II } 67)$$

a est un paramètre qui vaut 1 pour des temps inférieurs à un temps caractéristique (t_c) et qui vaut 3,5 pour des temps supérieurs. η_m est la viscosité du milieu. b est une constante. Le $\pm$ varie au passage du temps caractéristique.

D'autres modèles sont présentés dans la littérature. Ils sont souvent développés pour un type de système réactif et n'apportent pas plus d'informations par rapport aux modèles précédents.

II-4.5. Conclusion

La réticulation des systèmes thermodurcissables met en jeu deux phénomènes. Le premier phénomène, la gélification, correspond à l'instant où une molécule de la taille du constituant est formée. En pratique, à partir de ce moment là, l'écoulement est bloqué parce que la viscosité tend vers l'infini. En réalité, l'écoulement se bloque avant pour des viscosités ayant des valeurs finies suffisamment grandes. Le temps pour atteindre ces viscosités est appelé « pot life ». Pour le définir, un test simple est mis au point. Il consiste à mettre la matière dans un pot à la température souhaitée et à tourner le mélange avec une spatule. Périodiquement, la spatule est enlevée. Le « pot life » est le temps à partir duquel la matière ne s'écoule plus par gravité. Ce temps est utilisé dans les procédés de coulée où la pression d'entrée est de l'ordre du bar. Le deuxième phénomène rencontré est la vitrification. Il n'apparaît que quand la température de transition vitreuse qui augmente avec l'avancement de la réaction, dépasse la température de réticulation. Cet effet bloque la réaction chimique. Une post-réticulation avec une température supérieure à la température de réticulation est alors nécessaire.

Les modèles développés dans la littérature ne prennent pas en compte l'effet de la pression. Le taux de cisaillement ne joue pas de rôle jusqu'au point de gel. La viscosité est alors reliée au temps, à la température ou à la conversion. Ces trois grandeurs sont reliées entre elles par le modèle cinétique. Deux classes de modèles sont proposées. Les modèles mécanistiques font intervenir la cinétique à travers la conversion ou l'évolution de la taille des molécules ($\overline{M}_w$). Le modèle cinétique prend alors une importance capitale puisqu'il conditionne directement les résultats obtenus avec le modèle rhéocinétique. Plusieurs modèles mécanistiques sont proposés, le plus utilisé étant celui de la percolation. Les modèles empiriques sont souvent adaptés à un système réactif. Certains sont proposés pour des polyuréthanes. Ils n'apportent pas plus d'information que les modèles mécanistiques.

II-5. RESULTATS : ETUDE RHEOLOGIQUE DU CAOUTCHOUC NATUREL

II-5.1. Rhéométrie capillaire des formulations non activées

II-5.1.1. Conditions d'essais

Nous présentons les résultats obtenus avec la formulation Base AVS. La démarche est la même pour les autres formulations. Les formulations étudiées en rhéométrie capillaire ne sont pas activées, c'est-à-dire qu'elles ne contiennent ni soufre, ni CBS. En conséquence, aucune vulcanisation n'est possible quelles que soient les conditions d'essai.

L'étude concernant l'élastomère est réalisée sur le Rhéoplast[®] Fig. II.25. Il s'agit d'un rhéomètre capillaire équipé d'une chambre de pré-cisaillement (conique ou cylindrique) montée en amont du pot d'injection. La matière est tout d'abord introduite dans la chambre d'alimentation, elle est ensuite forcée par le piston d'alimentation dans la chambre de pré-cisaillement. Le piston d'injection se met en rotation et cisaille la matière pendant un certain temps. Le piston d'injection, en position basse, remonte légèrement pour créer un entrefer avec le fourreau. Le piston d'alimentation redescend alors pour forcer la matière à passer par l'entrefer. Une fois le pot d'injection rempli, le principe est le même que pour un rhéomètre capillaire. La chambre de pré-cisaillement et le pot d'injection sont thermorégulés.

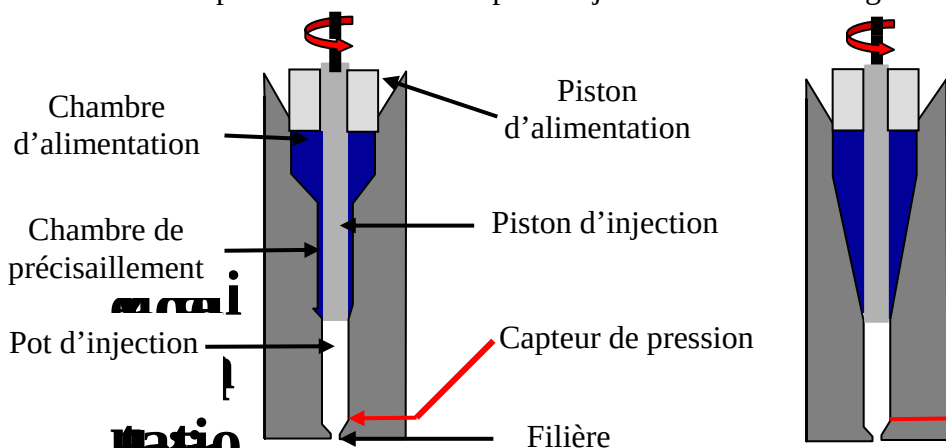


Fig. II.25 : Principe de fonctionnement du Rhéoplast (configurations cylindrique et conique).

Le principal apport du Rhéoplast[®] est sa chambre de pré-cisaillement qui donne une bonne homogénéité en température du mélange. Le matériau injecté dans le pot est exempt de bulles. Ce type d'appareil, conçu au départ pour l'étude du PVC [Villemaire 1993], convient bien aux formulations complexes d'élastomères. Il permet en outre d'imposer un traitement thermomécanique contrôlé par différents paramètres : la température de la chambre de pré-cisaillement, la vitesse et le temps de rotation du piston d'injection, la hauteur de la fente et la vitesse d'alimentation.

Le rhéomètre capillaire est mis en température durant 2h30. La matière est ensuite introduite sous la forme de granulés découpés dans la bande de caoutchouc. Leur section est d'environ 1 cm², leur épaisseur est de 0,5 cm. Plusieurs extrusions sont réalisées afin d'obtenir un équilibre thermique (notamment au niveau de la filière).

Le caoutchouc naturel est très sensible à son histoire thermomécanique. Le pré-cisaillement peut avoir une influence pour plusieurs raisons (rupture de chaînes macromoléculaires, auto-échauffement, désenchevêtrement des chaînes macromoléculaires). Les deux derniers phénomènes sont réversibles tant que l'auto-échauffement n'entraîne pas une dégradation du matériau. Un temps de stabilisation est adopté après le pré-cisaillement et le remplissage du pot d'injection pour gommer ces effets.

Nous allons voir dans quelle mesure les conditions de pré-cisaillement peuvent entraîner la rupture des chaînes macromoléculaires. En utilisant la chambre conique, nous faisons varier plusieurs paramètres (vitesse de rotation du piston d'injection, entrefer entre le piston d'injection et le pot d'injection). Nous cherchons à mettre en évidence la sensibilité au pré-cisaillement pour connaître son importance. Pour limiter les auto-échauffements locaux, la gamme de rotation du piston d'injection varie de 10 à 150 tr/mn, et l'entrefer de 6 à 0 mm (il existe un débit de fuite). Un temps de stabilisation (180 s) est observé avant la mesure pour supprimer l'effet de l'auto-échauffement. Les courbes obtenues Fig. II.26 pour les différentes conditions se superposent plus ou moins indiquant l'absence de ruptures de chaînes.

Le Rhéoplast[®] ne semble donc pas adapté à l'étude de l'influence du pré-cisaillement sur la rhéologie du matériau. En effet, les taux de cisaillement sont de l'ordre de 160 s⁻¹, alors que les taux de cisaillement rencontrés en injection sont de l'ordre de 10³ à 10⁴ s⁻¹.

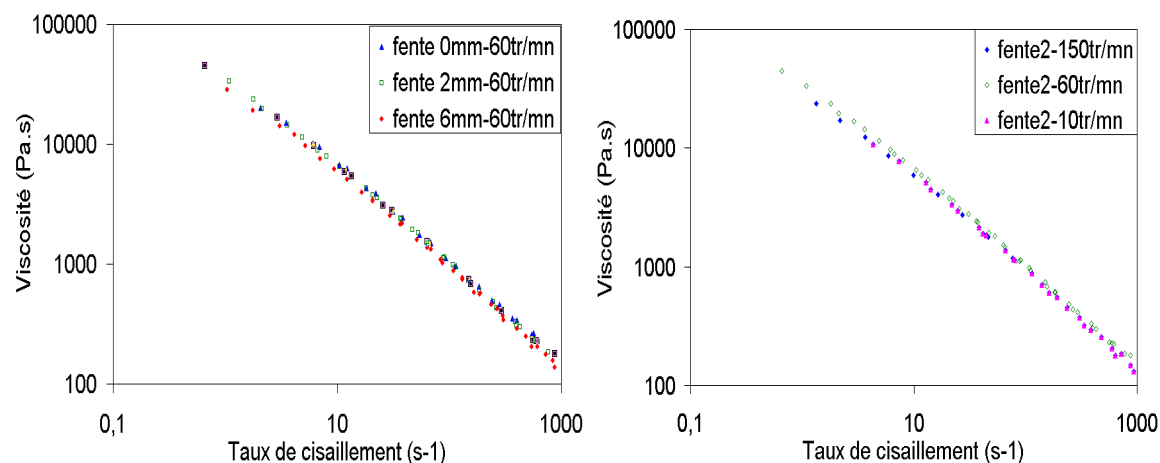


Fig. II.26 : Courbes de viscosité pour différentes conditions de pré-cisaillement à 97°C.

Les conditions de pré-cisaillement sont désormais définies pour éviter les forts auto-échauffements. La température de la chambre de pré-cisaillement est la même que celle du fourreau d'injection. La vitesse de rotation du piston d'injection en position de pré-

cisaillement est de 60 tr/mn durant 180 secondes. Puis le piston d'injection arrête de tourner et remonte de 1mm. Le piston d'alimentation descend à 5 mm/s et force la matière à remplir le fourreau d'injection. Au bout d'un moment, le fourreau est rempli et est alors mis en pression. Lorsque le capteur de pression situé au niveau de la filière relève une pression supérieure à 10 bars, le piston d'alimentation se bloque. Le temps de stabilisation est observé puis le piston d'injection commence à descendre à la vitesse imposée durant le temps fixé. Ce temps est ajusté pour que l'écoulement devienne stationnaire. La pression se stabilise alors. La mesure de pression correspondant à la vitesse d'injection peut alors être enregistrée.

Nous obtenons ainsi un jeu (pression - vitesse) pour chaque diamètre et chaque longueur. Nous utilisons 18 filières différentes Tab. II.3. Nous avons choisi de prendre 12 vitesses différentes, de 0,0063 mm/s à 1 mm/s. Pour des vitesses trop lentes, la pression est trop faible pour être mesurée précisément. Pour des vitesses supérieures à 1 mm/s, nous n'avons pas une longueur de fourreau suffisante pour réaliser l'essai. L'ensemble des mesures aux différentes vitesses est réalisé avec une seule longueur de fourreau pour chaque géométrie. Chaque essai est réalisé trois fois pour écarter toute mesure douteuse.

Diamètre (mm)	0,93	1,39	2	3
Rapport Longueur / Diamètre	0	0	0	0
	4	4	4	4
	8	8	8	8
	16	16	16	16
	-	32	32	-

Tab. II.3 : Les différents jeux de filières utilisés en rhéométrie capillaire.

II-5.1.2. Analyse des résultats

La première correction à apporter est la correction de Bagley. Pour la réaliser, nous traçons un diagramme de pression en fonction des différents rapports L/D obtenus pour chaque diamètre. Lorsque les mesures sont correctes et en l'absence d'une influence de la pression sur la rhéologie, des droites sont obtenues pour chacune des vitesses d'extrusion. Un graphe est réalisé pour chaque diamètre. Le diagramme obtenu pour le diamètre de 2 mm est présenté Fig. II.27. Les courbes aux pressions élevées correspondent aux vitesses élevées. La plus forte perte de charge (232 bars) est obtenue avec le capillaire de diamètre 1,39 mm pour un rapport L/D de 32 et pour la vitesse de 1 mm/s. Cette valeur n'est pas représentative de notre procédé de mise en œuvre où des pertes de charge plus élevées peuvent être atteintes : dans le cas de l'injection (Chapitre III), nous atteignons expérimentalement des valeurs de 800 bars.

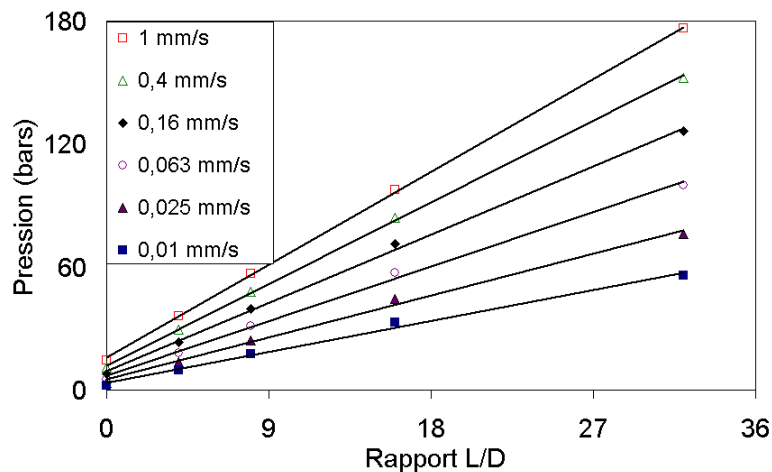


Fig. II.27 : Diagramme de Bagley aux différentes vitesses d'injection (D=2 mm, T=97°C) - (Base AVS).

Les diagrammes des autres diamètres de filière, à l'image de celui-ci, montrent que les points obtenus pour les différents rapports L/D sont bien alignés sur une droite dont l'ordonnée à l'origine est positive. En exprimant les pressions en bars, la pente de ces droites permet de déterminer la valeur de la contrainte de cisaillement en paroi en pascal (pente = $4\tau_p/10^5$) et l'ordonnée à l'origine donne la perte de charge à l'entrée ΔP_0 (en bars). Le taux de cisaillement est défini avec l'Eq. (II 1).

La deuxième correction est celle de Rabinovitch. Elle consiste à tracer le graphe $\log(\tau_p) = f(\log(\dot{\gamma}_{app}))$. La pente de la courbe en chaque point représente l'indice d'écoulement (m). Nous lissons les points expérimentaux par un polynôme d'ordre trois Fig. II.28. Cela permet d'avoir une meilleure précision sur la pente qui devient la dérivée du polynôme. Une valeur de (m) est obtenue pour chaque taux de cisaillement apparent et permet de la corriger Eq.(II 4). La courbe d'écoulement est tracée Fig. II.29.

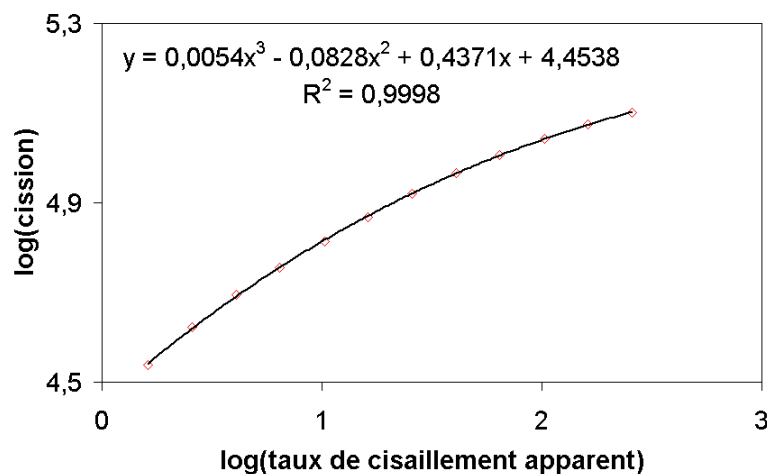


Fig. II.28 : Correction de Rabinovitch (D=2 mm, T=97°C) - (Base AVS).

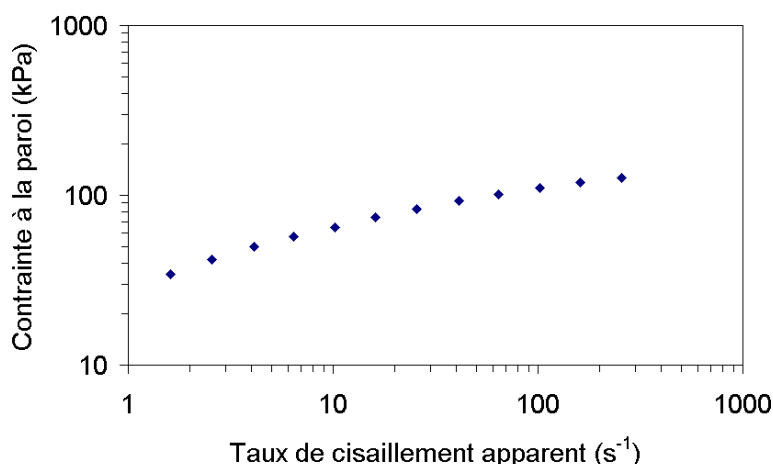


Fig. II.29 : Courbe d'écoulement (D=2 mm, T=97°C) - (Base AVS).

Nous traçons sur un même graphe les courbes d'écoulement obtenues pour les différents diamètres de filière Fig. II.30. Leur superposition indique l'absence de glissement à la paroi pour cette formulation. Le glissement à la paroi peut être dû à une migration d'additifs à la paroi et dans ce cas n'apparaître qu'au bout d'un certain temps, c'est pourquoi les mesures sont répétées plusieurs fois sans nettoyer la filière pour s'assurer qu'une couche se formant à la paroi n'entraîne pas de variations de pressions.

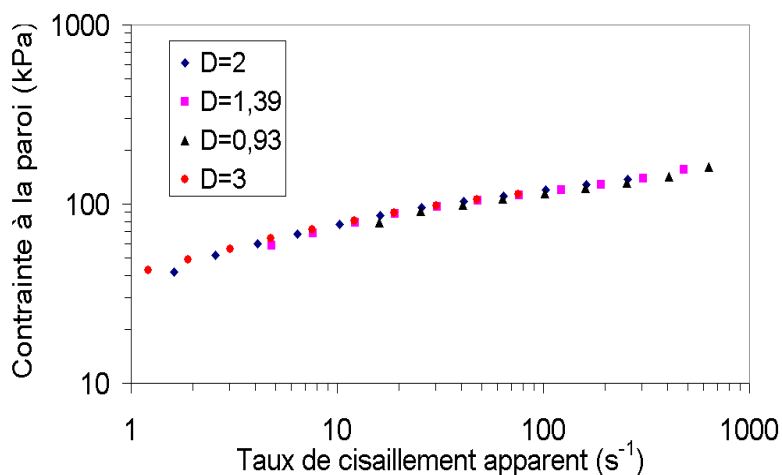


Fig. II.30 : Courbes d'écoulement à 97°C obtenues avec les différents jeux de filières (Base AVS).

Finalement, le tracé de la courbe de viscosité en fonction du taux de cisaillement apparent permet de caractériser le comportement du matériau sur cette gamme de taux de cisaillement Fig. II.31.

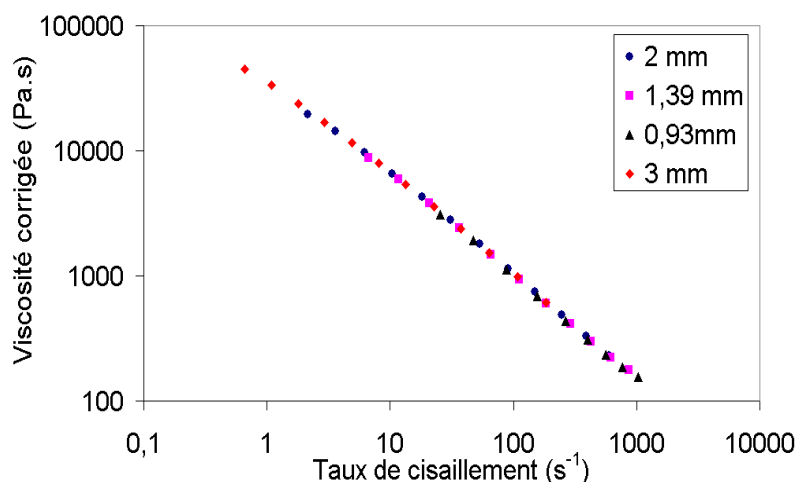


Fig. II.31 : Courbes de viscosité à 97°C obtenues avec les différentes filières (Base AVS).

Afin d'agrandir la gamme de taux de cisaillement, nous appliquons le principe de superposition temps-température. Le comportement d'un matériau viscoélastique à température élevée pour des taux de cisaillement faibles (faibles déformations) est équivalent à celui du même matériau à basse température mais pour des taux de cisaillement plus forts. Si nous choisissons une température de référence, par translations et superpositions de tous les segments de courbe obtenus aux différentes températures, il est possible d'agrandir la plage de taux de cisaillement sur laquelle nous travaillons Fig. II.32.

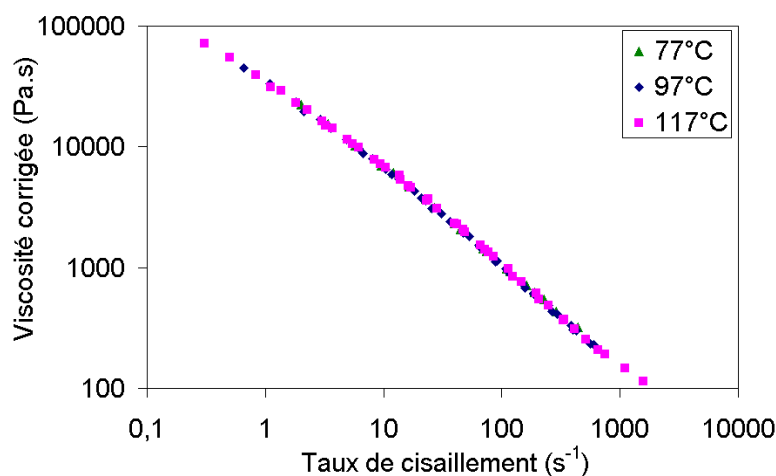


Fig. II.32 : Courbe maîtresse à $T_{\text{réf}} = 97^\circ\text{C}$ (Base AVS).

Les facteurs de glissement utilisés pour réaliser la superposition temps-température suivent une loi d'Arrhenius avec comme température de référence $T_{\text{réf}} = 370 \text{ K}$ (97°C) :

$$a_{T/T_{\text{réf}}} = \exp\left(\frac{49415}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{réf}}}\right)\right) \quad (\text{II } 68)$$

Seulement trois températures sont utilisées pour la régression à cause des limites de mesure que nous impose notre matériau.

II-5.1.3. Limites de mesure

La limite basse en température est de l'ordre de 77°C. En dessous, le matériau, très élastique, s'écoule difficilement. Le temps de stabilisation de l'écoulement devient trop long pour réaliser les mesures pour l'ensemble des vitesses avec un seul pot. Les vitesses élevées ne peuvent être mesurées. La limite haute est fixée à 117°C. Au-dessus, les pressions sont très faibles, ce qui impose un changement de capteur de pression.

Les températures que nous indiquons sont les températures matières mesurées dans le pot d'injection. Elles sont supérieures de 7°C environ à la température de consigne. Nous avons vérifié sur un matériau très stable en température (PEbd) que cet écart est le même après plusieurs heures à la température de consigne. Pour des conditions de pré-cisaillement pas trop sévères, cet écart reste le même pour nos formulations. Cet écart ne peut donc être attribué aux conditions de pré-cisaillement. Il s'agit plus d'une différence par rapport à la consigne. La température réelle sera donc toujours majorée de 7°C par rapport à la consigne.

Il est difficile de mesurer la température en sortie de filière. La technique utilisée en injection est de former une boulette de matière après extrusion et d'y piquer une sonde de température. Le faible diamètre du jonc et les faibles vitesses d'injection utilisées ne rendent pas cette approche suffisamment fiable. Nous relevons malgré tout 3 à 4°C d'écart pour les vitesses les plus élevées et le diamètre de 2 mm. Nous pouvons estimer l'échauffement dû à la dissipation visqueuse en se plaçant dans un cas adiabatique (cas le plus sévère). [Agassant et al. 1996] utilisent un majorant pour évaluer l'auto-échauffement avec la perte de charge :

$$\Delta \bar{T} = \frac{\Delta P}{\rho c} \quad (\text{II } 69)$$

La masse volumique (ρ) vaut 1073 kg/m³ et la chaleur spécifique (c) vaut 1900 J/kgK. Ainsi, pour une perte de charge (ΔP) de 150 bars (1,5 10⁷ Pa), l'auto-échauffement maximum est de 7°C. Cet écart de température équivaut à un glissement des courbes d'un facteur 0,75 (soit une baisse relative de 25%). La pression joue également un rôle important sur la viscosité Eq. (II 23). Nous n'avons toutefois pas mis en évidence cette influence car les pressions rencontrées ne sont pas suffisantes. Le coefficient de compressibilité est de l'ordre de 10⁻⁸ Pa⁻¹. La dépendance de la viscosité avec la pression donne une augmentation relative de la viscosité de 15% à 150 bars. L'auto-échauffement entraîne donc une diminution relative de viscosité de 25% et la piézodépendance une augmentation de 15%. Au final, la viscosité subit une diminution relative de 12%. Nous avons utilisé, pour les calculs d'auto-échauffement, le cas adiabatique qui majore le phénomène. En réalité, la chaleur est évacuée par conduction. La valeur de 12% est donc un majorant de la variation de viscosité.

II-5.1.4. Comparaison des formulations

Les résultats précédents sont obtenus avec la formulation base AVS. La même étude est menée pour la formulation base élastomère et pour l'élastomère cru. Des défauts d'extrusion apparaissent pour les faibles contraintes. Le noir contenu dans la formulation base AVS stabilise l'écoulement et l'huile joue son rôle d'aide à la mise en œuvre (en anglais « processing aids »). L'élastomère cru est encore plus difficile à extruder. Ces deux formulations diffèrent par la présence de l'acide stéarique et de l'oxyde de zinc. Ces produits ajoutés en petite quantité n'expliquent pas la différence observée au niveau de la facilité d'extrusion. La différence est due à l'histoire thermomécanique des deux matériaux. En effet, pour incorporer l'acide stéarique et l'oxyde de zinc, le matériau est mastiqué sur des mélangeurs ouverts. Il subit alors un travail thermomécanique qui coupe les longues chaînes moléculaires. Nous nous retrouvons alors avec un matériau ayant de plus petites chaînes qui s'extrude mieux (temps de relaxation plus courts). La viscosité chute par la même occasion.

Les courbes de viscosité sont présentées Fig. II.33. Elles montrent la chute importante de viscosité entre l'élastomère cru et les deux autres formulations comme nous pouvions nous y attendre. Ce résultat met d'ores et déjà en avant la sensibilité de notre matériau au travail thermomécanique. Les formulations base AVS et base élastomère sont assez proches. La présence de noir (qui augmente la viscosité) semble compensée par la présence d'huile. De plus, le travail thermomécanique imposé à la formulation pour incorporer ces deux matériaux est non négligeable. Il est donc difficile de comparer quantitativement ces formulations.

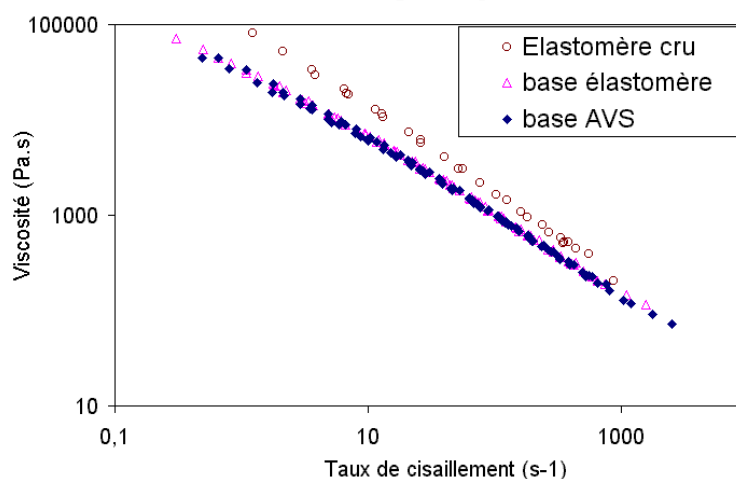


Fig. II.33 : Evolution de viscosité pour les différentes formulations à 97°C.

L'énergie d'activation de la formulation Base AVS est de 49415 J/mol, celle de la formulation base élastomère vaut 53680 J/mol et celle de l'élastomère cru est de 68100 J/mol. Ce résultat confirme l'hypothèse émise sur l'effet de la mastication. En effet, si le temps de relaxation caractéristique suit une loi d'Arrhenius Eq. (II 70), une diminution de longueur de chaîne (passage de l'élastomère cru aux formulations Base AVS et base élastomère) entraîne une diminution du temps de relaxation et donc une diminution d'énergie d'activation :

$$\lambda_c = \lambda_\infty \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II } 70)$$

II-5.2. Rhéométrie dynamique des formulations non activées

II-5.2.1. Conditions d'essais

L'étude en rhéométrie dynamique concerne les formulations base AVS, base élastomère et l'élastomère cru. Afin de réaliser les essais en rhéométrie dynamique, il est nécessaire de préformer une pastille de 30 mm de diamètre et de 1 à 2 mm d'épaisseur. L'approche pour réaliser cette pastille est la même que pour les essais rhéométriques en cinétique (I-6.3.1).

Nous commençons par étudier la tenue thermique des formulations. Le caoutchouc naturel est très sensible à son passé thermomécanique. Nous mesurons donc l'évolution de viscosité dynamique au cours du temps pour une température et une pulsation données. La pulsation choisie est de 1 rad/s. Les essais sont réalisés sur un rhéomètre à déformation imposée avec une déformation de 1%. Ces essais sont réalisés à différentes températures s'étalant de 80 à 160°C. Il s'agit de la gamme de température rencontrée sur le procédé industriel. Les trois formulations sont testées. La viscosité dynamique reste constante durant un certain temps puis diminue sensiblement pour augmenter à nouveau pour des temps longs (>3 h). Le temps de tenue thermique est choisi comme le moment où la courbe décroche du plateau initial. L'ensemble des temps obtenus aux différentes températures pour les trois formulations sont présentés ci dessous Fig. II.34. Le temps de tenue thermique diminue avec la température. Les formulations élastomère cru et base élastomère font apparaître une chute brutale à partir de 150°C. La formulation Base AVS est plus stable en température. Le noir joue son rôle de renfort en stabilisant le matériau. Les temps mesurés permettent de définir les gammes de pulsation pouvant être étudiées.

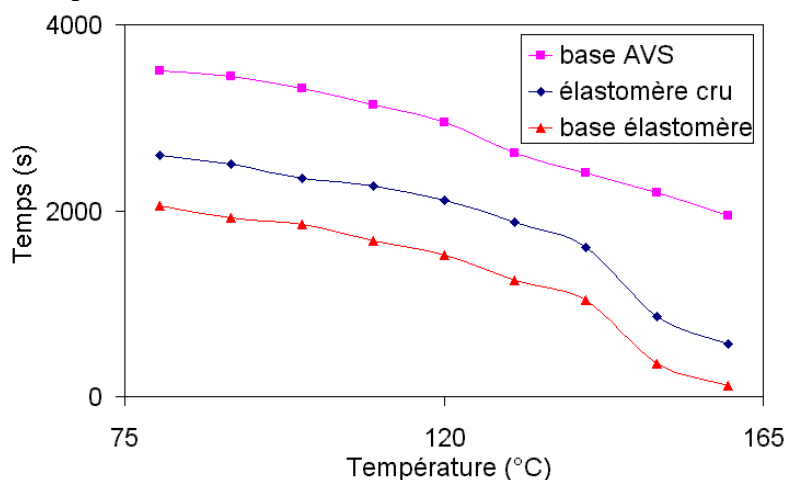


Fig. II.34 : Tenue thermique des formulations pour différentes températures.

Pour définir le domaine viscoélastique linéaire, nous réalisons des balayages en déformation à 100 Hz et 40°C. Nous choisissons la pulsation la plus élevée que nous utiliserons par la suite et la température la plus basse pour nous placer dans le cas où le domaine viscoélastique linéaire est le plus court. A partir d'une déformation de 8%, la courbe de viscosité dynamique commence à chuter.

Les conditions de mesure que nous allons utiliser par la suite sont donc les suivantes :

Déformation : 5%

Gamme de pulsation : entre 100 et 0,1 rad/s.

Gamme de température : entre 40 et 140°C.

Formulations : Elastomère cru, base élastomère, Base AVS (non activées).

Différentes hypothèses sont adoptées : système isotherme (justifié par un faible entrefer), fluide incompressible, absence de glissement à la paroi, absence d'effets de bord (justifié aux faibles déformations).

II-5.2.2. Evolution des propriétés rhéologiques

Nous présentons les résultats pour la formulation base AVS. Les grandeurs mesurées sont le module et la viscosité complexes. Chacune possède deux composantes, dites élastiques et visqueuses. L'appareil fournit une information sur le module et sur la viscosité en même temps puisque ces grandeurs sont reliées Eq. (II 9).

Les essais aux différentes températures sont réalisés avec des pastilles différentes. Les mesures sont reproductibles.

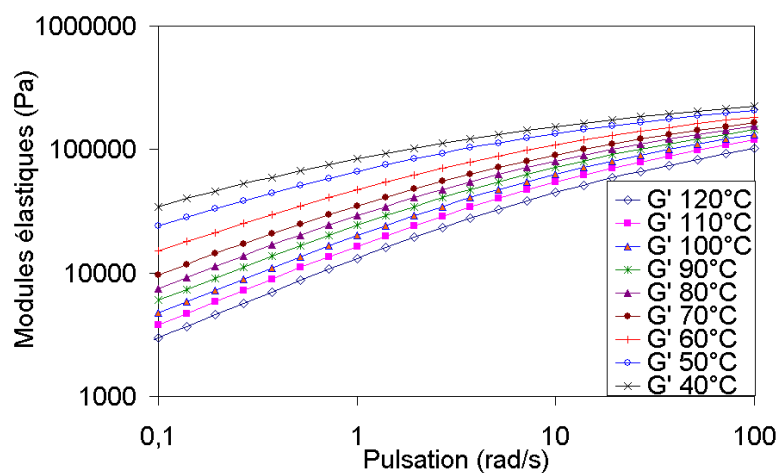


Fig. II.35 : Module élastique (balayage fréquence) aux différentes températures (Base AVS).

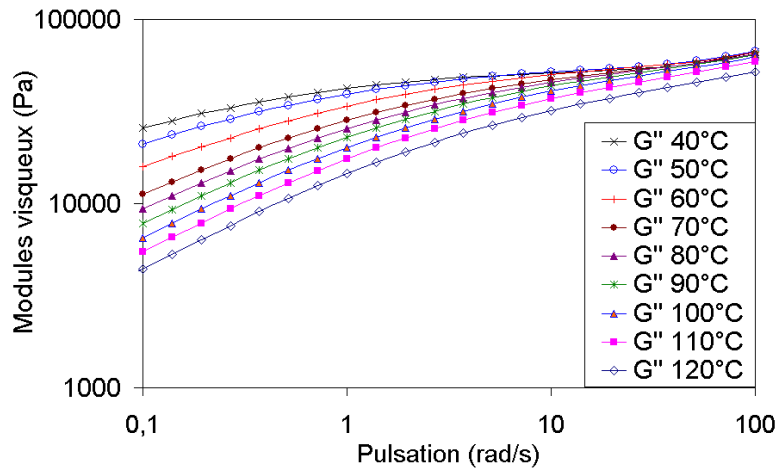


Fig. II.36 : Module visqueux (balayage fréquence) aux différentes température (Base AVS).

A partir de ces courbes, nous appliquons le principe de superposition temps-température en faisant glisser chaque courbe sur la courbe de référence choisie à 100°C. Pour les modules, il n'y a qu'une translation horizontale à réaliser. Une courbe maîtresse est obtenue pour chaque composante Fig. II.37. La superposition est correcte pour l'ensemble des températures. Ces résultats permettent d'élargir la gamme de fréquence de sollicitation de plusieurs décades (de 0,1-100 rad/s à 0,005-2400 rad/s). Aux fortes pulsations, le module élastique renseigne sur le plateau caoutchoutique. Il s'agit de la valeur vers laquelle tend le module élastique. Le plateau n'est pas vraiment atteint aux pulsations représentées. Néanmoins, le plateau caoutchoutique à 100°C semble tendre vers $G_N^0 = 245000 \text{ Pa.s}$.

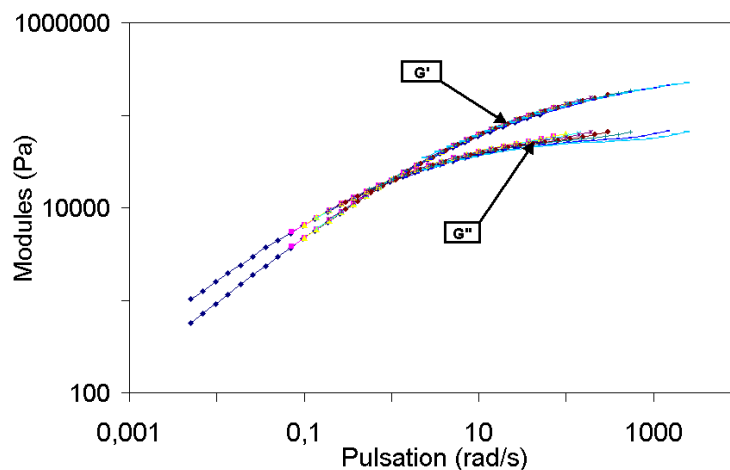


Fig. II.37 : Superposition temps-température pour G' et G'' à 100°C (Base AVS).

Les courbes de viscosité présentent les mêmes tendances avec la température que les modules Fig. II. 38 et Fig. II.39. Les courbes maîtresses donnent des renseignements sur les paramètres limites du matériau Fig. II.40. La viscosité limite à fréquence nulle (ou viscosité newtonienne) est la limite de la composante visqueuse aux faibles pulsations. Sa valeur est difficile à ajuster car le plateau n'est pas atteint à 100°C. Une valeur approchée de $\eta_0 = 240000 \text{ Pa.s}$ est obtenue par extrapolation. Ce paramètre caractérise le frottement

intermoléculaire qui trouve son origine dans un frottement de Stokes entre monomères et dans une contribution additionnelle des enchevêtrements. La complaisance élastique d'équilibre (J_0^e) est obtenue aux faibles pulsations par la relation :

$$G'(\omega) = \eta_0^2 J_0^e \omega^2 \quad (\text{II } 71)$$

La valeur obtenue est $J_0^e = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ à 100°C . Cette valeur reflète l'élasticité résiduelle interne de la macromolécule due à l'existence d'une configuration d'équilibre en pelote. Il est possible de définir un temps moyen en nombre ($\lambda_n = \eta_0 / G_N^0 = 0,98 \text{ s}$) caractéristique des temps courts et un temps moyen en poids ($\lambda_p = \eta_0 \cdot J_0^e = 67,2 \text{ s}$) caractéristique des temps longs. Le rapport ($\lambda_p / \lambda_n = 69$) donne une bonne indication de la largeur de distribution. Celle-ci est très importante, ce qui n'est pas surprenant car le caoutchouc est un matériau naturel dont la taille des chaînes n'est pas réellement maîtrisée.

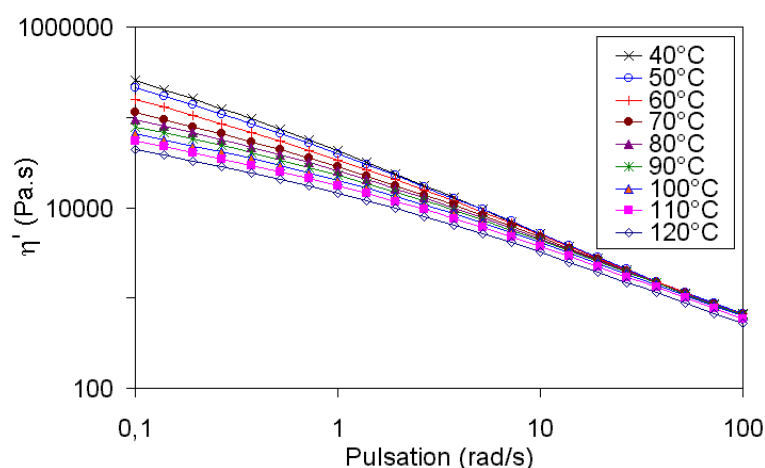


Fig. II.38 : Composante visqueuse de la viscosité complexe en balayage en fréquence aux différentes températures (Base AVS).

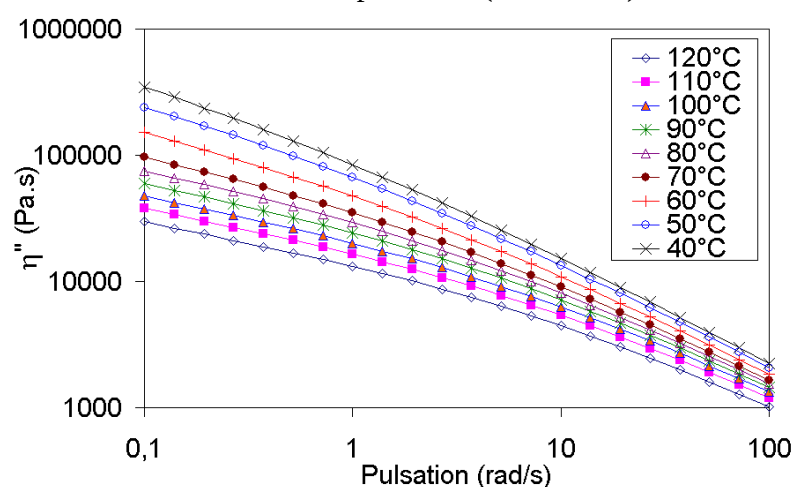


Fig. II.39 : Composante élastique de la viscosité complexe en balayage en fréquence aux différentes températures (Base AVS).

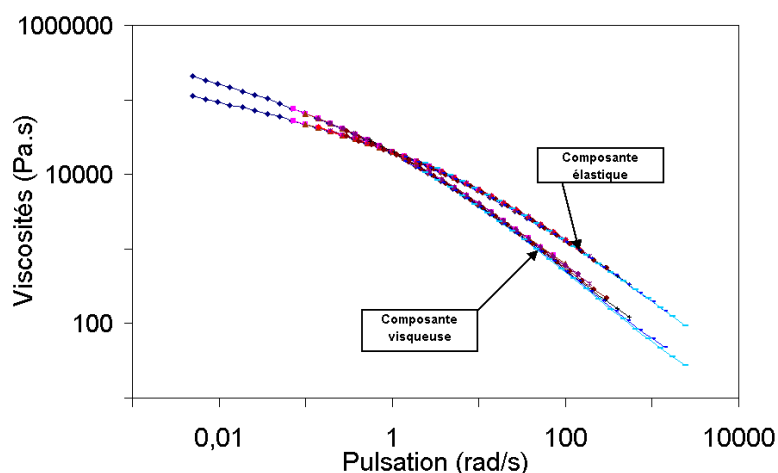


Fig. II.40 : Superposition temps-température des composantes de la viscosité complexe (Base AVS), $T_{\text{réf}} = 100^{\circ}\text{C}$.

Les coefficients de translation a_T obtenus pour la courbe maîtresse des modules sont les mêmes que pour la courbe maîtresse des viscosités. Dans le cas des viscosités, il y a translation horizontale et verticale. Pour des températures supérieures de 100°C à la température de transition vitreuse ($T_g = -70^{\circ}\text{C}$ dans notre cas), le coefficient de translation suit une loi d'Arrhenius. En utilisant une telle loi, nous obtenons une énergie d'activation de 48500 J/mol . Cette valeur est indépendante du choix de la température de référence. La régression linéaire est correcte sur l'ensemble de la gamme de température Fig. II.41.

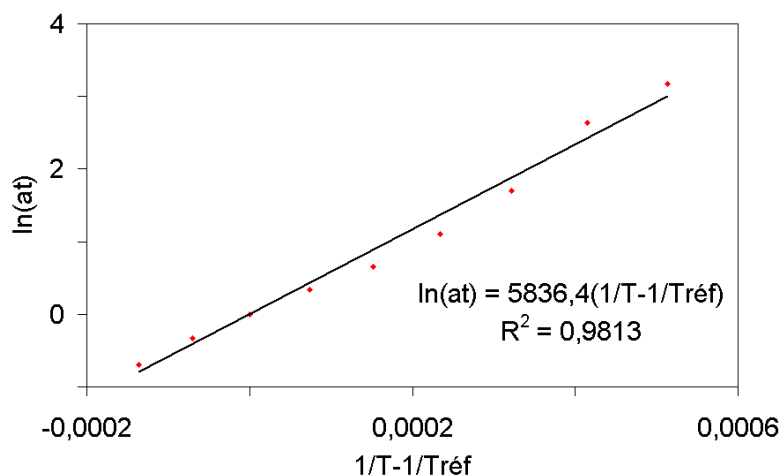


Fig. II.41 : Détermination de l'énergie d'activation de la thermodépendance (Base AVS).

La courbe de viscosité complexe est obtenue à partir des valeurs des deux composantes de viscosité Fig. II.42. La viscosité est de $233\,000 \text{ Pa.s}$ à $0,01 \text{ rad/s}$ et de 97 Pa.s à 2400 rad/s . Nous remarquons que la superposition est bonne pour toutes les températures.

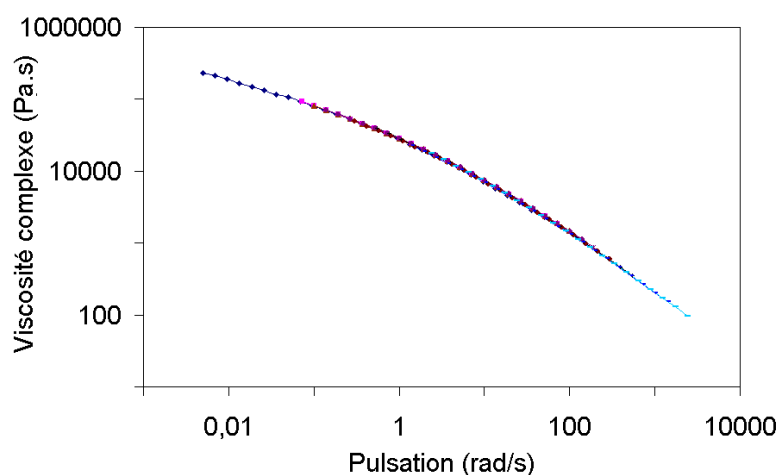


Fig. II.42 : Courbe maîtresse de viscosité complexe obtenue à 100°C (Base AVS).

II-5.2. Comparaison entre rhéométrie capillaire et dynamique

La comparaison entre les courbes d'écoulement obtenues en rhéométrie capillaire et dynamique s'appuie sur la règle de Cox-Merz Eq. (II 10). Cette règle empirique suppose que la viscosité apparente obtenue en capillaire à un taux de cisaillement apparent est la même que la viscosité complexe obtenue en dynamique à une pulsation égale au taux de cisaillement apparent. Nous traçons les courbes à 97°C Fig. II.43. Pour cela, nous utilisons la thermodépendance du facteur de glissement. Les courbes ne se superposent pas et se croisent. Nous ajoutons également la viscosité corrigée obtenue en capillaire en fonction du taux de cisaillement corrigé. Il n'existe pas de grosses différences entre les viscosités apparente et corrigée. La règle de Cox-Merz ne s'applique pas dans ce cas. En fait, elle n'a pas de fondement théorique et ne s'applique que rarement. Les formulations de polymère complexes mettent souvent en défaut cette règle qui ne semble être qu'une coïncidence quand elle s'applique.

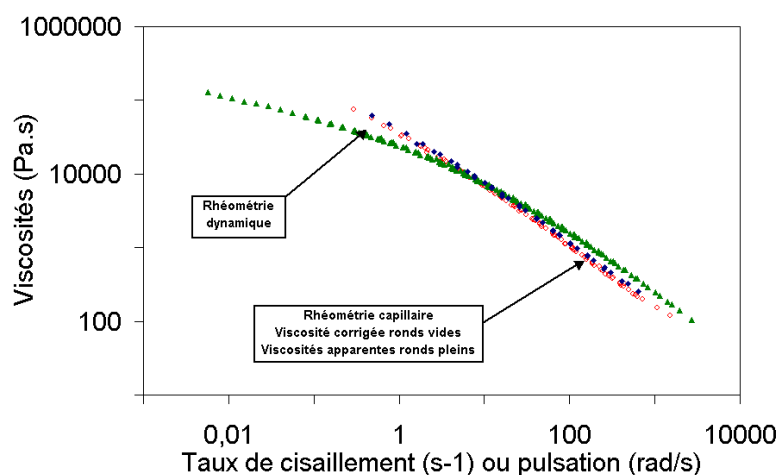


Fig. II.43 : Viscosités obtenues en rhéométrie capillaire (viscosités corrigée et apparente) et dynamique (viscosité complexe) à 97°C (Base AVS).

La règle de Cox-Merz utilise aussi une deuxième relation Eq. (II 11) qui suppose que la composante visqueuse de la viscosité en dynamique est égale à la viscosité corrigée obtenue en capillaire pour des pulsations égales au taux de cisaillement corrigé. Les deux courbes ne se superposent pas Fig. II.44 mais elles sont très proches l'une de l'autre. Il existe un décalage entre elles qui est équivalent à un facteur de glissement de 1,3 ce qui représente un écart de température de 6°C. La courbe obtenue en capillaire à 97°C se superposerait parfaitement à la courbe obtenue en dynamique à 97°C si la température mesurée en capillaire était de 91°C. Nous ne trouvons d'ailleurs pas d'explications quant aux différences observées Fig. II.43 et Fig. II.44. L'intérêt de la règle de Cox-Merz, quand elle s'applique, est d'utiliser la rhéométrie dynamique (qui est une technique simple, rapide et automatisée) pour déterminer des valeurs de viscosité qui pourront se substituer aux mesures capillaires. Nous retiendrons ici que les valeurs entre les rhéométries dynamiques et capillaires correspondent à un glissement de 6°C.

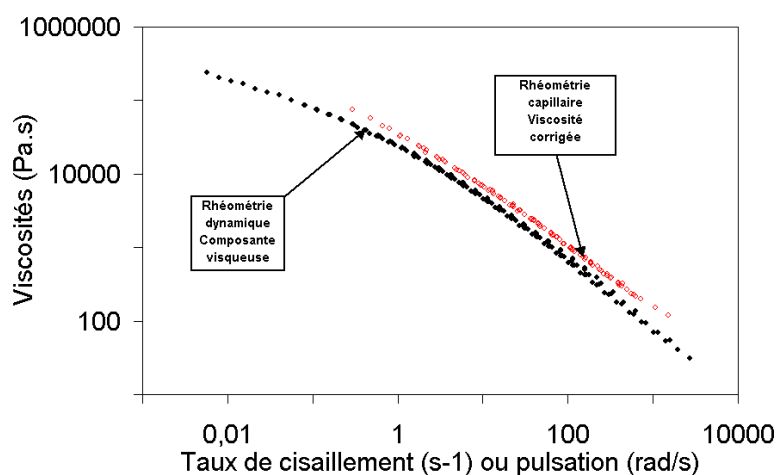


Fig. II.44 : Viscosités obtenues en rhéométrie capillaire (viscosité corrigée) et dynamique (composante visqueuse) à 97°C (Base AVS).

La même démarche est utilisée pour caractériser la formulation base élastomère. L'énergie d'activation de la formulation Base AVS vaut 48500 J/mol tandis que celle de la formulation base élastomère vaut 52930 J/mol. Ces valeurs sont proches de celles obtenues en rhéométrie capillaire.

II-5.3. Modélisation

II-5.3.1. Rhéométrie capillaire

Les résultats obtenus en rhéométrie capillaire s'ajustent avec les différentes lois et modèles proposés dans la littérature (Eq. (II 12), (II 16), (II 19)). Les paramètres des lois et modèles sont donnés Tab. II.4. La loi puissance ajuste bien les points à forts taux de cisaillement, par contre elle diverge aux faibles taux de cisaillement Fig. II.45. L'indice m est défini aux forts taux de cisaillement. Les modèles de Cross et Carreau-Yasuda ajustent très

bien les points sur l'ensemble de la gamme de taux de cisaillement en prenant bien en compte la tendance de la viscosité à tendre vers un plateau newtonien. Il n'y a pas de différences entre les deux modèles. Nous définissons le plateau newtonien par extrapolation. Cette approche est un peu hasardeuse mais donne des résultats corrects.

Pour l'ensemble des modèles, l'indice d'écoulement est le même. Cet indice correspond à la pente de la courbe aux forts taux de cisaillement. La valeur de cet indice est très faible par rapport à d'autres polymères, mais elle est en accord avec les résultats de la littérature pour les élastomères (II-3.1.1). Ces valeurs rendent le front de l'écoulement de Poiseuille plat (proche de l'écoulement bouchon). Les modèles prédisent de faibles valeurs de viscosité (70 Pa.s) aux taux de cisaillement rencontrés dans notre procédé de mise en œuvre (2500 s^{-1}) à 97°C .

L'avantage de la modélisation est de prévoir les niveaux de viscosité pour d'autres températures, notamment celles qui sont trop élevées pour pouvoir réaliser une mesure. En rappelant que l'énergie d'activation vaut 49415 J/mol pour la formulation Base AVS, nous obtenons des valeurs de viscosité de l'ordre de 10 Pa.s à 2500 s^{-1} à 160°C . Nous voyons donc que la thermodépendance est faible aux forts taux de cisaillement.

	Loi puissance	Modèle de Cross	Modèle de Carreau-Yasuda
$\eta_0(T_{\text{réf}})$ (Pa.s)	44 000	220 000	220 000
τ (Pa)	-	30 900	30 900
a	-	-	0,76
n	0,18	0,18	0,18
Ea (J/mol)	49 415	49 415	49 415

Tab. II.4 : Paramètres des lois et modèles de viscosité en capillaire (Base AVS, $T_{\text{réf}} = 97^\circ\text{C}$).

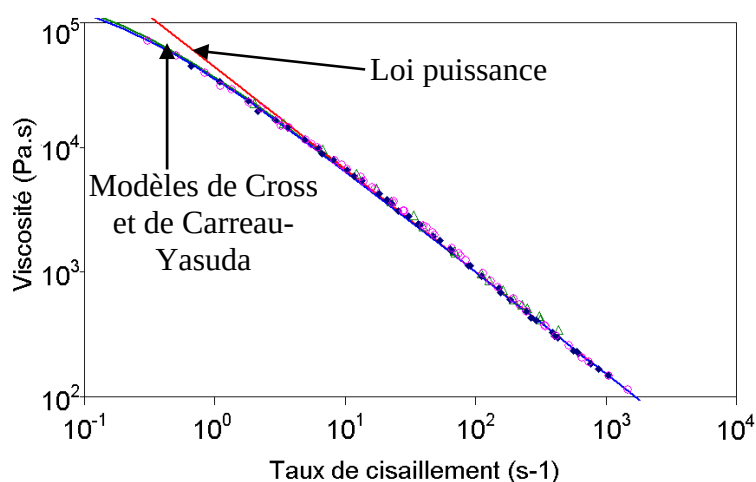


Fig. II.45 : Modélisation des courbes d'écoulement en rhéométrie capillaire à 97°C (Base AVS).

II-5.3.2. Rhéométrie dynamique

Les mêmes lois et modèles sont utilisés en rhéométrie dynamique. La gamme de fréquence angulaire de sollicitation est plus large qu'en rhéométrie capillaire, si bien que le virage qui fait tendre la courbe de viscosité vers le plateau newtonien est beaucoup plus marqué. La loi puissance convient bien aux fortes pulsations et décroche aux faibles pulsations. Le modèle de Cross ajuste mal la courbe au niveau du virage. Enfin, le modèle de Carreau-Yasuda donne de très bons résultats sur l'ensemble de la gamme de pulsations Fig. II.46. L'indice d'écoulement est le même pour tous les modèles, il vaut 0,16. Cette valeur est légèrement inférieure à la valeur obtenue en rhéométrie capillaire (bien qu'assez proche). Les autres paramètres du modèle sont également différents. La viscosité limite aux faibles pulsations obtenue avec le modèle de Carreau-Yasuda ($\eta_0 = 250\,000$ Pa.s) est légèrement supérieure à celle obtenue en rhéométrie capillaire ($\eta_0 = 220\,000$ Pa.s).

	Loi puissance	Modèle de Cross	Modèle de Carreau-Yasuda
$\eta_0(T_{\text{réf}})$ (Pa.s)	62 000	225 000	250 000
τ (Pa)	-	52 325	52 325
a	-	-	0,32
n	0,16	0,16	0,16
Ea (J/mol)	48 500	48 500	48 500

Tab. II.5 : Paramètres des lois et modèles de viscosité en dynamique (Base AVS, $T_{\text{réf}} = 100^\circ\text{C}$).

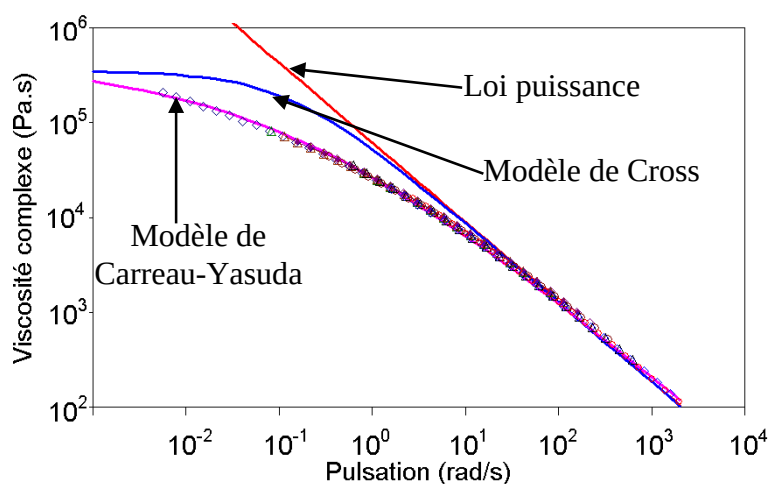


Fig. II.46 : Modélisation des courbes d'écoulement en rhéométrie dynamique à 100°C (Base AVS).

Le dernier point concerne les valeurs obtenues avec les autres formulations. Nous présentons les paramètres du modèle de Carreau-Yasuda Tab. II.6. Nous utiliserons par la suite ce modèle lorsque nous serons amenés à simuler notre procédé de mise en œuvre. Les résultats des essais rhéométriques pour la formulation base élastomère sont moins fiables que pour la formulation Base AVS. Nous attribuons cela à l'absence d'agents d'aide à la mise en œuvre et au caractère fortement élastique lié à la longueur des chaînes macromoléculaires. Les mesures ne sont pas réalisables en dynamique sur l'élastomère cru. En effet, son caractère élastique ne permet pas de fabriquer une pastille, même avec des températures de presse élevées. Les chaînes macromoléculaires de la pastille relaxent durant l'essai rhéométrique entraînant une déformation importante. Un temps de relaxation caractéristique ($\lambda = \eta_0 / \tau$) est parfois défini dans les modèles. Il permet de mieux comparer les formulations entre elles. Si ce temps est long, c'est que les chaînes relaxent lentement. Le temps de relaxation est directement relié à la longueur des chaînes. Dans le cas de la formulation Base AVS, ce temps vaut 7,12 secondes, pour la formulation base élastomère, il vaut 2 secondes et pour l'élastomère cru, il vaut 200 secondes. Nous expliquons la différence entre les formulations Base AVS et base élastomère par la présence de noir dans la formulation Base AVS. Cette charge a la propriété de créer un réseau au sein du matériau, ce qui équivaut à ralentir la relaxation des chaînes. Pour l'élastomère cru, le temps de relaxation est multiplié par un facteur 100 par rapport à la formulation base élastomère. Ce résultat appuie les hypothèses émises sur la mastication et explique l'élasticité du matériau observée lors de sa mise en œuvre sous forme de pastille.

	Base AVS		Base élastomère		Elastomère cru	
	Capillaire	Dynamique	Capillaire	Dynamique	Capillaire	Dynamique
η_0 (Pa.s)	220 000	250 000	240 000	280 000	15 000 000	-
τ (Pa)	30 900	52 325	126 316	140 000	75 000	-
a	0,76	0,32	0,38	0,36	0,27	-
n	0,18	0,16	0,08	0,13	0,08	-
Ea (J/mol)	49 415	48500	53 680	52 930	68 100	-

Tab. II.6 : Paramètres de la loi de Carreau-Yasuda pour les différentes formulations.

II-5.4. Caractérisation d'une formulation glissante

II-5.4.1. Conditions d'essais

Nous avons vu précédemment que l'ensemble des formulations étudiées ne présente pas de caractère glissant. En effet, l'ensemble des courbes d'écoulement ($\tau_p = f(\dot{\gamma}_{app})$) obtenues en rhéométrie capillaire se superposent bien pour des diamètres de capillaire différents.

Néanmoins, l'effet glissant peut être rencontré sur des formulations élastomères lorsque les agents d'aide à la mise en œuvre changent (notamment lors d'ajout de cire). Ces agents, appelés lubrifiants externes, jouent un rôle à l'interface outil-polymère en formant une fine couche de fluide de faible viscosité à la surface. Pour étudier ce phénomène, nous avons ajouté une quantité de 10 parts de cire de polyéthylène (cire Epolène N34 P) à notre formulation Base AVS non activée. Cette quantité équivaut à 6% en masse par rapport au mélange Base AVS. La formulation Base AVS est reprise sur un mélangeur ouvert pour y incorporer la cire. Une formulation non chargée en cire est également préparée à partir de la formulation Base AVS en faisant subir au matériau le même travail thermomécanique que celui imposé à la formulation chargée en cire.

L'étude est réalisée sur le Rhéoplast[®] à différentes températures suivant les conditions opératoires déjà utilisées au niveau du pré-cisaillement et des conditions d'injection. Les températures de mesure sont plus élevées que lors de l'étude précédente. En effet, la température de fusion de la cire est de 104°C, si bien que nous préférons travailler à des températures suffisantes pour que la cire soit bien liquide et que son efficacité soit optimale. Les températures choisies s'étalent sur une gamme de 110°C à 132°C. La limite haute est imposée par le risque de dégradation du matériau due à des auto-échauffements locaux

II-5.4.2. Mise en évidence du glissement

L'ensemble du dépouillement (mise en évidence et quantification) est présenté pour les résultats obtenus à 117°C. Ce travail est valable pour les autres températures. Nous appliquons la méthode de Mooney à nos mesures. Cette méthode consiste à tracer les courbes d'écoulement ($\tau_p = f(\dot{\gamma}_{app})$) pour chaque diamètre de capillaire. En l'absence de glissement, ces courbes se superposent (cas de la formulation Base AVS seule). Dans le cas de la formulation chargée en cire, nous obtenons un éventail de courbes Fig. II.47. Ceci est révélateur de l'existence d'un glissement à la paroi, pour peu que celles-ci soient classées par ordre de diamètres croissants. Les résultats montrent que les courbes sont distinctes à faible taux de cisaillement et qu'elles se rejoignent aux fortes contraintes de cisaillement à la paroi. Ces courbes présentent un caractère singulier puisqu'il semblerait qu'il y ait du glissement en dessous d'une certaine contrainte de cisaillement à la paroi (pour $\tau_p \leq 100\,000$ Pa) et non-glissement en dessus. Ceci est également observé par [Boube et al. 1995]. En réalité, comme nous le montrerons par la suite, cette interprétation est erronée et le mélange considéré glisse sur toute la gamme de taux de cisaillement considérée. Cependant, dans un premier temps, pour dépouiller ce glissement par la méthode de Mooney, nous ne considérons que les points en dessous de la contrainte de cisaillement limite. En effet, en supposant une loi de glissement identique sur tout le domaine d'écoulement, nous pouvons nous limiter à la partie où les courbes sont les plus distinctes les unes des autres.

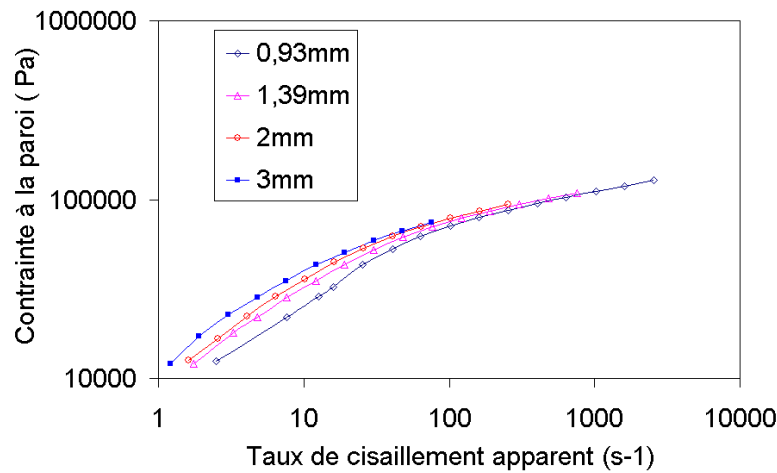


Fig. II.47 : Mise en évidence du glissement à la paroi à 117°C.

II-5.4.3. Quantification de la loi de glissement

Nous avons choisi d'appliquer la méthode de quantification proposée par Mooney qui suppose que le débit total (Q_T) est la somme d'une composante due au cisaillement (Q_c) et d'une composante due au glissement (Q_g). A partir de l'équation (II 28), nous déduisons la vitesse de glissement sur le tracé du taux de cisaillement apparent ($\dot{\gamma}_{app}$) en fonction de l'inverse du rayon ($1/R$). La pente de la droite obtenue vaut $4V_g$ et l'ordonnée à l'origine donne la valeur du taux de cisaillement sans glissement ($\dot{\gamma}_{sg} = A(\tau_p)$) Fig. II.48. Nous n'avons tracé que quelques droites obtenues à différentes contraintes pour des questions de lisibilité. Néanmoins, il est nécessaire de faire un nombre important de régressions pour obtenir la bonne tendance pour la vitesse de glissement. Les régressions sont correctes et nous obtenons bien des droites Fig. II.48. L'ordonnée à l'origine est positive. Plus la contrainte de cisaillement à la paroi est élevée et plus les courbes d'écoulement sont proches Fig. II.47. La précision est alors moindre si bien que les régressions sont moins bonnes. Nous avons choisi comme contrainte limite $\tau_p = 60$ kPa .

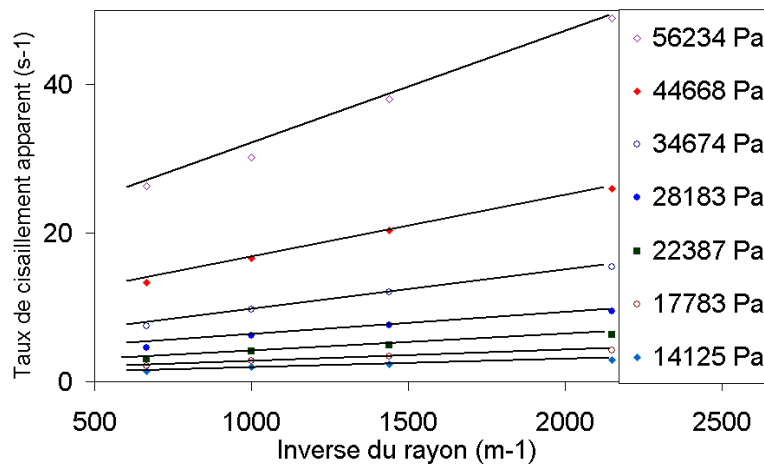


Fig. II.48 : Graphes de Mooney pour les différentes contraintes de cisaillement à la paroi.

En traçant la vitesse de glissement obtenue pour chaque contrainte en fonction de l'inverse du rayon du capillaire, nous obtenons une droite en échelle logarithmique Fig. II.49. Nous choisissons donc d'écrire la relation entre la vitesse de glissement et la contrainte de cisaillement à la paroi sous la forme d'une loi de Norton Hoff Eq. (II 33) :

$$\tau_p = \Phi V_g^p$$

Φ est une constante. La pente de la droite donne la valeur de $1/p$ et son ordonnée à l'origine permet d'accéder au paramètre Φ

$$\Phi = 872\,444 \text{ Pa.m}^{-p}.\text{s}^p$$

$$p=0,52$$

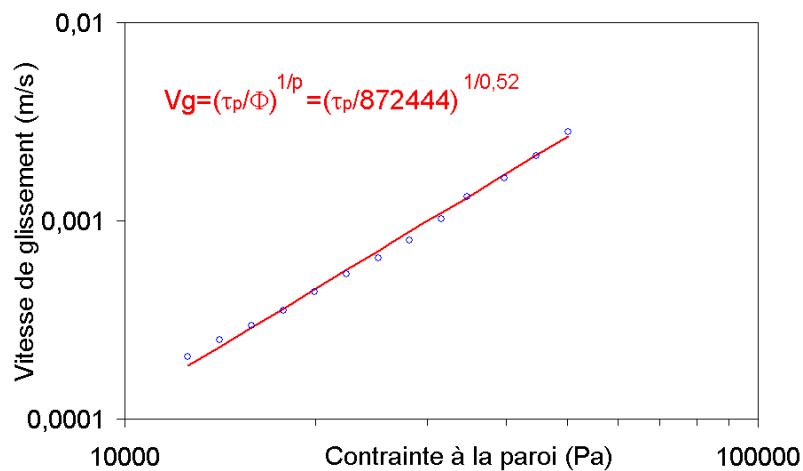


Fig. II.49 : Détermination des paramètres de la loi de glissement.

II-5.4.4. Quantification de la loi rhéologique

Les graphes de Mooney Fig.II.48 permettent également de calculer, pour chaque contrainte de cisaillement à la paroi, le taux de cisaillement apparent sans glissement ($\dot{\gamma}_{sg}$). En traçant la contrainte de cisaillement à la paroi en fonction du taux de cisaillement sans glissement, nous obtenons une courbe d'écoulement Fig. II.50. Nous choisissons le modèle de Cross modifié Eq. (II 17) pour ajuster notre courbe expérimentale. Ce modèle, présenté sous la forme suivante, permet des calculs plus simples que le modèle de Carreau-Yasuda :

$$\tau_p = \frac{A \dot{\gamma}_{sg}}{1 + B \dot{\gamma}_{sg}^{1-m}} \quad (\text{II } 72)$$

$$A=24\,000 \text{ Pa.s}$$

$$B=0,55 \text{ s}^{1-m}$$

$$K=A/B=43\,636 \text{ Pa.s}^{-m}$$

$$m=0,125$$

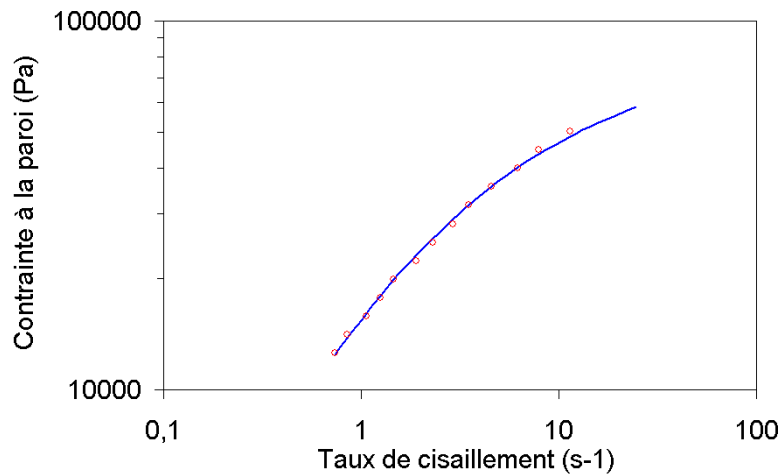


Fig. II.50 : Ajustement des paramètres du modèle d'écoulement sans glissement.

II-5.4.5. Interprétation des résultats

L'indice d'écoulement (m) est plus faible que celui de la formulation Base AVS non glissante ($m=0,18$). L'ajout de la cire, qui est un liquide quasi newtonien à 120°C, devrait faire augmenter la valeur de l'indice d'écoulement. Nous expliquons la différence par l'ajout de travail thermomécanique nécessaire à l'incorporation de la cire. Pour vérifier cette hypothèse, nous mesurons la rhéologie de la formulation Base AVS sans cire et non activée ayant subi le même travail thermomécanique que la formulation Base AVS avec cire. Sa courbe d'écoulement est ajustée par le modèle de Cross avec les paramètres suivants :

$$A=28\,000 \text{ Pa.s}$$

$$B=0,58 \text{ s}^{1-n}$$

$$K=A/B=48\,275 \text{ Pa.s}^{-n}$$

$$m=0,14$$

La quantité de cire influe peu sur la rhéologie en volume du matériau. 10 parts pour 100 d'élastomère semble être le bon compromis pour obtenir un glissement efficace et une rhéologie quasiment semblable. La viscosité newtonienne diminue lorsque nous ajoutons de la cire (ajout d'un liquide de très faible masse molaire par rapport à l'élastomère). Par contre, m diminue légèrement bien que la différence soit moindre. Nous concluons donc que la cire intervient sur la rhéologie par son effet glissant et non sur la rhéologie en volume.

Comme expliqué précédemment, la méthode de Mooney est prise en défaut lorsque la contrainte de cisaillement à la paroi est supérieure à une certaine valeur. Les courbes obtenues pour les différents diamètres se confondent alors. Ce résultat impliquerait à première vue que la vitesse de glissement à la paroi s'annule. Or la loi de Norton Hoff Eq. (II 33) montre au contraire que plus la contrainte est élevée et plus la vitesse est grande. L'explication de ce paradoxe est donnée en comparant l'évolution du rapport entre la vitesse de glissement et la vitesse moyenne d'écoulement Fig. II.51 qui s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{V_g}{\bar{V}} = \frac{(\tau_p / \alpha K)^{1/p}}{(\tau_p / \alpha K)^{1/p} + (R/4)\dot{\gamma}_{sg}} \quad (\text{II } 73)$$

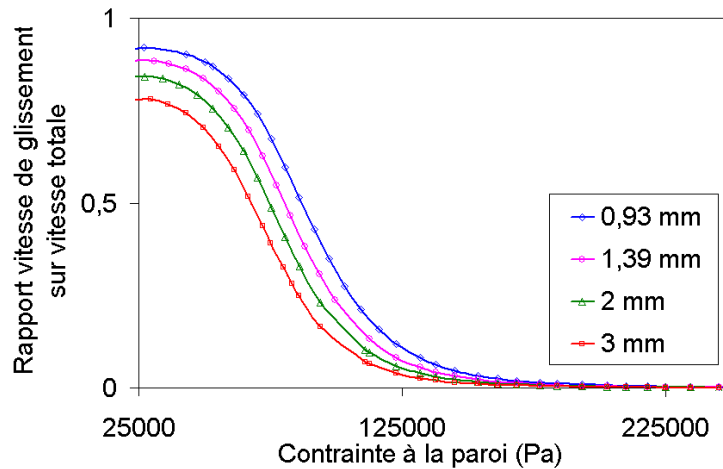


Fig. II.51 : Evolution de l'écoulement dû au glissement par rapport à l'écoulement total.

L'analyse de la courbe obtenue donne deux résultats :

- ✓ Aux faibles contraintes de cisaillement à la paroi, le rapport tend vers un. L'écoulement dû au cisaillement est faible par rapport à l'écoulement dû au glissement.
- ✓ Aux fortes contraintes de cisaillement à la paroi, le rapport tend vers zéro. L'écoulement dû au cisaillement est beaucoup plus important que l'écoulement dû au glissement, bien que celui ci ait augmenté par rapport aux faibles contraintes.

Le schéma proposé par [Gobeau 1996] illustre ces propos Fig. II.11. Sur ce schéma, nous distinguons deux types d'écoulement, celui dû au glissement (Q_g) et celui dû à l'écoulement de cisaillement (Q_{sg}). Nous voyons alors l'importance du glissement à faible contrainte (faible cisaillement) et l'importance du cisaillement à forte contrainte (fort cisaillement).

Une fois les paramètres des différentes lois déterminés, il est possible de retracer la courbe d'écoulement obtenue en combinant la loi de Norton Hoff avec le modèle de Cross Fig. II.52. Nous constatons que le modèle proposé permet de bien ajuster les courbes expérimentales. De même, après avoir appliqué la correction de Rabinovitch au taux de cisaillement apparent obtenu avec le modèle de Cross, nous pouvons tracer l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement corrigé Fig. II.53. La courbe de viscosité sans glissement obtenue avec le modèle de Cross met en évidence l'influence du glissement aux faibles taux de cisaillement à la paroi. Par contre, aux plus forts taux de cisaillement à la paroi, l'effet devient négligeable, si bien que les courbes se confondent avec la courbe de viscosité sans glissement.

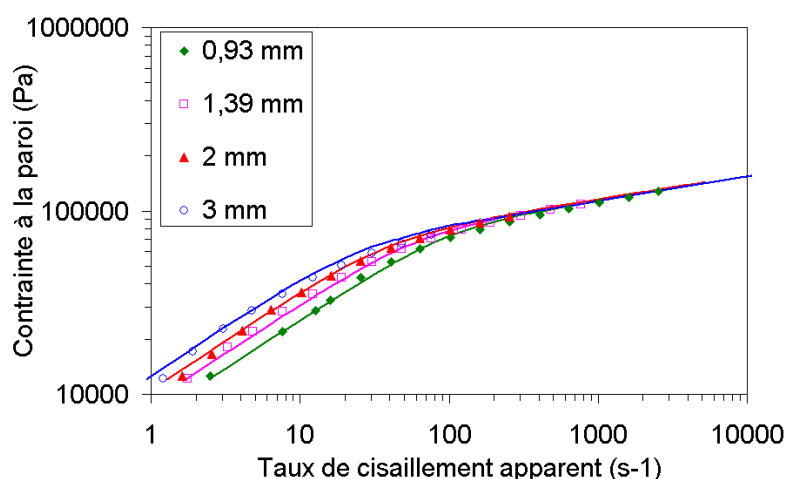


Fig. II.52 : Comparaison des courbes d'écoulement expérimentales (symboles) et théoriques (traits pleins).

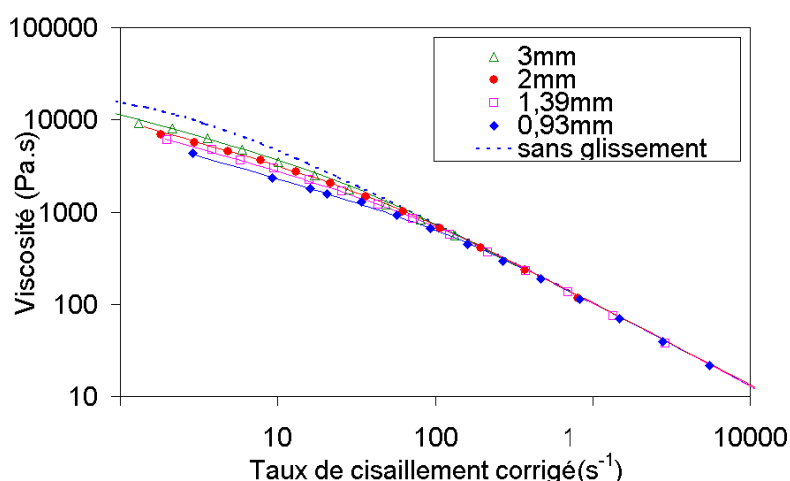


Fig. II.53 : Comparaison des courbes de viscosité expérimentales (symboles) et théoriques (traits pleins). Viscosité sans glissement obtenue à partir du modèle de Cross (pointillés).

II-5.4.6. Thermodépendance du glissement

Pour étudier l'influence de la température sur le glissement, nous avons dû fabriquer une nouvelle formulation car les quantités n'étaient pas suffisantes pour l'ensemble des essais. Elle est sensiblement identique à la précédente mais les conditions de malaxage sont différentes car la quantité de mélange à réaliser est plus importante.

La température augmente la vitesse de glissement au travers du facteur Φ de la loi de Norton Hoff Fig. II.54. L'exposant de la loi de glissement ($p=0,52$) est le même que précédemment. La rhéologie est légèrement affectée puisque l'indice d'écoulement vaut 0,135. Cette valeur est très proche de la précédente ($m=0,125$). Nous attribuons donc cette différence à l'imprécision d'ajustement des courbes. Le paramètre B est le même pour les deux formulations ($B=0,55$). En revanche, le facteur Φ de la loi de glissement et le facteur $K=A/B$ du modèle de Cross varient sensiblement d'une formulation à l'autre. En utilisant trois

températures différentes (110, 123 et 132°C), nous ajustons les courbes expérimentales, Fig. II.54 et montrons que la dépendance de Φ , Eq.(II 38), et K avec la température suit des lois d'Arrhenius ayant la même énergie d'activation :

$$K = A / B = K_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{II } 74)$$

$$\Phi = \Phi_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$$

avec $K_0 = 3266 \text{ Pa.s}^n$, $\Phi_0 = 20$ et $E = 8137 \text{ J/mol}$.

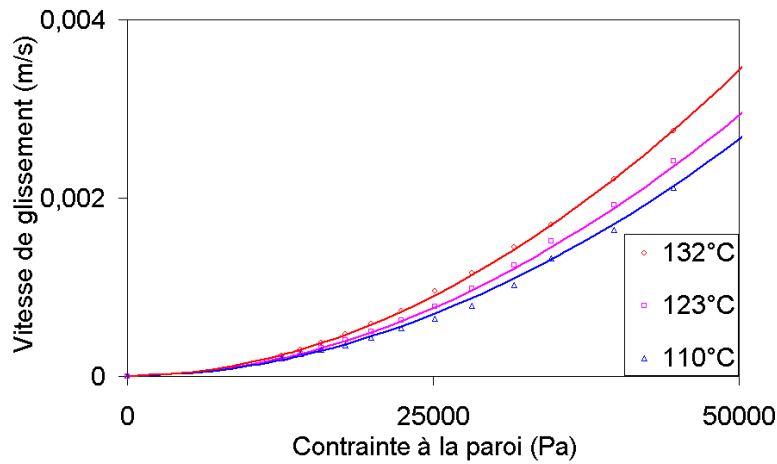


Fig. II.54 : Evolution de la vitesse de glissement avec la contrainte de cisaillement à la paroi pour différentes températures.

Les paramètres thermiques sont déterminés par ajustement des courbes théoriques sur les courbes expérimentales. Il est possible de montrer que, pour comparer cette énergie d'activation à celle déterminée par la superposition temps-température, il est nécessaire de la diviser par l'indice d'écoulement. En effet, la superposition temps-température consiste à faire glisser les courbes de viscosité sur une courbe de référence en divisant la viscosité par le facteur de glissement et en multipliant le taux de cisaillement par ce facteur de glissement. Cela peut s'écrire pour une loi puissance sous la forme suivante :

$$\frac{\eta(\dot{\gamma}, T)}{a_T} = \eta_0 (a_T \dot{\gamma})^{m-1} \quad (\text{II } 75)$$

ou encore :

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = \eta_0 a_T^m (\dot{\gamma})^{m-1} \quad (\text{II } 76)$$

or, le facteur de glissement suit une loi d'Arrhenius ($a_T = \exp(E/RT)$), si bien que nous obtenons la relation suivante :

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = \left[\eta_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) (\dot{\gamma})^{m-1} \right]_{\text{loi puissance}} = \left[\eta_0 \exp\left(\frac{mE}{RT}\right) (\dot{\gamma})^{m-1} \right]_{\text{sup erposition temps-température}} \quad (\text{II } 77)$$

Nous voyons donc que pour comparer les énergies d'activation déterminées par l'approche superposition temps-température et par l'approche ajustement direct à partir de la loi puissance, il est nécessaire de respecter la relation suivante :

$$E_{\text{sup erposition}} = \frac{E_{\text{ajustement}}}{m} \quad (\text{II } 78)$$

Dans ce cas l'énergie d'activation réelle est $E = 8137/0,135 = 60280 \text{ J/mol}$. Cette valeur est élevée par rapport aux énergies d'activation précédemment déterminées, qui sont de l'ordre de 50000 J/mol.

II-5.5. Influence du traitement thermomécanique

II-5.5.1. Conditions d'essais

Nous utilisons pour cette étude la formulation base élastomère non activée. La viscosité Mooney de la formulation est de 33 points Mooney. Cette formulation se distingue de la précédente par le fait qu'elle a été très peu mastiquée. Nous considérerons cette formulation comme notre référence. Nous n'ajoutons ni noir de carbone, ni huile ou autres agents d'aide à la mise en œuvre pour faciliter l'interprétation des résultats à venir. Nous supposons que l'oxyde de zinc et l'acide stéarique n'ont pas d'influence directe sur la mastication.

La mastication consiste à imposer un traitement thermomécanique au matériau. Nous utilisons un mélangeur interne (Rheomix 600p[®], Haake) constitué de deux rotors tournant en sens contrarotatif dans une chambre thermorégulée de 62 cm³ Fig. II.55. Le facteur de remplissage choisi est de 0,7 pour optimiser l'écoulement et éviter les zones mortes. Pour vérifier cela, nous remplissons la chambre avec l'élastomère puis rajoutons un peu de noir de carbone. A 20 tr/mn et 50°C, il faut tourner 100 secondes pour obtenir une couleur uniforme dans tout l'échantillon. Plusieurs paramètres sont ajustables (température T, vitesse de rotation des rotors N, temps de rotation t). Le mélangeur est équipé de quatre thermocouples. Trois sont situés dans la paroi métallique de la chambre et un affleure au cœur de la chambre. Le couple résistant des rotors (C) est mesuré et permet de remonter à l'énergie spécifique Eq. (II 50).

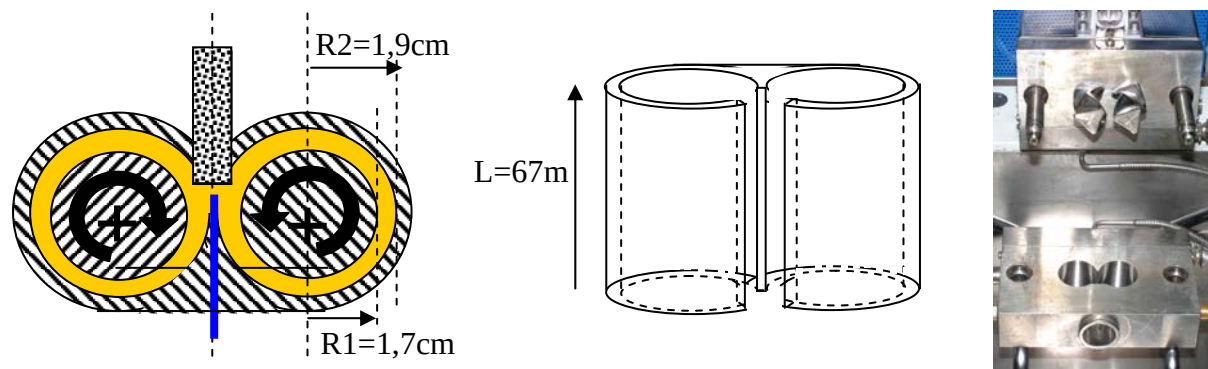


Fig. II.55 : Différentes vues du malaxeur

Afin de supprimer la difficulté de reproductibilité du chargement du malaxeur, un premier palier (palier de préchauffe) de 2 minutes à 20 tr/mn est effectué, permettant le remplissage de la chambre et la mise en température du matériau sans entraîner trop de ruptures de chaînes. Nous nous assurons de ce résultat en comparant l'énergie spécifique, dont nous verrons le rôle dans la suite de ce rapport, entre le palier de préchauffe et le palier d'essai Fig. II.56. Pour un essai à 40 tr/mn et 50°C de consigne, nous voyons que l'énergie spécifique impartie au palier de préchauffe (94 J/g) ne représente que 5,7% de l'énergie totale (1634 J/g). Une erreur de quelques pourcents sur ce palier n'a donc pas d'incidence sur la mesure totale. Lors du palier d'essai, le couple et la température se stabilisent au bout de quelques minutes.

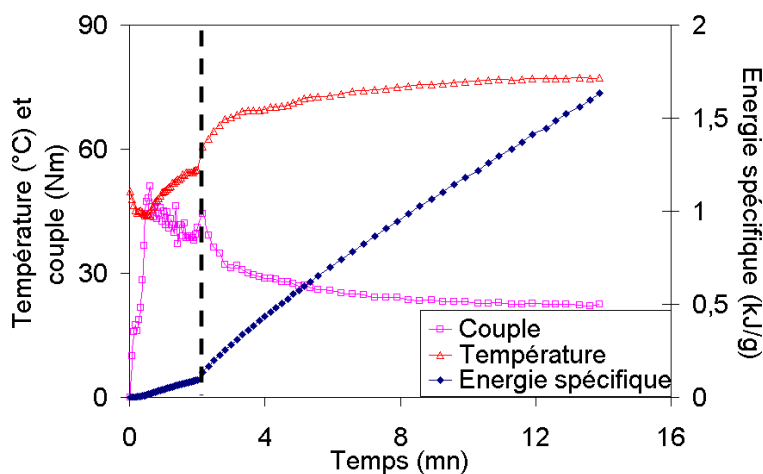


Fig. II.56 : Mise en place de l'essai de mastication (40 tr/mn, $T_{\text{consigne}} 50^{\circ}\text{C}$).

Cette étude sur la mastication à froid impose une température matière inférieure à 110°C, malgré l'auto-échauffement engendré par le mouvement des rotors. Pour se maintenir à des températures matière inférieures à 110°C avec une gamme de température de consigne allant de 30°C à 70°C, la vitesse de rotation est limitée à 80 tr/mn Fig. II.57.

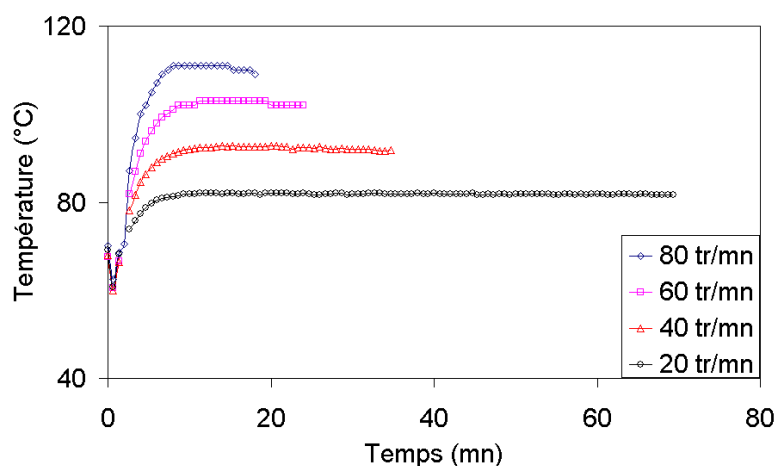


Fig. II.57 : Evolution de la température matière à 70°C de consigne et différentes vitesses.

II-5.5.2. Mesures rhéologiques

Les mesures rhéologiques pour la référence sont effectuées en rhéométries capillaire et dynamique. La gamme de température en rhéométrie capillaire varie de 107°C à 122°C et la gamme de taux de cisaillement s'étale de 0,5 à 2000 s⁻¹. Un jeu de seize filières permet de caractériser le matériau. Le rhéomètre dynamique est utilisé en configuration plan-plan avec des plateaux de 30 mm de diamètre. La gamme de température varie de 40°C à 110°C avec un balayage en pulsation de 100 à 0,01 rad/s. L'entrefer est fixé à 1,45 mm et la déformation (1%) est suffisamment faible pour respecter le domaine viscoélastique linéaire et éviter les ruptures de chaînes. La rhéologie du matériau après traitement thermomécanique est mesurée en rhéométrie dynamique à 100°C avec les mêmes conditions que précédemment.

La règle de Cox-Merz, Eq. (II 10), s'applique bien pour la référence Fig. II.58. Par contre, elle ne s'applique pas avec l'Eq. (II 11). Des divergences apparaissent aux extrémités de la courbe capillaire que nous attribuons à des imprécisions de mesures. Le modèle de Carreau-Yasuda, Eq. (II 19), permet de bien ajuster les données expérimentales :

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = \eta_0 a_T \left[1 + \left(\lambda a_T \dot{\gamma} \right)^a \right]^{(m-1)/a}$$

avec a_T le facteur de glissement thermodépendant :

$$a_T = \exp \left(\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right)$$

η_0 est la viscosité limite, T_{ref} la température de référence, E l'énergie d'activation, λ un temps caractéristique, a un exposant, m l'indice d'écoulement. Les valeurs des paramètres

Tab. II.7 sont cohérentes avec les résultats précédents. Notons la valeur élevée de l'énergie d'activation proche de celle de l'élastomère cru. Ce résultat n'est pas surprenant dans le sens où la formulation base élastomère utilisée est très peu mastiquée. Nous avons choisi de prendre les paramètres du mode dynamique pour représenter la viscosité pour la suite de l'étude.

	Rhéométrie capillaire	Rhéométrie dynamique
η_0 (Pa.s)	120 000	310 000
E (J/mol)	65 000	64 000
λ (s)	2,97	7,50
a	0,62	0,62
n	0,22	0,22

TAB. II.7 : Paramètres du modèle de Carreau Yasuda en rhéométrie capillaire et dynamique.

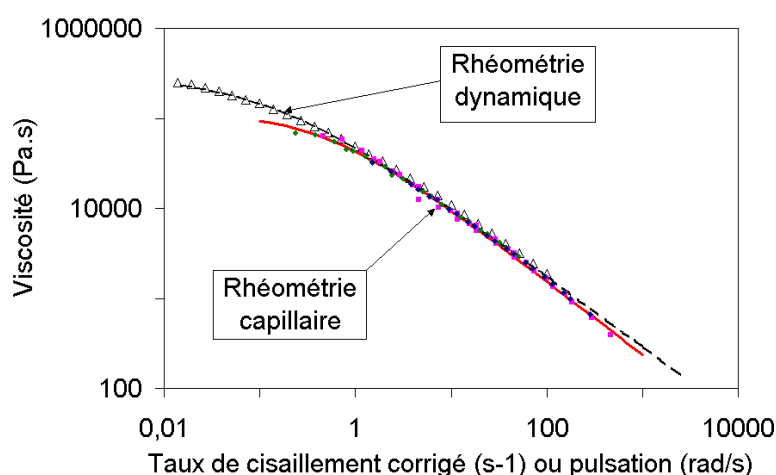


Fig. II.58 : Courbes d'écoulement en rhéométrie capillaire (η_{app}) et dynamique (η^*) (points : résultats expérimentaux ; traits pleins : modèle de Carreau Yasuda).

II-5.5.3. Influence du temps de mastication

Les essais sont réalisés pour différents temps de mastication à 40 tr/mn et 50°C de consigne. L'échantillon en fin d'essai est prélevé et trempé à 25°C pour stopper d'éventuelles réactions et/ou recombinaisons de radicaux libres. Une pastille est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'étude cinétique (I-6.3.1). L'analyse rhéologique est ensuite réalisée en dynamique. Plus la quantité d'énergie spécifique apportée est importante et plus la chute de viscosité est grande Fig. II.59. Nous nous limitons à 75,6 mn (soit 6850 J/g). Cette dernière courbe se confond avec celle de la référence à laquelle nous avons fait subir un traitement thermomécanique supplémentaire correspondant à l'incorporation des charges et à l'injection.

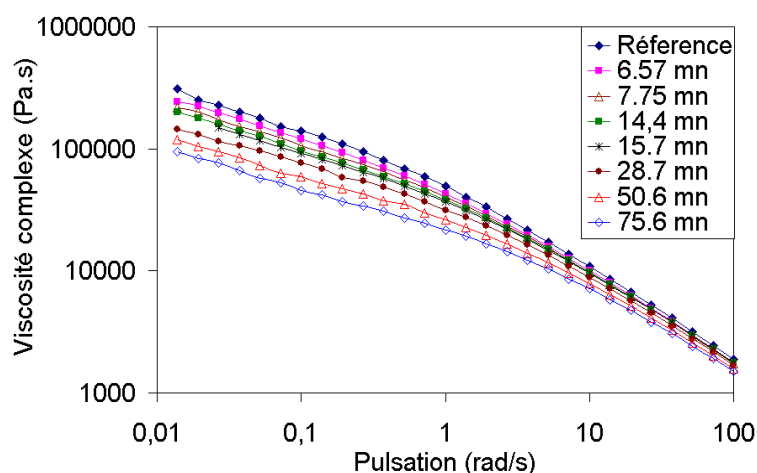


Fig. II.59 : Influence du traitement thermomécanique en rhéométrie dynamique.

Les courbes d'écoulement pour chaque temps se superposent sur la courbe d'écoulement du matériau de base (Mooney 33) via un facteur de glissement énergétique [Vergnes et al. 1993] [Redl et al. 1999]. Le principe est le même que pour un glissement en temps-température. Les pulsations sont multipliées par le facteur de glissement et les viscosités sont divisées par ce facteur. Les courbes se superposent sur l'ensemble du domaine étudié Fig. II.60.

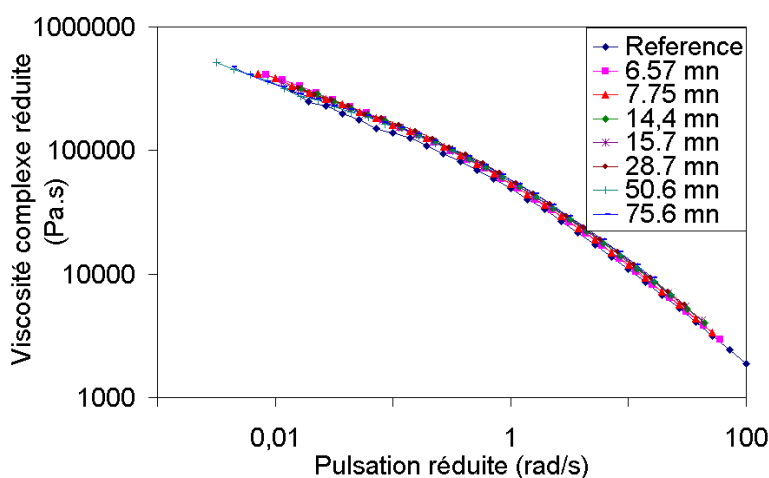


Fig. II.60 : Superposition des courbes obtenues pour les différentes énergies spécifiques.

A chaque traitement thermomécanique correspond une énergie spécifique et donc un facteur de glissement, qui diminue exponentiellement avec l'énergie spécifique Fig. II.61. La forme de la courbe est en accord avec les tendances présentées par [Kreft et al. 1996] concernant l'évolution de la viscosité avec le temps de mastication. Ce résultat s'explique par le fait que les ruptures concernent les longues chaînes. En dessous d'une taille critique, il n'y a plus de rupture. En début de mastication, l'influence des ruptures des longues chaînes entraîne une diminution rapide de la viscosité. Celle-ci se stabilise ensuite au fur et à mesure que le nombre de ruptures diminue. La masse moléculaire moyenne en poids limite est de 70

000 à 100 000 g/mol et est indépendante de la température et du taux de cisaillement [Angier et al. 1957]. Le facteur de glissement énergétique (c_w) s'exprime de la façon suivante :

$$c_w = \exp(-c_{w0} E_{spe}^r) \quad (\text{II } 79)$$

c_{w0} et r sont des constantes ($c_{w0} = 0,0196 \text{ (g/J)}^{-m}$ et $r = 0,515$) Fig. II.61. Le facteur de glissement énergétique est incorporé dans la loi de Carreau-Yasuda en le couplant au facteur de glissement en température [Vergnes et al. 1993] :

$$\eta(\dot{\gamma}, T, E_{spe}) = \eta_0 a_T c_w \left[1 + \left(\frac{\eta_0 a_T c_w}{\tau} \dot{\gamma} \right)^a \right]^{(m-1)/a} \quad (\text{II } 80)$$

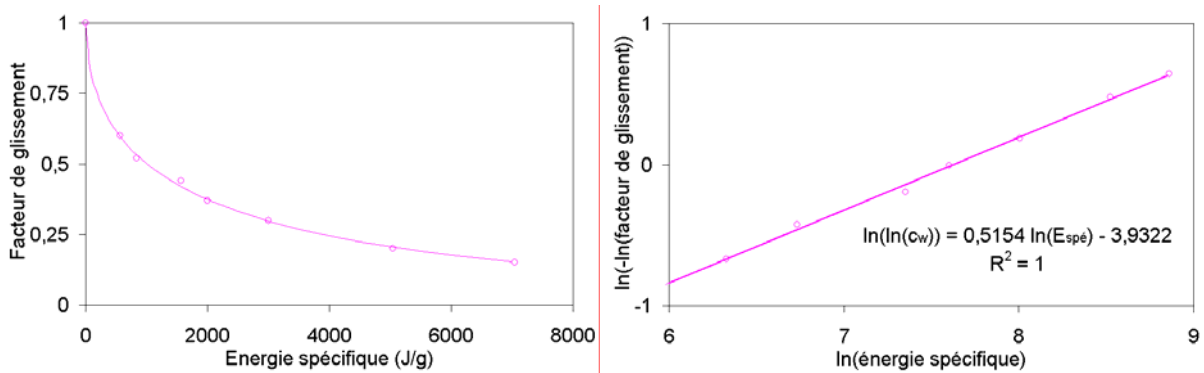


Fig. II.61 : Dépendance entre le facteur de glissement énergétique et l'énergie spécifique à 50°C de consigne et 40 tr/mn.

II-5.5.4. Influence de la température de consigne

Nous adoptons la même procédure que précédemment pour d'autres températures de consigne (30°C et 70°C). Nous notons la même tendance sur la viscosité avec l'obtention d'une courbe maîtresse en utilisant des facteurs de glissement. L'évolution des ces facteurs avec l'énergie spécifique suit la loi proposée Eq.(II 79). Des divergences apparaissent néanmoins pour la température de consigne de 70°C aux énergies spécifiques élevées (temps de mastication long) Fig. II.62. Nous attribuons ces divergences à la dégradation thermique puisque les températures matière sont supérieures à 100°C dans ce cas. Ces points ne seront pas pris en compte par la suite (points entourés Fig. II.62). La pente des droites obtenues en traçant $\ln(-\ln(c_w)) = f(\ln(E_{spe}))$ pour les différentes températures de consigne est sensiblement la même ($r = 0,51$). Par contre, l'ordonnée à l'origine varie avec la température de consigne. Le facteur de glissement énergétique semble donc fonction de la température.

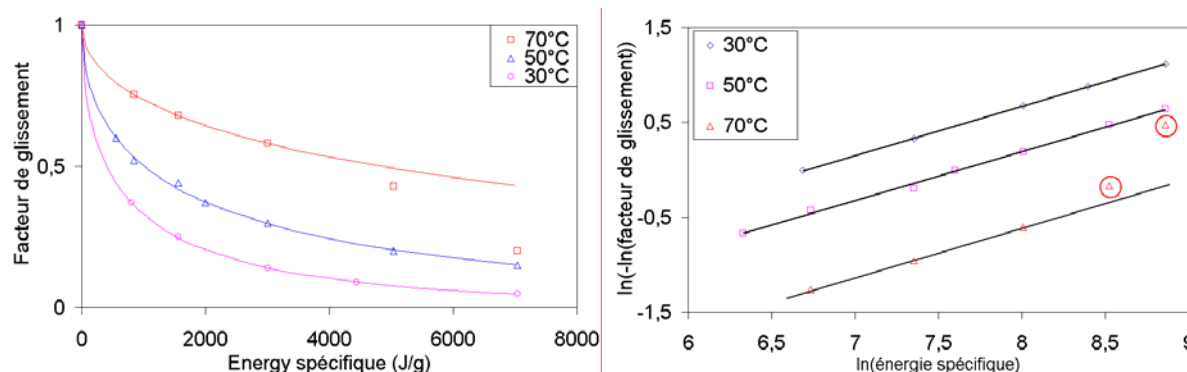


Fig. II.62 : Dépendance entre le facteur de glissement énergétique et l'énergie spécifique aux différentes températures de consigne et 40 tr/mn.

II-5.5.5. Influence de la vitesse de rotation

Nous réalisons le même type d'étude à 50°C de consigne mais pour différentes vitesses de rotation et différents temps de mastication. Là encore, la superposition des courbes de viscosité est possible. L'évolution du facteur de glissement énergétique dépend des conditions de mastication Fig. II.63. La pente des droites Fig. II.63 est la même que précédemment ($r = 0,51$) et l'ordonnée à l'origine varie avec les conditions de mise en œuvre. Ces courbes sont obtenues à 50°C de consigne mais le même type de courbes est obtenu à 30°C et 70°C de consigne avec toujours une même pente ($r = 0,51$) et des ordonnées à l'origine différentes.

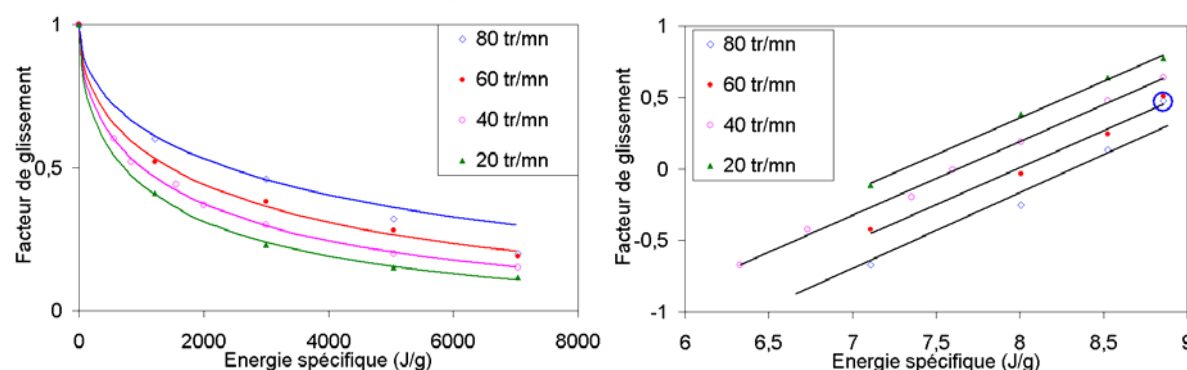


Fig. II.63 : Dépendance entre le facteur de glissement énergétique et l'énergie spécifique aux différentes vitesses à 50°C de consigne.

La littérature montre que l'effet du traitement thermomécanique est essentiellement lié à la température à laquelle il se déroule. Dans ce cas, la température de consigne est la même. Nous montrons cependant Fig. II.57 et Fig. II.64 que la température matière est différente suivant la vitesse de rotation. Il semble donc que le paramètre influent sur l'ordonnée à l'origine soit la température matière.

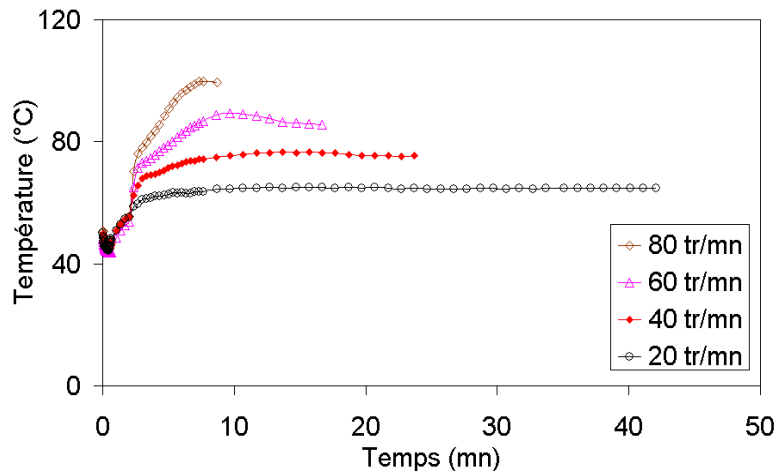


Fig. II.64 : Evolution de la température matière à 50°C de consigne et différentes vitesses.

Afin de confirmer ces résultats, nous travaillons également à énergie spécifique constante (3000 J/g) pour différentes conditions de mastication (température ou vitesse). Afin d'ajuster l'énergie spécifique, nous mastiquons plus ou moins longtemps la matière. Les résultats Fig. II.65 mettent en avant que le critère énergie spécifique ne suffit pas pour caractériser la mastication, puisqu'il existe une dépendance des courbes de viscosité avec les paramètres de mastication. Là encore, la température matière semble jouer un rôle important.

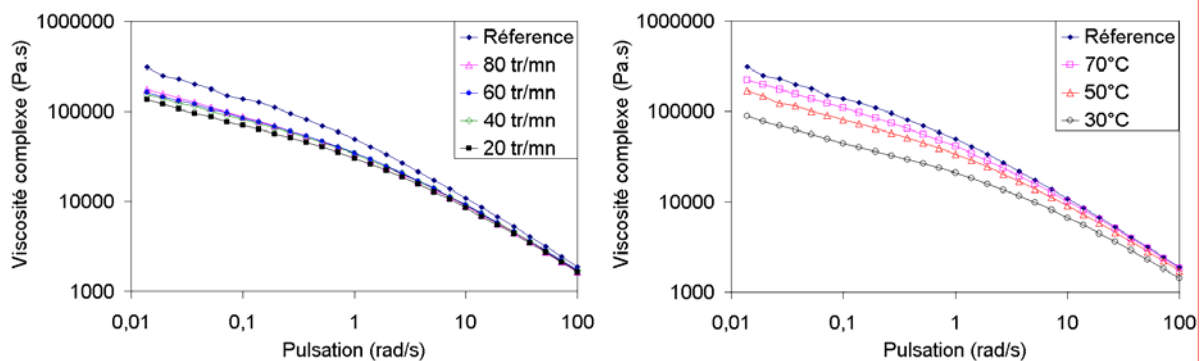


Fig. II.65 : Courbes de viscosité obtenues à énergie constante mais pour différentes vitesses à 50°C de consigne (cas 1) et pour différentes températures de consigne à 40 tr/mn (cas 2).

II-5.5.6. Définition d'un modèle de mastication

Nous avons vu qu'un facteur de glissement énergétique peut quantifier la mastication. Ce facteur de glissement s'intègre facilement dans la loi de Carreau-Yasuda et dépend de l'énergie spécifique selon une loi exponentielle à deux paramètres Eq. (II 79). Les valeurs de r et c_{w0} obtenues au cours de cette étude pour l'ensemble des conditions de mastication sont tracées en fonction de la température matière Fig. II.66. Le paramètre r est constant ($r = 0,52$). Par contre, le paramètre c_{w0} varie linéairement avec la température matière :

$$c_{w0} = \varepsilon T + \beta \quad (\text{II } 81)$$

$\varepsilon = -6,46 \cdot 10^{-4} \text{ J}^{\text{m}} \text{g}^{-\text{m}} \text{K}^{-1}$ et $\beta = 0,07 \text{ J}^{\text{m}} \text{g}^{-\text{m}}$. Le modèle, basé sur les équations (II 79), (II 80) et (II 81), permet de caractériser la rhéologie d'un élastomère mastiqué à froid.

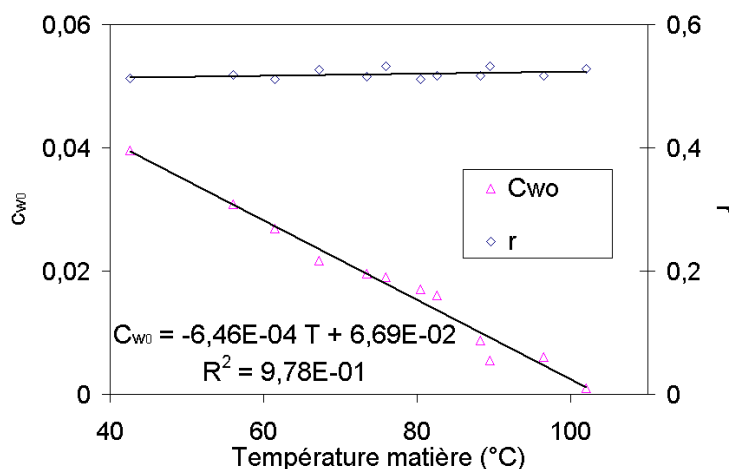


Fig. II.66 : Evolution des paramètres de l'Eq. (II 79) en fonction de la température matière.

II-5.6. Conclusion

La rhéologie du caoutchouc naturel est étudiée pour différentes formulations chargées et non chargées mais non activées. L'étude est réalisée en rhéométrie capillaire et dynamique. Les règles de Cox-Merz ne s'appliquent que dans certains cas. Néanmoins, les cas où elles s'appliquent sont intéressants puisqu'ils permettent de substituer les essais dynamiques (rapides et automatisés) aux essais capillaires (longs et fastidieux). Dans tous les cas, le modèle qui décrit le mieux la rhéologie est le modèle de Carreau-Yasuda.

Les formulations de caoutchouc naturel sont complexes au niveau de leur composition. Afin d'étudier le glissement à la paroi, fréquemment rencontré pour les élastomères, nous incorporons 10 parts de cire dans la formulation base élastomère. Le glissement à la paroi observé est un glissement apparent. La méthode de Mooney semble être prise en défaut aux contraintes de cisaillement à la paroi élevées. Pour des contraintes plus faibles, elle s'applique bien, donnant accès aux paramètres de la loi de Norton-Hoff utilisée pour caractériser le glissement et de la loi de Cross caractérisant la rhéologie sans glissement. Ainsi, nous traçons les courbes de viscosité et expliquons l'incohérence obtenue aux fortes contraintes.

Le caoutchouc naturel est sensible à son passé thermomécanique. Nous mettons en évidence ce phénomène en utilisant un mélangeur interne. Après avoir caractérisé les paramètres influents de mélange (énergie spécifique et température matière), nous proposons un modèle pour quantifier l'influence de ce phénomène sur la rhéologie du matériau. L'approche consiste à utiliser un facteur de glissement énergétique. Ce facteur est fonction de l'énergie spécifique et de la température matière et s'incorpore dans le modèle de Carreau-Yasuda de la même manière que le facteur de glissement thermodépendant.

II-6. RESULTATS : ETUDE RHEOCINETIQUE DU POLYURETHANE

II-6.1 Protocole opératoire

II-6.1.1. Préparation de l'échantillon

Les mélanges initiaux sont les mêmes qu'en cinétique (II-5.1). La quantité mélangée est plus importante car l'échantillon est plus volumineux (3 g contre 20 mg en DSC). Nous mélangeons donc 15 grammes de matière (contre 4 g en DSC). Le même protocole opératoire de mélangeage que pour la cinétique (II-5.2.1) est observé. Le temps de mélangeage (17 secondes) est également déterminé par mesure d'enthalpie (I-5.2.1).

La mesure rhéologique est effectuée sur un rhéomètre à contrainte imposée (Stress Tech[®], Rheologica) en configuration plan-plan. Nous choisissons ce rhéomètre pour le volume de sa chambre (environ 155 cm³ contre 1500 cm³ pour le RMS 800[®], Rheometrics). L'équilibre thermique est donc plus rapide. Nous disposons de plateaux jetables de diamètre 25 mm. Le plateau du bas, muni d'une rigole, récupère le surplus de matière Fig. II.67. Le principe du rhéomètre est le même que pour le rhéomètre à déformation imposée (II-2.2.2).

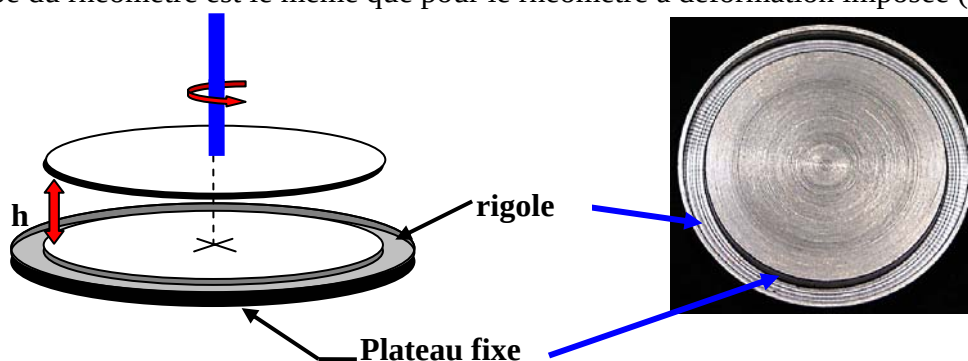


Fig. II.67 : Représentation du système plan plan pour thermodurcissables.

Le protocole d'introduction est le même que pour le caoutchouc (II-5.2.1). Le four est mis en chauffe à la température d'essai et le zéro de l'entrefer est réglé. L'entrefer est ensuite ramené à 3 mm. L'ensemble des opérations est effectué four fermé. Le mélange précédent est alors réalisé. A l'aide d'une seringue (embout de 2 mm de diamètre), nous prélevons environ 5 ml. Le four est ouvert et 0,5 ml sont injectés entre les plateaux. Cette quantité correspond à un entrefer de 1 mm. L'épaisseur est suffisamment fine pour que le liquide ne s'écoule pas par gravité. Le plateau du haut descend alors à vitesse élevée jusqu'à l'entrefer désiré sans risque d'endommager l'appareil puisque la matière injectée est sous forme liquide. La qualité du mélangeage et la mise en place rapide (<6 s) de l'échantillon conditionnent la précision des mesures. La mise en température de l'échantillon est inférieure à 5 secondes. Le principal risque est d'incorporer de l'eau dans notre produit de départ. L'eau forme du gaz carbonique (I-2.2.2) qui a du mal à s'évacuer pour des entrefers aussi faibles et modifie alors la consistance et l'homogénéité du matériau.

II-6.1.2. Conditions de mesure

L'étude rhéologique du matériau est réalisée dans une gamme de température comprise entre 40°C (température de mélange industrielle) et 100°C (température limite d'essai au dessus de laquelle le matériau est trop fluide pour être mis en place). La température du moule industriel est de 80°C mais des auto-échauffements propres à l'exothermie de la réaction sont fréquemment rencontrés. Les essais sont réalisés en isotherme tous les dix degrés.

Des balayages en fréquence sont effectués. Cinq fréquences sont choisies : 0,159 - 1,59 - 8,24 - 15,9 et 30 Hz (soit 1, 10, 52, 100 et 188 rad/s). Cette gamme de fréquence permet des balayages rapides (9,3 s). Nous répétons ce balayage en fréquence au cours du temps sur la même pastille. Cette approche permet de faire un suivi de la rhéologie au court du temps pour différentes fréquences. Le risque est que la réaction évolue beaucoup durant un balayage, c'est pourquoi celui-ci doit être le plus court possible. Nous vérifions la validité de cette approche en comparant nos résultats en balayage avec des suivis monofréquence. La réaction complète est entièrement suivie si bien que chaque essai est long (de 4 à 17 heures).

La difficulté consiste à respecter le domaine viscoélastique linéaire (petites déformations). En effet, les propriétés rhéologiques évoluent durant la réaction sur 8 décades. Une telle évolution ne permet pas de travailler avec la même sollicitation. Une faible contrainte est imposée au départ quand le matériau est fluide pour éviter les trop grandes déformations et l'éjection de matière. Quand le matériau devient rigide, cette contrainte ne suffit plus à le déformer et doit être augmentée. Le tracé de la contrainte sinusoïdale en fonction de la déformation transmise en cours d'essai est une ellipse si le domaine linéaire est respecté. Si le matériau est purement visqueux, l'angle de déphasage est égal à $\pi/2$, l'ellipse est une droite. Si le matériau est un solide élastique, l'angle de déphasage est nul et l'ellipse devient un cercle. Nous ajustons donc la sollicitation en contrainte pour les différents niveaux de conversion. Au départ, la contrainte est fixée à 7,5 Pa. En fin de réticulation, la contrainte optimale est de 2500 Pa. Le changement de contrainte s'effectue avec une rampe de cinq paliers Tab. II.8. Trois essais réalisés à chaque température valident les résultats. Ces essais sont très sensibles à la qualité du mélange (en terme de pesée, de rapidité et d'efficacité).

	Contrainte (Pa)	Temps du palier (s)						
		100°C	90°C	80°C	70°C	60°C	50°C	40°C
Palier n°1	7,5	93 s	93 s	140 s	140 s	192 s	283 s	378 s
Palier n°2	25	93 s	140 s	188 s	188 s	240 s	331 s	712 s
Palier n°3	75	93 s	188 s	236 s	236 s	434 s	950 s	1425 s
Palier n°4	500	854 s	949 s	1045 s	2377 s	2428 s	4757 s	7136 s
Palier n°5	2500	13646 s	31845 s	31846 s	49546 s	35797 s	42947 s	47746 s

Tab. II.8 : Définition des conditions de sollicitation en rhéométrie dynamique.

II-6.2 Evolution des propriétés rhéologiques

II-6.2.1. Evolution des modules

Les modules sont mesurés au cours du temps suivant les conditions précédentes. Nous traçons l'évolution des modules pour chaque fréquence. Les courbes obtenues aux différentes fréquences ont toutes la même allure. Les modules complexes (G^*) et visqueux (G'') présentent une allure classique Fig. II.68. D'abord stables aux temps courts, ils augmentent ensuite brusquement de 4 à 5 décades en 2000 secondes environ à 60°C. Le module visqueux atteint un maximum et décroît légèrement. Le module complexe continue de croître vers un plateau de 10^6 Pa. Le module élastique (G') présente une allure singulière. Il est inférieur au module visqueux pour les temps courts (matériau fluide) et supérieur aux temps longs (solide élastique). Une chute apparaît juste avant l'augmentation. Ce phénomène, rencontré dans la littérature [John et al. 1991], est attribué à un effet compétitif entre l'évolution de la réaction et la dissolution du polymère se formant au sein du monomère qui serait dû à une séparation de phase. Notre matériau est particulièrement sensible à ce phénomène (I-2.1.6). Cet effet n'a cependant pas d'incidence sur le module complexe, ni sur l'évolution de la cinétique.

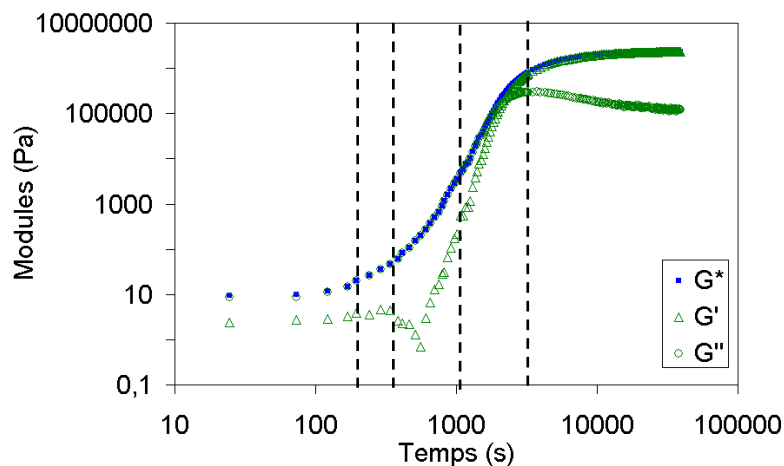


Fig. II.68 : Evolution des modules au cours du temps à 60°C pour une fréquence de 1,59Hz et paliers de contrainte correspondants.

L'évolution des modules avec la température met en avant deux résultats. Tout d'abord, plus la température est élevée et plus les modules de départ sont faibles Fig. II.69 - Fig. II.71. Les modules obtenus aux fortes conversions tendent vers une valeur unique. Les modules élastiques se stabilisent vers la valeur plateau (au bout de 50 000 secondes). Les modules visqueux tendent vers un plateau obtenu aux temps plus longs (au-delà de 100 000 s). Le deuxième résultat concerne l'évolution des modules avec le temps obtenue pour les différentes températures. A 40°C, la réaction semble complète au bout de 10000 secondes alors qu'en cinétique (I-5.5), la réaction est quasiment complète en 4000 secondes. De même pour les autres températures, la cinétique chimique est beaucoup plus rapide quand nous mesurons un dégagement de chaleur que pour une mesure de propriétés mécaniques.

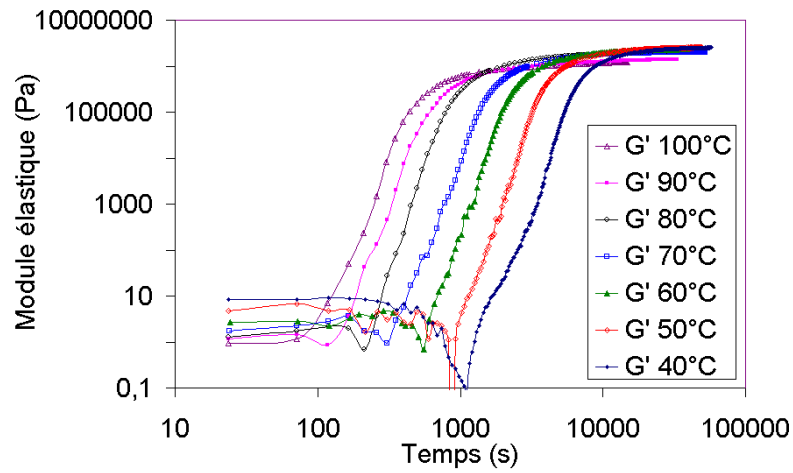


Fig. II.69 : Module élastique en fonction du temps aux différentes températures (1,59 Hz).

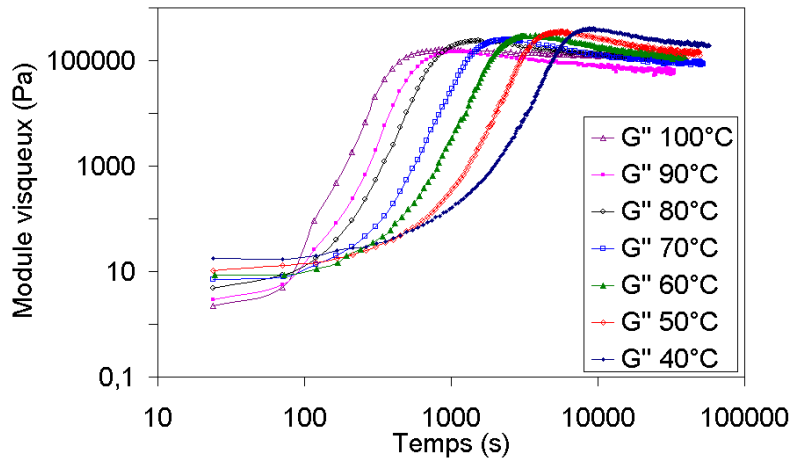


Fig. II.70 : Module visqueux en fonction du temps aux différentes températures (1,59 Hz).

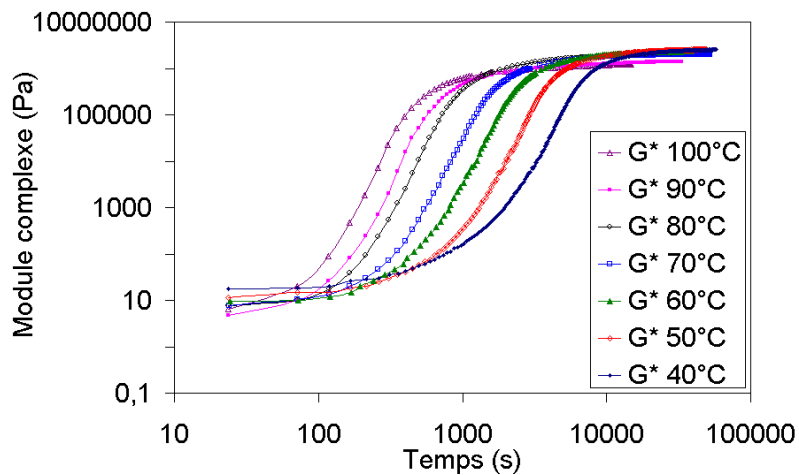


Fig. II.71 : Module complexe en fonction du temps aux différentes températures (1,59 Hz).

II-6.2.2. Evolution des viscosités

Les règles de Cox-Merz utilisent la viscosité dynamique ou la composante visqueuse pour donner une représentation de la viscosité lors de la mise en œuvre. Ces deux viscosités ne sont pas affectées par le phénomène de séparation de phase qui pourra ne pas être pris en compte en modélisation. La viscosité dynamique et la composante visqueuse ont les mêmes valeurs de départ (0,86 Pa.s à 60°C et 1,59 Hz). Les viscosités évoluent ensuite rapidement. La composante visqueuse atteint une valeur maximale Fig. II.72. La viscosité dynamique et sa composante élastique augmentent pour tendre vers un plateau aux temps longs.

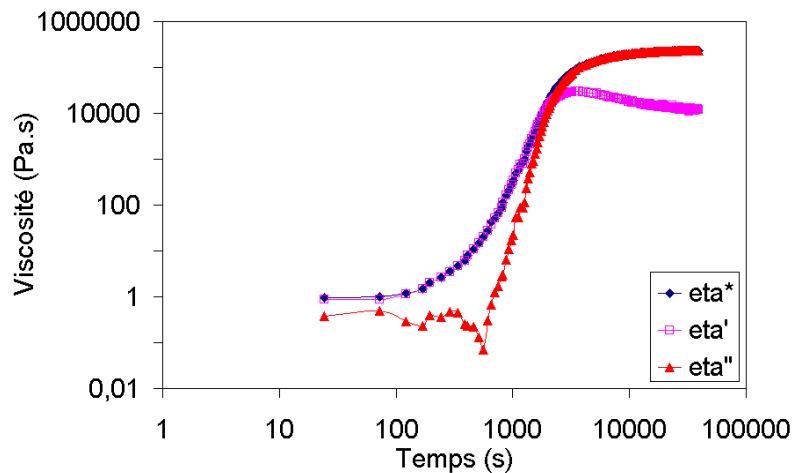


Fig. II.72 : Evolution des viscosités complexes à 60°C pour une fréquence de 1,59 Hz.

La fréquence de sollicitation est un paramètre important en rhéologie. De nombreux polymères y sont sensibles. Afin de savoir si ce paramètre doit être incorporé dans nos modèles, nous étudions l'évolution de la viscosité en fonction du temps pour les différentes fréquences de sollicitation Fig. II.73. Cette allure est la même pour toutes les températures. Le matériau présente un caractère newtonien jusqu'à une valeur critique. Une fois ce point critique dépassé, la viscosité complexe devient une fonction de la fréquence de sollicitation (elle est d'autant plus grande que la fréquence est faible). Il est donc intéressant de noter que le paramètre fréquence de sollicitation peut ne pas être pris en compte dans un modèle d'écoulement.

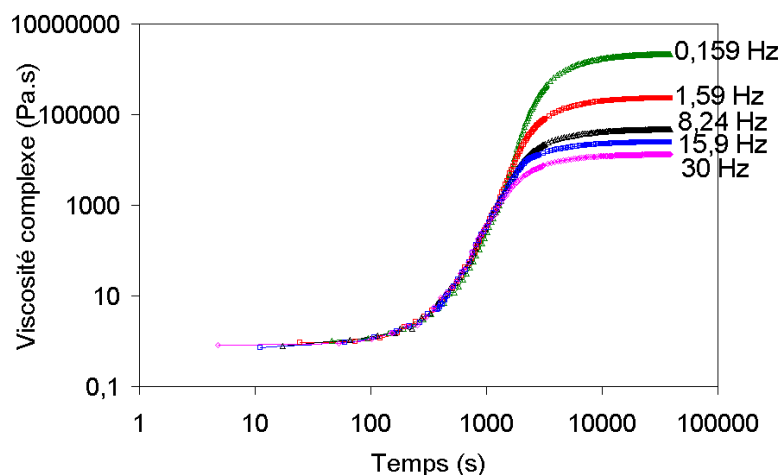


Fig. II.73 : Dépendance de la viscosité complexe avec la fréquence de sollicitation à 60°C.

L'évolution de la viscosité complexe aux différentes températures est présentée en ne retenant que la partie des courbes ayant un sens physique Fig. II.74. Les viscosités de départ sont d'autant plus faibles et la cinétique est d'autant plus rapide que la température est élevée.

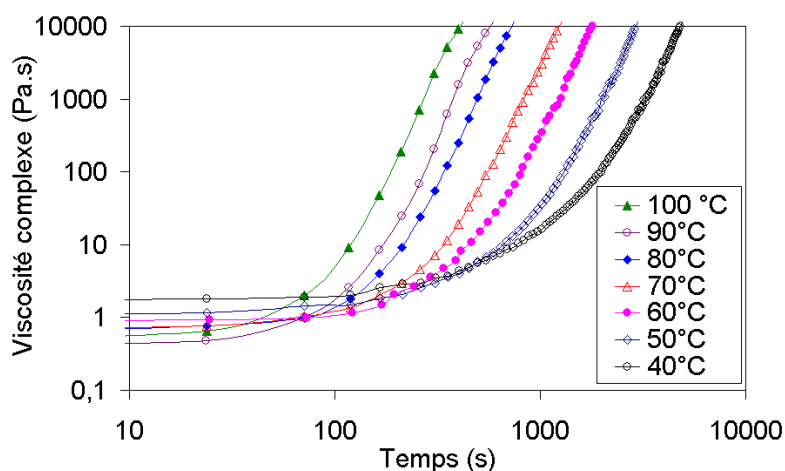


Fig. II.74 : Viscosité complexe en fonction du temps aux différentes températures (1,59 Hz).

II-6.2.3. Point de gel

Le point de gel correspond à la formation du réseau tridimensionnel et donc à la limite d'écoulement du matériau. L'étude cinétique ne permet pas d'y accéder. La rhéologie définit un temps de gel qui est ensuite transposé sur les résultats cinétiques pour donner la conversion au point de gel. Trois méthodes sont proposées dans la littérature pour le définir. Ces méthodes ne donnent pas toujours des résultats en accord. Le temps de gel peut être défini comme le temps à partir duquel la viscosité tend vers l'infini (Méthode 1). La deuxième approche (Méthode 2) considère le temps de gel comme le point de croisement des courbes de modules élastiques et visqueux. Cette approche est rapide puisque une seule fréquence de sollicitation est nécessaire. Enfin la dernière méthode (Méthode 3) est le point de croisement des $\tan \delta$ en fonction du temps pour différentes fréquences de sollicitation Fig. II. 75.

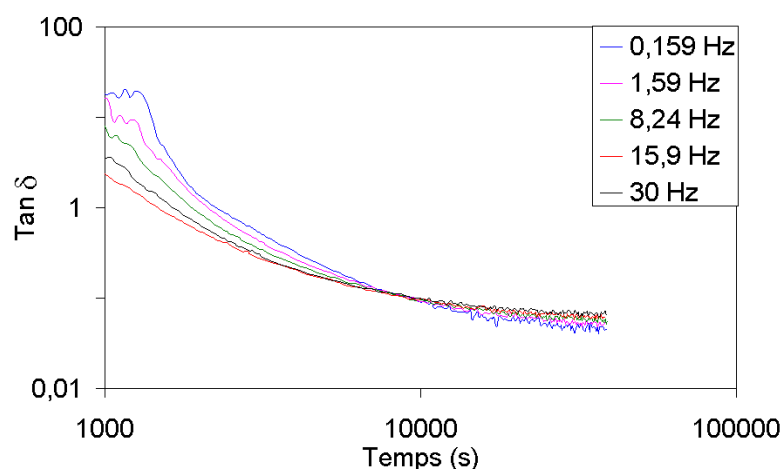


Fig. II.75 : Point de croisement des $\tan \delta$ pour différentes fréquences à 60°C.

Les valeurs obtenues par chaque méthode pour les différentes températures sont données dans le Tab. II.9. Pour toutes les méthodes, le temps de gel correspondant suit une thermodépendance selon une loi d'Arrhenius. Les deux premières méthodes donnent des résultats très proches en terme de temps, d'énergie d'activation et de constante préexponentielle de la loi d'Arrhenius. La troisième méthode donne des résultats différents.

La méthode 1 donne des conversions au temps de gel identiques pour les différentes températures ($\alpha_{\text{gel}} = 0,90$). Il en est de même pour la deuxième méthode ($\alpha_{\text{gel}} = 0,93$). La troisième méthode donne une valeur de conversion de 0,95. Nous voyons donc que, malgré les écarts importants observés pour la méthode 3 pour les paramètres de la loi d'Arrhenius, les conversions au point de gel sont proches. En fait, les temps de gel correspondent pour les trois méthodes au plateau observé en cinétique où la conversion n'évolue presque plus.

La méthode 3 conduit cependant à une incohérence physique puisque le point de gel se situe dans une zone où le matériau est déjà un solide élastique ($\tan \delta = \tan(\pi\Delta/2) = 0,1$ soit $\Delta = 0,06$) sans qu'il soit vitreux. Le matériau est donc un solide élastique seulement parce que le réseau tridimensionnel est formé. Or, le matériau ne peut l'être avant le point de gel. Cette méthode est pourtant la plus rigoureuse [Winter 1987]. [Eloundou et al. 1996] montrent que cette contradiction peut être due à une séparation de phase. Ces résultats peuvent également être dus à des gels dont les chaînes entre nœuds de réticulation sont elles mêmes enchevêtrées, ce qui décale la zone terminale vers les basses fréquences. Une mesure aux basses fréquences serait alors mieux adaptée, mais la vitesse de la réaction nous limite. La pente (Δ) ainsi obtenue pour $\ln(G')$ et $\ln(G'')$ n'est donc pas la pente maximale ($\Delta \approx 0,5 - 0,7$) [Texier et al. 1997].

Température (°C)	Méthode 1	Méthode 2	Méthode 3
100	398	445	1052
90	540	605	1589
80	685	846	2614
70	1207	1492	4965
60	1797	2233	8382
50	2873	3465	13226
40	4824	5802	28297
Energie d'activation (J/mol)	41000	42240	53030
Constante préexponentielle (s)	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$
Coefficient de régression	0,9950	0,9973	0,9975

Tab. II.9 : Temps de gel obtenus aux différentes températures selon les différentes méthodes de la littérature – paramètres de la loi thermodépendante des temps de gel.

Les industriels utilisent la notion de ‘pot life’ (temps de vie en pot) qui est le temps pour que le matériau ne s’écoule plus par gravité. Il ne correspond pas à la formation d’un réseau tridimensionnel mais plutôt à un état tel que les chaînes soient suffisamment longues pour donner une cohésion au matériau. Il est souvent utilisé comme limite de remplissage des procédés d’injection basse pression. Sa thermodépendance suit une loi d’Arrhenius ($E_a=39$ kJ et $A=4,5 \cdot 10^{-4}$ s). La viscosité correspondante est de 100 Pa.s soit une conversion de 0,7.

II-6.3 Modélisation

La première étape de la modélisation est de déterminer la viscosité initiale (pour une conversion nulle). Cette étape est réalisée avec un mélange dans lequel le catalyseur n’est pas ajouté. Nous supposons que la rhéologie de volume n’est pas affectée puisque la quantité de catalyseur est très faible par rapport au total. Nous disposons alors de plus de temps pour bien mesurer cette viscosité. Les viscosités mesurées correspondent aux points inscrits à 0,1 seconde Fig. II.76. La thermodépendance de la viscosité initiale suit une loi d’Arrhenius. L’énergie d’activation (E_η) vaut 25670 J/mol et le facteur préexponentiel (A_η) vaut $7,78 \cdot 10^{-5}$ Pa.s. Les valeurs de viscosité s’étalent de 0,32 Pa.s à 100°C jusqu’à 1,6 Pa.s à 40°C. Le modèle qui permet d’ajuster au mieux les points expérimentaux est le modèle de [Castro et Macosko 1980] Eq. (II 62). Nous préférons exprimer la viscosité en fonction du temps pour l’étude de la mise en œuvre. La conversion au point de gel (α_{gel}) est égale à 0,95. Enfin, les paramètres (a) et (b) sont déterminés pour chaque température par minimisation d’un critère de convergence. Ils suivent des dépendances linéaires avec la température Fig. II.77 :

$$a = 0,0421 T - 13,429 \quad (\text{II } 82)$$

$$b = -0,0293 T + 11,827 \quad (\text{II } 83)$$

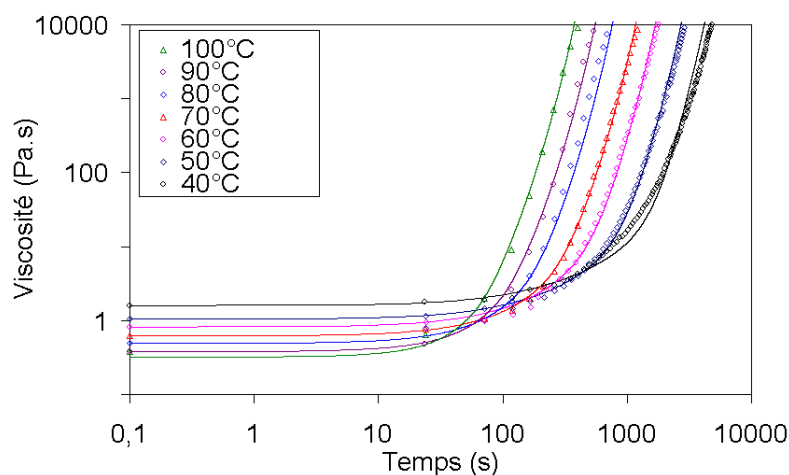


Fig. II.76 : Confrontation expérience – modèle de [Castro et Macosko 1980].

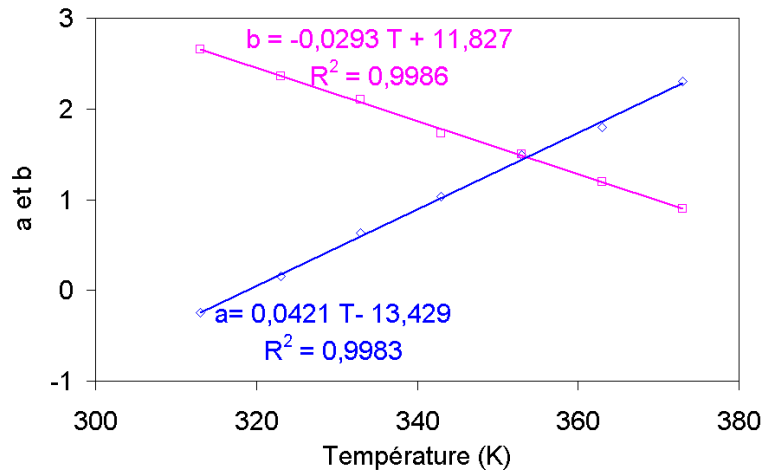


Fig. II.77 : Evolution des paramètres a et b avec la température.

II-6.4 Conclusion

L'étude rhéocinétique du polyuréthane montre la nécessité d'utiliser un couplage fort entre la rhéologie et la cinétique. La réaction démarre dès la mise en contact des constituants. La réactivité de la réaction impose la mise au point d'un protocole opératoire très strict. Le but est de réaliser les mélanges en un temps très court sans pour autant négliger la précision des pesées et la qualité du mélange.

Nous utilisons un rhéomètre dynamique à contrainte imposée pour suivre l'influence de la réaction sur l'évolution des propriétés rhéologiques avec le temps. Le matériau liquide au départ devient solide en fin d'essai. Il faut donc augmenter la contrainte de sollicitation en cours d'essai. Nous travaillons avec cinq paliers de contraintes, variant de 7,5 Pa à 2500 Pa.

Les différents paramètres de mesure sont étudiés. Nous montrons que la fréquence de sollicitation ne joue pas de rôle particulier sur l'évolution de la viscosité dynamique, ni sur ses composantes visqueuses et élastiques. Le phénomène de séparation de phase semble jouer un rôle sur les composantes élastiques du module et de la viscosité. Mais il n'intervient pas sur la mesure de la viscosité dynamique, ni sur sa composante visqueuse. La température joue enfin un rôle important en accélérant la réaction et en diminuant les viscosités.

Nous modélisons le comportement de notre matériau à l'aide du modèle de [Castro et Macosko 1980]. La viscosité newtonienne de départ suit une thermodépendance classique de type loi d'Arrhenius. La conversion au point de gel intervenant dans le modèle est fixée à 0,95. Les exposants du modèle sont linéairement dépendants de la température. Ce modèle ainsi présenté utilise 7 constantes. Il permet de très bien ajuster les courbes expérimentales. Néanmoins, la conversion intervient dans le modèle dont la précision dépend de la qualité du modèle cinétique et met en avant le couplage fort qui existe entre cinétique et rhéologie.

II-7. CONCLUSIONS DU CHAPITRE II

Cette deuxième partie concerne l'étude rhéologique des deux systèmes réactifs. Cette étude est primordiale pour la simulation des procédés de mise en œuvre puisqu'elle conditionne la prédiction du remplissage du moule. Nous étudions la rhéologie des deux systèmes réactifs séparément car leur comportement rhéologique est totalement différent.

L'étude du caoutchouc naturel nous amène aux conclusions suivantes :

✓ La rhéologie du caoutchouc naturel se scinde en deux étapes, une étape où le matériau est non réactif (avant le temps d'induction) et une étape où la rhéologie évolue avec la réaction chimique. Nous étudions la première étape sur des formulations non activées. Le matériau se comporte alors comme un matériau caoutchoutique. Les modèles classiques (Loi puissance, modèles de Cross et de Carreau-Yasuda) sont utilisés pour décrire la rhéologie des différentes formulations (chargées et non chargées). Le modèle de Carreau-Yasuda ajuste le mieux l'évolution de la viscosité avec la sollicitation et la température. Les règles de Cox-Merz ne s'appliquent que dans certains cas qui sont de pures coïncidences. Néanmoins, elles seront d'une grande utilité pour la simulation.

✓ Nos formulations de caoutchouc sont complexes parce que de nombreux ingrédients au comportement varié sont incorporés. Des comportements spécifiques peuvent apparaître. Le premier est le glissement à la paroi. Non observé sur nos formulations de départ, il est mis en évidence sur une formulation à laquelle sont incorporées dix parts de cire de polyéthylène. La méthode classique de dépouillement de Mooney est prise en défaut aux fortes contraintes de cisaillement à la paroi où le glissement semble disparaître. Par contre, cette méthode s'applique bien aux plus faibles contraintes et permet de déterminer les paramètres d'une loi de glissement de type Norton Hoff et d'une loi d'écoulement sans glissement de type Cross. A l'aide de ces deux lois, nous interprétons l'incohérence observée aux fortes contraintes. La loi de Norton Hoff prédit que la vitesse de glissement augmente de plus en plus avec la contrainte. Le glissement est simplement masqué aux fortes contraintes par l'effet du cisaillement dont l'importance augmente beaucoup plus vite.

✓ Le deuxième phénomène observé est la sensibilité du matériau à son passé thermomécanique. Une étude est alors réalisée en lui faisant subir différents traitements sur un mélangeur interne. Des mesures d'énergie spécifique et de température matière y sont alors associées. La rhéologie du matériau mastiqué est ensuite comparée à la rhéologie du matériau non mastiqué. Nous mettons en évidence la forte sensibilité de notre matériau à la mastication. La viscosité chute d'autant plus que le matériau est mastiqué. Une courbe maîtresse est réalisée en faisant glisser chaque courbe de viscosité sur la courbe de référence via l'utilisation d'un facteur de glissement. Ce facteur de glissement suit une dépendance en

fonction de l'énergie spécifique et de la température matière. Il est intégré dans les modèles rhéologiques (modèle de Carreau-Yasuda dans le cas de notre étude) de la même façon que le facteur de glissement thermodépendant. Ces résultats aboutissent à un modèle complet prenant en compte l'effet du passé thermomécanique sur la rhéologie de notre matériau.

L'étude du polyuréthane aboutit aux conclusions suivantes :

- ✓ La rhéologie et la cinétique ne peuvent être découplées car le matériau réagit dès la mise en contact des différents réactifs. L'étude rhéocinétique est alors réalisée sur un rhéomètre oscillant à contrainte imposée qui nous donne plus de souplesse au niveau de la mise en place de l'échantillon. Le protocole opératoire est l'une des étapes essentielles de cette étude. Des efforts importants sont réalisés quand à la précision des pesées, la qualité du mélangeage et la mise en place de l'échantillon.
- ✓ L'étude expérimentale consiste à étudier la rhéologie d'un matériau liquide au départ et solide au bout d'un certain temps. Nous faisons des suivis de propriétés rhéologiques au cours du temps. La sollicitation est une contrainte qui est ajustée en cours d'essai. Elle est faible au départ pour éviter de trop grandes déformations et respecter ainsi le domaine viscoélastique linéaire. Par contre, elle doit être suffisante en fin d'essai pour pouvoir déformer le matériau. La plage de contrainte s'étale de 7,5 Pa jusqu'à 2500 Pa.
- ✓ Les modules élastiques (et la viscosité correspondante) mettent en avant le phénomène de séparation de phase. Ce phénomène n'a pas d'incidence sur les autres propriétés rhéologiques. Le matériau est newtonien jusqu'à un point critique. Le point de gel est déterminé de trois façons différentes. La troisième méthode, qui s'appuie sur le point de croisement de $\tan\delta$, donne des résultats sensiblement différents des autres méthodes. Le couplage fort entre la cinétique et la rhéologie s'effectue au moyen du modèle de [Castro et Macosko 1980] avec des exposants linéairement dépendants de la température.

Nous disposons donc maintenant d'un ensemble complet de modèles cinétiques et rhéologiques pour les deux matériaux étudiés. Ces modèles sont plus ou moins compliqués et comportent un certain nombre de paramètres. Ils sont censés décrire au mieux le comportement de nos matériaux lors de leur mise en œuvre.

La dernière partie de cette thèse concerne la réalisation d'essais de remplissage de moules instrumentés et leur confrontation avec les prédictions d'un logiciel de simulation de remplissage, REM3D[®], dans lequel sont implémentés les modèles décrits précédemment.

CHAPITRE III :

Mise en œuvre des systèmes réactifs :

Expérimentation et simulation

CHAPITRE III :

Mise en œuvre des systèmes réactifs :

Expérimentation et simulation

Table des matières

III-1. Introduction	165
III-2. Essais d'injection du polyuréthane	166
III-2.1. L'injection par coulée.....	166
III-2.2. Dispositif expérimental	167
III-2.3. Les essais d'injection.....	169
III-2.4. Conclusion.....	180
III-3. Simulation de l'injection du polyuréthane	181
III-3.1. Maillage du moule expérimental.....	181
III-3.2. Logiciel de remplissage.....	182
III-3.3. Nombre sans dimension	183
III-3.4. Confrontation expérience–simulation pour le polyuréthane	185
III-3.6. Conclusion.....	190
III-4. Essais d'injection du caoutchouc naturel	191
III-4.1. L'injection des élastomères	191
III-4.2. Dispositif expérimental	191
III-4.3. Essais réalisés à l'IFOCA de Nantes.....	194
III-4.4. Essais réalisés au LRCCP	205
III-4.5. Conclusion.....	214
III-5. Simulation de l'injection du caoutchouc naturel	215
III-5.1. Maillage des moules expérimentaux	215
III-5.2. Logiciel de remplissage.....	216
III-5.3. Confrontation expérience–simulation pour le caoutchouc.....	221
III-5.4. Conclusion.....	225
III-6. Conclusions du chapitre III	226

III-1. Introduction

Les modèles cinétiques et rhéologiques proposés dans les deux premiers chapitres décrivent bien les phénomènes thermiques et physiques observés dans le cadre d'essais réalisés avec des appareils de laboratoire. Les géométries de mesure sont simples et les conditions opératoires permettent de nombreuses hypothèses. Afin de vérifier la validité de nos modèles, il est nécessaire de les tester dans des cas plus complexes. Cette validation nécessite des calculs lourds en trois dimensions qui sont réalisés avec des logiciels de calculs de simulation. Le logiciel utilisé pour notre étude est un logiciel commercial de remplissage (REM 3D®) développé par CEMEF/Transvalor. Les modèles purement rhéologiques y sont déjà implémentés, par contre, les modèles cinétiques et rhéocinétiques ne le sont pas. Leur implémentation fait l'objet d'une thèse menée en parallèle à celle-ci.

Le but de ce chapitre est de valider nos modèles, en confrontant les résultats obtenus par le calcul aux mesures expérimentales réalisées lors d'essais sur des machines industrielles. La différence de mise en œuvre entre le polyuréthane et le caoutchouc naturel conduit à étudier les matériaux de façon séparée.

Dans un premier temps, le procédé industriel de mise en œuvre du polyuréthane est décrit en mettant en évidence les difficultés rencontrées. Nous présentons ensuite le moule expérimental avec son système d'acquisition, en mettant en avant les similitudes entre ce moule expérimental et les moules industriels. Une fois ce parallèle établi, nous réalisons plusieurs essais afin d'obtenir les résultats les plus pertinents pour valider nos modèles.

La même démarche est adoptée vis à vis de l'étude de l'injection du caoutchouc naturel. Nous mettons l'accent sur les distinctions entre ce procédé et la mise en œuvre des therm durcissables. Les essais sont réalisés à l'IFOCA de Nantes (44) et au LRCCP à Vitry sur Seine (94) avec des presses identiques. Différents moules expérimentaux sont utilisés lors de cette étude. L'intérêt des différents essais est de complexifier les écoulements afin d'étudier différentes configurations.

Dans une troisième partie, nous présentons les résultats de simulation. Après une description des maillages des moules et du logiciel employé, nous définissons les lois implémentées ainsi que les paramètres utilisés. Les confrontations entre expériences et simulations sont ensuite réalisées pour l'ensemble des essais. Nous discutons dans chaque cas de la validité de nos modèles, de l'approche choisie pour les moulages et des éventuels phénomènes physiques non pris en compte dans les modèles. Le but de cette discussion est de mettre en avant les progrès encore à accomplir pour améliorer les simulations de nos procédés de mise en œuvre.

III-2. Essais d'injection du polyuréthane

III-2.1. L'injection par coulée

La mise en œuvre du polyuréthane est réalisée, dans notre cas, par coulée. Le mélange (A) (paragraphe I-5.1) est réalisé à l'avance et est stocké dans une cuve. Le diisocyanate est contenu dans une deuxième cuve. Les deux cuves sont thermorégulées et reliées à une pompe doseuse volumétrique. Une armoire permet de piloter la machine en débit et de régler les températures. Il est possible d'injecter de petites quantités de matière (colorant, catalyseur...) directement dans la pompe doseuse Fig. III.1.



Fig. III.1 : Machine de coulée pour polyuréthane.

Le moule est préalablement mis en température dans une étuve dont les dimensions sont variables (et peuvent atteindre 7 mètres de hauteur). Le moule, une fois thermiquement équilibré, est amené à côté de la machine de coulée. Un flexible en polyéthylène est alors placé par un opérateur entre le moule et la pompe doseuse. Le cycle de mise en œuvre est décrit Fig. III.2. Le mélange est réalisé par la pompe doseuse à une température d'environ 40°C. La matière est injectée par le bas du moule. L'injection par le bas minimise la création de bulles au sein du matériau liquide. Le moule ouvert se remplit ainsi jusqu'au niveau désiré. Comme la matière durcit durant l'écoulement, le moule doit être rempli avant un temps critique.

Une fois le moule rempli, le flexible est séparé de la pompe doseuse et le moule est replacé dans l'étuve pendant un certain temps. La matière durcit alors jusqu'au point où la pièce est suffisamment rigide pour être démoulée. La pompe doseuse est nettoyée par purge d'un constituant et le moule est de nouveau préparé pour le prochain cycle d'injection. Une post-vulcanisation de plusieurs heures est réalisée dans l'étuve. Nous voyons donc que la principale partie du cycle est due à la préparation du moule (mise en température, préparation, vulcanisation et nettoyage). Ce procédé implique de faibles cadences de production.

Le mélange est injecté à 40°C. Cette température est basse pour éviter que la réaction n'ait le temps de trop avancer avant que la matière entre dans le moule. Le moule est à 80°C. Cette température est un bon compromis entre une réaction rapide conduisant à un cycle de moulage plus court et la possibilité de remplir le moule avant la prise en masse de la matière.

L'injection de la matière doit être suffisamment rapide pour remplir complètement la moule avant que la matière ne fige. Mais si l'injection est trop rapide, il y a risque d'obtenir un écoulement turbulent et un jet en sortie de seuil. Des bulles se forment alors et les propriétés mécaniques de la pièce chutent.

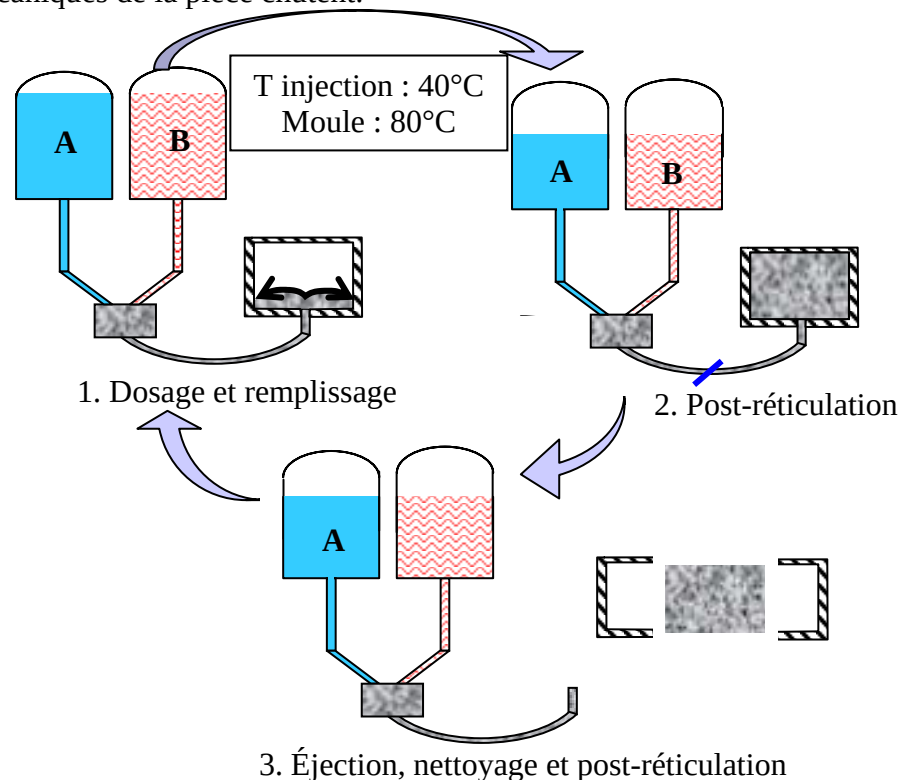


Fig. III.2 : Cycle de moulage lors de la mise en œuvre du polyuréthane

III-2.2. Dispositif expérimental

III-2.2.1. Le moule expérimental

Un moule expérimental est conçu pour valider les résultats de simulation. L'écoulement est en trois dimensions dans les pièces industrielles avec une évolution de réaction chimique. Afin de reproduire cet écoulement, nous réalisons un moule de section carrée. La principale difficulté du moulage par coulée des polyuréthanes est que la matière ne prenne pas en masse avant la fin du remplissage. Afin de tester le logiciel dans de telles configurations, nous choisissons une grande longueur d'écoulement. Le moule se présente donc sous la forme d'un parallélépipède de section 125 mm x 125 mm et de hauteur 1 m. Le ratio base sur hauteur est proche de ceux rencontrés pour les pièces industrielles. Le diamètre du seuil est de 20 mm.

Afin de mieux comprendre l'écoulement, nous nous intéressons à la visualisation. Deux approches sont possibles, soit une visualisation directe en cours d'écoulement, soit une visualisation indirecte après écoulement. Afin de visualiser l'écoulement, nous réalisons un moule à parois transparentes. Ainsi, deux parois opposées sont en verre trempé et les deux autres sont en aluminium. Les parois en aluminium permettent de fixer l'ensemble et de percer des trous pour y insérer les sondes de température et les cannes de prélèvement. Le moule n'a pas de plafond. Il est fixé sur un socle dans lequel débouche le seuil d'alimentation à diamètre variable. La position du seuil est dans un premier temps centrée sur la base du moule. Nous avons la possibilité de déplacer le moule par rapport à sa base pour injecter en un coin par exemple. Les faces du moule sont démontables. Deux vues du moule sont présentées ci dessous, une avec les 4 faces et l'autre avec une face démontée Fig. III.3.

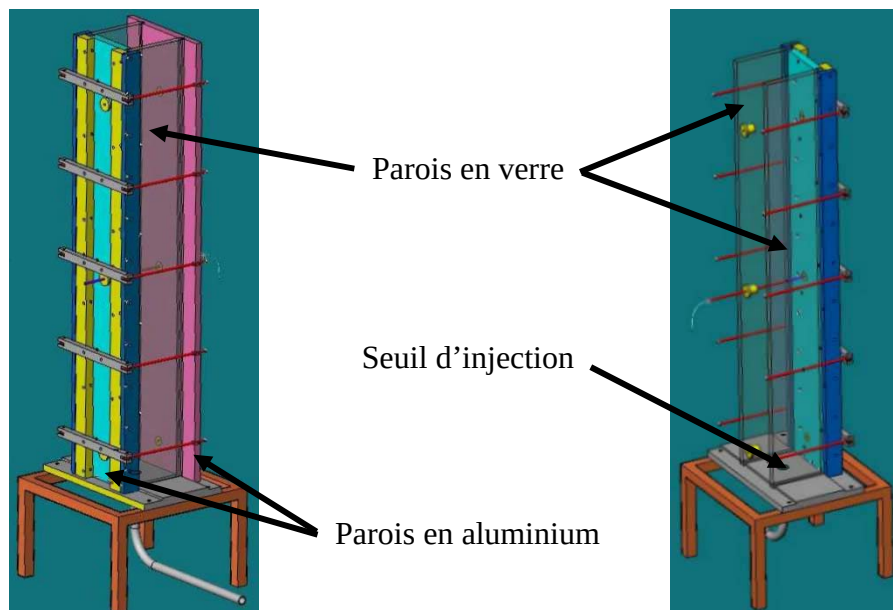


Fig. III.3 : Moule expérimental en configurations fermée et ouverte.

III-2.2.2. Acquisition de données

Différentes informations sont enregistrées pendant et après le remplissage. Pour visualiser l'écoulement, nous profitons de la translucidité du matériau et de la possibilité d'injection séquentielle de colorants. Une très faible quantité de colorant est injectée dans la pompe doseuse, ce qui ne perturbe pas le comportement du matériau. La visualisation est effectuée à l'aide d'un caméscope numérique. Les emplacements des sondes de température sont répartis sur la hauteur de la paroi du moule Fig. III.4. Un thermocouple est collé sur la paroi extérieure.

Sur la paroi en aluminium opposée, sont placés trois opercules en caoutchouc dans lesquels des cannes de prélèvement peuvent être introduites. Leur profondeur de pénétration est de 1,6 cm. Ces opercules sont placés en face des sondes de température Fig III.5. Un opercule supplémentaire est placé dans un coin, à la base du moule.

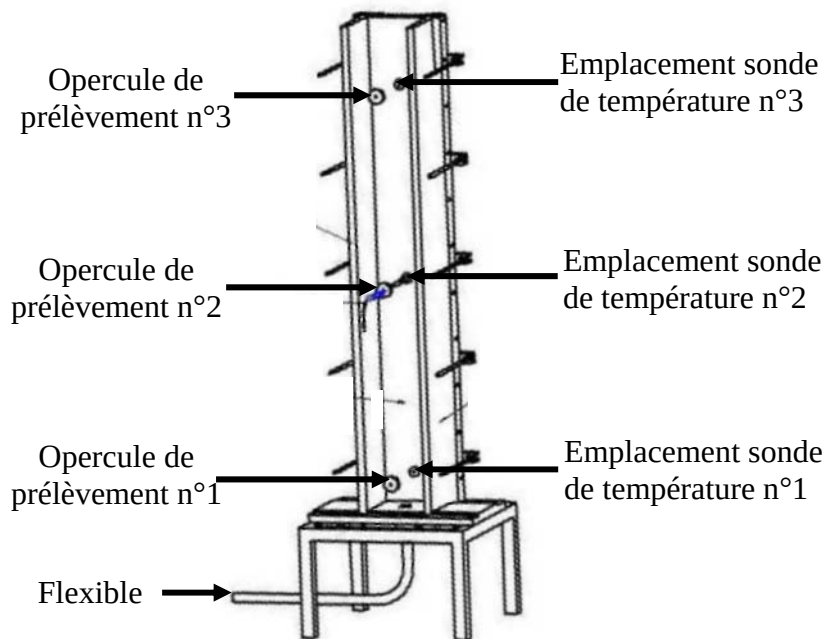


Fig. III.4 : Schéma d'acquisition du moule expérimental.

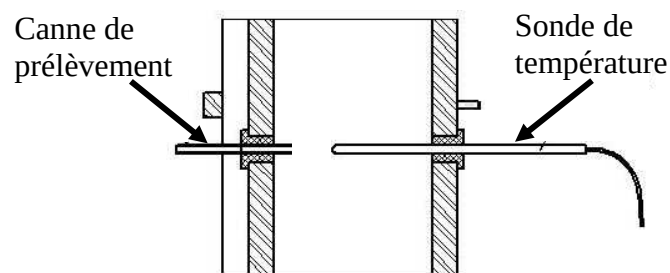


Fig. III. 5 : Représentation de la canne de prélèvement et de la sonde de température.

La pression d'entrée est mesurée à l'aide d'un capteur de pression situé sur la canule à 3 cm du seuil d'injection Fig. III.6. Les pressions d'injection sont au maximum de 5 à 10 bars. Le capteur de pression est choisi en conséquence.

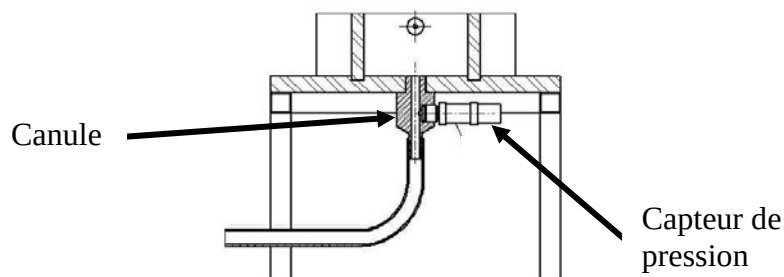


Fig. III. 6 : Représentation de la canule et du capteur de pression.

III-2.3. Les essais d'injection

III-2.3.1. Procédure d'injection

L'injection du polyuréthane dans le moule expérimental suit une procédure stricte pour rendre les essais reproductibles. La première étape consiste à préparer le moule. Celui-ci est enduit d'une graisse silicone qui facilite le démoulage. Le flexible est fixé sur la canule. L'ensemble est placé 2 heures dans l'étuve dont la température est fixée pour l'ensemble des essais à 80°C. La deuxième étape consiste à connecter le système d'acquisition aux différents éléments du moule (capteurs, sondes) et à relier le flexible à la machine. Cette étape est importante car, à ce moment, le moule, sorti de l'étuve, se trouve à l'air ambiant. Le moule est suffisamment massif pour que sa température ne soit pas trop affectée (épaisseur de 2 cm). La troisième étape est le remplissage du moule à débit constant. Cette étape dure entre 4 et 12 min, si bien que la thermique du moule est là encore affectée. Enfin, la dernière étape est la maturation. Dès que le moule est rempli, le système d'acquisition est déconnecté et le flexible est débranché. Le moule est alors placé dans l'étuve durant 2 heures.

Le coût des essais est important. Le remplissage complet représente environ 17 kg de matière à environ 9 €/kg. L'essai a donc un coût matière de 155 €. De plus, les essais sont réalisés sur une machine de production qui est bloquée pendant le temps de l'essai. Au moins 5 personnes sont présentes (3 de chez EXSTO, 1 du LRCCP, 1 du CEMEF) pour réaliser l'ensemble des opérations (branchement du système d'acquisition, visualisation, branchement du flexible et mise en route de l'injection, injection séquentielle des couleurs, prélèvements). Enfin, le temps de mise en œuvre (de la préparation du moule au démoulage) est long (3 à 4 heures). Le nombre d'essais est donc limité et il est nécessaire d'optimiser les conditions d'injection pour obtenir le maximum d'informations à partir des essais réalisés.

III-2.3.2. Essai A

La difficulté rencontrée au niveau de la visualisation est d'avoir un plan global du moule tout en étant capable de visionner dans le détail les premiers instants de remplissage. Il s'avère que ceci n'est pas possible avec notre caméra. Nous présentons donc pour commencer un premier essai de remplissage au 1/3 du moule pour comprendre le début du remplissage. Nous effectuons alors un agrandissement sur la zone basse du moule. Cet essai a pour autre but de valider l'injection séquentielle de colorants. Le débit, de $7,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$, est obtenu après visualisation du film car la consigne machine n'est pas tout à fait respectée. Nous divisons le moule en 1/9^{ème} selon la hauteur. La séquence de couleur suivante est adoptée :

2/9 de transparent	pour $0 < t < 47 \text{ s}$
1/9 de bleu	pour $24 \text{ s} < t < 71 \text{ s}$

Les photos extraites à différents temps d'écoulement sont présentées Fig. III.7. Les échelles ne sont pas forcément les mêmes d'une photo à l'autre. La matière transparente commence à remplir le moule en formant un dôme (photo 2 s) qui très vite s'aplatit sous l'effet de la gravité (photo 7 s). Puis le remplissage s'effectue avec un front de matière plat

(photo 17 s). Puis le colorant est injecté (photo 50 s) et une bulle bleue se forme (photo 61 et 65 s). Puis la bulle s'élargit avec le temps (photo 74 s) et semble former une cheminée située dans le prolongement du seuil. La surface qui sépare les différentes couleurs est franche, il n'y a pas de diffusion de couleur. Cet essai est intéressant car il valide l'approche par séquençage de colorants et la visualisation qui permet de bien dissocier les différentes couleurs.

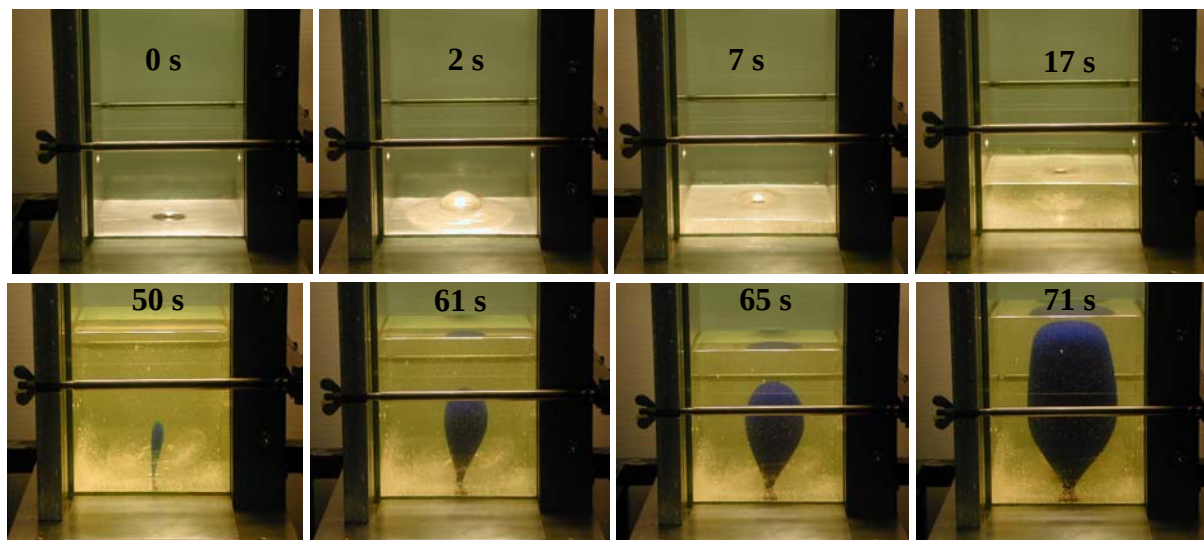


Fig. III.7 : Clichés réalisés à différents moments de l'essai A (Débit : $7,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$).

III-2.3.3. Essai B

Lors de cet essai, le moule est rempli au 1/3 (1/9 de transparent, puis 1/9 de rouge et 1/9 de bleu) à $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$. La séquence de couleur est donc la suivante :

1/9 de transparent	pour $0 < t < 35 \text{ s}$
1/9 de rouge	pour $35 \text{ s} < t < 71 \text{ s}$
1/9 de bleu	pour $71 \text{ s} < t < 104 \text{ s}$

L'objectif de cet essai est de mieux comprendre l'écoulement en ajoutant une troisième couleur. Nous utilisons deux caméras pour visualiser l'essai. La première donne une vision globale de l'atelier où se déroule l'essai. La deuxième caméra fait un plan large sur le moule transparent et suit l'évolution de la matière.

Des prélèvements sont effectués à travers l'opercule n°1 à différents temps de remplissage. La quantité de matière prélevée (6 grammes) ne doit pas être trop grande pour éviter de perturber l'écoulement mais doit être suffisante pour que le titrage soit précis. La matière prélevée est injectée dans un erlemeyer contenant la solution de diènebutylamine (procédure décrite § I-5.3). Celle-ci bloque instantanément la réaction pour peu que la masse injectée ne soit pas trop importante et que la température matière ne soit pas trop élevée. Le temps de prélèvement est d'environ 15 secondes. L'erlemeyer est immédiatement agité pour bien disperser le polyuréthane.

Le titrage donne des résultats surprenants en première approche puisqu'il n'y a pas de tendance entre le temps de prélèvement et la conversion Tab. III.1. En s'appuyant sur les résultats de visualisation et sur la couleur des prélèvements, nous voyons que la matière prélevée n'est pas entrée dans le moule au même moment Tab. III.1. Il est difficile d'estimer le temps pendant lequel la matière est présente dans le moule puisque la matière est en mouvement. Cette technique de prélèvement renseigne néanmoins sur la valeur de la conversion en un point et à un temps d'injection donné.

N° de prélèvement	Temps de prélèvement	Masse de polymère (g)	Couleur du polymère	% NCO restant	α
1	38 s	5,480	Rouge	4,982	0,28
2	82 s	6,310	Bleu	4,925	0,29
3	116 s	6,135	Bleu	5,203	0,25

Tab. III.1 : Résultats de titrage des prélèvements réalisés lors de l'essai d'injection B.

La photo 13 s, Fig. III.8, montre la sonde (gauche du moule) et la canne de prélèvement (droite du moule). Les prélèvements, effectués par la suite, (photos 38 s et 82 s) ne perturbent pas l'écoulement dans ces conditions d'injection. La sonde de température ne semble pas jouer non plus d'effet perturbateur. Cela s'explique par le fait que, dans ces conditions, le polyuréthane a encore une faible viscosité en fin de remplissage.

Le liquide coloré en rouge forme une bulle qui n'atteint pas les parois dans un premier temps. Cette bulle se transforme en une cheminée dont le diamètre est relativement large (environ 70% de la largeur du moule), ce qui plaque la matière transparente injectée en premier sur les parois (photos 44 s et 56 s). Puis cette cheminée atteint les parois (photos 56s et 63 s). Notons que ce moment correspond au moment où la matière rouge crève le plafond de matière transparente. Ensuite, la forme de la cheminée est conservée sur la partie inférieure (avant que le plafond ne soit crevé). Au-dessus, la matière rouge occupe tout le volume. Les photos 63 s et 82 s montrent que la matière transparente, emprisonnée sur le côté, est poussée vers le haut, donnant à la matière rouge l'impression de retomber. La matière bleue injectée dans un deuxième temps est difficile à distinguer. La paroi de la bulle rouge devient rapidement très fine, puisque nous prélevons du bleu (photo 82 s) à 1,6 cm de la paroi.

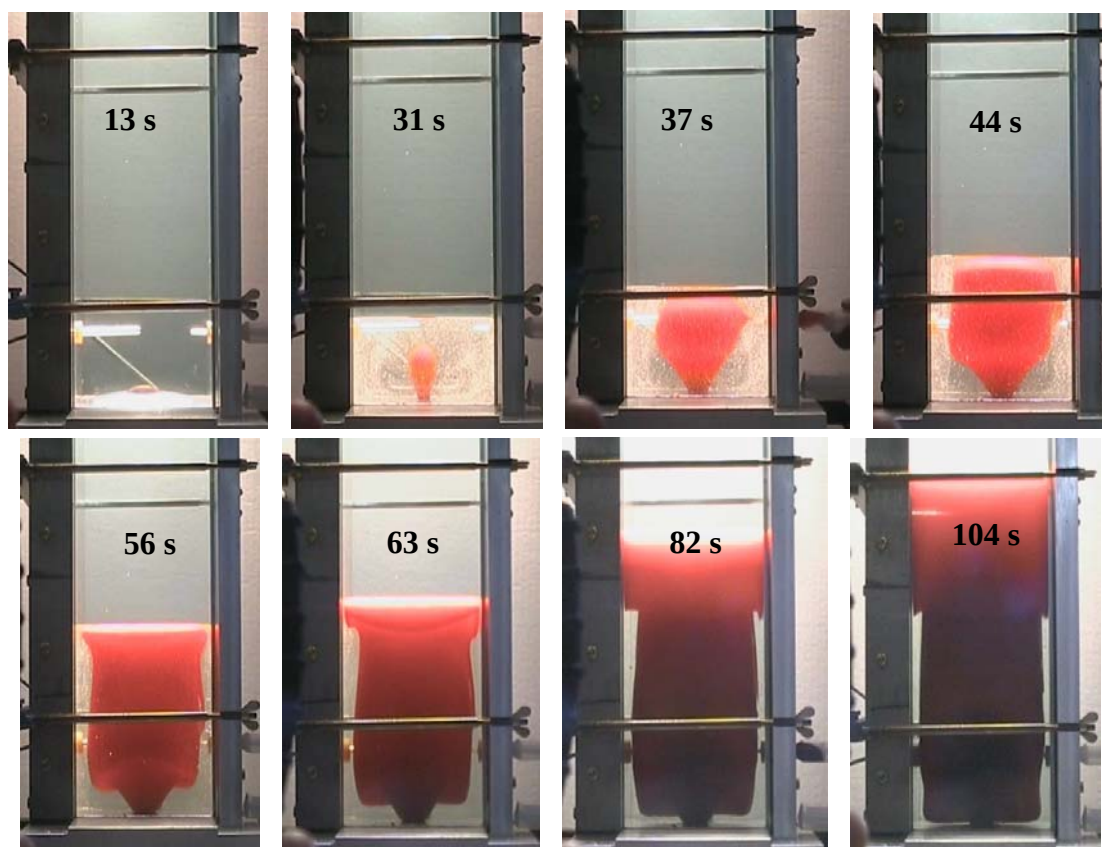


Fig. III.8 : Clichés réalisés à différents moments de l'essai B (Débit : $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$).

III-2.3.4. Essai C

Lors de cet essai, le moule est rempli au 2/3 (4/9 de transparent puis 1/9 de rouge et enfin 1/9 de bleu). Le débit est de $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$. la séquence de couleur est la suivante :

4/9 de transparent	pour $0 < t < 139 \text{ s}$
1/9 de rouge	pour $139 \text{ s} < t < 174 \text{ s}$
1/9 de bleu	pour $174 \text{ s} < t < 208 \text{ s}$

Le but de cet essai est de valider le suivi cinétique par titrage. Nous prélevons par l'opercule du coin en bas du moule la matière à différents temps (prélèvements 1, 2, 3 Tab. III.2). La matière prélevée est stagnante si bien que nous nous affranchissons, dans ce cas, du problème de l'écoulement. La cinétique obtenue en titrage lors de ces essais est comparée avec les cinétiques obtenues en DSC et en titrage en laboratoire (Fig. I.36, § I-5.3). Les prélèvements en injection sont représentés par les gros points rouges Fig. III.9. Ils se situent entre les courbes obtenues à 60°C et 80°C et sont donc en accord avec les résultats de laboratoire. Ces résultats valident donc la technique de suivi cinétique par titrage.

Deux autres prélèvements sont réalisés en cours d'essai. Le premier (n°4) est réalisé dans l'opercule 2 en fin de remplissage. La conversion est de 0,33. Cette valeur est faible car il s'agit de matière fraîche située dans une zone d'écoulement. Un autre prélèvement (n°5) est

effectué dans l'opercule 1. Là encore, il s'agit de matière fraîche (conversion de 0,12). Les couleurs des prélèvements confirment ces résultats. Le prélèvement 4 est du rouge, dont l'injection débute 139 secondes après le début du remplissage, tandis que le prélèvement 5 est bleu (injecté 173 secondes après le début du remplissage).

N° de prélèvement	Temps de prélèvement	Masse de polymère	Couleur du polymère	% NCO restant	α
1	58 s	5,265	Blanc	5,983	0,13
2	85 s	5,055	Blanc	5,4800	0,21
3	155 s	3,955	Blanc	4,5660	0,34
4	175 s	3,740	Rouge	4,600	0,33
5	193 s	4,445	Bleu	6,050	0,12

Tab. III.2 : Résultats de titrage des prélèvements réalisés lors de l'essai d'injection B.

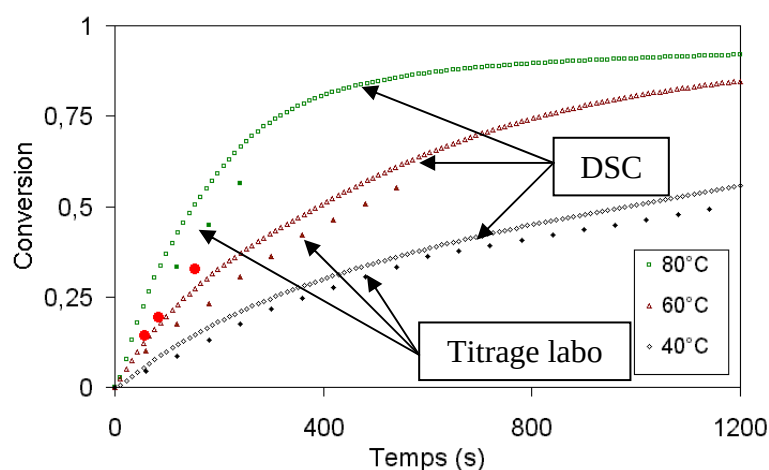


Fig. III.9 : Comparaison entre les cinétiques obtenues en injection (gros points rouges) et les cinétiques de titrage et de DSC obtenues en laboratoire.

III-2.3.5. Essai D

Nous allons cette fois-ci remplir complètement le moule avec un débit de $7,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$. Nous cherchons à crever le plafond de la bulle formée par la deuxième couleur. Pour cela, nous adoptons la séquence de couleur suivante :

1/3 de transparent	pour $0 < t < 71 \text{ s}$
1/9 de rouge	pour $71 \text{ s} < t < 95 \text{ s}$
1/9 de transparent	pour $95 \text{ s} < t < 119 \text{ s}$
1/9 de bleu	pour $119 \text{ s} < t < 143 \text{ s}$
1/3 de transparent	pour $143 \text{ s} < t < 214 \text{ s}$

Les clichés montrent qu'un ballon rouge se forme et se transforme en cheminée avec un diamètre proche de la section du moule Fig. III.10. Nous notons avec des pointillés le front d'écoulement. Le temps de remplissage du moule entier est de 214 secondes. Ce temps est proche du « pot life » à 80°C. Le matériau perd alors sa transparence avant la fin du remplissage ce qui rend la visualisation difficile. Il est toutefois possible de remplir complètement le moule dans ces conditions sans que l'écoulement ne se bloque. Le front de matière reste plat durant tout l'essai. Au bout d'un certain temps (181 secondes), le rouge prend apparemment tout le volume du bas du moule chassant la matière transparente. En réalité, il s'agit d'un effet d'optique, car il reste aux parois de la matière transparente non discernable sur les clichés mais qui l'est sur la découpe de la pièce finie Fig. III.11. Dans ces conditions de remplissage, la viscosité du mélange augmente fortement. La cheminée va peu à peu se boucher. La pression à la base du moule augmente alors. La matière entrante va chasser la matière située au bas du moule vers le haut. A cause de ce phénomène, la cheminée ne perce pas le plafond lors de cet essai.

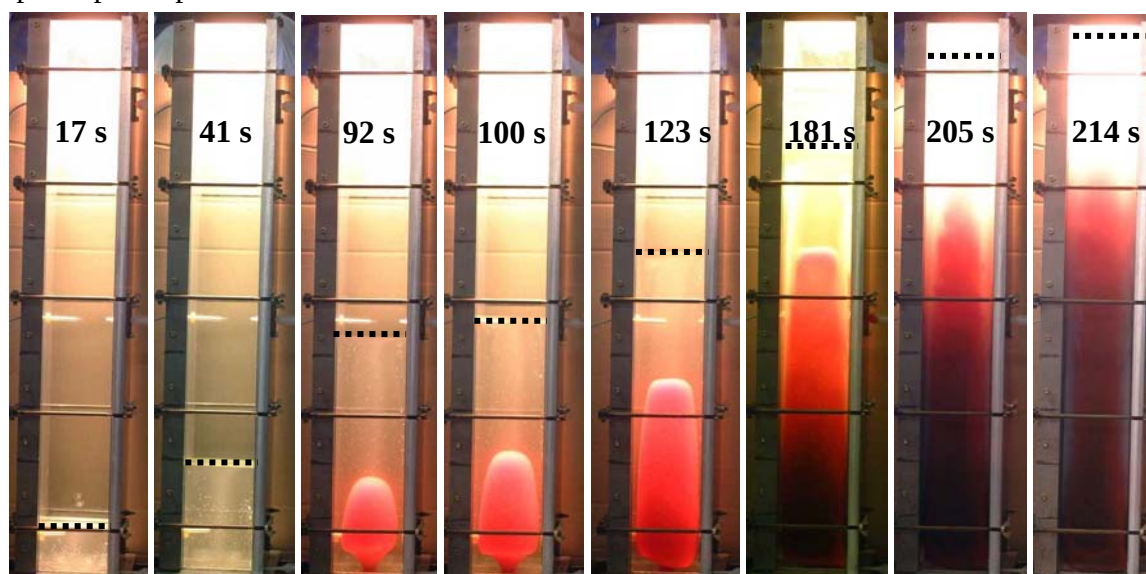


Fig. III.10 : Clichés réalisés à différents moments de l'essai D (Débit : $7,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$).

Des relevés de température sont enregistrés pour les différentes sondes. La température avant remplissage est différente de la régulation théorique du moule à cause de la présence d'un projecteur situé au sommet du moule. Ainsi, la température enregistrée avant que la matière n'entre dans le moule est de 68°C pour le capteur de température T1, de 75°C pour T2 et de 92°C pour T3 Fig. III.11. La matière fraîche, injectée à 40°C, refroidit le capteur T1 dans un premier temps. Nous voyons alors que la température de ce capteur est stable (60°C) durant tout l'écoulement avec un échauffement de 20°C par rapport à la matière d'entrée. Cet échauffement est dû à la chaleur du moule (environ 70-80°C) et à l'exothermie de la réaction. La température reste ensuite stable, ce qui s'explique par le fait que la matière est en permanence renouvelée au niveau du capteur T1. Lorsque la matière atteint le capteur T2, elle a une température de 75°C (échauffement de 35°C) ; là encore, la température sera stable durant l'écoulement car la matière y est renouvelée. Enfin, pour le capteur T3, le même

phénomène apparaît, mais avec un échauffement de 52°C par rapport à la température d'entrée. Notons que ce capteur est touché en dernier et durant un temps très court avant la fin du remplissage. Une fois le remplissage terminé, la température augmente (non-renouvellement de matière). Les maxima de température sont de 135°C environ (les trois sondes ont tendance à converger vers cette valeur) soit un échauffement de 95°C.

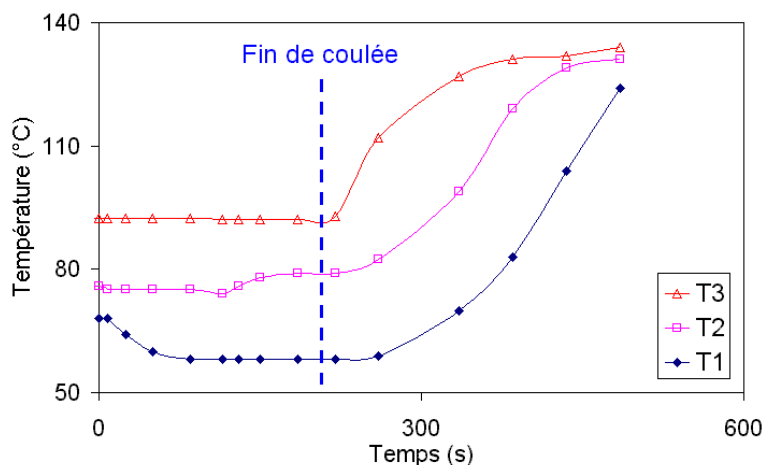


Fig. III.11 : Evolution des températures dans le moule pour l'essai D (Débit : $7,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$).

Une coupe est réalisée selon la hauteur dans le plan médian Fig. III.12 (le seuil d'injection est situé sur la droite de la figure, flèche rouge). Nous remarquons que le prélèvement, dans le coin bas du moule, n'est pas sans effet puisque la zone blanche (photo d, coin bas de droite) n'apparaît pas dans le coin haut de droite de la même photo (là où est plantée la seringue, dans le cercle rose). L'effet cheminée est bien mis en évidence par la présence d'une peau d'oignon (blanc injecté en 1° aux parois, puis rouge). Plus la réaction avance et moins cette cheminée ne semble se former ; en effet, le blanc injecté en 4° pousse le bleu injecté en 3° (photo c) et ne le transperce pas.

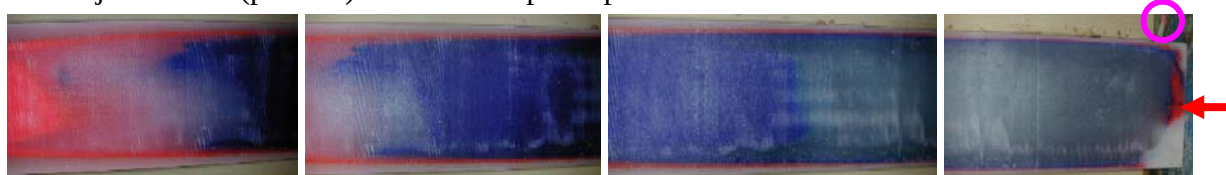


Fig. III.12 : $\frac{1}{2}$ coupe dans le plan médian de la pièce finale (essai D - débit : $7,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$).

III-2.3.6. Essai E

Ce dernier essai consiste à se placer dans des conditions proches de celles utilisées pour fabriquer des pièces industrielles. Le temps de remplissage est largement supérieur au « pot life ». Le réseau tridimensionnel n'est pas alors formé mais les chaînes macromoléculaires sont assez grandes pour rendre le matériau très visqueux et bloquer l'écoulement.

Lors de cet essai, nous remplissons le moule avec la même séquence de couleur que pour l'essai D mais avec un débit très faible ($2,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$). Le temps de remplissage est de

679 secondes (presque trois fois le « pot life » à 80°C). Les viscosités seront donc très élevées entraînant une augmentation de la pression d'injection (débit imposé).

1/3 de transparent	pour $0 < t < 225$ s
1/9 de rouge	pour $225 \text{ s} < t < 301$ s
1/9 de transparent	pour $301 \text{ s} < t < 377$ s
1/9 de bleu	pour $377 \text{ s} < t < 454$ s
1/3 de transparent	pour $454 \text{ s} < t < 679$ s

Dès le début du remplissage, la matière perd sa transparence Fig. III.13. Il est alors difficile de discerner la formation de la bulle rouge. La cheminée se forme bien puisque la matière injectée en dernier se retrouve en haut du moule. Néanmoins, la matière a du mal à se frayer un chemin à travers la matière qui commence à figer. Au cours de l'essai, le plafond est percé une fois par de la matière transparente (entre 406 et 454 secondes). Pour le cliché 406 secondes, le front de matière n'est plus du tout plat ; pour le cliché 454 secondes, le front est de nouveau plat. La matière ayant percé le front est de la matière transparente. En fin d'essai, le plafond menace de nouveau d'être percé par de la matière transparente totalement liquide. Nous stoppons l'essai pour éviter que le moule ne déborde Fig. III.14. Cet essai permet donc de conclure qu'une cheminée se forme bien. Celle-ci n'est pas forcément située au centre de la section. Nous attribuons cela à la présence des sondes. Il se peut également que l'exothermie au centre du moule soit plus importante que vers les parois où les calories sont évacuées vers l'extérieur. Ainsi, la réaction avancera moins vite aux parois et la viscosité y sera plus faible, si bien que la matière empruntera préférentiellement ce passage.

Pour ces conditions d'injection, la matière au front d'écoulement rigidifie en cours de remplissage. La matière entrant dans le moule pousse alors la matière figée vers le haut. La forme du front d'écoulement met en évidence la présence de la cheminée Fig. III.14. En effet, sans cheminée, le front resterait plat et toute la masse injectée serait poussée en un bloc (avec glissement aux parois). Dans notre cas, nous observons systématiquement un dôme à un endroit de la surface du front, là où la cheminée débouche.

Une coupe dans le plan médian, selon la hauteur, est réalisée sur la pièce finale Fig. III.15. La cheminée est alors clairement mise en évidence (effet peau d'oignon). Nous voyons également que la cheminée s'est bouchée à mi-hauteur (zone rouge). Le plafond a ensuite été crevé puisque de la matière bleue et transparente se retrouve au sommet du moule. Nous noterons également que plus la réaction avance et plus les couleurs sont difficiles à discerner. Nous expliquons ce phénomène par le fait que les fortes pressions générées limitent l'écoulement de matière au travers de la matière déjà en place et favorise le mélange entre la matière fraîche et la matière un peu moins fraîche. Ces images mettent bien en évidence la complexité du remplissage du moule.

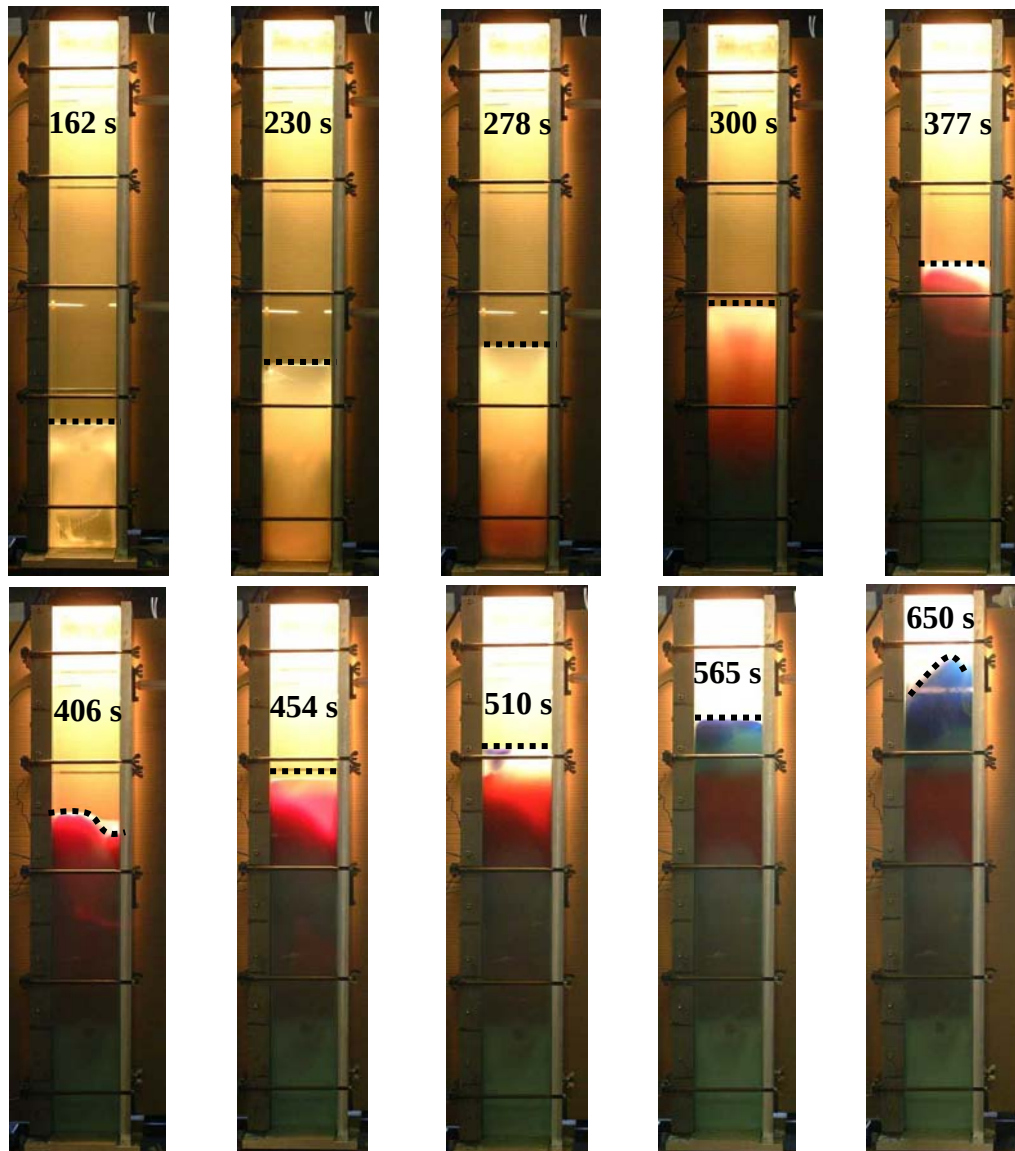


Fig. III.13 : Clichés réalisés à différents moments de l'essai E (Débit : $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$).

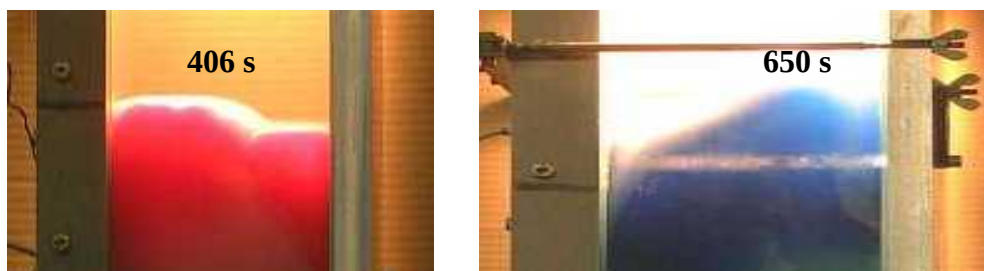


Fig. III.14 : Front d'écoulement à différents temps avec présence d'un dôme.



Fig. III.15 : $\frac{1}{2}$ coupe dans le plan médian de la pièce finale (essai E - débit : $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$).

L'influence de la présence des sondes de température est mise en évidence en fin de remplissage Fig. III.16. La viscosité du matériau est alors très élevée et l'écoulement du matériau va dans un premier temps se bloquer sur la sonde avant de la contourner.

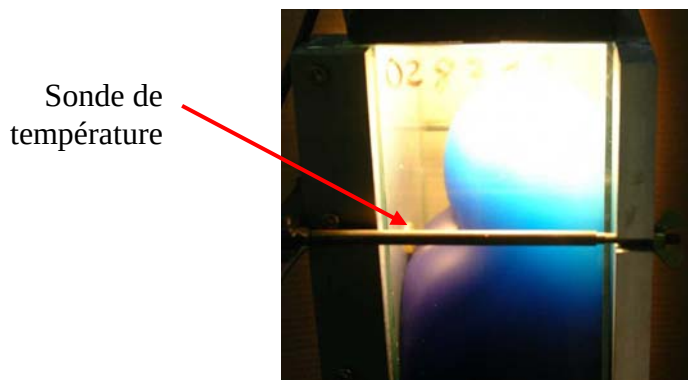


Fig. III.16 : Cliché obtenu en fin d'essai E (Débit : $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$).

Le suivi de température donne les mêmes tendances que pour l'essai précédent. Les sondes de température ont des températures initiales perturbées par la présence du projecteur situé au sommet du moule. La matière fraîche en mouvement va perturber les sondes puis une fois que celles-ci seront noyées dans la matière fraîche, elles se stabiliseront en température jusqu'à ce que l'écoulement soit arrêté. Les échauffements pendant l'écoulement sont de 33°C pour les sondes 1 et 2 et de 55°C pour la sonde 3. La sonde 2 voit sa température augmenter fortement avant la fin du remplissage. La matière s'est donc figée sur l'extrémité de la sonde (ce qui est corroboré par la photo Fig. III.15, où nous voyons un fort rétrécissement de la cheminée). L'échauffement maximal après remplissage ne semble plus converger vers une même valeur pour les trois sondes (sonde 1 : $+98^\circ\text{C}$, sonde 2 : $+89^\circ\text{C}$ et sonde 3 : $+93^\circ\text{C}$).

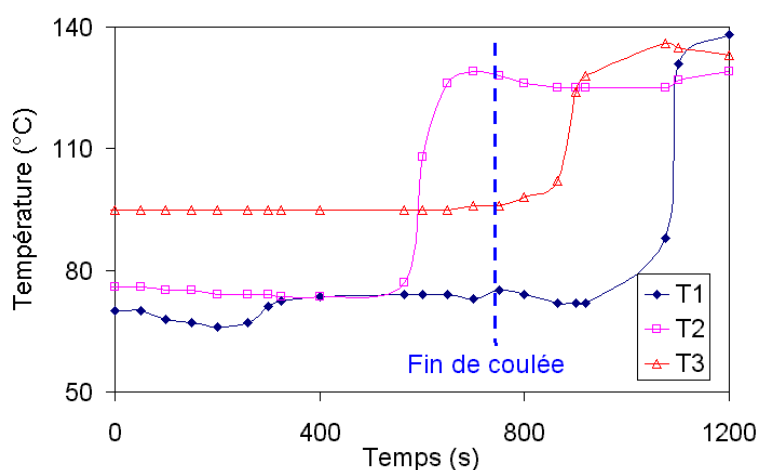


Fig. III.17 : Evolution des températures dans le moule pour l'essai D (Débit : $7,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$).

La technique de titrage atteint ici ses limites car la température du prélèvement est très élevée. L'échantillon continue alors de réagir de façon significative pendant le prélèvement et pendant sa dilution dans l'erlemeyer. Ainsi, la conversion réalisée en fin d'essai (opercule 3) est de 0,93 alors que la conversion limite de prélèvement (mesurée en laboratoire) est de 0,6.

III-2.4. Conclusion

Les essais d'injection du polyuréthane sont réalisés sur un moule instrumenté à parois transparentes. La matière est injectée par coulée à 40 °C dans un moule chauffé à 80°C. Ces essais ont pour but de visualiser l'écoulement en jouant sur la transparence du matériau et l'injection séquentielle de colorants. Ils permettent de conclure aux points suivants :

- ✓ Une cheminée de matière fraîche se forme lors de l'écoulement. Son rayon est très large au départ (quand la matière est très fluide) puis semble se rétrécir au fur et à mesure que la matière fige. Cette cheminée peut percer le front d'écoulement. Lorsque son diamètre a fortement rétréci, la cheminée peut ne plus être dans l'axe central du moule (influence des sondes qui jouent un rôle d'obstacle et inhomogénéité de température et donc de conversion dans la section qui risque de rendre la viscosité plus grande au centre du moule).
- ✓ La visualisation et l'injection séquentielle de colorants apportent beaucoup dans la connaissance de la répartition de matière dans le moule aux différents temps de remplissage.
- ✓ Ces essais valident la technique de titrage pour des températures matière pas trop élevées. Dans le cas contraire, il est possible de prélever l'échantillon mais de trouver des valeurs de conversion très élevées, la réaction continuant d'avancer entre le prélèvement et la mesure.
- ✓ Nous n'avons pas réussi à bloquer la machine de coulée. Celle-ci est limitée en pression à 10 bars. Le mode d'injection est réglé en débit imposé si bien que l'augmentation de viscosité entraîne une augmentation de pression. L'essai réalisé avec un temps de remplissage trois fois supérieur au « pot life » permet de remplir le moule complètement, mais de façon chaotique, avec un front de matière déformé. La présence des sondes (assimilables à des inserts) perturbe alors l'écoulement de la matière. Le cas limite est obtenu en fin de remplissage où l'écoulement est bloqué par la sonde.

III-3. Simulation de l'injection du polyuréthane

Cette partie, consacrée à la simulation numérique, présente des résultats pour valider les modèles rhéologiques et cinétiques implémentés à l'heure actuelle dans le code de calcul. Elle n'a pas pour but de décrire l'implémentation des lois utilisées dans le code. Ce travail fait l'objet d'une autre thèse, menée en parallèle à celle-ci. Nous utilisons donc simplement l'interface du logiciel sans avoir la prétention de résoudre les problèmes numériques.

III-3.1. Maillage du moule expérimental

III-3.1.1. Généralités

Les simulations réalisées sont basées sur la conception préalable d'un maillage. La qualité des résultats de simulation est directement liée à la précision du maillage. Plus le maillage est fin et meilleurs sont les résultats. Néanmoins, un compromis doit être choisi car un maillage volumineux génère des calculs longs. Le logiciel de CAO/DAO Ideas® génère un fichier de maillage surfacique. Le logiciel GLPre® développé par CEMEF/Transvalor transforme ce maillage surfacique en maillage volumique avec des éléments tétraédriques.

III-3.1.2. Moule de coulée du polyuréthane

Le maillage du moule polyuréthane comprend une partie du flexible et le moule. Le maillage comporte 29050 nœuds et 162067 éléments. Un bon maillage comporte au moins cinq nœuds dans chaque direction. Il est donc nécessaire de raffiner en certains endroits en créant un maillage anisotrope. Ainsi, le flexible comporte des éléments plus petits que le moule pour avoir suffisamment d'éléments suivant son diamètre.

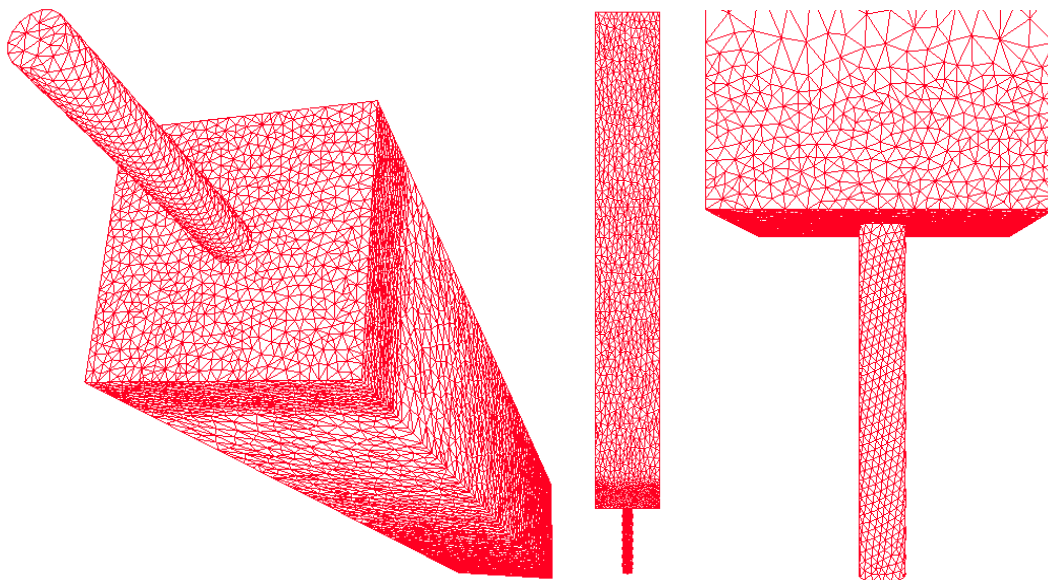


Fig. III.18 : Maillage du moule de coulée pour polyuréthane.

Le pas de temps doit alors être ajusté en fonction du débit de sorte à ne pas remplir plusieurs éléments à chaque itération. A partir de la longueur entre nœud, le pas de temps est calculé comme le rapport entre la longueur et la vitesse d'écoulement (égale au débit sur la section). Nous utilisons généralement des pas de temps de l'ordre de 10^{-2} seconde.

III-3.2. Logiciel de remplissage

III-3.2.1. Généralités

Le code de simulation de remplissage utilisé est REM3D[®]. Il s'agit d'un outil d'aide à la simulation de l'injection et à l'optimisation de la phase de remplissage (temps de remplissage, pressions, position des seuils, emplacement des lignes de ressoudure, débit et températures). L'intérêt de REM3D[®] est son approche totalement 3D par rapport à une approche 2D ou 2,5D de type Hele-Shaw. Cette approche permet de s'affranchir des hypothèses sur la description géométrique des pièces et des hypothèses cinématiques sur la nature de l'écoulement. Numériquement, le code s'appuie sur trois solveurs :

- ✓ Un solveur de Stokes en vitesse/pression résolu par un algorithme itératif.
- ✓ Un solveur équation de transport résolu par une méthode de Taylor Galerkin discontinue explicite.
- ✓ Un solveur thermique basé sur une approche mixte de l'équation de la chaleur en température / gradient de température et résolu par une extension de la dernière méthode.

Le remplissage en simulation s'effectue par pas de temps. Ainsi suivant les conditions de débit, nous ajustons le pas de temps. Néanmoins, un petit pas de temps impose des calculs plus nombreux et le temps total de calcul devient très long. Un compromis apparaît alors entre un maillage fin donnant des résultats précis mais avec des temps de calcul longs et un maillage grossier qui est moins précis mais qui permet des calculs rapides. L'adaptation de maillage apporte une solution efficace en permettant de raffiner le maillage au front de matière en cours de remplissage.

III-3.2.2. Modèles cinétiques et rhéocinétiques implémentés

La cinétique du polyuréthane est prise en compte dans le logiciel REM3D[®] par le modèle de Kamal et Sourour. Dans un premier temps, un seul modèle est implémenté au lieu des trois modèles en série. Nous rappelons la forme du modèle de Kamal et Sourour :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(k_{10} \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) + k_{20} \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \alpha^m \right) (1 - \alpha)^n$$

$$k_{10} = 10^{-8} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{20} = 1,9 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$$

$$E_1 = 42\,000 \text{ J/mol}$$

$$E_2 = 43\,000 \text{ J/mol}$$

$$m = 0,3$$

$$n = 1,6$$

Ces valeurs donnent une cinétique approchée correcte. L'enthalpie de réaction est de 160 J/g.

La rhéocinétique est prise en compte par le modèle de percolation :

$$\eta(T, \alpha) = \eta_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \left(\frac{\alpha_{\text{gel}}}{\alpha_{\text{gel}} - \alpha}\right)^\gamma$$

$$\eta_0 = 10^{-3} \text{ Pa.s}$$

$$E_a = 25160 \text{ J/mol}$$

$$\alpha_{\text{gel}} = 0,9$$

$$\gamma = 1,6$$

L'exposant de la loi est dans un premier temps constant. Cette valeur moyenne donne une estimation correcte de l'évolution de la viscosité avec les conditions de mise en œuvre.

III-3.2.3. Paramètres thermophysiques

Les données thermophysiques utilisées sont les suivantes :

$$\rho = 1,1 \text{ g/cm}^3$$

$$C_p = 2 \text{ J/gK}$$

$$k = 0,33 \text{ W/mK}$$

$$T_{\text{matière}} = 40^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{régulation}} = 80^\circ\text{C}$$

III-3.3. Nombres sans dimension

Nous définissons plusieurs nombres sans dimension afin de valider certaines hypothèses lors du remplissage du polyuréthane. Ces hypothèses ne concernent pas le caoutchouc naturel à cause de sa forte viscosité.

III-3.3.1. Nombre de Reynolds

Ce nombre permet de mettre en avant l'importance des effets d'inertie :

$$Re = \frac{\text{effets d'inertie}}{\text{effets visqueux}} = \frac{\rho Vh}{\eta} \quad (\text{III. 1})$$

La masse volumique ($\rho = 1,1 \text{ g/cm}^3$) est considérée constante. Les remplissages les plus rapides (4 min) imposent des vitesses (V) de $4 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$. La dimension de l'écoulement (h) est la largeur du moule (0,125 m) et la viscosité (η) est de l'ordre du Pa.s. Le nombre de Reynolds vaut donc 0,55 dans le moule. Les effets visqueux y sont donc plus importants que les effets d'inertie. Le même calcul dans la canule (diamètre 20 mm, vitesse 0,2 m/s) conduit à un nombre de Reynolds de 4,4. Dans ce cas, l'inertie n'est pas négligeable. Néanmoins, dans un premier temps, nous négligerons la canule et nous ne nous intéresserons qu'au remplissage du moule.

III-3.3.2. Nombre de Graetz

Ce nombre permet de comprendre comment la chaleur se dissipe dans le moule :

$$Gz = \frac{\text{convection le long de l'écoulement}}{\text{conduction à travers l'écoulement}} = \frac{\rho C_p V h^2}{kL} \quad (\text{III. 2})$$

La capacité calorifique ($C_p = 1,9 \text{ J/gK}$) est constante dans un premier temps. La conductivité thermique (k) est estimée à $0,33 \text{ W/Km}$. La longueur de l'écoulement (L) vaut un mètre pour notre moule. Nous aboutissons à un nombre de Graetz de 435, si bien que la chaleur dissipée par conduction à travers l'écoulement représente une faible quantité devant la chaleur dissipée par convection. Ce résultat est intéressant puisque nous savons que l'équilibre thermique du moule est difficile à réaliser durant le remplissage, le moule chaud étant placé à l'air ambiant.

III-3.3.3. Nombre de Brinkman

Ce nombre caractérise l'importance relative de la dissipation visqueuse et de la conduction dans un écoulement :

$$Br = \frac{\eta V^2}{k(T_p - \bar{T})} \quad (\text{III. 3})$$

Nous estimons la température interne à 40°C et la température en paroi à 80°C . Le nombre de Brinkman ($1,3 \cdot 10^{-6}$) montre que la dissipation visqueuse est faible devant la conduction.

III-3.3.4. Nombre de Stokes

Ce nombre permet de prendre en compte l'importance de la gravité dans l'écoulement :

$$St = \frac{\text{termes de viscosité}}{\text{termes de gravité}} = \frac{\eta V}{\rho g h^2} \quad (\text{III. 4})$$

Le nombre de Stokes dans la canule vaut 0,18 et $2,4 \cdot 10^{-5}$ dans le moule. Les effets de gravité ne peuvent donc être négligés ni dans la canule, ni dans le moule.

Finalement, nous pouvons négliger l'inertie dans le moule. La thermique du moule joue peu sur l'évolution de la température de la matière dans le moule. Nous montrons que la gravité joue un rôle important mais il est difficile de la prendre en compte, à l'heure actuelle, dans le logiciel utilisé.

III-3.4. Confrontation expérience–simulation pour le polyuréthane

III-3.4.1. Essai à fort débit

Le débit correspondant aux essais A et D est de $7,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$. Les résultats présentés décrivent la fonction de présence, le champ de température et le champ de conversion à différents temps de remplissage Fig. III.19 à Fig. III.22. Il s'agit de coupe dans le plan médian. Le calcul effectué dure 3 jours.

La fonction de présence ne décrit pas un front d'écoulement plat, car la gravité n'est pas prise en compte. Le champ de température montre que les zones chaudes sont situées au cœur de la pièce et non aux parois. Ce résultat, déjà mis en évidence avec le nombre de Graetz, montre que la thermique du moule n'est pas l'élément clé de la thermique de notre procédé et qu'une variation de quelques degrés de la température du moule ne joue pas un rôle important. Les échauffements dus à la réaction chimique génèrent des températures maximales de 121°C à 66% de remplissage. La zone chaude se déplace vers le haut du moule au fur et à mesure que la matière monte. Au-delà de 66% de remplissage, la régulation thermique l'emporte sur l'exothermie de la réaction chimique et la température diminue progressivement.

Le champ de conversion montre un effet cheminée dans le moule. La matière fraîche pousse la matière qui a déjà réticulé sur les parois du moule se créant ainsi un passage ayant la forme d'une cheminée. La température, plus élevée au centre du moule, accélère la réaction. Ainsi, la matière ayant la conversion la plus avancée n'est pas celle qui est stagnante dans le coin bas du moule, mais plutôt de la matière fraîche entrée plus tard dans le moule et soumise à des températures plus élevées.

La conversion maximale (quand le moule est rempli) est de 0,46. Les conversions mesurées sont un peu plus élevées que les conversions obtenues en simulation. Ainsi, pour un temps de 85s, la conversion expérimentale en bas du moule est de 0,21 (prélèvement 2 de l'essai C), la conversion théorique est de 0,16. A cœur (prélèvement 4 de l'essai C), la conversion expérimentale est de 0,33 et la conversion théorique de 0,3. Les résultats de simulation montrent de forts gradients selon la largeur du moule. Expérimentalement, il est difficile de maîtriser la profondeur à laquelle se fait le prélèvement. D'autres hypothèses justifient ces différences. Les conditions aux limites en simulation imposent une température constante à la paroi. Ainsi, expérimentalement, l'exothermie chauffe le moule. Moins de calories sont alors évacuées vers l'extérieur et la conversion est plus élevée. De plus, des incertitudes expérimentales de 10 % ne sont pas incohérentes.

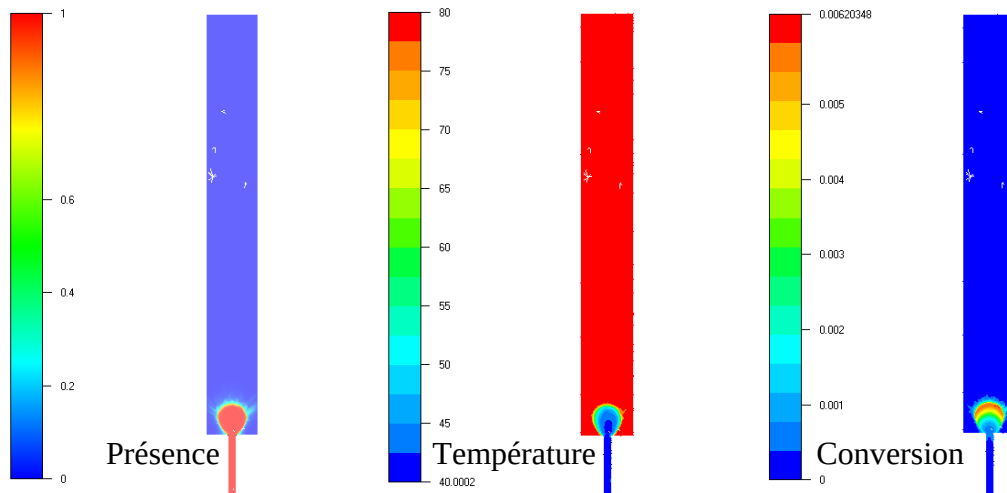


Fig. III.19 : Remplissage du moule PU à $7,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ au bout de 3,4 s (1,6%).

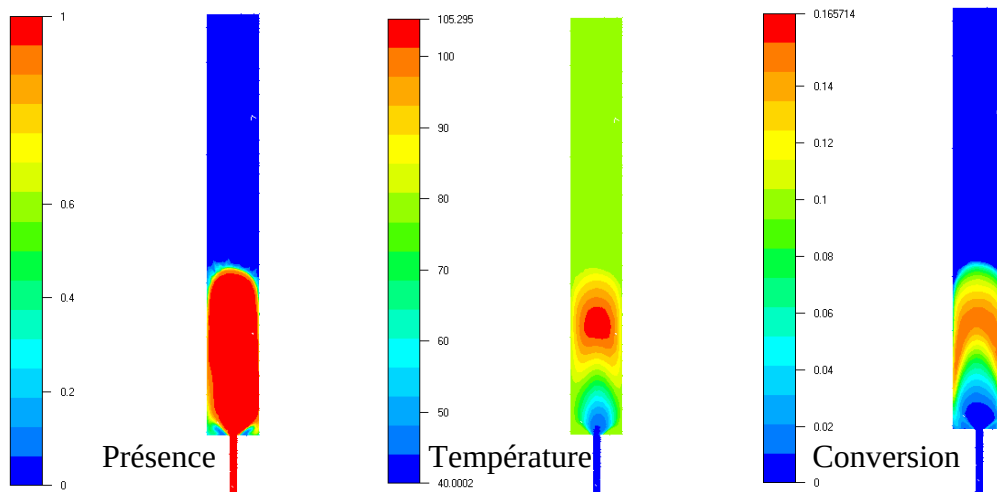


Fig. III.20 : Remplissage du moule PU à $7,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ au bout de 73 s (34,2%).

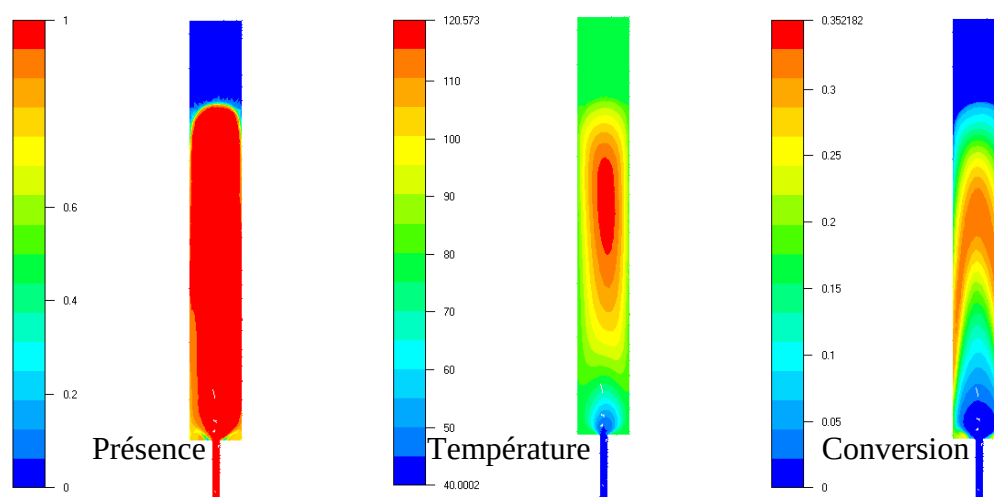


Fig. III.21 : Remplissage du moule PU à $7,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ au bout de 158 s (73,7%).

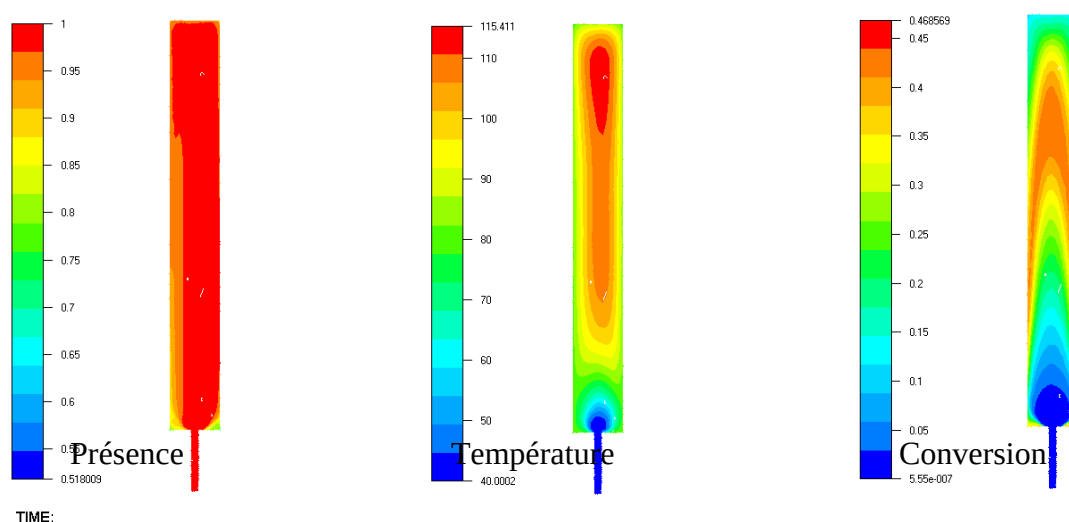


Fig. III.22 : Remplissage du moule PU à $7,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ au bout de 206 s (96,5%).

La confrontation entre les relevés de température expérimentaux et ceux prédits par le logiciel sont délicates à effectuer Fig. III.23. La raison tient dans la non maîtrise de la thermique du procédé. Avant le remplissage, le moule est placé dans une étuve de telle sorte que sa température s'équilibre à 80°C. Le moule est ensuite sorti de l'étuve et placé à l'air ambiant. Sa température varie alors ; de plus nous avons placé un projecteur pour améliorer la visualisation, ce qui n'est pas sans effet sur les températures initiales de sonde. Le calcul prédit une température initiale de 80°C pour les trois sondes. Les correspondances entre les températures expérimentales et calculées ne sont pas les mêmes. Il semble que la réaction démarre plus vite pour le calcul. Ceci peut être dû au modèle implémenté qui ne décrit pas tout à fait la réalité et qui dans certaines conditions va accélérer la réaction par rapport au modèle exact. Il semble toutefois que l'écoulement joue un rôle non négligeable. En effet, pour le capteur T1, nous voyons que, d'un point de vue expérimental, la température reste constante durant tout le remplissage. Ce n'est pas le cas en simulation. Le fait de prendre un

modèle rhéocinétique différent et de ne pas prendre en compte la gravité semble être le facteur influent essentiel. En effet, dans cette configuration, la cheminée observée expérimentalement n'existe pas en simulation. La matière semble alors avancée en nappe, ainsi la matière entrée en premier se retrouve au sommet du moule.

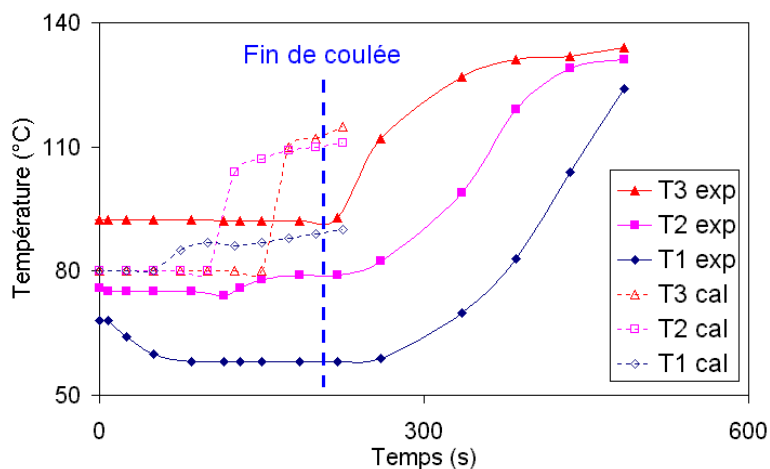


Fig. III.23 : Confrontation des températures expérimentales et calculées à $7,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$.

Les conversions calculées sont plus proches des conversions mesurées ce qui met en évidence que la cinétique globale est respectée ; le solveur cinétique est ainsi validé (en implémentant la bonne cinétique), le terme source est correct. Les cinétiques mesurées et calculées diffèrent de moins de 7% dans ce cas. Ces résultats sont surprenants vu les interprétations développées concernant l'écoulement de matière. Ces interprétations supposent que l'écoulement au centre du moule n'est pas bien prédit (non-formation de la cheminée), mais, aux parois, il semble que le logiciel soit en accord avec l'expérience en supposant que la matière y stagne. Ainsi les conversions mesurées et calculées dépendront directement de la qualité du modèle cinétique.

III-3.4.2. Essai à faible débit

Expérimentalement, nous cherchons à atteindre des temps de remplissage supérieurs au « pot life ». Pour cela, nous fixons un débit de remplissage de $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$. Le temps de remplissage est alors de 680 secondes. Les résultats numériques Fig. III.24 à Fig. III.26 prédisent une montée en température maximale de 140°C en début de remplissage (32%) puis la régulation thermique du moule fait tendre la température maximale vers 110°C . En fin de remplissage, il existe deux zones chaudes. La première est localisée dans le bas du moule et la deuxième vers le haut. Ceci peut s'expliquer par le fait que la cheminée se bouche. La matière fraîche n'atteint plus le haut du moule et son exothermie se dégage alors au bas du moule. La comparaison des conversions expérimentales et théoriques fait encore apparaître de faibles écarts en mettant bien en évidence l'importance de la profondeur de pénétration de la seringue lors du prélèvement. La conversion maximale en fin de remplissage est de 0,76.

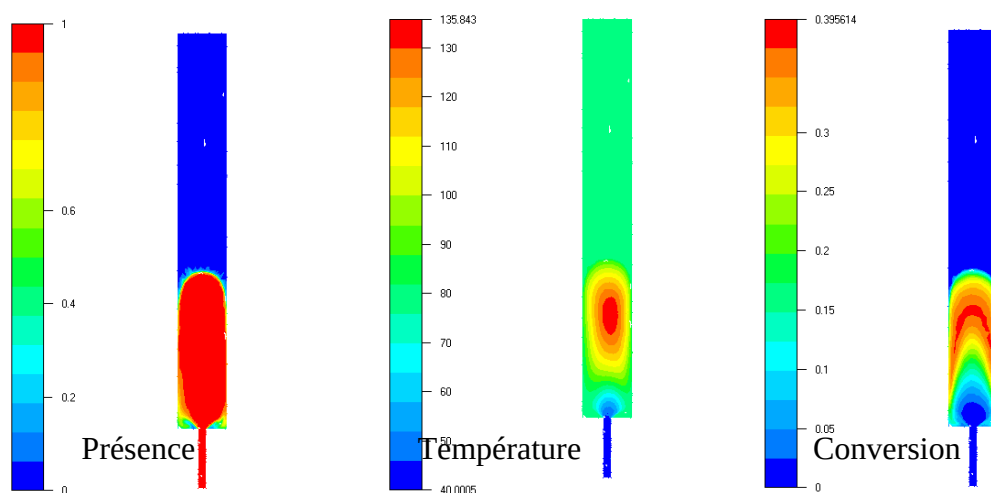


Fig. III.24 : Remplissage du moule PU à $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ au bout de 226 s (33,2%).

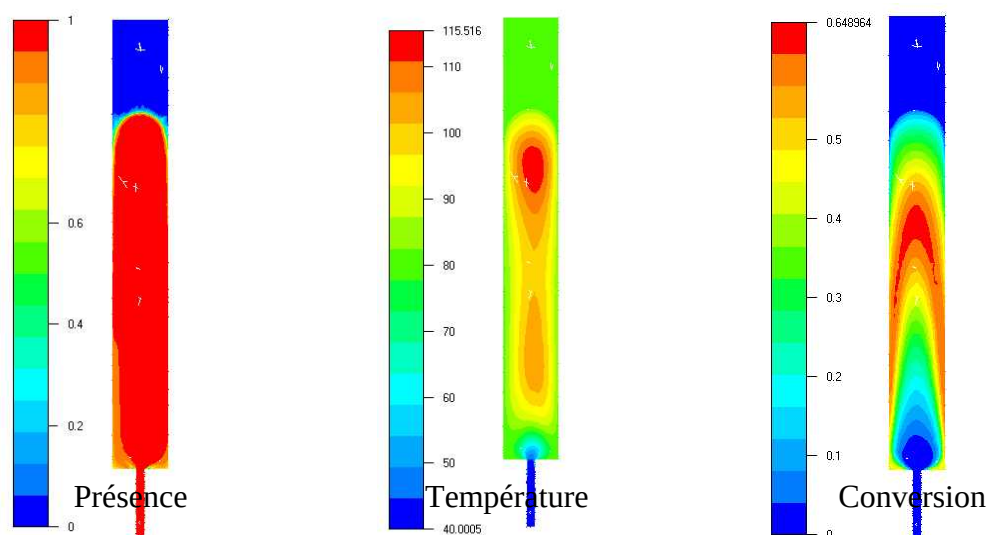


Fig. III.25 : Remplissage du moule PU à $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ au bout de 498 s (73,3%).

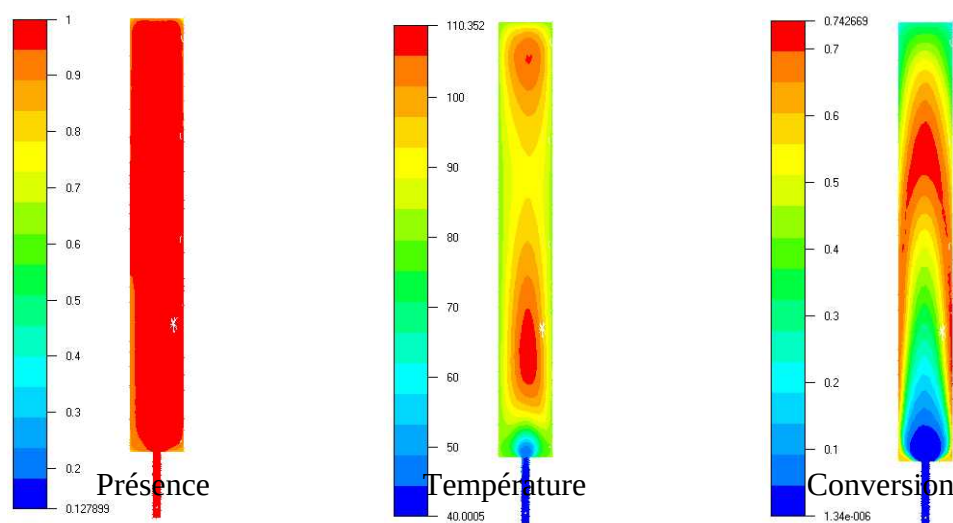


Fig. III.26 : Remplissage du moule PU à $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ au bout de 656 s (96,5%).

La confrontation au niveau des températures montre que, là encore, la réaction démarre plus vite pour le calcul avec absence de cheminée. Dans ce cas, la simulation prédit une diminution des températures au bout d'un certain temps (avant la fin du remplissage). Ceci est attribué à la régulation thermique parfaite du moule qui évacue les calories, ce qui n'est pas observé expérimentalement (la température en paroi du moule pouvant atteindre 120°C).

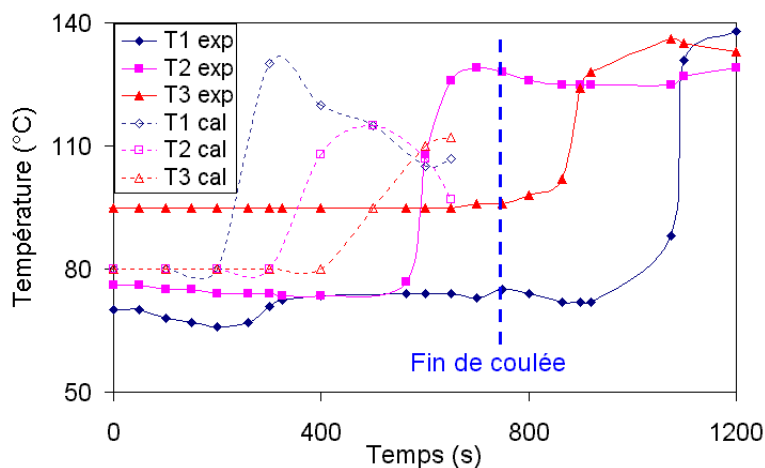


Fig. III.27 : Confrontation des températures expérimentales et calculées à $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$.

III-3.6. Conclusion

Les simulations sont réalisées avec le logiciel de remplissage REM 3D[®]. Ce logiciel utilise une approche totalement 3D, sans faire d'hypothèse géométrique et cinématique.

- ✓ La loi cinétique utilisée pour le polyuréthane est implémentée sous la forme d'un modèle de Kamal et Sourour. L'utilisation d'une forme plus complexe comme celle présentée dans le chapitre 1 est en cours.
- ✓ Le modèle rhéocinétique de Castro et Macosko est implémenté avec un exposant constant au lieu de le faire varier avec la conversion et la température comme nous l'avons montré expérimentalement. Cette approche est une première étape dans l'implémentation des modèles, le modèle complet devrait être implémenté par la suite.
- ✓ Les simulations du remplissage par coulée du polyuréthane sont réalisées avec le solveur de Stokes. L'inertie n'est alors pas prise en compte, ce qui n'a pas d'importance aux vitesses d'injection utilisées. La gravité n'est pas non plus prise en compte, ce qui est préjudiciable au niveau de la prévision de la cheminée observée expérimentalement et des températures. Les confrontations au niveau des conversions en cours de remplissage montrent des résultats comparables avec des écarts inférieurs à 10 %. La simulation montre l'importance de l'exothermie de la réaction et la sensibilité de la profondeur de prélèvement où des gradients de conversion importants apparaissent dans la largeur du moule. Le débit est bien respecté pour ce type de matériau. Les temps de calcul sont de 3 à 6 jours.

III-4. Essais d'injection du caoutchouc naturel.

III-4.1. L'injection des élastomères

L'injection des élastomères nécessite des pressions très élevées pour déformer le matériau qui est fortement visqueux. Ce procédé se rapproche de l'injection des thermoplastiques, à la différence que la matière est plastifiée à froid (50-80°C) et injectée dans un moule chaud (140-160°C) Fig. III.28. La « solidification » de la matière dans le moule est obtenue par formation du réseau tridimensionnel.

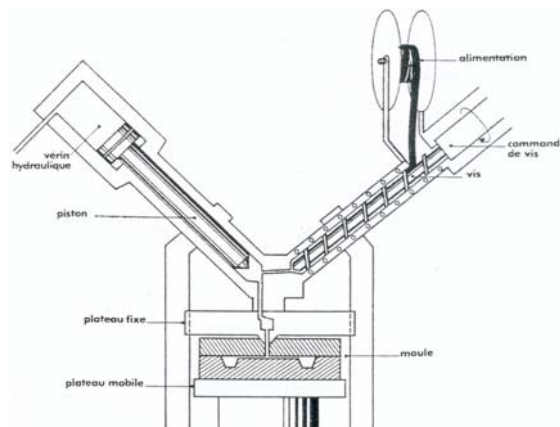


Fig. III.28 : Système d'injection des élastomères (presse à injecter verticale en Y)

III-4.2. Dispositif expérimental

III-4.2.1. Les presses à injecter

Nous utilisons deux presses (REP 100 T V 37) verticales en Y de 100 tonnes de fermeture pour nos essais d'injection (Fig. III.29). L'une est localisée à l'IFOCA de Nantes et l'autre au LRCCP (Vitry sur Seine). Les caractéristiques des presses sont données Tab. III.3.



Fig. III.29 : Presse verticale à injecter les élastomères en Y.

Le système de plastification Fig. III.30 est constitué de l'extrudeuse (1) qui est équipée de colliers chauffants et d'un circuit hydraulique de refroidissement (3). Une sonde de

température est placée en sortie d'extrudeuse (2). Un galet d'admission (8) limite les ruptures de bandes d'alimentation. L'extrudeuse force la matière dans le pot d'injection (9) également équipé de colliers chauffants et d'un circuit hydraulique. Lorsque le pot est plein, le piston d'injection pousse la matière à travers le seuil d'injection (5). Un clapet anti-retour (4) empêche la matière de remonter dans l'extrudeuse.

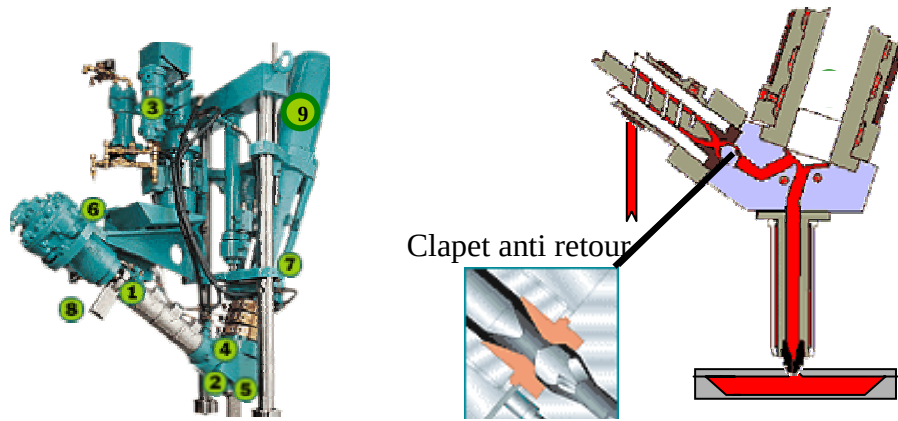


Fig. III.30 : Système de plastification d'une presse verticale en Y.

Diamètre de vis extrudeuse (D)	32 mm
Plastification extrudeuse (L/D)	15
Vitesse de rotation vis extrudeuse	0 – 178 tr/min
Diamètre de piston injection	48 mm
Capacité d'injection	500 cm ³
Pression maximale d'injection	1700 bars

Tab. III.3 : Caractéristiques des presses utilisées.

III-4.2.2. Les moules expérimentaux

Moule spirale de l'IFOCA de Nantes : il s'agit d'une spirale d'épaisseur (3 mm), de largeur (30 mm) et de longueur déroulée (630 mm). La carotte est un cône (hauteur 80 mm, diamètre d'entrée 6 mm et diamètre de sortie 8 mm). Le volume total est de 60 cm³, Fig. III.31.

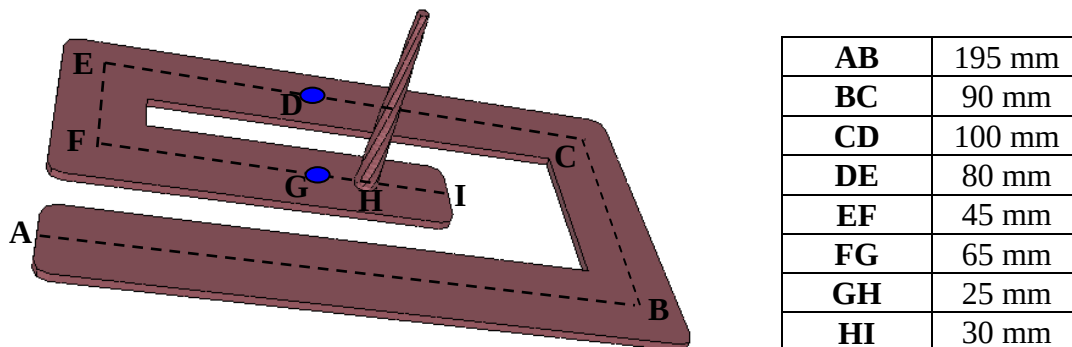
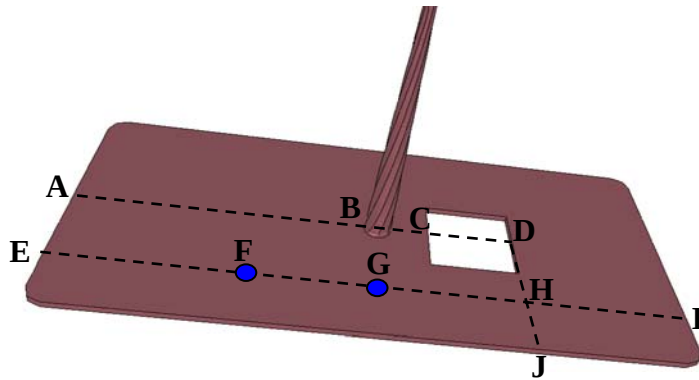


Fig. III.31 : Moule spirale de l'IFOCA de Nantes.

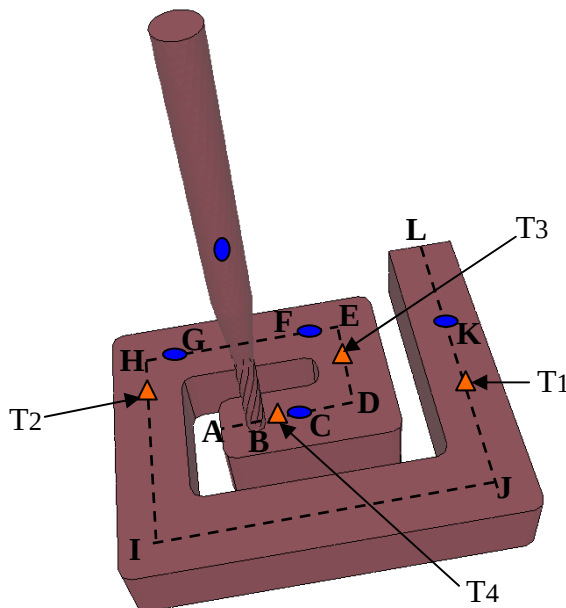
Moule plaque obstacle de l'IFOCA de Nantes : il s'agit d'un moule rectangulaire (180 mm par 84 mm), d'épaisseur 2 mm Fig. III.32. Un obstacle carré (26 mm x 26 mm), laissé en place lors de l'usinage, est placé sur un côté du moule pour rendre l'écoulement dissymétrique. La carotte est la même que précédemment. Le volume total est de 32 cm³.



AB	90 mm
BC	15 mm
CD	26 mm
AE	25 mm
EF	30 mm
FG	45 mm
GH	41 mm
HI	49 mm
DH	38 mm
HJ	17 mm

Fig. III.32 : Moule obstacle de l'IFOCA de Nantes.

Moule spirale carré du LRCCP : il s'agit d'une spirale dont la section ne permet plus de faire les hypothèses de la lubrification hydrodynamique. La section est carrée (30 mm x 30 mm) Fig. III.33. La longueur déroulée est de 550 mm. La carotte est un tube de diamètre 8mm et de hauteur 40 mm. Le volume injecté est de 497 cm³.



AB	15 mm
BC	25 mm
CD	20 mm
DE	45 mm
EF	10 mm
FG	70 mm
GH	10 mm
HI	90 mm
IJ	135 mm
JK	70 mm
KL	60 mm
BT4	10 mm
DT3	25 mm
HT2	20 mm
JT1	50 mm

Fig. III.33 : Moule spirale du LRCCP avec buse d'injection.

III-4.2.3. Acquisition des données

Moule spirale de l'IFOCA de Nantes : le moule est instrumenté avec 3 capteurs de pression. Deux sont situés dans le moule (points D et G) Fig. III.31. Une partie est rajoutée entre le pot d'injection et le seuil d'injection. Il s'agit d'un cylindre de 30 mm de diamètre et de longueur 270 mm. Le diamètre de cette géométrie est ajusté au diamètre de la carotte (6 mm) à l'aide

d'un cône (diamètre entrée 30 mm et diamètre sortie 6 mm) et d'un cylindre (diamètre 6 mm). Le troisième capteur de pression est situé au sommet de cet ensemble maintenu à la température du pot Fig.III.34. Un capteur de vitesse/déplacement est intégré au piston d'injection.

Moule plaque obstacle de l'IFOCA de Nantes : il s'agit du même système d'acquisition et de la même buse. Les deux capteurs de pression situés dans le moule sont repérés par les points F et G Fig. III.31. Le capteur buse est au même endroit Fig. III.34.

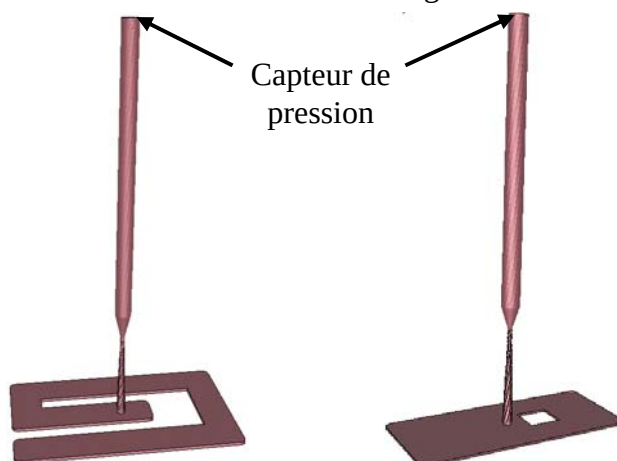


Fig. III.34 : Moules spirale et plaque obstacle carrée de Nantes avec la buse d'injection.

Moule spirale carrée du LRCCP : Ce moule est équipé de 4 capteurs de pression dans le moule dont les emplacements sont indiqués Fig. III.33 (points C F G K). Un capteur de pression est également placé en entrée de buse. La buse a une géométrie différente de celle de la presse de l'IFOCA de Nantes. Nous avons toujours un cylindre (diamètre 16 mm, longueur 110 mm), puis vient un cône (diamètre d'entrée 16 mm, diamètre de sortie 8 mm, hauteur 34 mm), enfin est ajouté un autre cylindre (diamètre 8 mm, longueur 6 mm). La carotte est cylindrique (diamètre de 8 mm et longueur de 40 mm). Le capteur de pression buse est situé dans le premier cylindre (diamètre 16 mm) à une hauteur de 80 mm de l'entrée de ce cylindre Fig. III.33. Quatre capteurs de température affleurent dans le moule. Ils sont représentés Fig. III.33 par des triangles (T_1 , T_2 , T_3 , T_4).

III-4.3. Essais réalisés à l'IFOCA de Nantes

III-4.3.1. Formulations

Nous disposons de quatre lots (de 5 kg) de formulation T3355 avec une viscosité Mooney (ML1+4) différente :

Lot 1/1 : ML1+4 = 21

Lot 1/2 : ML1+4 = 23.8

Lot 2/1 : $ML_{1+4} = 19.1$

Lot 2/2 : $ML_{1+4} = 18.4$

Les viscosités Mooney sont légèrement différentes de celles de la formulation T3355 déjà caractérisée ($ML_{1+4} = 27$, paragraphe II-5.3.2). Cette différence s'explique par le fait que la formulation ici présente a été formulée en hiver dans un atelier froid. La température de la gomme, étant de plusieurs degrés inférieure à celle de la formulation déjà caractérisée, entraîne un plus grand nombre de ruptures (voir étude de l'influence du traitement thermomécanique paragraphe II-5.5). Nous caractériserons donc cette formulation pour obtenir les paramètres du modèle d'écoulement.

L'intention de départ était de fabriquer deux lots de 10 kg avec des viscosités Mooney différentes (Lots 1/1 et 1/2 d'une part et lots 2/1 et 2/2 d'autre part) afin d'étudier l'influence de la différence de mastication au niveau de l'injection. Les lots de 10 kg n'ont pu être fabriqués que sur de petits mélangeurs en deux fois. Les difficultés de reproductibilité entraînent des viscosités Mooney différentes. Dans un premier temps, nous prenons le même lot pour pouvoir comparer les résultats obtenus avec différentes conditions et, dans un deuxième temps, nous montrerons l'influence de ces différences de viscosité.

III-4.3.2. Procédure d'injection

La presse est mise en chauffe durant une nuit. Les réglages liés à la fermeture et à l'ouverture du moule sont effectués. Un soin particulier est apporté au réglage de la course de fermeture des plateaux pour éviter la déformation du moule. Nous faisons varier la vitesse d'injection et les géométries pour valider les modèles rhéologiques, les viscosités pour valider le modèle énergétique, et les temps de vulcanisation pour valider les modèles cinétiques.

Cette première campagne d'essais se déroule à l'IFOCA de Nantes (44), encadrée par Didier Kessab et en compagnie de Romain Girard (LRCCP). Les températures des plateaux du moule sont fixées à 160°C. Les températures d'extrudeuse et de pot sont de 60°C. La pression de maintien est de 30 bars hydrauliques et le temps de maintien de 30 secondes.

Le temps de retard à l'extrusion est de 30 secondes, ce qui signifie que la vis de l'extrudeuse commence à plastifier 30 secondes avant la fin du maintien. Nous laissons un matelas de matière de 2 mm dans le pot d'injection pour éviter le contact entre le piston et le fond du pot. La vitesse de rotation de la vis, de 120 tr/min, limite les autoéchauffements.

Les autres paramètres d'injection sont ajustés suivant les essais. Ces paramètres sont la vitesse d'injection, le temps de vulcanisation et la course du piston d'injection qui représente la quantité de matière injectée. Nous pouvons également changer la matière et le moule.

Notons que, pour un changement de matière, une purge complète de l'extrudeuse et du pot d'injection est nécessaire. Un changement de moule est beaucoup plus long car la stabilisation thermique dure 12 heures.

III-4.3.3. Essais moule spirale de l'IFOCA de Nantes

Nous choisissons deux vitesses, une lente (1 mm/s) et une rapide (9 mm/s). La vitesse lente correspond à la limite de la presse, en-dessous de laquelle les pressions d'injection ne sont pas suffisantes (une alarme bloque l'injection). La limite haute est choisie en faisant des mesures de température de purge, à l'aide d'un thermocouple planté dans un extrudât (autoéchauffements de +33°C). Le temps de vulcanisation est également ajustable. Nous réalisons entre 3 et 7 essais pour chaque condition, pour stabiliser la presse et vérifier la reproductibilité de l'injection.

Le premier lot étudié est le lot 2/1 (ML1+4 = 19,1). Nous faisons varier le temps de vulcanisation (360, 330 et 300 secondes : essais 1-8, 9-13 et 14-18 Tab. III.4). En dessous de 300 secondes, la pièce n'est pas assez vulcanisée et manque de tenue mécanique pour être démoulée. En dessus de 360 secondes, la pièce est totalement vulcanisée avec risque de réversion. Les deux vitesses d'injection correspondent aux essais 1-18 (9 mm/s) et aux essais 19-33 (1 mm/s). Nous réalisons également des incomplets (essais 34-37, 38-40). Enfin, nous testons l'influence de la différence de viscosité avec le lot 1/2 (ML1+4 = 23,8) à 9 mm/s et 360 s de vulcanisation (Essais 41-46).

Paramètre	1-8	9-13	14-18	19-23	24-28	29-33	34-37	38-40	41-46
Vitesse (mm/s)	9	9	9	1	1	1	1	1	9
Course (mm)	31	31	31	31	31	31	21,4	6	31
Temps de vulc (s)	360	300	330	300	330	360	330	330	360

Tab. III.4 : Conditions d'injection moule spirale, lot 2/1 (essais 1-40), lot 1/2 (essais 41-46).

Essais 1-18 (Vitesse rapide : 9 mm/s) : La « pression buse » est celle qui est mesurée dans la buse. La « pression entrée » est celle correspondant à la lettre G et la « pression spirale » est la pression mesurée par le capteur marqué par la lettre D Fig. III.31. Lors de l'injection, le capteur buse enregistre une brusque montée de pression jusqu'à 1300 bars puis, une fois que la course atteint la valeur de 2 mm, la presse commute en pression de maintien pendant 30 secondes Fig. III.35. Pendant la phase de maintien, une montée de pression apparaît dans le moule sans raison. Ce phénomène est parfois attribué à la dilatation thermique du matériau, mais, dans notre cas, il est relativement soudain et reproductible. Une explication plus rationnelle doit alors être envisagée. Lorsque la pression de maintien est relâchée, les pressions s'effondrent dans le moule et la buse. Le démarrage de l'extrusion perturbe

légèrement la pression buse. La vulcanisation n'a pas un effet bien marqué. Les mesures MDR montrent qu'elle ne commence qu'au bout de 310 secondes à 160°C.

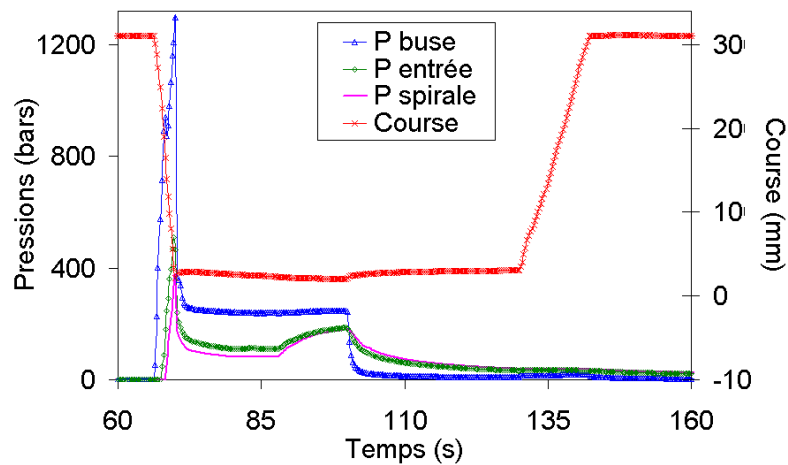


Fig. III.35 : Evolution des pressions et de la course pour les essais 1-8 (T3355 Mooney 19.1, 9 mm/s, 160°C).

La pression buse n'évolue pas linéairement lors du remplissage à la vitesse de 9 mm/s Fig. III.36. Deux pentes sont distinctes avec un accident au niveau des pressions à mi-remplissage. Cependant, il n'y a pas de rupture pour la course. La première pente correspond généralement au remplissage jusqu'à l'entrée du moule et la deuxième au remplissage du moule [Karam 1995]. Il semble que la forte vitesse imposée génère une inertie au niveau de la mise en pression de la matière dans la buse car le changement de pente apparaît alors que le premier capteur moule est déjà mis en pression. Ces résultats s'expliquent alors par les difficultés d'écoulement de cette formulation.

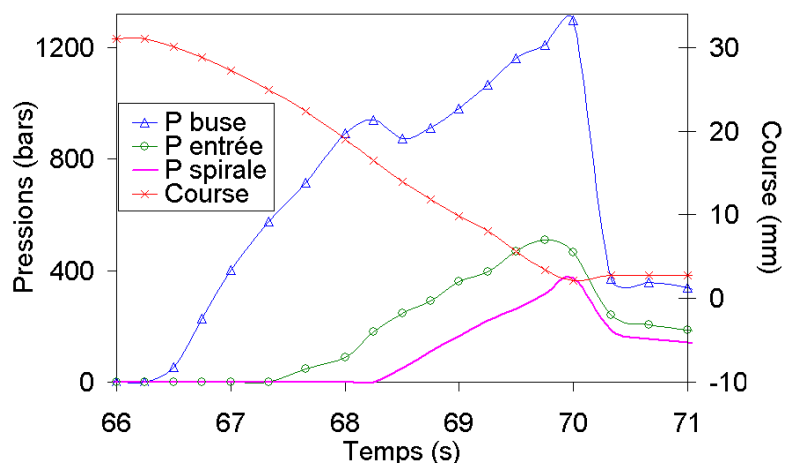


Fig. III.36 : Evolution des pressions et de la course durant le remplissage pour les essais 1-8 (T3355 Mooney 19.1, 9 mm/s, 160°C).

Les essais sont réalisés plusieurs fois pour vérifier la reproductibilité des mesures. Les pics de pression se superposent bien, Fig. III.37 à Fig. III.39. Le phénomène attribué à la

dilatation thermique démarre quasiment toujours au même moment sauf pour l'essai A. Cet essai est le premier, si bien que la matière injectée n'a pas subi le même traitement thermique.

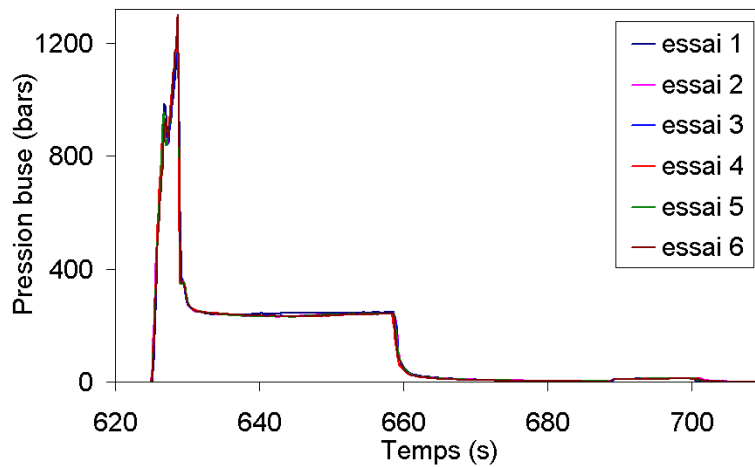


Fig. III.37 : Mise en évidence de la reproductibilité sur la pression buse (essais 1-6).

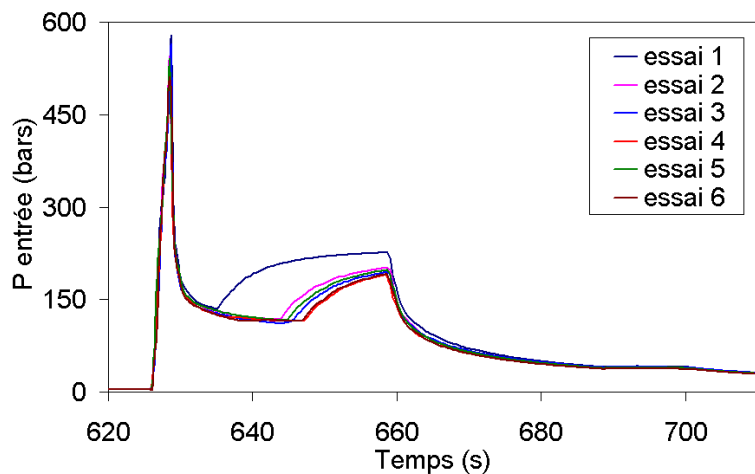


Fig. III.38 : Mise en évidence de la reproductibilité sur la pression entrée (essais 1-6).

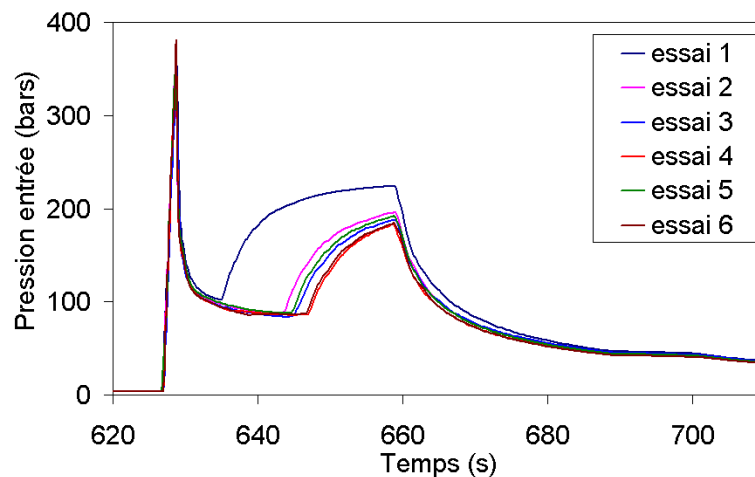


Fig. III.39 : Mise en évidence de la reproductibilité sur la pression spirale (essais 1-6).

Essais 19-33 (Vitesse d'injection : 1mm/s) : Les pressions chutent de façon significative (la pression buse maximale passe de 1291 bars à 753 bars, la pression entrée de 512 à 325 bars et

la pression spirale de 376 à 217 bars. Le phénomène attribué à la dilatation thermique du matériau est toujours présent (Fig. III.40). La qualité des courbes au niveau du remplissage est nettement meilleure, sans effet d'inertie Fig. III.41. L'évolution des pressions entrée et spirale est linéaire. L'évolution de la pression au niveau de la buse présente deux pentes. La première est élevée et correspond au temps de remplissage de la carotte. Puis la deuxième pente est beaucoup moins marquée et est la même que pour les pressions entrée et spirale.

Le temps de remplissage passe de 3,5 secondes à 9 mm/s à 29 secondes à 1 mm/s Fig. III.42. Si les débits étaient respectés, le temps de remplissage correspondant au volume de l'empreinte serait de 3,68 secondes à 9 mm/s et de 33,15 secondes à 1 mm/s. Nous voyons donc que la presse injecte légèrement plus vite que la consigne. Le phénomène observé pendant la phase de maintien génère la même augmentation de pression pour les deux vitesses Fig. III.43 et Fig. III.44.

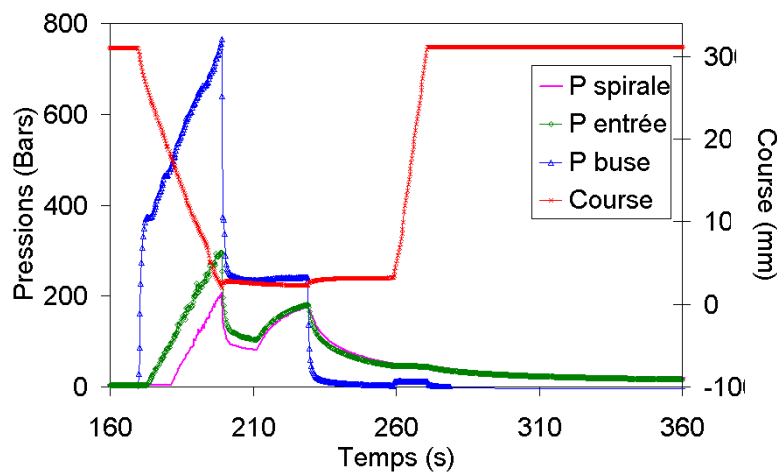


Fig. III.40 : Evolution des pressions et de la course pour les essais 19-23 (T3355 Mooney 19.1, 1 mm/s, 160°C).

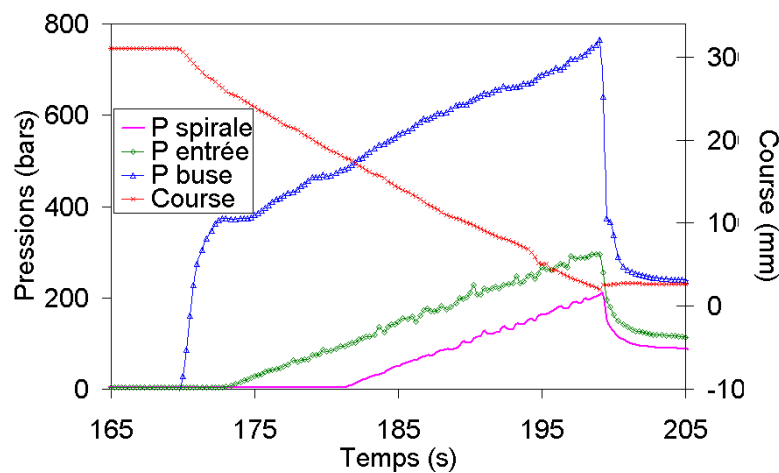


Fig. III.41 : Evolution des pressions et de la course durant le remplissage pour les essais 19-23 (T3355 Mooney 19.1, 1 mm/s, 160°C).

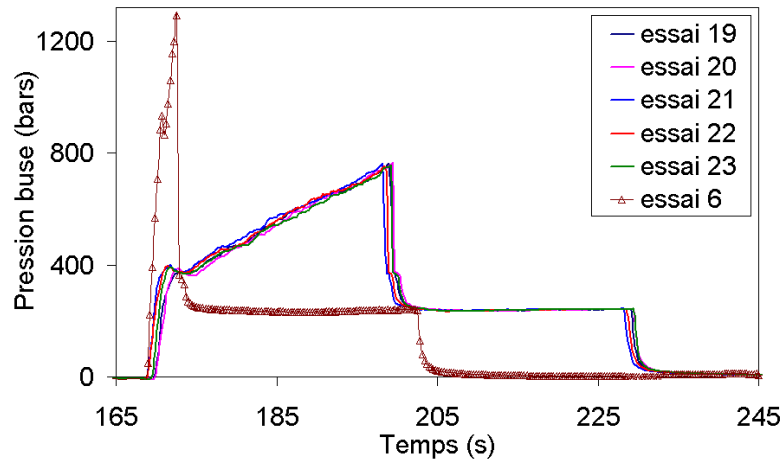


Fig. III.42 : Reproductibilité de la pression buse à 1 mm/s (essais 19-23) et comparaison avec la pression obtenue à 9 mm/s (essai 6) (T3355 Mooney 19.1, 160°C).

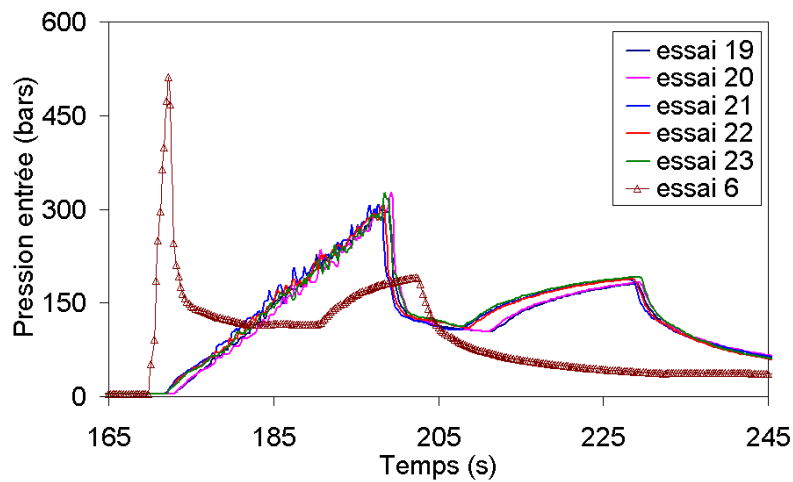


Fig. III.43 : Reproductibilité de la pression entrée à 1 mm/s (essais 19-23) et comparaison avec la pression obtenue à 9 mm/s (essai 6) (T3355 Mooney 19.1, 160°C).

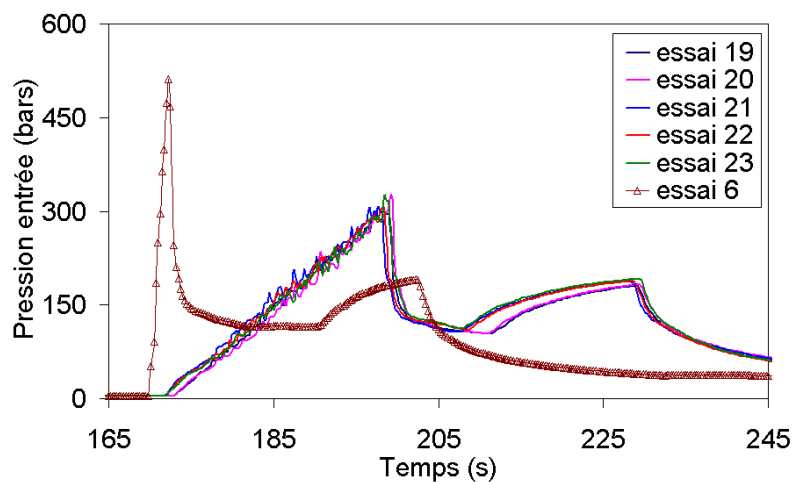


Fig. III.44 : Reproductibilité de la pression spirale à 1 mm/s (essais 19-23) et comparaison avec la pression obtenue à 9 mm/s (essai 6) (T3355 Mooney 19.1, 160°C).

Des incomplets sont réalisés sur cette géométrie. La figure Fig. III.45 montre les fronts d'écoulement obtenus à deux temps différents. La première pièce correspond à une course de 6 mm et la seconde à une course de 21,4 mm (la course pour le remplissage complet est de 31 mm). L'intérêt de ces incomplets réside dans les comparaisons à venir avec la simulation. En effet, nous voyons que le front est fortement déséquilibré et dissymétrique dans le virage.



Fig. III.45 : Incomplets sur moule spirale réalisés pour des courses de 6 et 21,4 mm.

Essais 41-46 : L'objet de ces essais est d'étudier la différence de viscosité entre les deux matériaux (passage d'une viscosité Mooney de 19,1 à 23,8). Les courbes de pression obtenues avec les deux matériaux Fig. III.46 se superposent parfaitement. Ce résultat n'est pas tellement surprenant dans le sens où une chute de 4,7 points Mooney n'est pas considérée par les caoutchoutiers comme une différence importante. Néanmoins, il s'agit en général de l'ordre de grandeur de la chute de viscosité liée au passage dans l'extrudeuse, le pot d'injection et la buse de la presse. Ainsi, le matériau de viscosité Mooney 23,8 en entrée d'extrudeuse ressort de la buse avec une viscosité Mooney de l'ordre de 19.

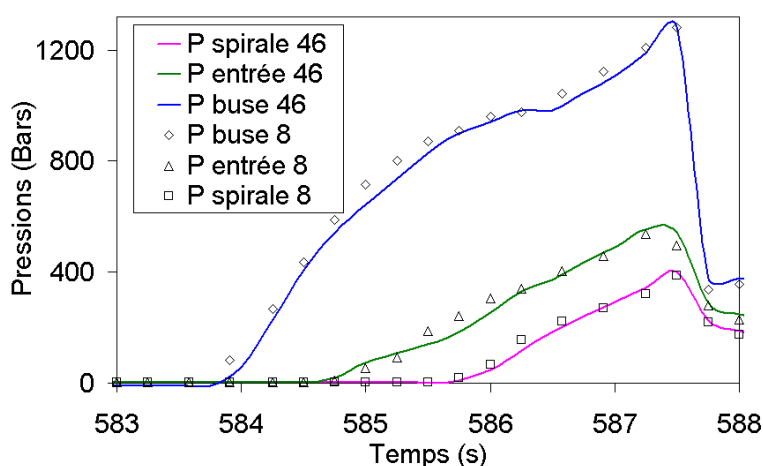


Fig. III.46 : Comparaison des viscosités 19,1 (essai 8) et 23,8 (essai 46) (9 mm/s – 160°C)

Des essais sont réalisés avec la formulation T3354 (viscosité Mooney 15) pour une vitesse d'injection de 3 mm/s. Les courbes de pression sont présentées Fig. III.47 et Fig. III.48. En appliquant la pression de maintien plus longtemps, nous montrons que les montées de pression dans le moule pendant la vulcanisation tendent vers la pression buse. Un équilibre des pressions s'établit ainsi dans l'ensemble moule-buse.

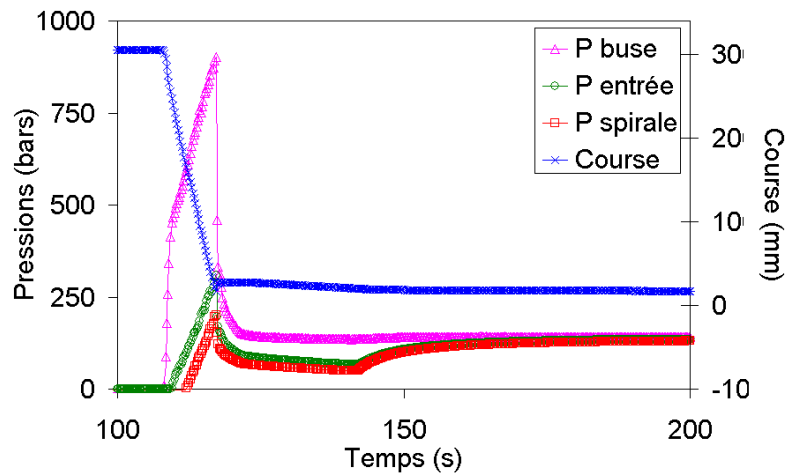


Fig. III.47 : Pressions et course (T3354 Mooney 15, 3 mm/s, 160°C).

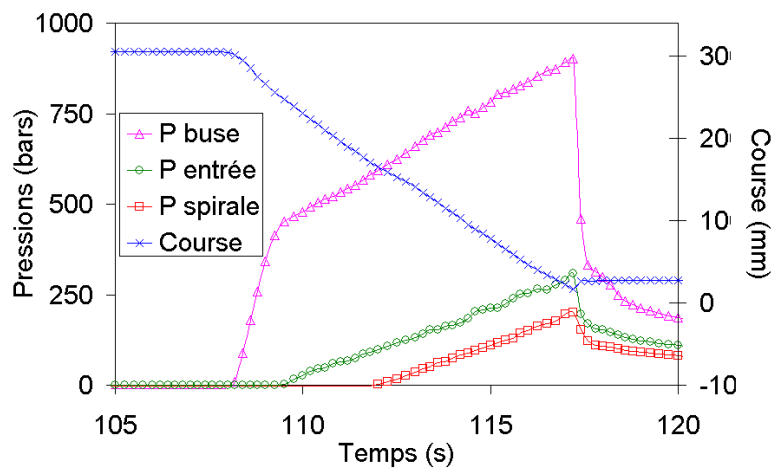


Fig. III.48 : Pressions et course durant le remplissage (T3354 Mooney 15, 3 mm/s, 160°C).

III-4.3.4. Essais moule plaque obstacle carré

Nous utilisons le moule plaque obstacle carré de l'IFOCA de Nantes avec le lot 1/2 (Mooney 23,8). Cette deuxième géométrie présente l'avantage de rendre les écoulements dissymétriques. Nous réalisons donc de nombreux incomplets (essais P1–P11) Tab. III.5.

	P1	P2	P3	P4	P5-P6	P7-P8	P9-P11	P12-P13	P15-P17	P18	P19-P21
Vitesse (mm/s)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	9
Course (mm)	180	200	220	230	230	250	270	270	270	130	270
Temps de vulc (s)	300	300	300	300	330	330	330	360	390	360	360

Tab. III.5 : Conditions d'injection moule spirale, lot 1/2 de viscosité Mooney 23,8.

Nous utilisons les deux vitesses précédentes. A 1 mm/s, nous observons une première montée en pression pour le capteur buse Fig. III.49, puis une montée très lente apparaît et enfin, un pic de pression apparaît en fin de remplissage. Les deux capteurs placés dans le moule (capteurs F et G Fig. III.32) montrent une légère montée en pression avec un pic en fin de remplissage. Ce pic est dû soit à une commutation tardive (volume injecté de 54 cm³ au lieu de 32 cm³) soit au déséquilibre des fronts générés par l'obstacle carré.

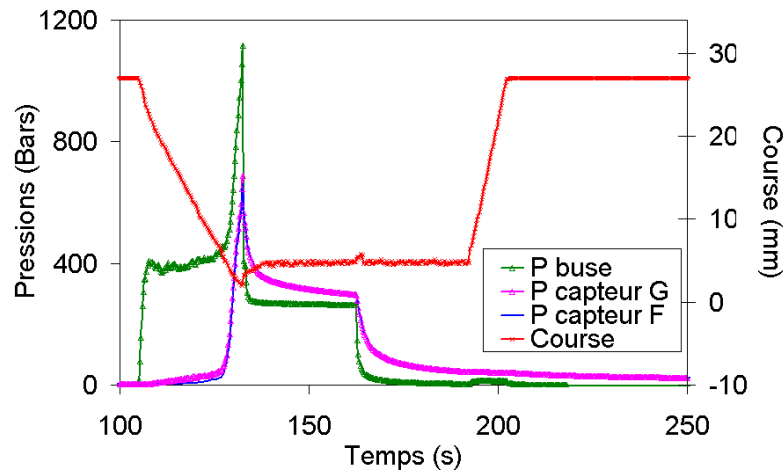


Fig. III.49 : Evolution des pressions et de la course pour les essais P9 à P11 (Moule plaque obstacle carré - T3355 Mooney 23.8, 1 mm/s, 160°C).

En injectant à 9 mm/s, le même type de courbes est obtenu Fig. III.50 et Fig. III.51. Comme pour le moule spirale, la première pente est accompagnée d'un pic pour le capteur buse.

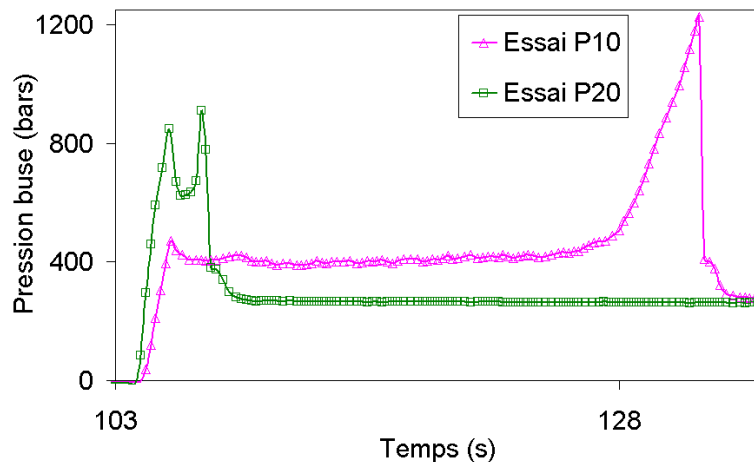


Fig. III.50 : Evolution de la pression buse pour les essais P10 (1 mm/s) et P20 (9 mm/s) (Moule plaque obstacle carré - T3355 Mooney 23.8, 160°C).

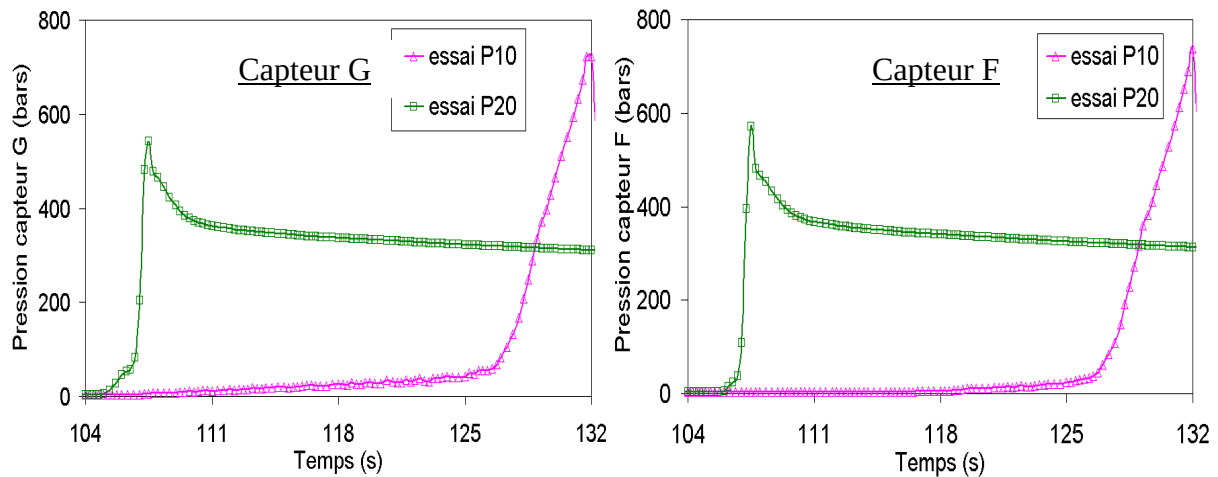


Fig. III.51 : Evolution des pressions capteurs G et F pour les essais P10 (1 mm/s) et P20 (9 mm/s) (Moule plaque obstacle carré - T3355 Mooney 23.8, 160°C).

Deux incomplets sont présentés ci dessous Fig. III.52 pour des courses de 13 et 18 mm. L'intérêt du moule plaque obstacle carré est mis en évidence en comparant les fronts de matière. Le front qui ne rencontre pas l'obstacle est un front classique pour un polymère pseudoplastique injecté lors d'un écoulement type Poiseuille plaque. Le front qui rencontre l'obstacle se scinde en deux parties qui se rejoignent une fois l'obstacle contourné. Pour une course de 18 mm (2° photo), les fronts se sont ressoudés et gardent en mémoire la présence de l'obstacle. Le front n'ayant pas rencontré d'obstacle arrive alors pratiquement au contact du moule. La partie sans obstacle se remplit alors totalement tandis que l'autre ne l'est pas. La matière qui se divisait jusqu'à présent en deux débits (un pour chaque partie de moule) est entièrement injectée dans la partie contenant l'obstacle, qui subit alors une montée en pression. Cette hypothèse peut expliquer le pic observé en fin de remplissage sur l'ensemble des courbes de pression.

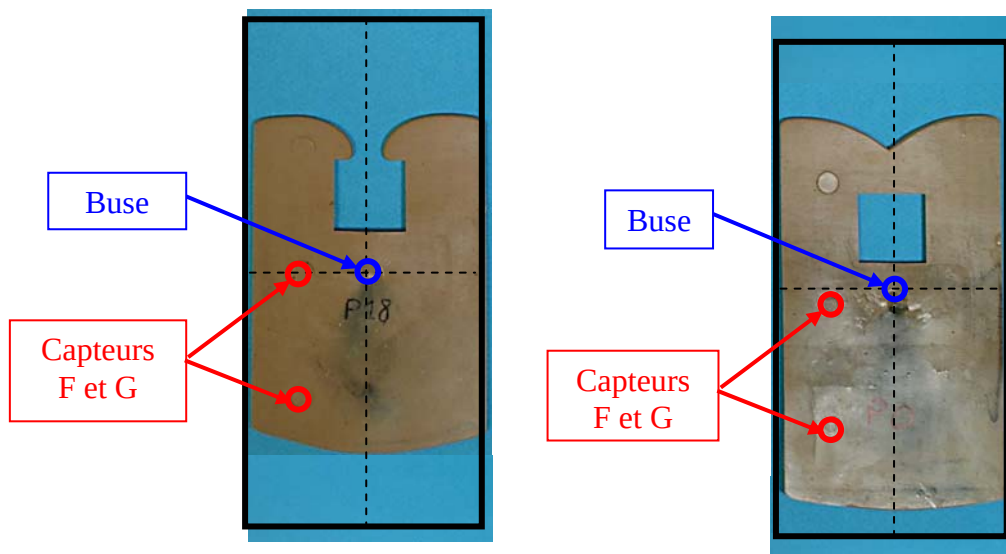


Fig. III.52 : Incomplets sur moule plaque obstacle carré (courses de 13 mm et de 18 mm).

III-4.4. Essais réalisés au LRCCP

III-4.4.1. Formulations

Deux formulations sont utilisées pour ces essais, la formulation T3354 et la formulation T3355. La formulation T3354 a une viscosité Mooney $ML_{1+4} = 16,4$. Nous avons fabriqué deux lots de T3355 car la quantité initialement prévue s'est avérée insuffisante. Malgré les précautions prises par l'opérateur ayant effectué le deuxième mélange, les deux mélanges n'ont pas la même viscosité, bien que les conditions de malaxage soient les mêmes. Le premier mélange a une viscosité Mooney de 35,7 et le deuxième de 22,2. Nous verrons que ces résultats pourront être mis à profit pour l'étude de l'influence du traitement thermomécanique, puisque dans ce cas là, la différence de viscosité Mooney est significative.

III-4.4.2. Procédure d'injection

Nous faisons varier le temps de vulcanisation (pour valider la cinétique de vulcanisation) et la vitesse de remplissage (pour valider la rhéologie). Nous jouons en plus avec la température du moule pour valider la cinétique et la rhéologie. Cette campagne d'essais se déroule au LRCCP (Vitry sur Seine, 94) en compagnie de R. Girard (LRCCP).

La pression de maintien est de 130 bars hydrauliques. La course de commutation en maintien est de 1 mm. Cette course définit l'épaisseur du matelas de matière quand le piston d'injection arrive en bout de course. Nous cherchons dans le cadre de ces essais à mieux ajuster le retard à l'extrusion pour éviter que la matière ne grille dans le pot. Nous choisissons de mettre l'extrudeuse en action 5 minutes avant la fin de l'essai. Les températures de pot et extrudeuse sont fixées à 60°C.

III-4.4.3. Essais moule spirale section carrée (Formulation T3354)

La limite basse en vitesse d'injection est de 4 mm/s. En dessous, les pressions ne sont pas suffisantes pour que la presse injecte. Afin de garder un écart significatif entre notre limite basse et notre limite haute, nous choisissons une vitesse maximale de 25 mm/s. Le temps de vulcanisation est ajusté à partir des courbes obtenues au MDR et également en vérifiant l'absence de bulles à cœur caractéristiques d'une sous-vulcanisation. Le temps optimal de vulcanisation est de 20 min. Ce temps est relativement long par rapport aux essais précédents (temps de 6 min). Nous devons donc nous contenter de deux essais pour chaque condition car nous sommes limités en temps et en quantité matière. Le temps minimum de vulcanisation pour pouvoir extraire la pièce est de 15 min. La pièce est très difficile à extraire de son empreinte à cause de l'effet ventouse associé son épaisseur.

Paramètre	A4-A5	A6-A7	A8-A9	A10-A11	A12-A13	A14	A15
Vitesse (mm/s)	15	15	4	4	15	4	25
Course (mm)	27	27	27	27	27	27	27
Temps de vulc (en s)	1200	900	900	1200	1500	1500	1500

Tab. III.6 : Conditions d'injection moule spirale carrée, formulation T3354.

Des mesures de température sont réalisées sur la matière en sortie de purge pour avoir une idée de son auto-échauffement quand elle rentre dans le moule Fig. III.53. Notons que la matière traverse la carotte (à 160°C) avant d'être récupérée pour la mesure de température. Aux faibles vitesses d'injection (4 mm/s), la température matière est élevée. Nous supposons que c'est parce que la matière est restée longtemps au contact de la carotte (traversée de la carotte en 20 secondes). Aux plus fortes vitesses (15 mm/s), ce temps diminue (5 secondes), si bien que la température matière diminue. Aux vitesses plus élevées, l'auto-échauffement prend une part plus importante, si bien que la température augmente de nouveau.

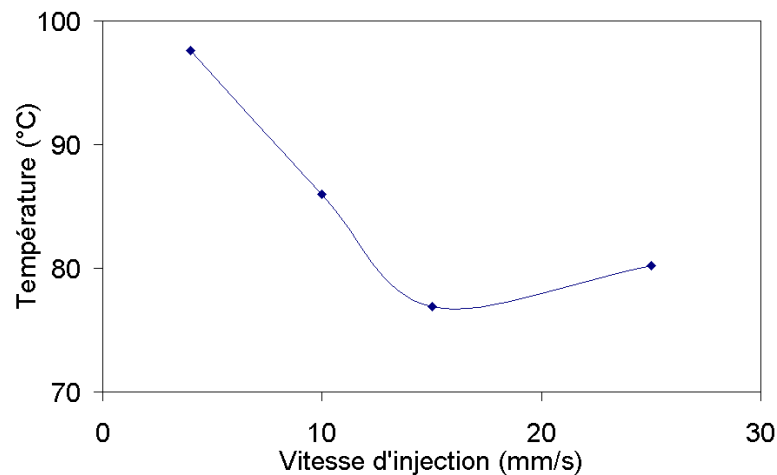


Fig. III.53 : Température en sortie de carotte pour différentes vitesses d'injection.

L'acquisition de données est bien moins optimisée que sur la presse de l'IFOCA de Nantes. Notamment, lorsque le moule est rempli, les signaux des capteurs de pression présentent de brusques sauts de pression. Les signaux obtenus pendant le remplissage sont eux corrects. Nous travaillons avec trois vitesses d'injection (4, 15 et 25 mm/s). La pression de buse présente deux pentes distinctes Fig. III.54 à Fig. III.56. Les valeurs au niveau du plateau sont de l'ordre de 75 bars (4 mm/s), 95 bars (15 mm/s) et 99 bars (25 mm/s). Plus la vitesse (donc le débit) est grand et plus la pression est élevée. L'influence du débit n'est cependant pas très marquée. Ces résultats sont en accord avec ceux de [Andrietti et al. 1991] qui montrent également une faible influence du débit pour un caoutchouc naturel par rapport à un EPDM.

Les capteurs C et F détectent de la matière rapidement car ils sont situés près du seuil. La pression qu'ils enregistrent augmente progressivement. Le capteur K, situé en fin de

spirale, ne détecte une pression que très tard. La montée en pression due à la fin du remplissage n'apparaît pas sur ce capteur.

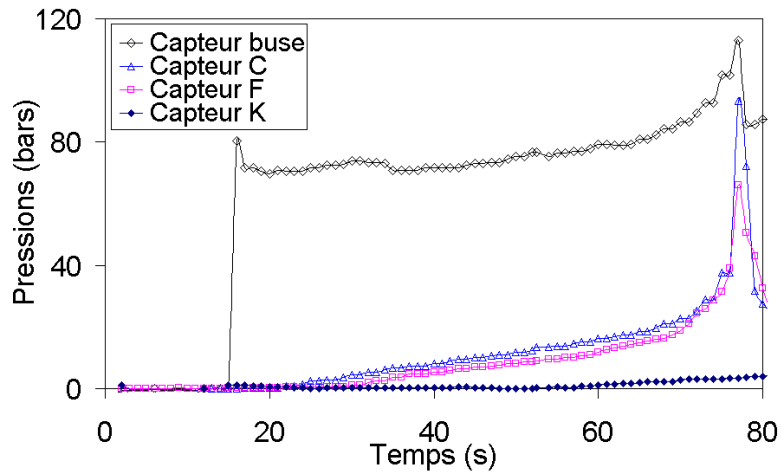


Fig. III.54 : Evolution des pressions au cours du remplissage (T3354 Mooney 16.4, 4 mm/s, 160°C).

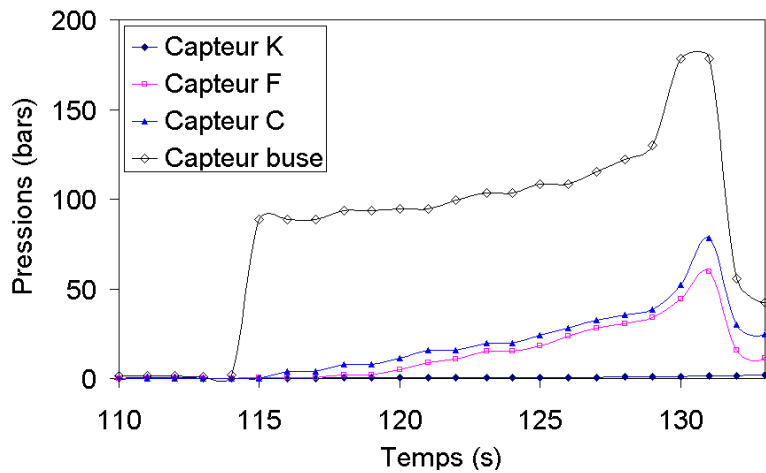


Fig. III.55 : Evolution des pressions au cours du remplissage (T3354 Mooney 16.4, 15 mm/s, 160°C).

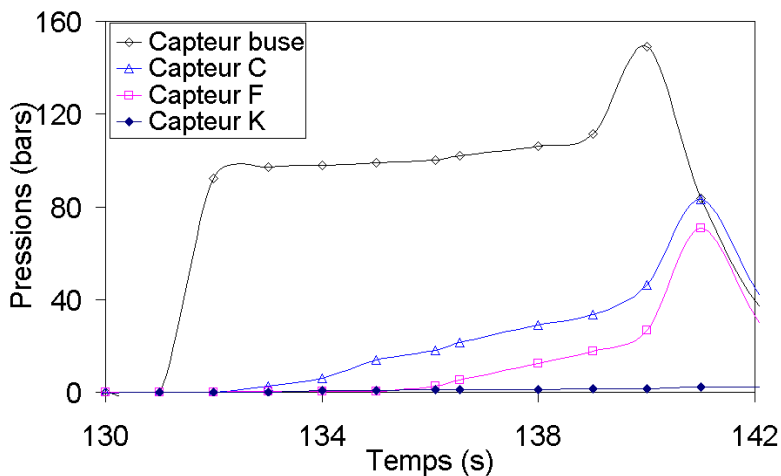


Fig. III.56 : Evolution des pressions au cours du remplissage (T3354 Mooney 16.4, 25 mm/s, 160°C).

L'évolution des températures dans le moule durant le cycle d'injection permet de mettre en évidence la cinétique de vulcanisation. En règle générale, de légers écarts apparaissent entre la consigne et la température mesurée. Les capteurs affleurent dans le moule et ne mesurent qu'une température de surface. La température à cœur du moule est bien en accord avec la température de consigne. Les courbes Fig. III.57 à Fig. III.59 montrent d'abord une chute de température associée au passage de la matière froide qui vient d'être injectée et qui n'est pas encore en température. La chute est de l'ordre de 5°C et est logiquement d'autant plus importante que le capteur est près du seuil. Puis la température augmente significativement (de l'ordre de 8°C). Cette augmentation de température est liée à l'inertie de la régulation thermique du moule qui compense la perte de chaleur pour maintenir le moule à 160°C. L'exothermie de la réaction génère des échauffements de l'ordre de 5°C (paragraphe I-6.1.2). Les mesures MDR montrent que la réaction commence au bout de 310 secondes et se termine en 1500 secondes à 160°C. La température dépasse les 160°C aux alentours de 350 secondes pour diminuer après 900 secondes Fig. III.58. L'augmentation de température serait donc bien due à l'exothermie de réaction et à la compensation thermique de la régulation.

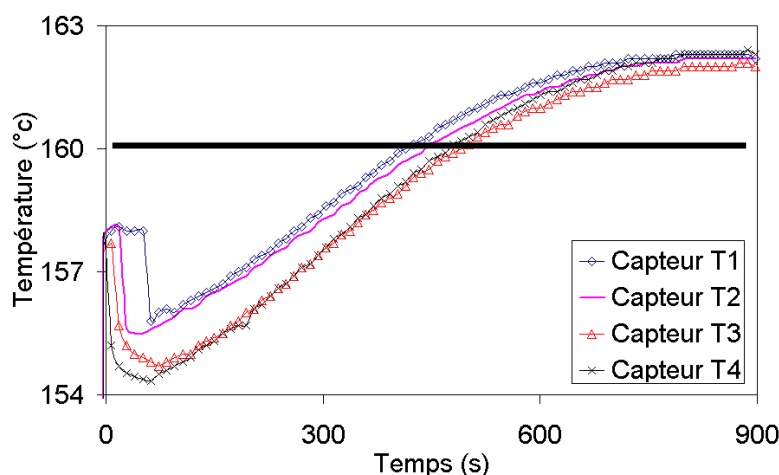


Fig. III.57 : Evolution des températures (T3354 Mooney 16.4, 4 mm/s, 160°C).

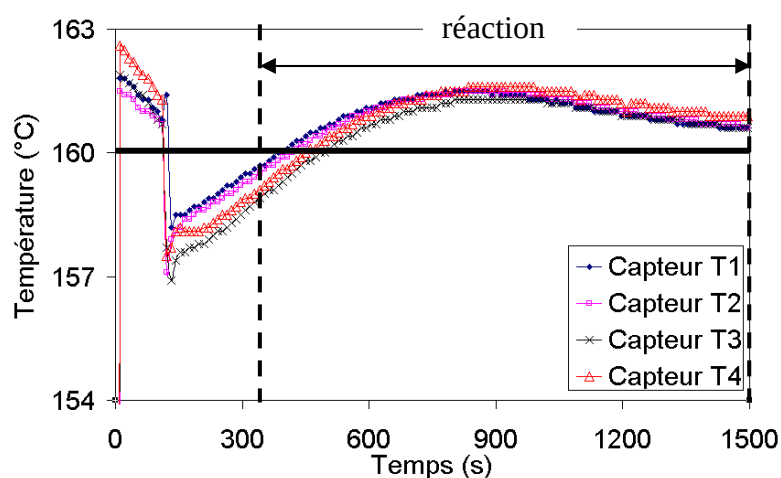


Fig. III.58 : Evolution des températures (T3354 Mooney 16.4, 15 mm/s, 160°C).

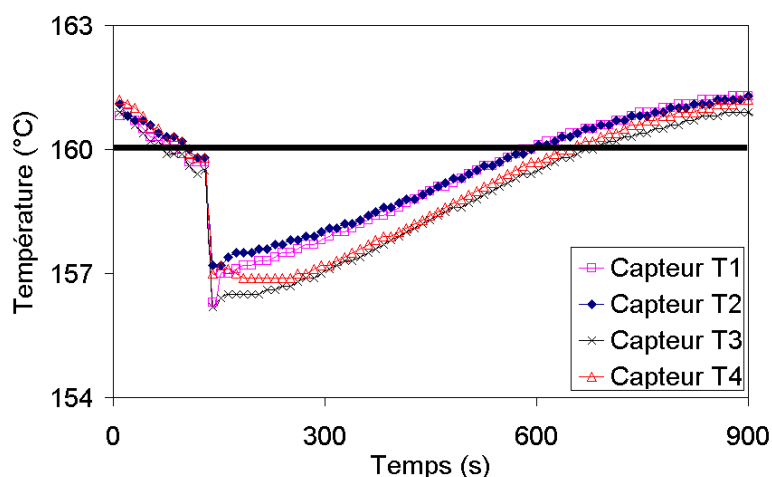


Fig. III.59 : Evolution des températures (T3354 Mooney 16.4, 25 mm/s, 160°C).

III-3.4.4. Essais moule spirale section carrée (Formulation T3355)

Les mêmes essais sont réalisés avec la formulation T3355. Le temps de vulcanisation est plus long. Nous ne disposons pas de suffisamment de matière pour réaliser la même campagne d'essais que précédemment. Nous injectons à deux vitesses différentes et avec trois temps de vulcanisation. La vulcanisation complète de la pièce est obtenue en 1800 secondes (mesures MDR). Ces essais sont donc, là encore, relativement longs.

Paramètre	A18-A23	A19-A22	A20-A21	A24	A25	A26-A27
Vitesse (en mm/s)	4	4	4	15	15	15
Course (en mm)	27	27	27	27	27	27
Temps de vulc (en s)	1800	1500	1200	1800	1500	1200

Tab. III.7 : Conditions d'injection moule spirale carrée, formulation T3355 (viscosité Mooney 35,7). Température de régulation moule 160°C.

Les relevés de pression ont la même allure que pour la formulation T3354 avec deux pentes distinctes. Les pressions dans le moule relevées par les capteurs C et F sont très proches. Elles augmentent linéairement au cours du remplissage, avec un pic en fin de remplissage. Le capteur K qui se situe en bout de spirale ne détecte une légère pression qu'en fin de remplissage. Les pressions mesurées sont supérieures aux pressions mesurées avec la formulation T3354 (viscosité Mooney plus élevée pour la T3355). Le passage de 4 mm/s à 15 mm/s génère des pressions un peu plus importantes. Les évolutions de température dans la spirale présentent les mêmes caractéristiques que précédemment. Après une première chute de température associée à l'arrivée de matière froide, la régulation thermique du moule et l'exothermie de la réaction entraînent ensuite une hausse de température. Aux temps longs, la régulation thermique du four tend à ramener les températures à 160°C.

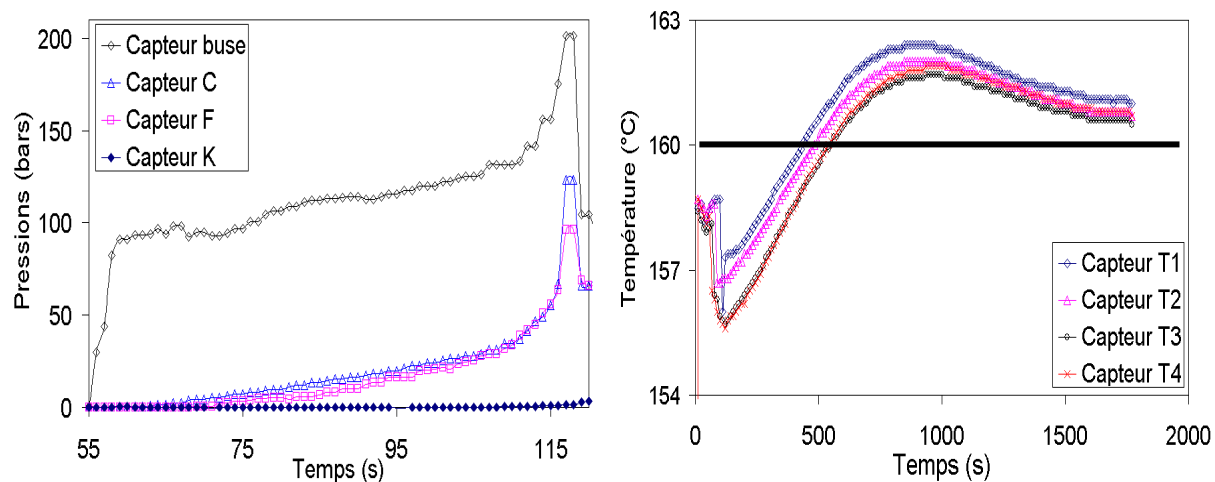


Fig. III.60 : Evolution des pressions et températures (T3355 Mooney 35.5, 4 mm/s, 160°C).

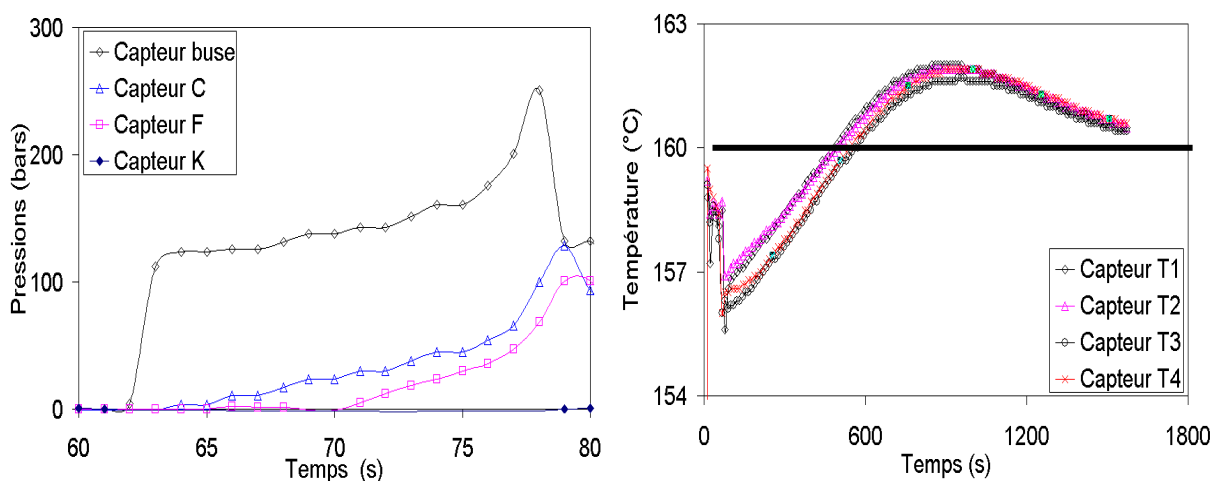


Fig. III.61 : Evolution des pressions et températures (T3355 Mooney 35.5, 15 mm/s, 160°C).

Ces essais sont complétés avec la formulation T3355 ayant une viscosité Mooney de 13,5 points inférieure à la précédente. Les essais 20 et 24 sont repris afin de voir l'influence du traitement thermomécanique sur les pressions.

Paramètre	A36	A34	A35	A37
Vitesse (en mm/s)	4	15	15	25
Course (en mm)	27	27	27	27
Temps de vulc (en s)	1200	1800	1500	1200

Tab. III.8 : Conditions d'injection moule spirale carrée, formulation T3355 (ML1+4 = 22,2).

Les courbes de pression sont obtenues pour trois vitesses différentes (4, 15 et 25 mm/s). La forme des courbes de pression est toujours la même. Les températures présentent encore les mêmes évolutions au cours du temps Fig. III.62 à Fig. III.64.

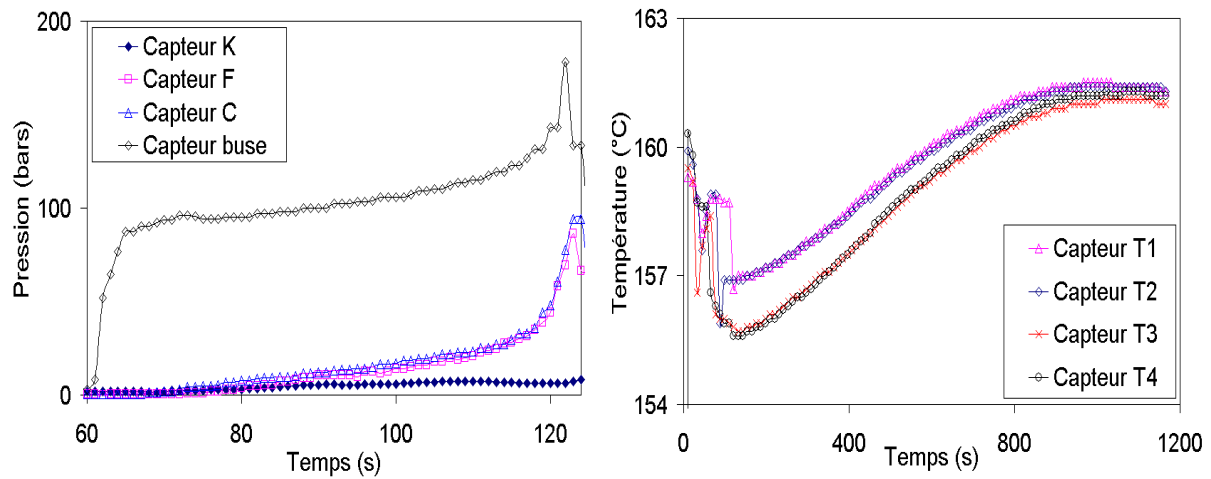


Fig. III.62 : Evolution des pressions et des températures en cours de remplissage (T3355 Mooney 22.2, 4mm/s, 160°C).

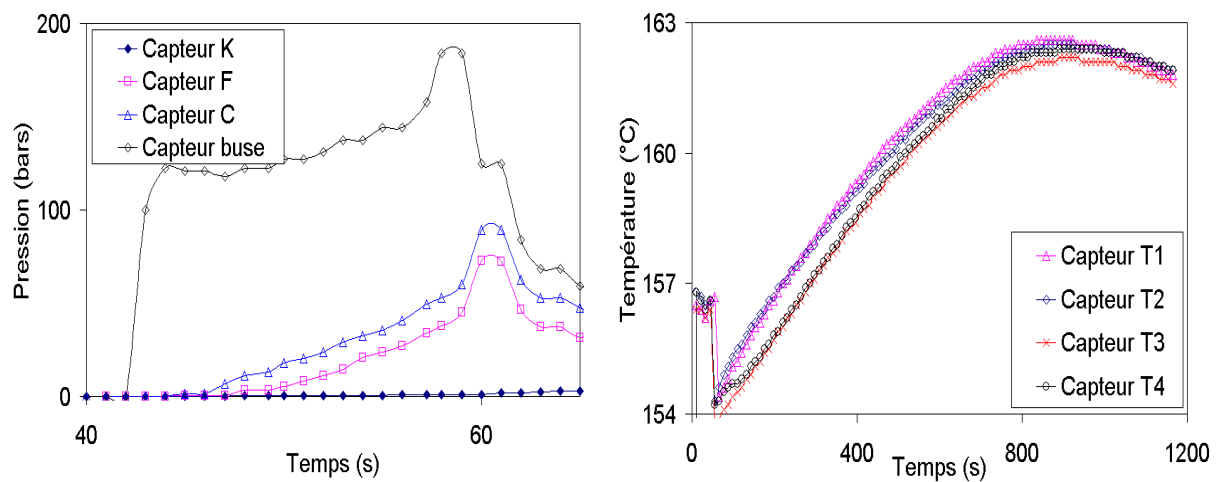


Fig. III.63 : Evolution des pressions et des températures en cours de remplissage (T3355 Mooney 22.2, 15 mm/s, 160°C).

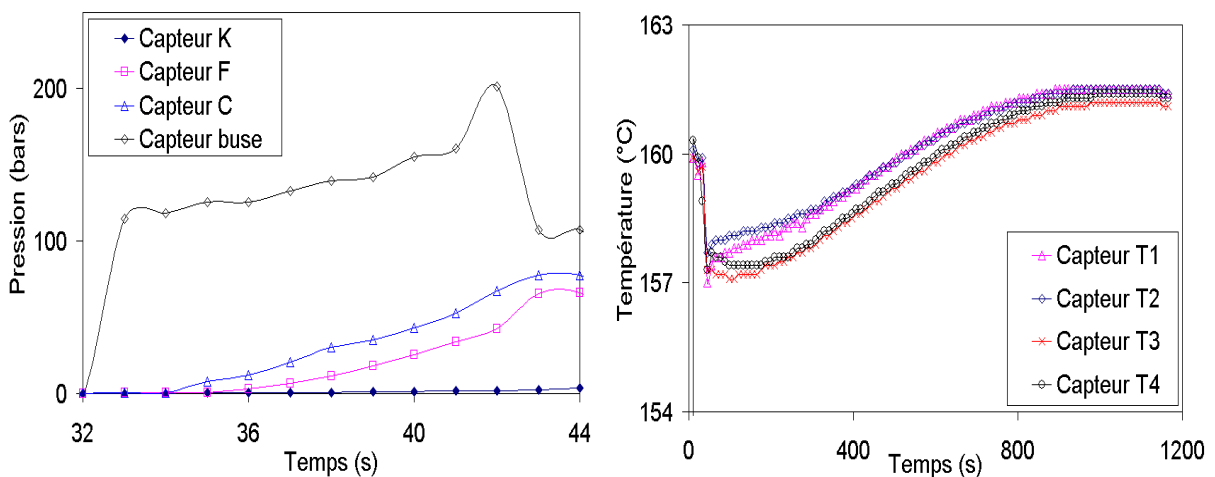


Fig. III.64 : Evolution des pressions et des températures en cours de remplissage (T3355 Mooney 22.2, 25 mm/s, 160°C).

De façon surprenante, la différence de traitement thermomécanique n'engendre que de faibles écarts de pression Fig. III.65. Ces résultats sont néanmoins rassurants car il est difficile d'obtenir des formulations de même viscosité quand elles sont fabriquées en deux fois.

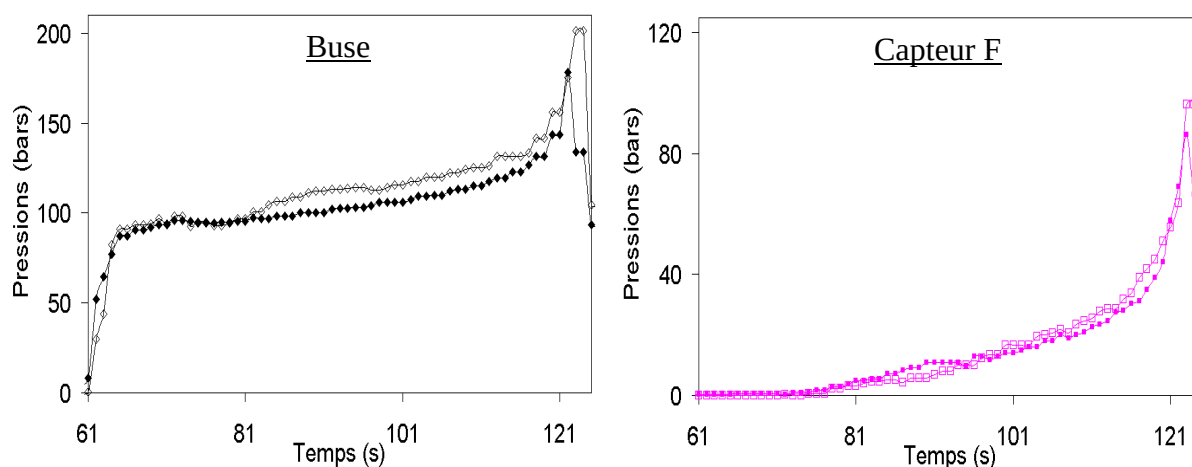


Fig. III.65 : Evolution des pressions pour la formulation T3355 avec des viscosités Mooney différentes (symboles vides : ML1+4 = 35,7 ; symboles pleins : ML1+4 = 22,2).

L'influence de la température de régulation de moule est étudiée en fixant la température de consigne à 145°C. Une nuit de stabilisation thermique est nécessaire pour obtenir l'équilibre thermique.

Paramètre	A28	A29	A30	A31	A32	A33
Vitesse (en mm/s)	4	4	4	15	15	15
Course (en mm)	27	27	27	27	27	27
Temps de vulc (en s)	1800	1500	1200	1800	1500	1200

Tab. III.9 : Conditions d'injection moule spirale carrée, formulation T3355 (viscosité Mooney 22,2). Température de régulation moule 145°C.

Les évolutions de pression et température ont la même allure que précédemment Fig. III.66 et Fig. III.67. Nous observons la même tendance concernant le suivi de température. L'évolution de la température à 4 mm/s est plus importante qu'à 15 mm/s avec un autoéchauffement de 5°C par rapport à la consigne (moins de 2°C à 15 mm/s). En même temps, la régulation thermique semble plus efficace puisque la redescente en température intervient au bout de 800 s, tandis que la température continue d'augmenter pour ce temps là à 15 mm/s. Cette brusque montée en température à 4 mm/s ne s'explique pas.

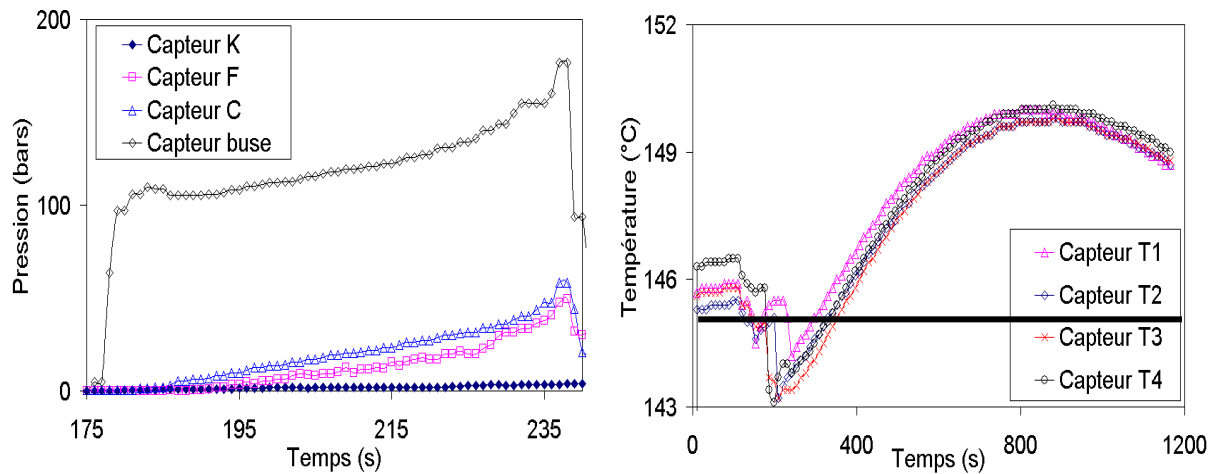


Fig. III.66 : Evolution des pressions et des températures en cours de remplissage à 4 mm/s (Formulation T3355 viscosité Mooney 22,2) à 145°C.

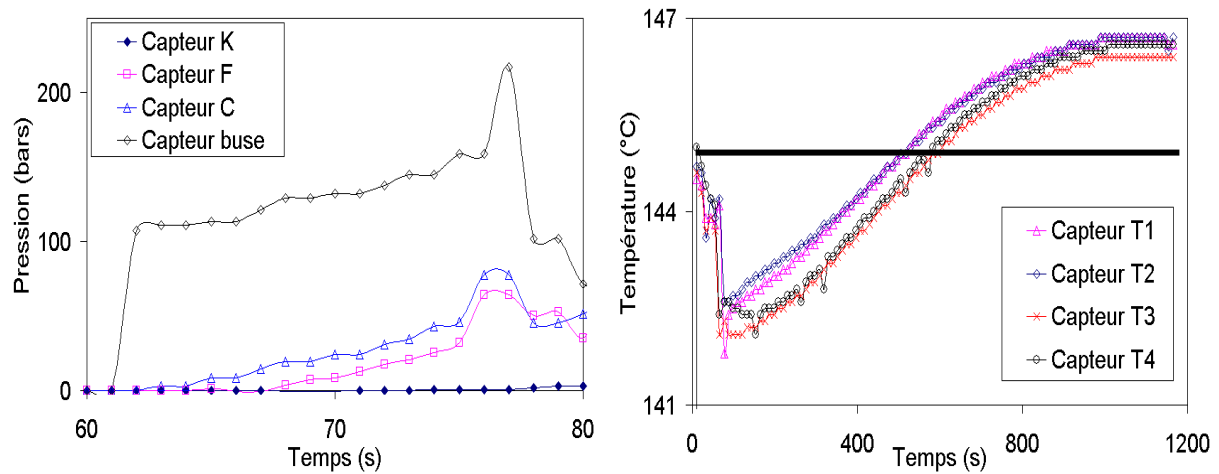


Fig. III.67 : Evolution des pressions et des températures en cours de remplissage à 15 mm/s (Formulation T3355 viscosité Mooney 22,2) à 145°C.

Les pressions sont plus élevées Fig. III.68 à 145°C. L'influence de la température est bien marquée pour la pression buse et moins pour les pressions mesurées dans le moule.

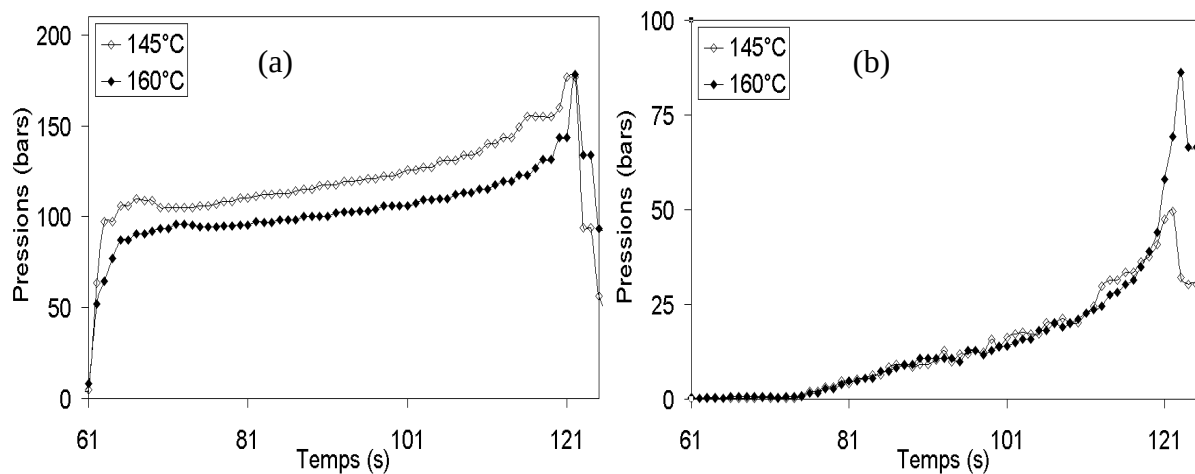


Fig. III.68 : Evolution des pressions de buse (cas a) et capteur C (cas b) pour la formulation T3355 (ML1+4 = 22,2) aux différentes températures d'injection.

III-4.5. Conclusion

Les essais d'injection des formulations de caoutchouc naturel sont réalisés sur deux presses équivalentes en terme de caractéristiques. Différentes configurations de moule sont disponibles (moule spirale, moule plaque obstacle et moule spirale section carrée). En faisant varier différents paramètres d'injection, nous obtenons les résultats suivants :

- ✓ Vitesse d'injection : Nous sommes limités par les autoéchauffements à des vitesses de 15 mm/s sur les deux moules Nantes et à 25 mm/s sur le moule spirale section carrée. Quand la vitesse d'injection augmente, les pressions augmentent. Ceci est surtout vrai pour la pression buse, moins pour les pressions mesurées dans le moule. Nous notons également des difficultés à mesurer les pressions (surtout la pression buse) aux vitesses élevées.
- ✓ Temps de vulcanisation : des essais de gonflement doivent être réalisés pour déterminer la conversion aux différents temps de vulcanisation. Cette technique permet de comparer les différents échantillons.
- ✓ Viscosité : plusieurs formulations sont testées. Le noir de carbone et les huiles stabilisent l'écoulement. Les relevés de pression sont alors beaucoup plus propres. L'influence du traitement thermomécanique est peu marquée. Il est en effet nécessaire d'avoir des écarts de viscosité Mooney de 13 points pour voir une faible diminution de la pression buse. Les pressions mesurées dans le moule ne sont pas réellement affectées.
- ✓ Température : La température du moule joue un rôle important au niveau de la pression buse mais, là encore, l'influence est faible au niveau des pressions à l'intérieur du moule, bien que les températures ne soient pas les mêmes.

III-5. Simulation de l'injection du caoutchouc naturel

III-5.1. Maillage des moules expérimentaux

III-5.1.1. Moule spirale de l'IFOCA de Nantes

Le maillage du moule spirale de l'IFOCA de Nantes comporte 20410 nœuds et 108138 éléments. Des difficultés apparaissent car il est nécessaire de raffiner suivant l'épaisseur du moule (direction z) et suivant la section de la carotte (plan x, y) Fig. III.69. Nous sommes donc obligés de fabriquer de nombreuses « boîtes », au sein desquelles sont spécifiés des tailles d'éléments. Nous verrons par la suite les difficultés que ce genre d'approche entraîne.

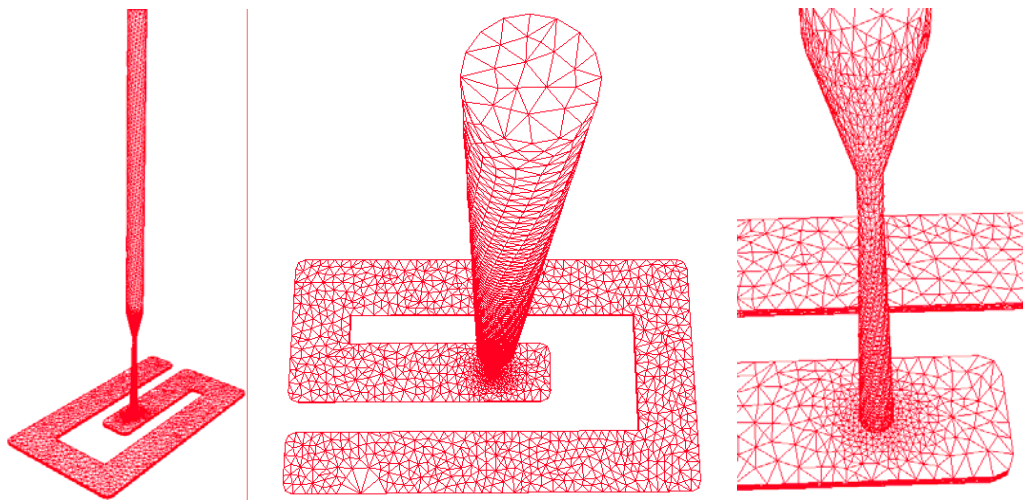


Fig. III.69 : Maillage du moule spirale de l'IFOCA de Nantes.

III-5.1.2. Moule plaque obstacle carré

Le moule plaque obstacle carré a le même ensemble buse et carotte que précédemment. Les mêmes difficultés sont alors observées. Là encore, au moins 5 nœuds sont répartis dans toutes les directions Fig. III.70. Le maillage comporte 15514 nœuds et 82701 éléments.

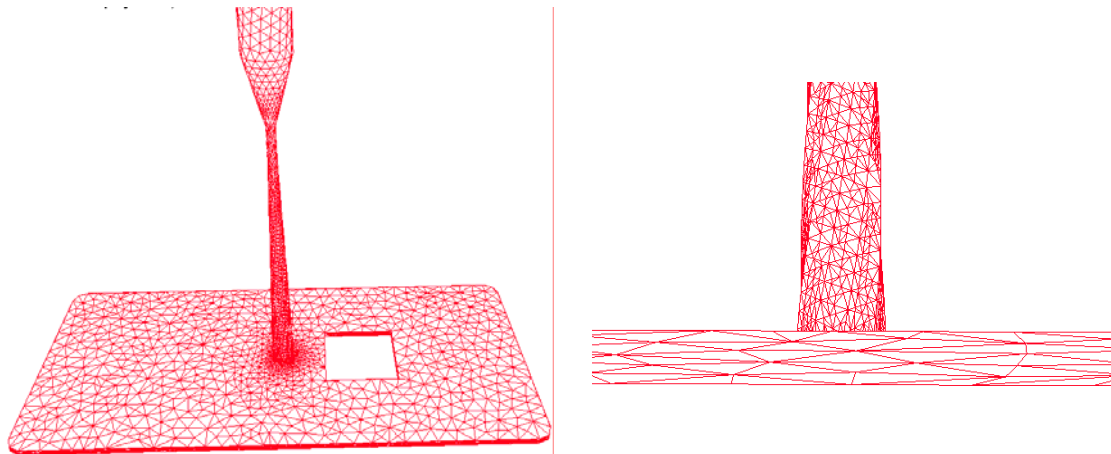


Fig. III.70 : Maillage du moule plaque obstacle carré de l'IFOCA de Nantes.

III-5.1.3. Moule spirale carrée

Le dernier maillage est celui du moule spirale section carrée du LRCCP. Le maillage comporte 22553 nœuds et 119721 éléments. Nous mettons de nombreux nœuds dans l'épaisseur pour avoir des résultats de thermique précis dans l'épaisseur.

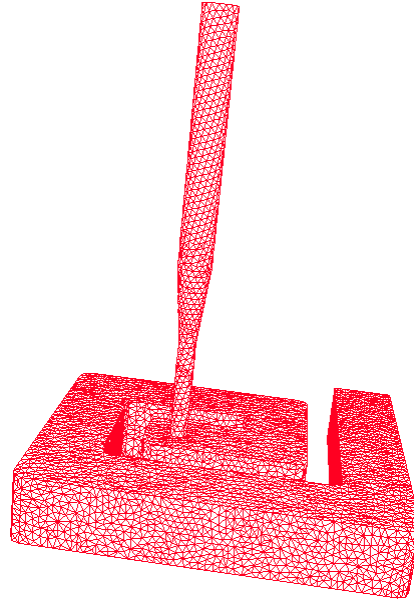


Fig. III.71 : Maillage du moule spirale section carrée du LRCCP.

III-5.2. Logiciel de remplissage

III-5.2.1. Généralités

Le code de simulation de remplissage utilisé est REM3D[®]. Numériquement, le code s'appuie, dans le cas de l'injection du caoutchouc, sur trois solveurs :

- ✓ Un solveur de Stokes en vitesse/pression résolu par un algorithme itératif.
- ✓ Un solveur équation de transport résolu par une méthode de Taylor Galerkin discontinue explicite.
- ✓ Un solveur thermique basé sur une approche mixte de l'équation de la chaleur en température / gradient de température et résolu par une extension de la dernière méthode.

Dans un premier temps, seul le remplissage est simulé. Nous avons vu que dans ce cas la cinétique n'intervenait pas. Par la suite, il sera intéressant de l'implémenter dans le logiciel et de regarder son influence ; ce travail en cours n'a pas pu être exploité dans le cadre de nos travaux.

III-5.2.2. Modèle rhéologique implémenté

Les formulations T3354 et T3355 sont utilisées pour l'ensemble des essais d'injection du caoutchouc. Leur rhéologie est bien décrite par le modèle de Carreau Yasuda :

$$\eta(T, \dot{\gamma}) = \frac{\eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{réf}}}\right)\right)}{\left[1 + \left(\frac{\eta_0}{\tau} \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{réf}}}\right)\right) \dot{\gamma}\right)^a\right]^{\frac{1-m}{a}}}$$

L'ensemble des paramètres des différentes formulations est présenté ci dessous Tab. III.10.

	T3355 Lot 1/2	T3355 Lot 2/1	T3354 Nantes	T3355 LRCCP	T3355 LRCCP	T3354 LRCCP
Visco Mooney	23,8	19,1	15	35,7	22,2	16
η_0 (Pa.s)	265 000	150 000	220 000	758 000	258 000	223 000
E_a (J/mol)	53 000	53 000	49 415	56 400	54 000	50 000
τ (Pa)	83 333	83 333	30 900	144 930	85 200	30 900
a	0,4	0,4	0,76	0,4	0,4	0,76
m	0,12	0,12	0,18	0,12	0,12	0,18

Tab. III.10 : Paramètres du modèle de Carreau Yasuda utilisés pour la simulation de l'injection dans les différents moules pour les formulations T3354 et T3355.

III-5.3. Confrontation expérience–simulation pour le caoutchouc

III-5.3.1. Moule spirale de l'IFOCA de Nantes

Essais avec formulation T3354 – vitesse d'injection 3 mm/s (débit $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$).

La buse est déjà remplie de matière (thermorégulée à 40°C). Cette quantité de matière est équivalente à 44,03% du volume total. Le remplissage commence donc par la carotte régulée à 160°C. Son remplissage représente une perte de charge de 187 bars Fig. III.72. Pour chaque figure, nous présentons la fonction de présence, puis le champ de température suivant une coupe dans le plan médian et le champ de pression Fig. III.72 à Fig. III.77. Le front présente des dissymétries comme nous l'avons remarqué en faisant des incomplets. La matière est rapidement mise en température dans le moule. La perte de charge totale atteint 500 bars en fin de remplissage.

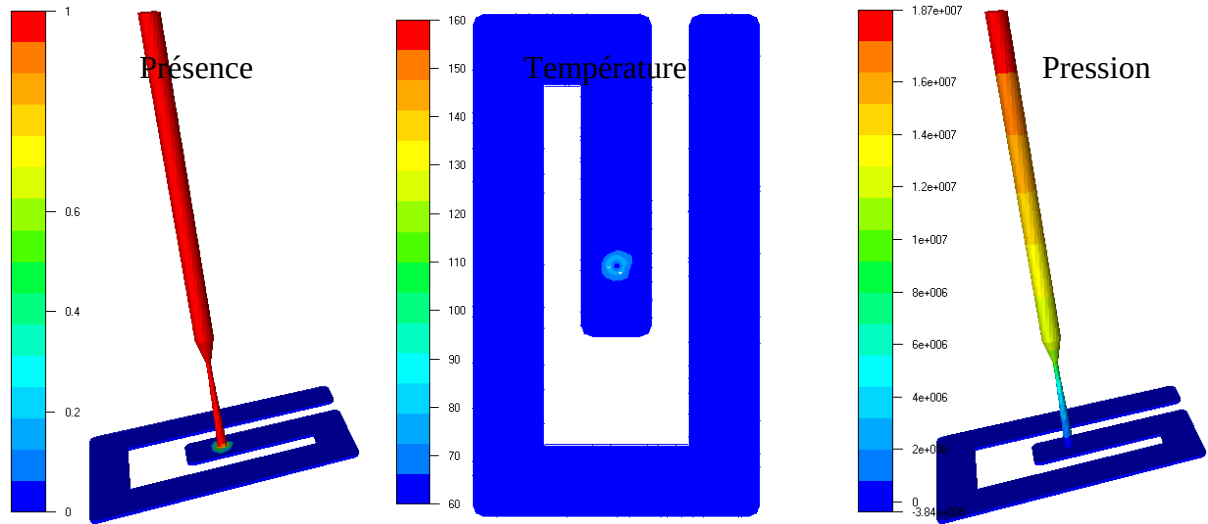


Fig. III.72 : Remplissage du moule spirale de l'IFOCA à $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ à 4,9 s (46,44 %).

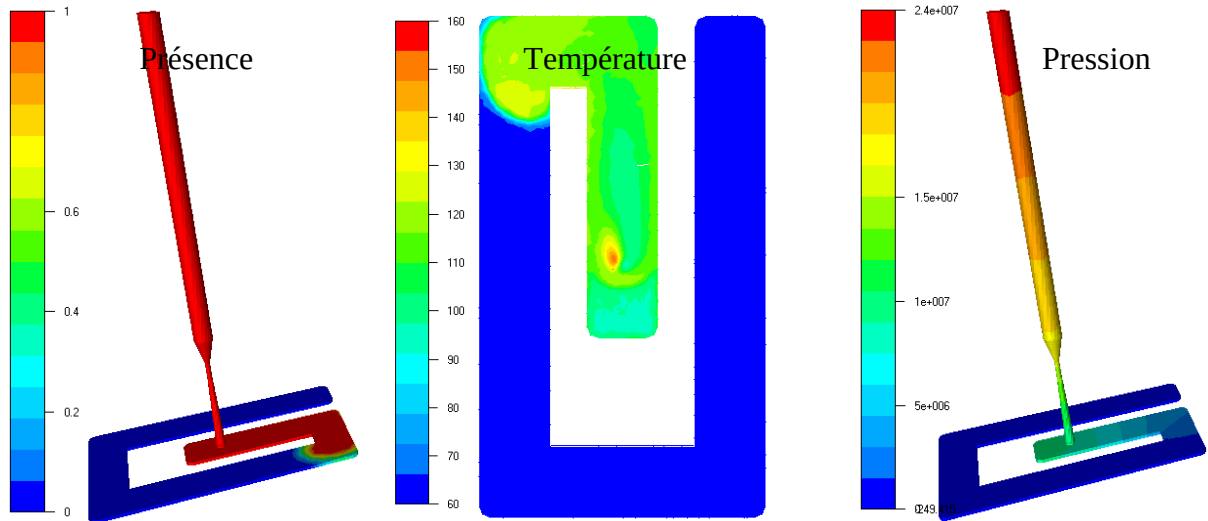


Fig. III.74 : Remplissage du moule spirale de l'IFOCA à $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ à 8,5 s (62,12 %).

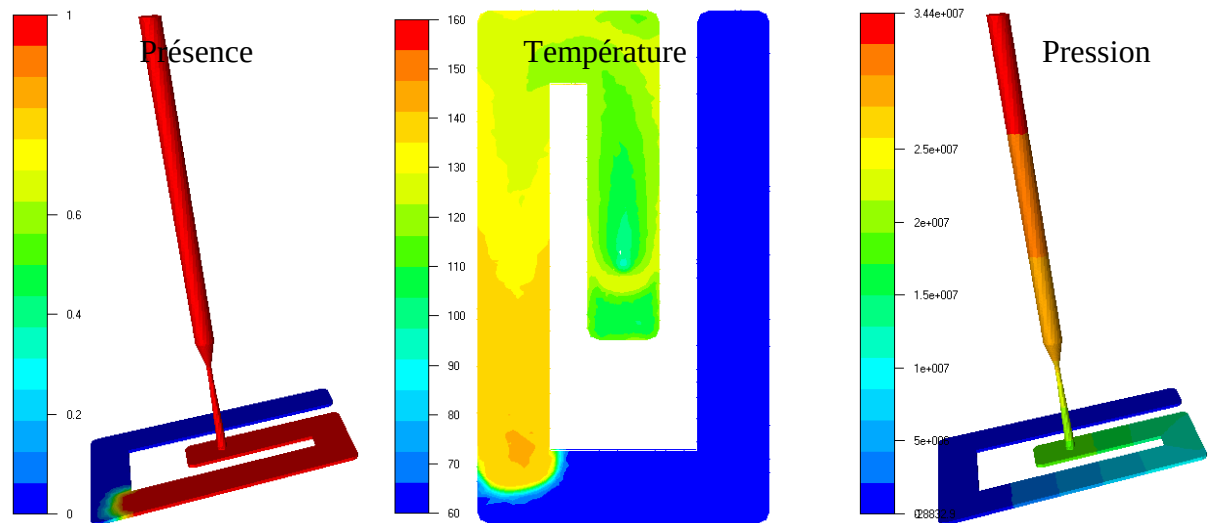


Fig. III.75 : Remplissage du moule spirale de l'IFOCA à $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ à 7 s (75,80 %).

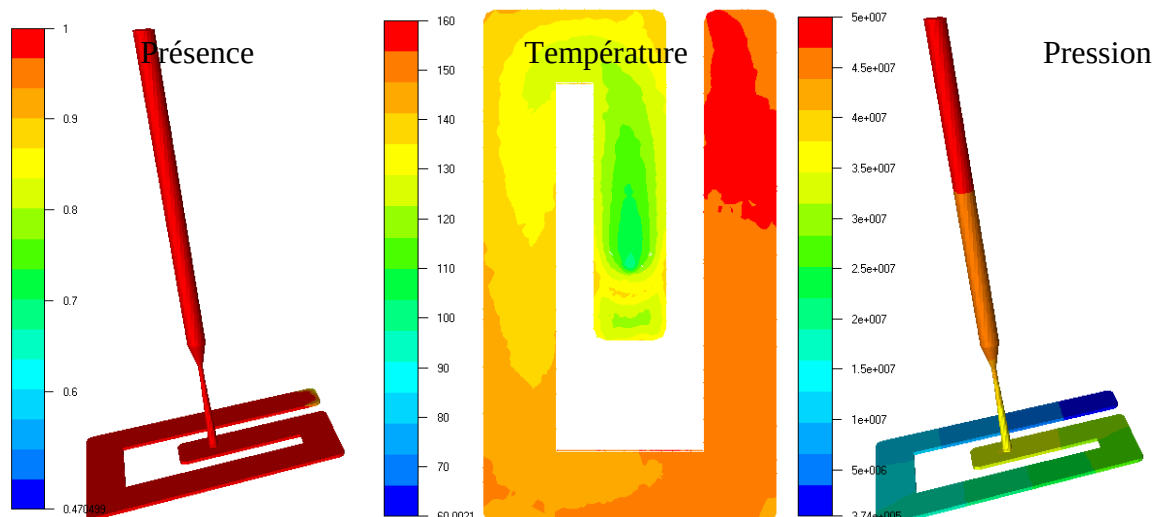


Fig. III.76 : Remplissage du moule spirale de l'IFOCA à $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ à 11,2 s (100 %).

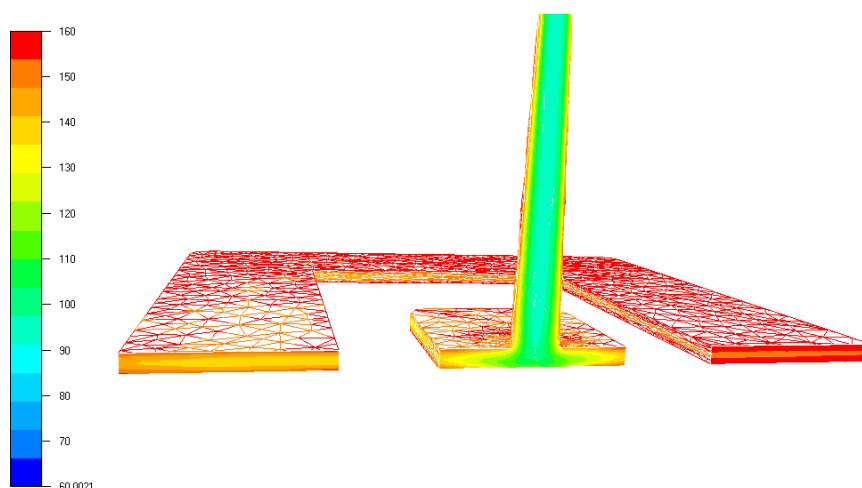


Fig. III.77 : Remplissage du moule spirale de l'IFOCA à $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ à 11,2 s (100 %).

Le logiciel permet de tracer l'évolution des pressions en fonction du temps en un point de la géométrie. En choisissant les emplacements des capteurs, nous pouvons comparer les résultats aux données expérimentales Fig. III.78. Les pressions enregistrées dans le moule sont bien prédites par les calculs. La pression calculée démarre bien au même moment pour les deux capteurs. La pression de buse montre de gros écarts entre l'expérience et le calcul. Des résultats équivalents sont observés par [Isayev et Wan 1997]. Ces auteurs attribuent ces écarts à l'élasticité du polymère et également à la possibilité de cristallisation sous cisaillement du caoutchouc naturel. Les pressions moule ne seraient pas affectées à cause de la réversion de la cristallisation au contact du moule chaud. Les taux de cisaillement au niveau de la buse sont estimés à 4000 s^{-1} à ces débits d'injection. Nous n'avons pu atteindre ces taux de cisaillement lors de la caractérisation rhéologique. Une deuxième explication est la piézodépendance de la viscosité. Nous avons vu (paragraphe II-3.1.7) que pour des pressions de 400 bars (cas de la buse), la viscosité varie d'un facteur 5. Dans le moule, les pressions sont inférieures à 80 bars, ce qui entraîne des variations de viscosité d'un facteur 1,3.

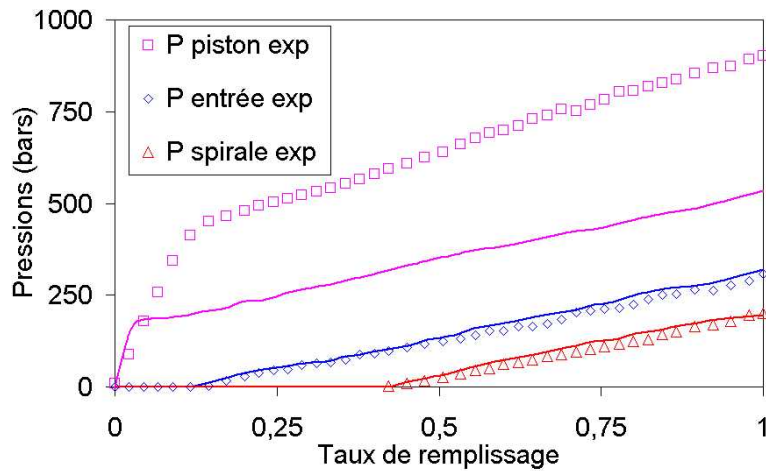


Fig. III.78 : Confrontation des relevés de pression des différents capteurs de pression (symboles) avec les résultats de simulation (traits) (formulation T3354 - $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$).

Les simulations sont aussi réalisées pour la formulation T3355 aux deux vitesses d'injection (1 et 9 mm/s soit $1,8 \cdot 10^{-6}$ et $16,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$). Le même type de comparaison que précédemment est réalisé Fig. III.79. Le débit n'est pas tout à fait respecté en numérique puisque nous trouvons un temps de remplissage de 35 s à 1 mm/s (au lieu de 29 s) et 4,5 s à 9 mm/s (au lieu de 3,5). Ces écarts, dus à des problèmes numériques, sont en voie d'être résolus. Les pressions dans le moule sont sensiblement bien prédites. Les mêmes tendance que précédemment sont obtenues pour le capteur buse. Les écarts sont encore présents à 1 mm/s où les taux de cisaillement au niveau de la buse sont de 1000 s^{-1} . Ces taux de cisaillement sont comparables aux taux de cisaillement maxima rencontrés lors de la caractérisation rhéologique.

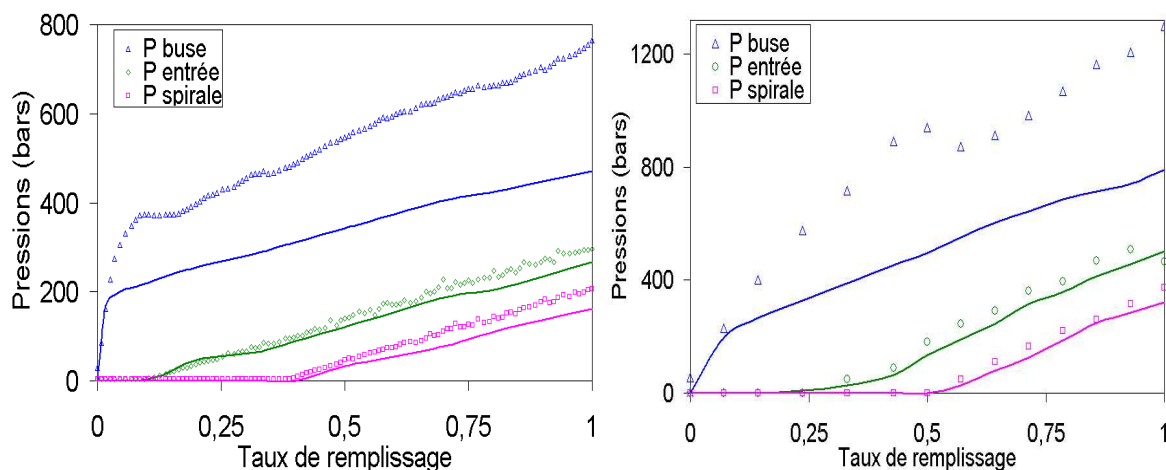


Fig. III.79 : Confrontation des relevés de pression des différents capteurs de pression avec les résultats de simulation (formulation T3355). (cas a : $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ et cas b : $16,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$).

Enfin, les essais de sous-remplissage sont confrontés aux résultats de simulation Fig. III.80. Nous notons un bon accord entre la prédiction et l'expérience dans ce cas.

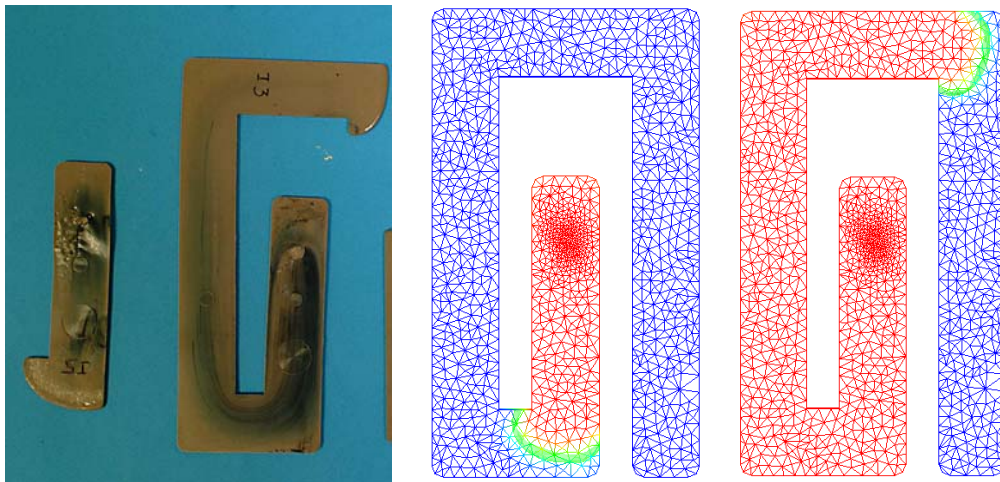


Fig. III.80 : Confrontation des incomplets au même taux de remplissage.

III-5.3.2. Moule plaque obstacle carré de l'IFOCA

La simulation justifie la présence du pic observé en fin de remplissage Fig. III.81. Ce phénomène est ainsi attribué au déséquilibre généré par la présence de l'obstacle.

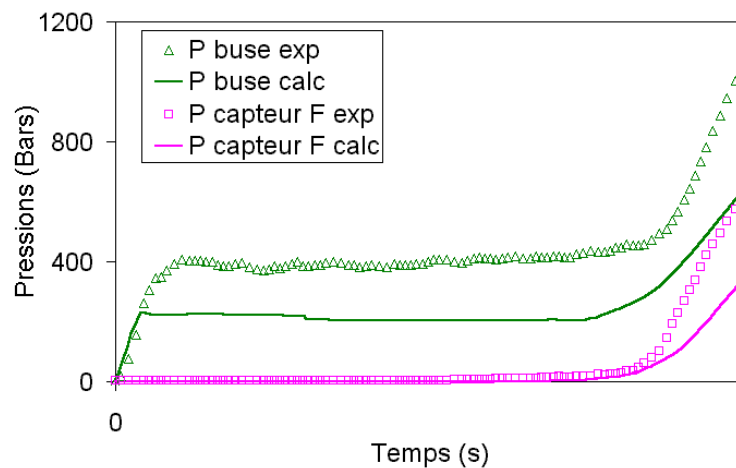


Fig. III.81 : Confrontation expérience-simulation pour les pressions buse et moule lors du remplissage du moule plaque obstacle carré (1 mm/s 160°C T3355).

III-5.3.3. Moule spirale section carrée du LRCCP

L'intérêt de la simulation apparaît pour des moulages dans des sections carrées car la température dans l'épaisseur est difficile à mesurer. Des gradients de température importants y apparaissent que la simulation met en évidence. Nous présentons les résultats obtenus avec la formulation T3354 injectée à 15 mm/s Fig. III.82 - Fig. III.85. Chaque figure présente successivement la fonction de présence, une coupe dans le plan médian du champ de température et le champ de pression. Durant tout l'écoulement, la température à cœur n'excède pas 120°C et seules les zones en paroi ont des températures élevées. Les pressions maximales atteintes en fin de remplissage sont de l'ordre de 97 bars.

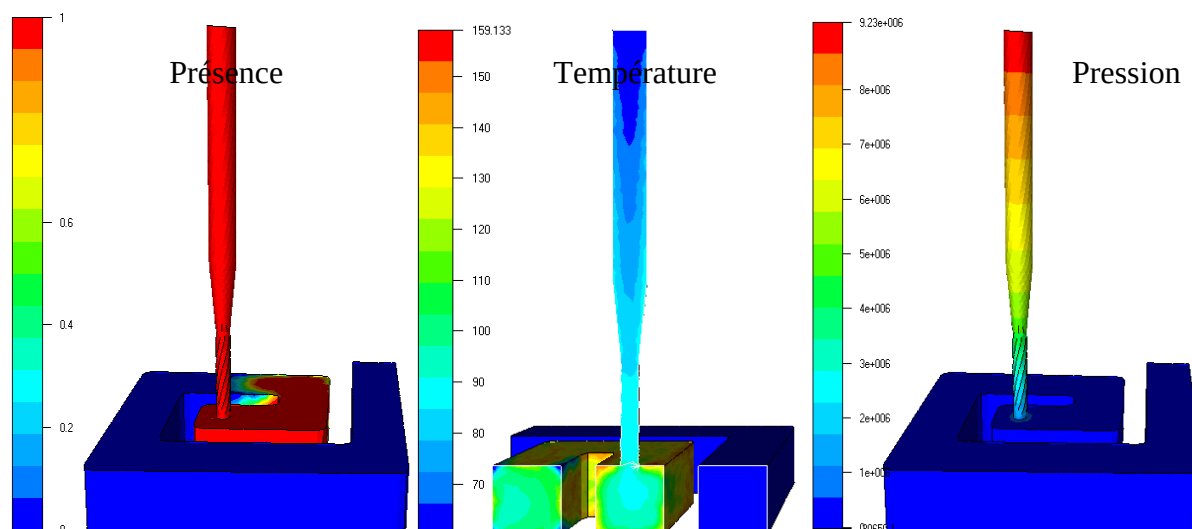


Fig. III.82 : Remplissage du moule spirale section carrée à $27 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ à 6 s (31,29 %).

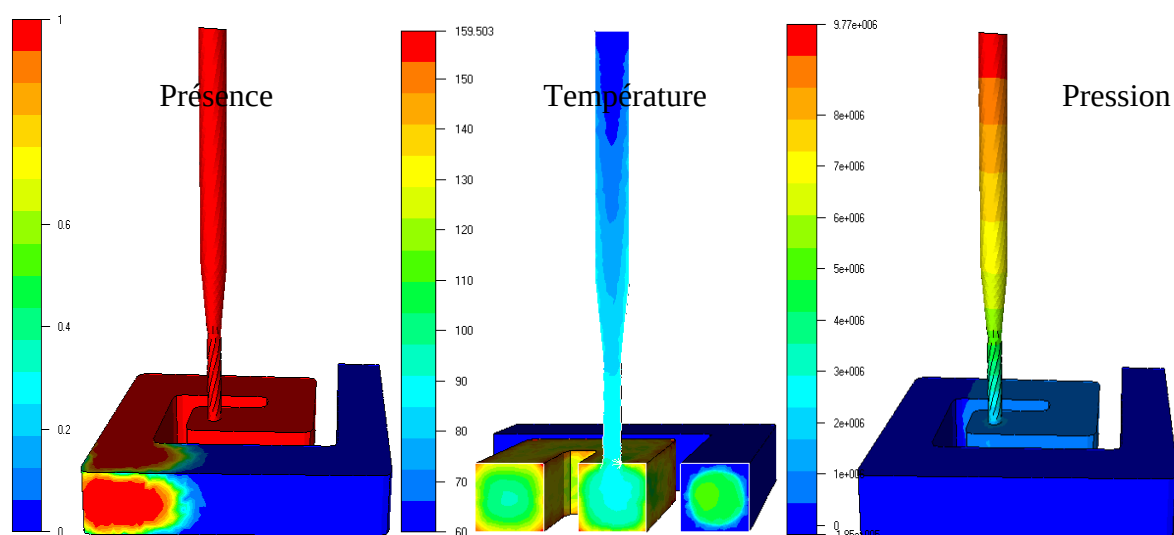


Fig. III.83 : Remplissage du moule spirale section carrée à $28 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ à 12 s (61,51 %).

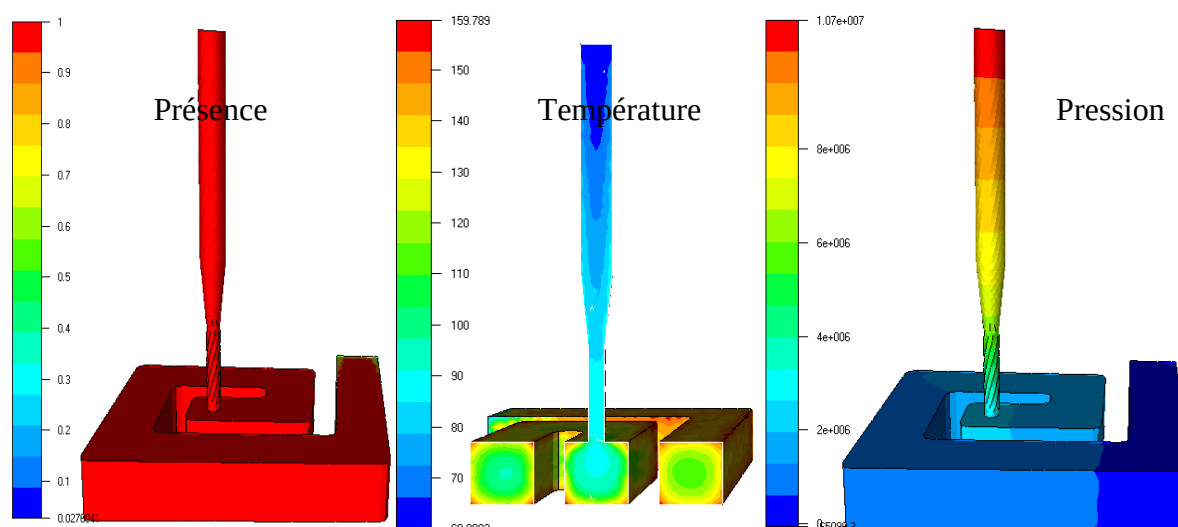


Fig. III.84 : Remplissage du moule spirale section carrée à $27 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ à 19 s (100 %).

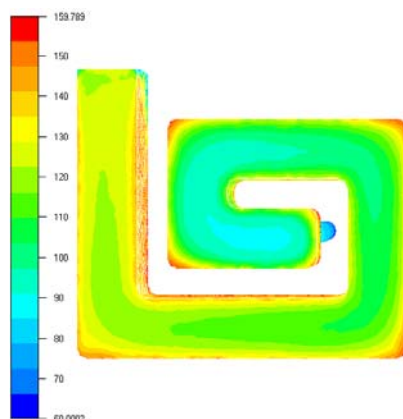


Fig. III.85 : Champ de température selon une coupe dans le plan médian du moule spirale section carrée à $27 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ à 19 s (100 %).

L'évolution des pressions calculées est proche de celle obtenue expérimentalement Fig. III.86. Néanmoins, comme pour les résultats obtenus sur le moule spirale de Nantes, nous notons des écarts au niveau de la pression mesurée dans la buse.

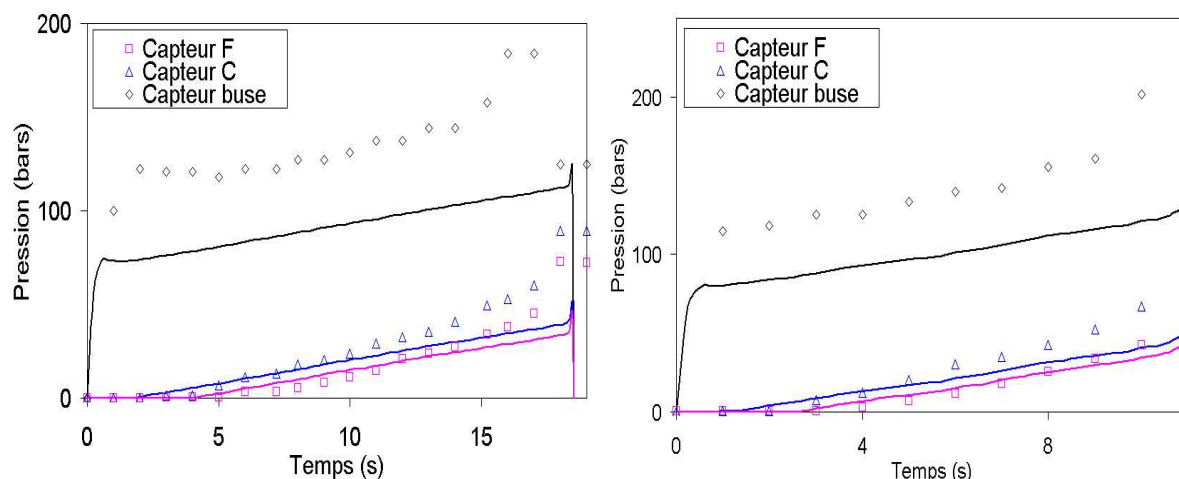


Fig. III.86 : Confrontation expérience – numérique pour la formulation T3354 à 15 mm/s et 25 mm/s, à 160°C (symboles : expérience, traits : simulation).

Les autres cas sont également simulés. Les résultats montrent le même type de tendance. Plus la vitesse est importante et plus les écarts sont importants. Les écarts entre la simulation et l'expérience obtenus avec la formulation T3355 sont également un peu plus importants. Enfin, ces écarts augmentent également quand la température du moule diminue. La cristallisation sous cisaillement et les effets élongationnels semblent jouer un rôle important. Le caoutchouc naturel a une composante élongationnelle très importante par rapport aux autres élastomères. Il est possible de mettre en évidence ce caractère élastique par mesure des pertes de charge durant un écoulement dans un convergent (comparaison entre un SBR et un caoutchouc naturel, [Isayev et Wan 1997] Fig. III.87(a). Cet effet joue un rôle important sur l'établissement des pressions lors du procédé d'injection, notamment au niveau du seuil d'injection. [Isayev et Wan 1997] utilisent un modèle visqueux pour simuler

l'injection du SBR et du caoutchouc naturel avant vulcanisation. Ils mesurent la pression à l'aide de capteurs dans le moule (écoulement de cisaillement essentiellement) et au niveau du seuil (zone de restriction favorisant le comportement élongationnel). Les résultats sont satisfaisants pour le SBR supposant que la composante de cisaillement est plus importante que la composante élongationnelle au niveau du seuil. Par contre, pour le caoutchouc naturel, le modèle rend bien compte de la pression pour le capteur dans le moule, mais d'importants écarts apparaissent au niveau du seuil Fig. III.87(b). Selon eux, un modèle viscoélastique rendrait mieux compte de la réalité au niveau du seuil pour le caoutchouc naturel.

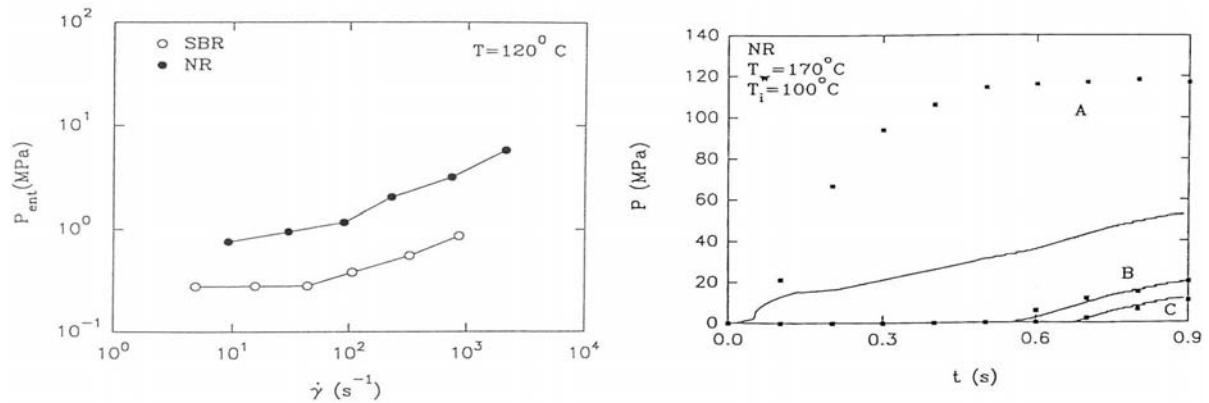


Fig. III.87 : a) Pertes de charge en entrée de filière

b) Evolution de la pression au seuil (A) et dans le moule (B et C) [Isayev et Wan 1997].

Le logiciel prédit bien une faible influence du traitement thermomécanique Fig. III.87 (a) et (b). La formulation T3355 ayant une viscosité Mooney de 35,7 génère des pressions plus élevées que la formulation T3355 de viscosité Mooney 22,2. Ces écarts sont du même ordre de grandeur que ceux que nous avons rencontrés expérimentalement Fig. III.87 (a).

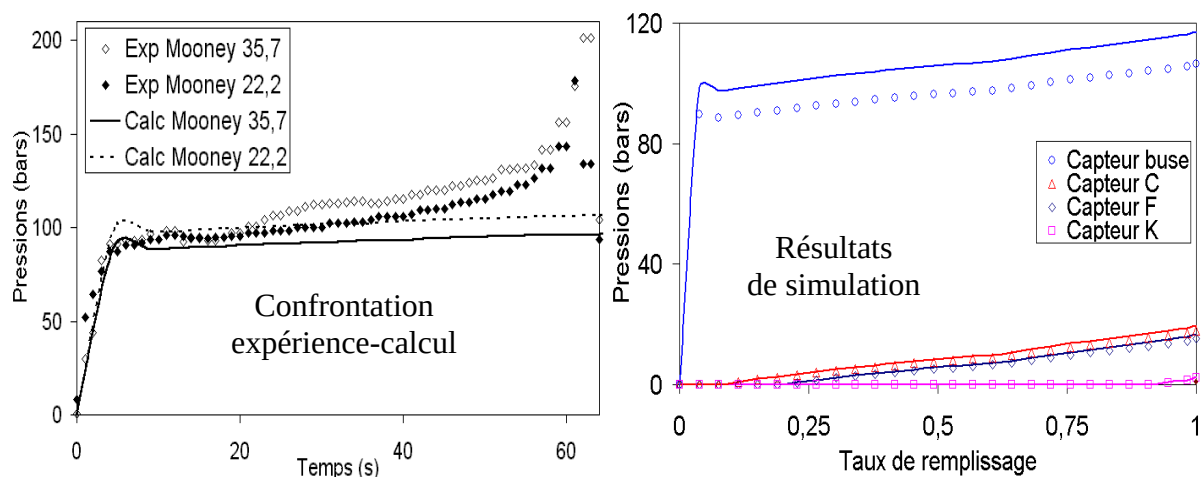


Fig. III.87 : Confrontation expérience-calcul pour la pression buse pour différentes viscosités Mooney (T3355, 4 mm/s, 160°C) et résultats de simulation pour l'ensemble des capteurs (symboles : viscosité 22,2, traits : viscosité 35,7).

III-5.4. Conclusion

Les simulations sont réalisées avec le logiciel de remplissage REM 3D[®]. Ce logiciel utilise une approche totalement 3D, sans faire d'hypothèse géométrique et cinématique.

✓ Les lois rhéologiques sont toutes implémentées et ont déjà été validées pour d'autres matériaux.

✓ Les lois cinétiques utilisées pour les formulations de caoutchouc ne sont pas à l'heure actuelle implémentées. Ce travail fait l'objet d'une autre thèse qui se déroule en ce moment au CEMEF. La prise en compte d'un temps d'induction n'est pas encore implémentée.

Les résultats de simulation sont confrontés aux résultats expérimentaux. Nous aboutissons aux conclusions suivantes :

✓ Les simulations de remplissage avec les formulations de caoutchouc naturel utilisent également un solveur de Stokes. Les résultats de simulation sont comparés aux résultats expérimentaux en terme de pression. La simulation fait apparaître des écarts pour la pression mesurée dans la buse. Nous attribuons ces écarts à l'élasticité du matériau et au phénomène de cristallisation sous cisaillement. Dans le cas où l'épaisseur de la spirale est fine, les pressions dans le moule sont bien prédites par la simulation alors que des écarts apparaissent pour la spirale épaisse. La différence de viscosité est bien reproduite par la simulation. De même, les différences de pression générées par le changement de température moule sont bien prédites.

III-6. Conclusions du Chapitre III

Ce chapitre avait pour vocation d'une part la validation des lois rhéologiques et cinétiques déterminées ainsi que leurs paramètres et d'autre part leur implémentation dans un code de calcul de remplissage. Nous avons utilisé pour cela des moules expérimentaux instrumentés en cherchant à reproduire la mise en œuvre industrielle. Ainsi, pour le polyuréthane, nous utilisons un moule parallélépipédique à section carrée dont le rapport section sur hauteur est proche de celui des pièces industrielles. Ce moule est équipé de parois transparentes. Pour le moule d'injection des élastomères, nous optons pour deux spirales, une avec un rapport épaisseur sur largeur très faible et l'autre avec une section carrée. Les résultats de simulation permettent d'éclaircir certains points obtenus expérimentalement.

Les résultats d'injection et de simulation de polyuréthane aboutissent aux conclusions suivantes :

- ✓ La visualisation est utilisée pendant l'écoulement au moyen de caméras numériques et après écoulement par refente des pièces réticulées. La matière de départ est transparente et permet l'injection séquentielle de colorants. Une bulle se forme alors, puis cette bulle se transforme en cheminée dont le rayon est proche de la largeur du moule. Cette cheminée tend à se refermer quand la réaction avance. Aux forts débits, la réaction est peu avancée et la cheminée garde un rayon constant jusqu'au moment où elle crève le plafond. Aux faibles débits, la matière emprunte la cheminée mais les pressions sont importantes et tendent à pousser la matière déjà injectée vers le haut, malgré la gravité.
- ✓ Des prélèvements sont effectués en cours d'écoulement pour réaliser des titrages et obtenir des conversions. Cette approche donne de très bons résultats à forts débits tandis que, pour les faibles débits, la température matière est trop élevée et l'échantillon a le temps d'évoluer avant la mesure. Les résultats expérimentaux sont en accord avec la simulation qui utilise le modèle de Kamal et Sourour pour décrire la cinétique.
- ✓ Le suivi de température reste un moyen sûr d'obtenir des informations mais cette approche se heurte au problème du mouvement de la matière. L'intérêt réside alors dans des comparaisons avec les résultats de simulation. Les mêmes autoéchauffements sont enregistrés et simulés.
- ✓ Ces résultats sont encourageants pour la suite. Le modèle cinétique implémenté dans le logiciel n'est pas aussi précis que le modèle déterminé expérimentalement pour décrire l'avancée de la réaction. Ce dernier modèle doit être implémenté pour améliorer les résultats de simulation. Les résultats en terme de conversion et de température sont corrects. Le modèle rhéocinétique implémenté est lui aussi une forme simplifiée du modèle rhéocinétique

expérimental. L'implémentation de ce dernier est en cours et devrait apporter plus de précision à nos résultats de simulation.

Les résultats d'injection de caoutchouc naturel aboutissent aux conclusions suivantes :

- ✓ La vitesse d'injection génère des autoéchauffements importants en sortie de buse. Nous sommes donc limités à ce niveau si nous voulons éviter le phénomène de grillage. De plus, les relevés de pression sont plus chaotiques aux fortes vitesses, mettant en avant le fort caractère élastique de notre matériau. La simulation fait apparaître des écarts avec l'expérience au niveau du suivi des pressions de buse. Nous attribuons cela à une possible cristallisation sous cisaillement, ainsi qu'au caractère fortement élastique de notre matériau. Les écarts sont moindres pour les pressions mesurées dans le moule.
- ✓ De nombreuses formulations, avec différentes viscosités, sont testées. Les résultats expérimentaux montrent que la différence de viscosité Mooney a une importance au delà de 10 points Mooney. Seule la pression au niveau de la buse est alors affectée. Les pressions dans le moule ne le sont pas vraiment. La simulation rend compte des mêmes tendances.
- ✓ Le même type de résultat est obtenu avec la différence de température du moule. La pression au niveau de la buse est légèrement affectée, tandis que les pressions dans le moule ne le sont pas vraiment. La simulation montre que de forts gradients thermiques apparaissent dans l'épaisseur du moule, si bien que la température de surface ne jouera que sur la couche limite. Le diamètre du seuil est lui beaucoup plus petit, si bien que la matière qui le traverse est affectée dans sa totalité par le changement de température, ce qui explique la différence de pression plus importante enregistrée.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES :

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES :

1. CONCLUSIONS GENERALES

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié la modélisation du comportement de systèmes polymères réactifs et leur mise en œuvre par injection. Ces matériaux, constitués de chaînes moléculaires ou macromoléculaires avant mise en œuvre, forment un réseau lors de leur mise en forme. Cette caractéristique risque de bloquer l'écoulement avant la fin du remplissage si le comportement du matériau n'est pas maîtrisé. Nous avons travaillé avec deux systèmes réactifs différents : un élastomère à base de caoutchouc naturel et un thermodurcissable à base de polyuréthane.

Nous avons, dans un premier temps, cherché à comprendre la formation du réseau tridimensionnel pour mieux la maîtriser. Le comportement différent des deux matériaux nous a poussé à réaliser deux études en parallèle. Il ressort de l'étude bibliographique du chapitre 1 que la cinétique du polyuréthane est très réactive et s'accompagne d'un fort dégagement de chaleur. La cinétique des élastomères ne démarre qu'au bout d'un certain temps (temps d'induction) et l'exothermie est très faible pour ces matériaux. Ces propriétés ont conditionné le choix des techniques de caractérisation de la cinétique pour chaque matériau. Ainsi, la DSC apporte des informations très pertinentes pour l'étude du polyuréthane. Cette technique, couplée à l'analyse isoconversionnelle, permet de mieux comprendre la formation du réseau en mettant en évidence la présence de trois réactions chimiques aboutissant à la formation du réseau. Des mesures de titrage valident les résultats de DSC. La précision des résultats conditionne directement la modélisation. Le modèle cinétique utilisé pour décrire les trois réactions chimiques est une mise en série de trois modèles de Piloyan. Ce modèle comporte 15 paramètres si bien qu'une approche a dû être développée pour déterminer les paramètres du modèle. L'analyse isoconversionnelle fixe l'ordre de grandeur des énergies d'activation. Les autres paramètres sont déterminés par minimisation d'un critère de convergence. Des mesures de température en conditions adiabatiques valident le modèle pour les conditions rencontrées lors de la mise en œuvre. La précision du modèle conditionne directement les résultats du suivi rhéocinétique présentés au chapitre 2. Parallèlement, dans ce chapitre 1, l'étude bibliographique concernant la cinétique du caoutchouc naturel (appelée vulcanisation) montre que les techniques de mesure basée sur le dégagement de chaleur donnent souvent des résultats imprécis à cause de la très faible exothermie. Les suivis de propriétés physiques sont beaucoup plus utilisés. Notre approche par rhéométrie dynamique oscillante donne des résultats très satisfaisants et permet de modéliser la vulcanisation par deux modèles différents, un modèle empirique qui donne une idée générale correcte de la vulcanisation et un modèle

mécanistique qui donne de très bons résultats dans nos conditions de mise en œuvre. Cette étude montre également que, dans le cas des élastomères, la cinétique pouvait être découplée de la rhéologie puisque, pour des raisons de propriétés finales, le remplissage du moule doit être effectué avant que la réaction ne démarre.

Dans le chapitre 2, la rhéologie de nos deux systèmes est étudiée. La littérature des therm durcissables fait généralement intervenir un couplage fort entre cinétique et rhéologie. Les modèles présentés sont peu nombreux et la difficulté d'ajustement repose souvent sur les problèmes de caractérisation liés à la mise en place des échantillons. La réactivité des systèmes polyuréthanes impose la mise en place d'une procédure de caractérisation lourde. La technique de suivi rhéocinétique est la rhéométrie dynamique oscillante à contrainte imposée. Les propriétés physiques évoluent de façon conséquente durant la réaction, si bien qu'il est nécessaire d'adapter les conditions de mesure durant l'avancée de la réaction. Un modèle de la littérature est employé avec succès pour décrire la rhéocinétique de notre système. Ce modèle se base sur une bonne description de la cinétique que nous pu obtenir au chapitre 1. Nous disposons alors d'un jeu de modèles qui décrit le comportement du polyuréthane en couplant cinétique et rhéologie. Pour les élastomères, le couplage n'est pas nécessaire si bien que la rhéologie du matériau, qui est à l'état caoutchoutique, est bien décrite par les modèles visqueux classiques de la littérature. La difficulté réside dans le comportement parfois complexe que font apparaître les formulations de caoutchouc naturel. Ainsi, le glissement à la paroi doit être pris en compte. Nous utilisons avec succès la méthode de [Mooney 1931] et montrons que, malgré le fait que le glissement semble disparaître aux fortes contraintes, il n'en est rien. Le glissement continue en réalité d'augmenter avec la contrainte mais l'effet du cisaillement prend encore plus d'importance et cache l'effet du glissement aux fortes contraintes. La forte sensibilité du caoutchouc naturel au traitement thermomécanique est également étudiée et une approche simple est proposée pour prendre en compte cet effet dans les modèles visqueux.

Le chapitre 3 est consacré à l'injection sur moule instrumenté. Un moule transparent est mis au point pour étudier l'écoulement du polyuréthane. L'observation est basée sur la visualisation de la matière transparente dans laquelle sont injectés des colorants. Des titrages sont effectués en différents points et à différents moments pour valider la cinétique. Le but de ces essais est de se placer dans des conditions de mise en œuvre industrielles en cherchant à atteindre les limites de remplissage. Les résultats sont alors confrontés à des simulations obtenues avec le logiciel de remplissage REM 3D[®] dans lequel est implémenté la cinétique et la rhéocinétique du matériau. Ces travaux d'implémentation ne sont pas encore terminés, si bien que les modèles cinétiques et rhéocinétiques utilisés dans le cadre de ces confrontations sont légèrement plus simples que ceux présentés dans les chapitres 1 et 2. Les confrontations donnent néanmoins des résultats très satisfaisants. L'injection des formulations d'élastomères est réalisée sur une presse à injecter industrielle avec différentes configurations de moule. Les

résultats montrent que la pression mesurée dans la buse est supérieure à la pression calculée numériquement. Les pressions mesurées dans le moule sont en adéquation avec celles calculées par le logiciel. Afin d'expliquer ces résultats, nous mettons en avant trois hypothèses : la première est la possible cristallisation sous cisaillement du matériau, la deuxième est l'effet de l'élasticité et la troisième est la piézodépendance de la viscosité.

Nous disposons désormais d'un outil prédictif du remplissage de moule par injection adapté aux systèmes réactifs. Afin de compléter cette étude, diverses voies sont ouvertes. Elle pourront être exploitées quand le travail d'implémentation des lois cinétiques, rhéologiques et rhéocinétiques sera terminé.

✓ Validation des modèles cinétiques et rhéocinétiques du polyuréthane sur des pièces industrielles. Les pièces industrielles sont complexes et peuvent comporter de nombreux inserts chauds. Ces inserts peuvent accélérer localement la réaction. L'exothermie dégagée va chauffer la matière et une prise en masse est possible avant que les cavités formées par les inserts ne soient remplies. Le moule expérimental ne présente pas actuellement la possibilité d'ajouter des inserts. Néanmoins, cette possibilité est réalisable sur usinant le moule actuel. Cette nouvelle configuration permettra d'anticiper les éventuels problèmes d'injection. Il sera alors important d'utiliser les modèles du chapitre 1 et 2 pour obtenir une plus grande précision dans la prédiction du remplissage.

✓ Validation des modèles rhéologiques pour les formulations d'élastomères. Nous n'avons pas testé la validité des modèles prenant en compte le glissement et le traitement thermomécanique car ils ne sont pas à l'heure actuelle implémentés dans REM 3D®. Il serait intéressant d'étudier la cristallisation sous cisaillement du matériau et la piézodépendance de la viscosité pour mettre en avant sa réelle importance. Ces essais nécessitent des mesures à très hautes pressions. L'outil rhéologique actuel, le Rhéoplast®, ne dispose pas d'un système de régulation thermique adéquat pour le capillaire et de forts autoéchauffements perturbent les résultats dans ces conditions de mesure.

✓ Validation des modèles cinétiques et rhéologiques dans le cadre d'essais sur pièces de dimension industrielle, notamment celles contenant des inserts. Le but de cette démarche est d'estimer le champ de pression pour prédire la déformation des inserts dans le moule. A terme, un couplage entre le logiciel de remplissage et un logiciel standard de calcul mécanique est envisagé.

Bibliographie

Agassant J.F., Avenas P., Sergent J.P, Vergnes B. et Vincent M., *La mise en forme des matières plastiques*, Lavoisier Tec. & doc., 3° ed. (1996).

Andrietti S, Leblanc J.L., Polet R., Vincent M. et Agassant J.F., *Comparison between the prediction of a simulation software and the injection moulding behavior of rubber compounds as measured with instrumented machine*, Kautschuk Gummi Kunst., 44, 690-695 (1991).

Angier, D. J., Chambers, W. T. and Watson, W. F., *Mastication of rubber, viscosity and molecular weight relationships for natural rubber after cold mastication*, J. Polym. Sci., 25, 129-138 (1957).

Anzuino G., Pirro A., Rossi O. et Friz L. P., *Reaction of diisocyanates with alcohols*, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 13, 1657-1675 (1975).

Aranguren M.I. et Williams R.J.J., *Kinetic and statistical aspects of the formation of polyurethanes from toluene diisocyanate*, Polym., 27, 425-430 (1986).

Atarsia A. et Boukhili R., *Relationship between isothermal and dynamic cure of thermosets via the isoconversion representation*, Polym. Eng. Sci., 40, 607-620 (2000).

Bailleul J.L., *Optimisation du cycle de cuisson de pièces épaisses en matériau composites. Application à un préimprégné résine époxyde / fibres de verre*, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 165 p (1997)

Baker J.W. et Holdsworth J.B., *The mechanism of aromatic side chain reactions with special references to the polar effects of substituents. Part XIII. Kinetic elimination of the reaction of aryl isocyanates with methyl alcohols*, J. Chem. Soc., 26, 713-726 (1947)

Bennani N., *Etude expérimentale et théorique de l'extrusion des mélanges de caoutchoucs*, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, Sophia Antipolis, France (1987).

Blanchard A.F., *Intrinsic linkage reinforcement from swelling measurements effective values*, J. Polym. Sci., 9, 509- 519 (1971).

Bouilloux A., Macosko C.W. et Kotnour T., *Urethane polymerization in a counterrotating twin screw extruder*, Ind. Eng. Chem. Res., 30, 2431-2436 (1991).

Boube M.F., de Lamy A. et Olivier P., *Caractérisation rhéologique appliquée à la modélisation de l'écoulement du caoutchouc lors de sa transformation*, Cahiers Rhéol., 14, 97-106 (1995).

Bowers S., *Development of inelastic models for the injection moulding process*, Prog. Rub. Plast. Tech., 2, 23-38 (1986).

Brazier D.W. et Schwartz N.V., *Cure of elastomers by dicumyl peroxide as observed in differential scanning calorimetry*, Thermochim. Acta, 39, 7-20 (1980).

Bristow G.M., *Capillary flow of raw natural rubber*, NR Technology, 16, 76-85 (1985).

Broyer E. et Macosko C.W., *Heat transfer and curing in polymer reaction moulding*, SPE. 34th Annual Technical Conference Atlantic City, N. J., 563-566 (1976).

Broyer E., Macosko C.W., Critchfield F.E. et Lawler L.F., *Curing and heat transfer in polyurethane reaction moulding*, Polym. Eng. Sci., 18, 382-387 (1978).

Busse W. F. et Cunningham E.N., *Mastication of rubber*, Proc. Rubber Technol. Conf., 2nd Conf., 288, (1938).

Carreau P.J., *Rheological equations from molecular network theories*, Trans. Soc. Rheol., 16, 99-127 (1972).

Carreau, P. J., De Kee, D. C. R. et Chhabra, O. R. P., *Rheology of polymeric systems : principles and applications*, Hanser, Munich (1997).

Castro J.M et Macosko C.W., *Kinetics and rheology of typical polyurethane reaction injection molding systems*, SPE ANTEC Tech. Papers, 434-438 (1980).

Chaffey C.E. et Orchanian S., *Control of urethane prepolymerization from reaction kinetics and viscosity*, J. Appl. Polym. Sci., 17, 301-308 (1973).

Chalubowicz T., Mergenhagen T., Hensel M. et Menting K.H., *Influence of mastication additives on dynamic properties, an RPA study*, www.strukol.de, (2000).

Chern C.S., *Curing kinetics of polyurethane reactions*, J. Appl. Polym. Sci., 40, 2189-2205 (1990).

Chiou P.L. et Letton A., *Modelling the chemorheology of an epoxy resin system exhibiting complex curing behaviour*, Polym., 33, 3925-3931 (1992).

Chough S.H et Chang D.H., *Kinetics of sulfur vulcanization of NR, BR, SBR, and their blends using a rheometer and DSC*, J. Appl. Polym. Sci., 61, 449-454 (1996).

Claxton N.E. et Liska J.W., *Calculation of state of cure in rubber under variable time temperature conditions*, Rubber Age, 9, 237- 244 (1964).

Coran A.Y., *Vulcanization. Part VI. A model and treatment for scorch delay kinetics*, Rub. Chem. Tech., 37, 689-697 (1964).

Cox W.P. et Merz E.H., *Correlation of dynamic and steady flow viscosities*, J. Polym. Sci., 28, 619-622 (1958).

Cross M.M., *Rheology of non-newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems*, J. Colloid Sci. 20, 417-437 (1965).

Cuadrado T.R., Borrajo J. et Williams R.J.J., *On the curing kinetics of unsaturated polyesters with styrene*, J. Appl. Polym. Sci., 28, 485-499 (1983).

Datta R.N., Talma A.G., Wagenmakers J.C. et Seeberger D., *Crosslink compensation, a new way to counteract reversion*, Inter. Polym. Sci. Tech., 24, 9-16 (1997).

De Gennes P.G., *Scaling concepts in polymer physics*, Cornel University Press, Ithaca, New York (1979).

Deng J.S. et Isayev A.I., *Injection moulding of rubber compounds: experimental and simulation*, ACS, Rubber Div., 136th Meeting Fall, Conference Proceedings, Detroit, Mi, 17th-20th Oct, Paper 112 (1989).

Dimier F., Sbirrazzuoli N., Vergnes B., Vincent M., *Curing kinetics and chemorheological analysis of polyurethane formation*, Polym. Eng. Sci., à paraître.

Ding R. et Leonov A.I., *A kinetic model for sulfur accelerated vulcanization of a natural rubber compound*, J. Appl. Polym. Sci., 61, 455-463 (1996).

Dobbie T., Flemming D.J. et Busby J., *Wall slip : measuring and flow modelling for processing*, Rheology Conference. Conference proceedings; Shawbury, 1st-2nd Oct., Paper 11, (1998)

Dupuy J., Leroy E. et Maazouz A., *Etude des écoulements par transfert de résine*, Les cahiers de Rhéologie, 28, 17-31 (2001).

Dusi M.R., May C.A. et Seferis J.C., *Predictive models as an aid to thermoset resins processing*, Organic Coatings and Appl. Polym. Sc. Proc., 47, 635-638 (1982).

Ellis B. et Welding G.N., *Estimation from swelling of the structural contribution of chemical reactions in the vulcanisation of natural rubber*, Tech. Polym. Sci., London, England : Soc. Chem. Ind., 35-53 (1964).

Eloundou J.P., Feye M., Gerard J.F., Harran D. et Pascault J.P., *Temperature dependence of the behavior of an epoxy amine system near the gel point through viscoelastic study*, Macromol., 29, 6907-6927 (1996).

Eom Y., Boogh L., Michaud V., Sunderland P. et Manson J.A., *Time cure temperature superposition for the prediction of instantaneous viscoelastic properties during cure*, Polym. Eng. Sci., 40, 1281-1292 (2000).

Feger C., Molis S.E., Hsu S.L. et MacKnight J.W., *Properties of partially cured networks*, Macromolecules, 17, 1830-1834 (1984).

Flory P.J. et Rehner J., *Statistical mechanics of cross-linked polymers networks*, J. Chem. Phys., 11, 521-526 (1943).

Fournier J., Williams G., Dutch C. et Aldridge G.A., *Changes in molecular dynamics during bulk polymerization of an epoxide amine system as studied by dielectric relaxation spectroscopy*, Macromol., 29, 7097-7107 (1996).

Fries, H., Pandit, R. R. et Voigtlander, K., *Breakdown of Rubbers*, Intern. Polym. Sci. Tech., 12, 19-27, (1985).

Gambiroza-Jukic M., Gomzi Z. et Mencer H.J., *Kinetic analysis of bulk polymerization of diisocyanate and polyol*, J. Appl. Polym. Sci., 47, 513-519 (1993).

Gebart B.R., *Critical parameters for heat transfer and chemical reactions in thermosetting materials*, J. Appl. Polym. Sci., 51, 153-168 (1994).

Geiger K., *Rheological characterization of EPDM rubber compounds with high pressure capillary rheometer systems*, Kautschuck Gummi Kunst., 42, 273-283 (1989).

Georjon O., Galy J. et Pascault J.P., *Isothermal curing of an uncatalyzed dicyanate ester monomer : kinetics and modeling*, J. Appl. Polym. Sci., 49, 1441-1452 (1993).

Ghosh P., Katare S., Patkar P. et Caruthers J., *Kinetic model for sulphur vulcanisation for natural rubber*, 156th ACS Rubber Division Meeting, Conference preprints, Orlando, Fl., 21st-23rd, paper 7 (1999).

Gobeau J.F., *Etude expérimentale et simulation numérique 3D par éléments finis de l'écoulement dans les filières d'extrusion de profilés PVC*, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, Sophia Antipolis, France (1996).

Goubert A., Vermant J., Moldenaers, Gottfert A. et Ernst B., *Comparison of measurement techniques for evaluating the pressure dependence of the viscosity*, Appl. Rheol., 11, 26-37 (2001).

Guaretta E., Agullo N. et Borros S., *The role of the activator during the vulcanization of natural rubber using sulfenamide accelerator type*, Kautsch. Gummi Kunst., 55, 82-85 (2002).

Hedreul C., *Réticulation par voie micro-ondes de formulations epoxyde-amine modifiées par un polymère linéaire / cinétique de réaction et contrôle de la morphologie*, Thèse de Doctorat, INSA Lyon, France (1998).

Hepburn C., *Polyurethane elastomers*, 2nd Ed., Elsevier Applied Science, London (1991).

Herschel W.H. et Bulkley R., *Measurement of consistency as applied to rubber benzene solutions*, Proc. Am. Soc. Testing Mat., 76, 621-633 (1926).

Hsich H.S.Y., *Kinetic model of cure reaction and filler effect*, J. Appl. Polym. Sci., 27, 3265-3277 (1992).

Isayev A.I., *Injection moulding of rubber compounds* in 'Injection and compression moulding fundamentals', New York, Marcel Dekker, 435-479 (1987).

Isayev A.I. et Wan M., *Injection molding of a natural rubber compound : simulation and experimental studies*, Rubber Chemistry and Technology, 71, 1060-1072 (1997).

John R., Thachil E.B., Neelakantan N.R. et Subramanian N., *A viscometric approach to the study of the kinetics of polyurethane reactions*, Polym. Plast. Technol. Eng., 30, 545-557 (1991).

Kamal M.R. et Sourour S., *Kinetics and thermal characterization of thermoset cure*, Polym. Eng. Sci., 13, 59-64 (1973).

Kamal M.R. et Ryan M.E., *Behaviour of thermosetting compounds in injection moulding*, Polym. Eng. Sci., 20, 859-867 (1980).

Karam S., *Modélisation de l'injection des élastomères chargés : approche expérimentale et théorique*, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris (1995).

Kenny J.M. et Trivisano A., *Isothermal and dynamic reaction kinetics of high performance epoxy matrices*, Polym. Eng. Sci., 31, 1426-1433 (1991).

Khanna Y.P., *Dynamic melt rheology, reexamine dynamic viscosity in relationship to the steady shear flow viscosity*, Polym. Eng. Sci., 31, 440-444 (1991).

Kim D.S. et Macosko C.W., *Reaction injection molding process of glass fiber reinforced polyurethane composites*, Polym. Eng. Sci., 40, 2205-2216 (2000).

Kraus G., *Degree of cure in filler reinforced vulcanizates by swelling method*, Rubber World, 135, 67-73 et 254-260 (1956).

Kreft R., Ernst K. et Marinow S., *Investigation of the mastication of natural rubber in the internal mixer*, Kautschuk Gummi Kunst., 49, 504-508 (1996).

Krejsa M.R. et Koenig J.L., *A review of sulfur crosslinking fundamentals for accelerated and unaccelerated vulcanization*, Rub. Chem. Tech., 66, 376-410 (1992).

Kresta J.E. et Hsich K.H., *The cocatalytic effect of carbamate groups in cyclotrimerisation of isocyanates*, Makromol. Chem., 179, 2279-2282 (1978).

Krol P., Atamanczuk B. et Pielichowski J., *Kinetic study of the polycondensation of diisocyanates with polyols*, J. Appl. Polym. Sci., 46, 2139-2146 (1992).

Krol P. et Gawdzik A., *Basic kinetic model for the reaction yielding linear polyurethanes*, J. Appl. Polym. Sci., 58, 729-743 (1995).

Lam P.W.K., *The characterization of thermoset cure behavior by differential scanning calorimetry*, Polym. Composites, 8, 427-436 (1987).

Lam P.W.K., Plaumann H.P. et Tran T., *An improved kinetic model for the autocatalytic curing of styrene based thermoset resins*, J. Appl. Polym. Sci., 41, 3043-3057 (1990).

Lantéri A., Burlet H., Poitou A. et Campion I., *Rheological behaviour of polymer ceramic blend used for injection moulding*, J. Mat. Sci., 31, 1751-1760 (1996).

Leblanc J.L., *Rhéologie des élastomères et mise en œuvre des polymères*, Ed. Artel, Namur, Belgique (1996).

Lee S.S. et Kim S.C., *Analysis of unsaturated polyester polyurethane interpenetrating polymer networks*, Polym. Eng. Sci., 31, 1182-1188 (1991).

Lee S.N., Chiu M.T. et Lin H.S., *Kinetic model for the curing reaction of a tetraglycidyl diamino diphenyl methane / diamino diphenyl sulfone epoxy resin system*, Polym. Eng. Sci. 32, 1037-1046 (1992).

Leroy E., *Etude et modélisation des propriétés de systèmes réactifs thermodurcissables en cours de réticulation pour la simulation du procédé RTM*, Thèse de Doctorat, INSA Lyon, France (2000).

Lim H.S., Lim C.L. et Ong E.L., *Influence of thermal oxidation on processability of NR*, 131st Meeting Rubber Division, Am. Chem. Soc., May 26th-29th, Montreal, Quebec, Canada (1987).

Lin R.J., Lee L.J. et Liou M.J., *Mold filling and curing analysis in liquid composite molding*, Polym. Comp., 14, 71-81 (1993).

Lipshitz S.D., Mussati F.G. et Macosko C.W., *Kinetic and viscosity relations for urethane network polymerizations*, SPE ANTEC Tech. Papers, 239-241, (1975).

Lipshitz S.D. et Macosko C.W., *Rheological changes during a urethane network polymerization*, Polym. Eng. Sci., 16, 803-810 (1976).

Lipshitz S.D. et Macosko C.W., *Kinetics and energetics of fast polyurethane cure*, J. Appl. Polym. Sci., 21, 2029-2089 (1977).

Maazouz A., Dupuy J. et Seytre G., *Polyurethane and unsaturated polyester hybrid networks : chemorheological and dielectrics study for the resin transfer molding process*, Polym. Eng. Sci., 40, 690-701 (2000).

- Malkin A.Y. et Kulichikin S.G., *Rheokinetics of curing*, Adv. Polym. Sci., 101, 217-257 (1991).
- Marciano J.H., Rojas A.J. et Williams R.J.J., *Curing kinetics of a rigid polyurethane foam formulation*, Polymer, 23, 1489-1492 (1982).
- Mayr A.E., Cook W.D., Edward G.H. et Murray G.J., *Cure and properties of unfoamed polyurethanes based on uretonimine modified methylene – diphenyl diisocyanate*, Polym. Int., 49, 293-301 (2000).
- Miller D.R. et Macosko C.W., *New derivation of post gel properties of network polymers*, Macromol., 9, 206-211 (1976).
- Mooney M., *Explicit formulas for slip and fluidity*, J. Rheol., 2, 210-222 (1931).
- Mori M. et Koenig J.L., *Solid state C-13 NMR studies of vulcanized elastomers*, Rub. Chem. Tech., 68, 551-562 (1995).
- Moroni A., Miyoyic J., Pearce E.M. et Foun C.C., *Cure kinetics of epoxy resins and aromatic diamines*, J. Appl. Polym. Sci., 32, 3761-3773 (1986).
- Morisson N.J. et Porter M., *Temperature effects on stability of intermediates and crosslinkings in sulfur vulcanization*, Rub. Chem. Tech., 57, 63-85 (1984).
- Mourniac P., Agassant J.F. et Vergnes B., *Determination of the wall slip velocity in the flow of a SBR compound*, Rheol. Acta, 31, 565-574 (1992).
- Mullins, L. and Watson, W. F., *Mastication : Shear dependence of degradation on hot mastication*, J. Polym. Sci., 1, 245-249 (1959).
- Ngai R. et Hageman L.J., *Reactive filling and curing simulation in thin cavities*, SPE ANTEC Tech. Papers, 9th-13th, 3473-3477 (1993).
- O'Brien D.J. et White S.R., *Cure kinetics, gelation and glass transition of a bisphenol F epoxide*, Polym. Eng. Sci., 43, 863-874 (2003).
- Ong, E. L., *Dynamic mechanical properties of unvulcanized natural rubber*, 132nd Meeting Rubber Division American Chemicals Society, Cleveland, Ohio, October 6-9 (1987).

Palit K. et Chen I.J., *Significance of rheology in CAE injection mould filling softwares*, Antec '90 Plastics in the Environment, SPE ANTEC Tech. Papers, 192-196 (1990).

Pascault J.P., Sautereau H., Verdu J. et Williams R.J.J., *Thermosetting Polymers*, New York, Marcel Dekker Ed. (2002).

Piloyan G.O., Ryabchikov I.D. et Novikova O.S., *Determination of activation energies of chemical reactions by differential thermal analysis*, Nature, 5067, 1229-1229 (1966).

Pike M. et Watson W. F., *Mastication of rubber, mechanism of plasticizing by cold mastication*, J. Polym. Sci., 3, 229-251 (1952).

Podgaiz R., Riccardi C.C. et Williams R. J. J., *Cure of epoxy resins containing epoxidized polyols*, Polym. Eng. Sci., 32, 836-840 (1992).

Prime R.B., *Differential scanning calorimetry of the epoxy cure reaction*, Polym. Eng. Sci., 13, 365-371 (1973).

Prime R.B., in *'Thermal characterization of polymeric materials'*, Chap. 5, E.A. Turi Academic Press, 2nd Ed. (1997).

Redl A., Morel M.H., Bonicel J., Guilbert S. et Vergnes B., *Rheological properties of gluten plasticized with glycerol: dependence on temperature, glycerol content and mixing condition*, Rheol. Acta, 38, 311-320 (1999).

Richter E.B. et Macosko C.W., *Viscosity changes during isothermal and adiabatic urethane network polymerization*, Polym. Eng. Sci., 20, 921-924 (1980).

Riccardi C.C., Adabbo H.E. et Williams R.J.J., *Curing reaction of epoxy resins with diamines*, J. Appl. Polym. Sci., 29, 2481-2492 (1984).

Rochery M. et Lam. L., *Chemorheology of polyurethanes, vitrification and gelation studies*, J. Polym. Sci. : Part B, Polym. Phys., 38, 544-551 (2000).

Rojas A.J., Borrajo J. et Williams R.J.J., *The curing of unsaturated polyester resins in adiabatic reactors and heated molds*, Polym. Eng. Sci., 17, 1122-1127 (1981).

Ryan M.E. et Dutta A., *Kinetics of epoxy cure : a rapid technique for kinetic parameter estimation*, Polym., 20, 203-206 (1979).

Saeki J. et al., 6th Annual Meeting of PPS, 12KN1 (1990)

Sato M., *The rates of reaction of 1-alkenyl isocyanates with methanol*, J. Am. Chem. Soc., 82, 3893-3897 (1960).

Sbirrazzuoli N., Girault Y. et Elegant L., *Simulations for evaluation of kinetic methods in differential scanning calorimetry*, Thermochim. Acta, 293, 25-37 (1997).

Scott E.P. et Saad Z., *Estimation of kinetic parameters associated with the curing of thermoset resins*, Polym. Eng. Sci., 33, 1157-1169 (1993).

Serrano D., Peyrelasse J., Boned C., Harran D. et Monge P., *Application of the percolation model to gelation of an epoxy resin*, J. Appl. Polym. Sci., 39, 679-693 (1990).

Sezna J.A., Meeting of the Rubber Division, ACS, Denver, Colorado, 18-21 Mai, 69 (1993).

Sheehan C.J. et Bisio A.L., *Polymer / solvent interaction parameters*, Rub. Chem. Tech., 39, 149-192 (1966).

Skinner T.D., *The CBS accelerated sulfuration of natural rubber and cis-1,4-polybutadiene*, Rub. Chem. Tech., 45, 182-192 (1972).

Sobhanie M., Deng J.S. et Isayev A.I., *Simulation and experimental studies of injection moulding of rubber compounds*, International Seminar on Elastomers Symposium Proceedings, Appl. Polym. Symp. 44, Akron, Oh., 26th-28th Oct, 115-165 (1988).

Sourour S. et Kamal M.R., *Differential scanning calorimetry of epoxy cure : isothermal cure kinetics*, Thermochim. Acta, 14, 41-59 (1976).

Srinivasan R., Wang T.J. et Lee L.J., *Chemorheology of high temperature RTM resins*, SPE ANTEC Tech. Papers, 3016-3029 (1995).

Sun X., Toth J. et Lee J., *Chemorheology of poly(urethane/isocyanurate) formation*, Polym. Eng. Sci., 37, 143-152 (1997).

Tajima Y.A. et Crozier D., *Thermokinetic modelling of an epoxy resin*, Polym. Eng. Sci., 23, 186-190 (1983).

Talma A.G., Datta R.N., Schotman A.H.M. et Helt W.H., *Reversion chemistry: compensation of reversion and application possibilities by using 1,3-biscitraconimidomethylbenzene*, 148th ACS Rubber Division, Conference Preprints, Cleveland, Oh., 17th-20th, paper 64, 1-21 (1995).

Tapadia P.S., Joshi Y.M., Lele A.K. et Mashelkar R.A., *Influence of stereoregularity on the wall slip phenomenon in polypropylene*, Macromol., 33, 250-252 (2000).

Texier C., Taha M., Maazouz A. et Pascault J.P., *Kinetic and rheological relationships of dicyanate ester polycondensation for the resin transfer molding process*, Polym. Eng. Sci., 37, 1238-1246 (1997).

Thiele L., *Reactions of isocyanates and the catalysis in polyurethanes*, Acta Polymerica, 30, 323-342 (1979).

Thompson C.M., Taylor S.G. et Mcgee W.W., *Gel permeation chromatographic analysis of polyurethane prepolymer synthesis kinetics*, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 32, 113-120 (1994).

Tung C.Y.M. et Dynes C., *Relationships between viscoelastic properties and gelation in thermosetting systems*, P.J., J. Appl. Polym. Sci., 27, 569-572 (1982).

Turner D.M. et Moore M.D., *The contribution of wall slip in the flow of rubber*, Plastics Rubber Proc., Sep-Oct, 81-84 (1980).

Uhland E., *Model of die flow with slip at the wall*, Rheol. Acta, 15, 30-39 (1976).

Valles E.M. et Macosko C.W., *Effect of network structure in the equation of rubber elasticity*, ACS Div. Org. Coat. Plast. Chem., 172° Meeting Coatings Plast. Preprints, 36, 703-708 (1975).

Venkatraman S., Okano M. et Nixon A., *A comparison of torsional and capillary rheometry for polymer melts : the Cox Merz rule revisited*, Polym. Eng. Sci., 30, 308-313 (1990).

Vergnes B., Della Valle G. et Tayeb J., *A specific slit die rheometer for extruded starch products: design, validation and application to maize starch*, Rheol. Acta, 32, 465-476 (1993).

Villemaire J.P., *Etude d'un rhéomètre à pré-cisaillement : le Rhéoplast. Application à la mesure du comportement visqueux*, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, Sophia Antipolis, France (1993).

Vyazovkin S. et Sbirrazzuoli N., *Mechanism and kinetics of epoxy amine cure studied by differential scanning calorimetry*, Macromol., 29, 1867-1873 (1997).

Warley R.L. et Del Vecchio R.J., *Comparisons of methods of state of cure determination*, 131st Meeting of the Rubber Division, ACS Montreal, Quebec, Canada, May 26, paper N°29 (1987).

Wiegrefe S., *Studies on the wall slip behaviour of EPDM and SBR*, Kautschuck Gummi Kunst., 44, 216-221 (1991).

White J.L., *Rheological behavior and boundary condition characteristics of rubber compounds*, J. Appl. Polym. Sci. : Appl. Polym. Symp., 50, 109-132 (1992).

Williams M.L., Landel R.F. et Ferry J.D., *The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass forming liquids*, J. Am. Chem. Soc., 77, 3701-3707 (1955).

Winter H.H., *Can the gel point of a crosslinking polymer be detected by the G' - G'' crossover*, Polym. Eng. Sci., 27, 1698-1702 (1987).

Wong S.W. et Frisch K.C., *Catalysis in competing isocyanate reactions*, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 24, 2867-2890 (1986).

Wong S.W. et Frisch K.C., *Studies of catalysed isocyanate reactions by high performance liquid chromatography*, Progress Rub. Plast. Tech., 7, 243-270 (1991).

Yasuda K., Ph. D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA (1979).

Yilgor I. et Mcgrath J.E., *Effect of catalysts on the reaction between A cycloaliphatic diisocyanate (H-MDI) and n-butanol*, J. Appl. Polym. Sci., 30, 1733-1739 (1985).

Résumé

Le comportement de deux matériaux réactifs, une formulation élastomère de caoutchouc naturel et un système thermodurcissable polyuréthane (PU), est étudié pour être modélisé. De nombreuses méthodologies sont mises au point dans ce travail pour améliorer les mesures.

La cinétique réactionnelle du PU est suivie par calorimétrie différentielle (DSC) et par titrage chimique. L'analyse isoconversionnelle met en évidence trois réactions chimiques formant un réseau tridimensionnel. Le modèle cinétique met en série trois modèles de Piloyan. La cinétique du caoutchouc naturel est suivie par rhéométrie, par DSC et par gonflement. Le modèle d'Isayev, très simple, donne des résultats satisfaisants mais ignore la réversion. Le modèle de Coran Ding et Leonov, ayant de nombreux paramètres, donne de très bons résultats.

La rhéologie est ensuite étudiée. Pour le PU, le couplage cinétique-rhéologie est nécessaire et conduit à une étude rhéocinétique. Le modèle de Castro et Macosko est utilisé. Le caoutchouc naturel, non réactif durant le remplissage, permet de découpler cinétique et rhéologie. Le modèle de Carreau Yasuda est alors utilisé. Le glissement à la paroi est étudié avec la méthode de Mooney et modélisé par un couplage entre une loi de Norton Hoff (glissement) et le modèle de Cross (cisaillement). La sensibilité au traitement thermomécanique est prise en compte par un facteur de glissement énergétique fonction de l'énergie spécifique et de la température matière.

La troisième partie valide les modèles et leur implémentation dans un logiciel de simulation de remplissage REM3D. L'injection du PU est réalisée dans un moule transparent. Basés sur la visualisation, le titrage et le suivi de température, les résultats sont en accord avec la simulation au niveau cinétique. Pour le caoutchouc, un moule spirale est utilisé. Dans le moule, les pressions mesurées et calculées sont proches. Un écart apparaît dans la buse et est attribué aux effets élongationnels non pris en compte dans le modèle visqueux utilisé.

Mots clés : systèmes réactifs, élastomère, polyuréthane, cinétique, vulcanisation, analyse isoconversionnelle, rhéologie, glissement, passé thermomécanique, modélisation, injection.

Abstract

The behaviour of two reactive systems, a natural rubber's formulation and a thermoset polyurethane (PU), is studied in the aim of modelisation. Some new methodologies of characterization are suggested to perform the quality of the measures.

Various techniques are used in order to characterise the reaction kinetic of PU as the differential scanning calorimetry (DSC) or the titration. Isoconversionnal analysis shows three kinetic reactions which give a 3D network. Kinetic model used here is the addition of three Piloyan models. Techniques used to study natural rubber kinetic are rheometry, DSC and swelling. The simple model called Isayev model gives good results even if it doesn't take into account the reversion. Coran Ding and Leonov model has a lot of parameters but gives very good results.

Then rheology is studied. For PU, kinetic and rheology are coupled. Hence the study is called rheokinetic study. We used Castro and Macosko model. Natural rubber is unreactive during the mold filling. Therefore kinetic is decoupled from rheology which is modelised by a Carreau Yasuda model. Wall slip is characterised by the Mooney method and modelised by using a Norton Hoff law (wall slip) and a Cross model (shearing). Thermomechanical sensibility is treated by using an energetic slip factor which depends on specific energy and matter temperature.

Third part gives a confrontation between injection trials and calculated results obtained from a filling simulation software REM3D. PU injection used a transparent mold. Various techniques as visual techniques, titration or temperature measure, are used to characterize the process. The kinetic results are in agreement with the simulation. We use a spiral mold for natural rubber. Mold pressures are in agreement with simulation but some differences are noted for the nozzle pressure which is attributed to the elongational effects not taken into account in the viscous model.

Keywords : reactive system, elastomer, polyurethane, kinetic, vulcanization, isoconversionnal analysis, rheology, slip, thermomechanical history, modelisation, injection.