



HAL
open science

Suivi du comportement viscoélastique des polymères par ultrasons durant le rotomoulage réactif du polyuréthane.

Albert Lucas

► To cite this version:

Albert Lucas. Suivi du comportement viscoélastique des polymères par ultrasons durant le rotomoulage réactif du polyuréthane.. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. École Nationale Supérieure des Arts et Métiers, 2024. Français. ⟨NNT : 2024ENAME076⟩. ⟨tel-05031260⟩

HAL Id: tel-05031260

<https://pastel.hal.science/tel-05031260v1>

Submitted on 11 Apr 2025

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.



HAL Authorization

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET MÉTIERS DE L'INGÉNIEUR
Laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM)
Campus de PARIS

THÈSE

Présentée par **Albert LUCAS**

Soutenue le 19 Décembre 2024

Pour obtenir le **Doctorat** délivré par

L'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité : **Mécanique-matériaux**

**Suivi du comportement Viscoélastique des Polymères par
ultrasons durant le rotomoulage réactif du Polyuréthane.**

Thèse dirigée par :

TCHARKHTCHI Abbas,
Professeur des Universités

et

FORTINEAU Jérôme,
Professeur des Universités

et co-encadrée par :

BOUCAUD-GAUCHET Séverine,
Ingénieure de Recherche

M. Gaël GAUTIER
M. Sébastien ALIX

M. Emmanuel LE CLEZIO
M. Abbas TCHARKHTCHI
M. Jérôme FORTINEAU
Mme. Séverine BOUCAUD
GAUCHET

Mme Amélie BARON
M. Jean-Pierre MATTEI
M. Michel BOCQUET

PU, GREMAN, INSA Centre Val de Loire
PU, Université Reims Champagne Ardenne,
EiSINe

PU, Université de Montpellier, IES
PU, PIMM, ENSAM Paris
PU, GREMAN, INSA Centre Val de Loire
IGR, GREMAN, INSA Centre Val de Loire

IGR, industrielle, RAIGI
Industriel, NIMROD Composite
PREN, PIMM, ENSAM Paris

Jury

Président
Rapporteur

Rapporteur
Directeur de thèse
Directeur de thèse
Co-encadrante

Examinatrice
Invité
Invité

T
H
È
S
E

Je dédie mes travaux de thèse de doctorat...

... A mon Clan : Robert, Colette, Stéphanie, Delphine, Henri, Gilberte, Albert, Marcelle, Stéphan, Jérôme et Yannick ; pour m'avoir donné la volonté de résister, ce malgré les difficultés de la vie, de chérir autant la Liberté, les symboles de celle-ci et d'en connaître le prix...

... Sans eux, je n'aurais pas eu le courage ni de continuer ni de présenter ce mémoire.

À toi Papa qui malheureusement ne sera plus là pour m'écouter ...

Remerciements

Avant toute chose, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers le laboratoire PIMM de l'ENSAM Paris, ainsi qu'à mes deux derniers directeurs successifs, Madame Véronique Favier et Monsieur Nazih Mechbal. Je leur suis extrêmement reconnaissant pour la confiance qu'ils m'ont accordée en me permettant de réaliser mon doctorat au sein du PIMM.

Je souhaite également remercier Messieurs Sébastien Alix et Emmanuel Le Clézio, qui m'ont fait l'honneur d'évaluer mon travail comme rapporteurs. Mes sincères remerciements vont aussi à Madame Amélie Baron et Messieurs Gaël Gautier, Jean-Pierre Mattei et Michel Bocquet pour avoir accepté de siéger dans mon jury de thèse.

Ma sincère gratitude est portée à mes directeurs de thèse, Madame Séverine Boucaud-Gauchet et Messieurs Jérôme Fortineau et Abbas Tcharkhtchi pour leur aide constante. Je les remercie pour leurs suggestions avisées et les critiques constructives qu'ils ont su exprimer avec optimisme et la totale confiance qu'ils ont eue en moi. J'aimerais aussi les remercier pour leur soutien inconditionnel durant ces cinq années, durant lesquelles toutes les situations, bonnes et mauvaises, se sont présentées. Je vous remercie de m'avoir supporté, formé, instruit, guidé et aidé comme vous l'avez fait durant ce début de chemin de vie ensemble.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et mon amitié à Monsieur Michel Bocquet, avec qui j'ai eu le plaisir de collaborer quotidiennement. Sa disponibilité, sa vaste culture scientifique et ses précieuses connaissances ont grandement contribué à l'orientation de mes travaux. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a témoignée en me transmettant les clés du « temple ultrason » du laboratoire et en faisant de moi son humble Padawan, un rôle que j'espère dignement honorer.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à la société RAIGI, par l'intermédiaire de son dirigeant, Monsieur Olivier Perrier, ainsi que Monsieur Dominique Rocle, pour la fourniture du polymère ayant fait l'objet de mes travaux de thèse. Votre contribution témoigne, une fois encore, de la valeur et de la pertinence de nos collaborations fructueuses au fil des années. Je vous remercie sincèrement pour le soutien précieux que vous m'avez apporté.

J'aimerais également citer Madame Sedigheh Farzaneh dans mes remerciements, pour son aide précieuse tout au long de cette période et pour son soutien indéfectible durant toutes ces années. De plus, j'ai eu le plaisir de travailler à ses côtés et de bénéficier de son expérience enrichissante sur des sujets qui m'étaient jusqu'alors peu ou pas familier. Merci pour ta présence et ton aide, qui m'ont permis d'arriver à là où j'en suis aujourd'hui.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à Messieurs Hamid Reza Vanaei et Ali Noureddine pour leur aide précieuse et leur soutien tout au long de cette période. Leur gentillesse, leur professionnalisme et leur efficacité ont été des atouts inestimables.

Je voudrais adresser une mention toute particulière à Messieurs Jean-Baptiste Septier et Paulo Ferreira, mes grands amis et compagnons de route, pour leur présence indéfectible et leur soutien inestimable. J'ai eu la chance d'être entouré d'amis formidables, sans qui je n'aurais jamais trouvé la force et le courage nécessaires pour avancer et continuer. Cette thèse n'aurait pas été une aventure aussi enrichissante et mémorable sans vous deux. Merci du fond de mon cœur.

... Ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner l'ensemble du personnel du Centre de Paris, avec qui j'ai partagé d'excellents moments. Je pense notamment à Dominique Gélard, toujours disponible pour aider et « filer un coup de main » avec bienveillance et enthousiasme.

Enfin, je souhaite exprimer toute ma gratitude envers ma famille : Colette, Robert, Stéphanie et Léon, pour leur écoute attentive et leur soutien moral tout au long de mes études. J'espère que ces quelques mots sauront traduire toute ma reconnaissance.

Mes derniers remerciements vont à mes Amis, mes frères, à Stephan, Jérôme et Yannick, pour leur soutien inébranlable, leur patience et leurs encouragements constants.

À tous, un immense merci.

Résumé

La thèse porte sur le suivi du comportement viscoélastique des polymères, en particulier le polyuréthane, lors du processus de rotomoulage réactif, avec l'objectif d'optimiser la fabrication de réservoir de type IV pour le stockage d'hydrogène. Un des défis majeurs a été la mise en place d'une méthode de suivi en temps réel, utilisant la technologie ultrasonore, pour contrôler la viscosité du matériau durant la polymérisation. Cette approche permet d'assurer une répartition homogène du polymère et une polymérisation complète, deux éléments essentiels pour garantir la qualité des pièces produites.

L'un des aspects novateurs de cette recherche réside dans l'utilisation des ultrasons, qui permet un suivi plus précis de l'évolution des propriétés mécaniques du polyuréthane par rapport aux méthodes classiques basées sur la température. Les techniques complémentaires comme la rhéométrie, la DMA, et la DSC ont permis d'approfondir la compréhension des propriétés thermomécaniques du matériau, offrant une vision plus complète du processus de polymérisation.

Toutefois, l'intégration des capteurs ultrasonores dans le moule rotatif, qui tourne simultanément sur deux axes, s'est révélée complexe en raison des contraintes liées à la chaleur et aux vibrations du processus. L'optimisation de cette intégration reste un enjeu important pour une application industrielle.

Les objectifs de la thèse ont été partiellement atteints, notamment en démontrant une corrélation claire entre les mesures ultrasonores et les propriétés rhéologiques du polyuréthane.

Cette méthode contribue également à une meilleure maîtrise des paramètres de production, notamment la température et le temps, réduisant ainsi les coûts et améliorant la fiabilité du processus.

Néanmoins, des perspectives d'amélioration subsistent. L'intégration des capteurs ultrasonores dans un environnement industriel demeure complexe, nécessitant des études supplémentaires pour optimiser leur positionnement et leur résistance aux conditions de production. Il est également suggéré de développer des capteurs multi-paramètres, capables de mesurer simultanément la viscosité, la température et les modules élastiques pour offrir un suivi plus complet du matériau.

En conclusion, cette thèse a démontré le fort potentiel de l'utilisation des ultrasons pour améliorer le contrôle et la qualité des produits dans le rotomoulage réactif, ouvrant la voie à des avancées dans la production de polymères et composites de haute performance.

Abstract.

This study focuses on the monitoring of the viscoelastic behaviour of polymers, particularly polyurethane, during the reactive rotational moulding process, with the aim of optimising the manufacture of Type IV tanks for hydrogen storage. One of the major challenges has been the establishment of a real-time monitoring method employing ultrasonic technology to control the viscosity of the material during polymerisation. This approach ensures a homogeneous distribution of the polymer and complete polymerisation, both of which are essential for guaranteeing the quality of the produced components.

An innovative aspect of this research lies in the utilisation of ultrasounds, which enables a more precise tracking of the evolution of the mechanical properties of polyurethane compared to traditional methods based on temperature. Complementary techniques such as rheometry, dynamic mechanical analysis (DMA), and differential scanning calorimetry (DSC) have further deepened the understanding of the thermomechanical properties of the material, providing a more comprehensive view of the polymerisation process.

However, the integration of ultrasonic sensors within the rotating mould, which simultaneously spins on two axes, has proven complex due to the constraints associated with heat and vibrations inherent in the process. Optimising this integration remains a significant challenge for industrial application.

The objectives of the thesis have been partially achieved, notably by demonstrating a clear correlation between ultrasonic measurements and the rheological properties of polyurethane. This method also contributes to a better control of production parameters, including temperature and time, thereby reducing costs and enhancing the reliability of the process.

Nevertheless, opportunities for improvement remain. The integration of ultrasonic sensors in an industrial environment continues to be complex, necessitating further studies to optimise their positioning and resilience to production conditions. It is also suggested to develop multi-parameter sensors capable of simultaneously measuring viscosity, temperature, and elastic moduli to provide a more comprehensive monitoring of the material.

In conclusion, this thesis has demonstrated the significant potential of using ultrasounds to enhance control and quality of products in reactive rotational moulding, paving the way for advancements in the production of high-performance polymers and composites.

Sommaire

Remerciements

Résumé

Abstract

Liste des figures

Introduction générale	3
1. État de l'art et problématique	13
1.1. Cinétique de polymérisation et rhéologique du polyuréthane	13
1.1.1. Cinétique chimique de la réaction entre isocyanate et polyol	13
1.1.2. L'exotherme de réaction de réticulation du polyuréthane.	14
1.1.3. Phénomènes physiques lors du rotomoulage réactif.	15
1.1.4. Modèles rhéocinétiques	19
1.2. Rotomoulage	22
1.2.1. Rotomoulage voie fondue (non réactif)	22
1.2.1.1. Différentes étapes du rotomoulage	23
1.2.1.2. Diagramme temps-température	24
1.2.2. Rotomoulage réactif	29
1.2.2.1. Comparaison entre le rotomoulage réactif et le rotomoulage traditionnel	30
1.2.2.2. Les paramètres clés du procédé dans le rotomoulage réactif du polyuréthane	32
1.2.2.3. Avantages du rotomoulage réactif	33
1.2.2.4. Les défis du rotomoulage réactif	34
1.2.3. Solidification (vitrification)	36
1.3. Les ultrasons, un moyen de mesurer le comportement viscoélastique des polymères	37
1.3.1. Nature des ultrasons	39
1.3.2. Les ondes transversales et longitudinales	40
1.3.3. Propagation, propriété et réflexion des ondes lors d'un passage dans la matière.	41

1.3.4.	Comportement viscoélastique des polymères et Interrelation entre les modules physiques et les ondes ultrasonores.	48
1.4.	Objectifs (viscosité : paramètre à suivre)	51
2.	Matériaux et Méthodes.	54
2.1.	Verrous scientifiques et technologiques	54
2.2.	Matériaux	66
2.3.	Méthodes	66
2.3.1.	Rotomoulage	66
2.3.2.	Méthode de caractérisation	67
2.3.2.1.	Rhéométrie	68
2.3.2.2.	DMA	69
2.3.2.3.	DSC	70
2.3.3.	Ultrasons	72
2.3.4.	Dimensionnement des montages expérimentaux	74
2.3.4.1.	Mesure des propriétés des ondes OL et OT en émission-réception	74
2.3.4.2.	Mesure par prisométrie	79
2.3.5.	Méthodologie de l'étude	86
3.	Résultats d'étude sur la rhéocinétique du PU.	89
3.1.	Suivi de la réaction de réticulation par DSC	89
3.2.	Modèle cinétique de l'évolution du taux de conversion	93
3.3.	Mesure de la viscosité	97
3.4.	Détermination du temps de gel	98
3.5.	Rotomoulage du PU, étude de l'influence des paramètres	102
4.	Caractérisations rhéologiques et US : résultats expérimentaux.	109
4.1.	Résultats préliminaires : Mesures de vitesse à 1 MHz sur huiles silicone calibrées en viscosité	109
4.2.	Technique en émission-réception (ondes longitudinales et ondes transversales)	111
4.3.	Prisométrie	122

4.4	Corrélation entre le taux d'avancement de réticulation et les signaux Ultrasonores	127
4.5	Conclusions	129
5	Conclusions et perspectives	132
	Bibliographie	135

Table des figures

1. Figure 1 : Origine des émissions de CO ₂ dues à la combustion d'énergie en 2019	3
2. Figure 2 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible	6
3. Figure 3 : Schéma de la complexité d'un réservoir type IV	9
4. Figure 4 : Coupe d'un réservoir de stockage hydrogène de type 4	10
5. Figure 5 : Réaction de formation du polyuréthane	14
6. Figure 6 : Les différentes méthodes de détermination du point de gel	17
7. Figure 7 : Évolution de la viscosité du système réactif lors du moulage par rotation des thermodurcissables et des élastomères.	19
8. Figure 8 : Les différentes étapes d'un cycle de rotomoulage classique	24
9. Figure 9 : Dispositif de mesure de température Datapaq™	25
10. Figure 10 : La température du four et du polymère en fonction du temps	25
11. Figure 11 : Le moule dans le four avant la fusion	26
12. Figure 11 bis : Les différentes étapes de la coalescence de deux grains	26
13. Figure 12 : Formation successive des couches l'une après l'autre lors du rotomoulage	27
14. Figure 13 : Formation de la première couche fondue	28
15. Figure 14 : La fusion et la répartition du polymère sur la paroi du moule	28
16. Figure 15 : Formation de la pièce solide	29
17. Figure 16 : Les différentes étapes d'un cycle de rotomoulage réactif	30
18. Figure 17 : Spectre des ondes acoustiques	39
19. Figure 18 : Modélisation de la propagation d'une onde mécanique dans la matière	40
20. Figure 19 : Représentation des ondes longitudinales et transversales	40
21. Figure 20 : Pression et déplacement acoustique dans un fluide	41
22. Figure 21 : réflexion/transmission en incidence normale	44
23. Figure 22 : réflexion en incidence oblique des ondes ultrasonores	46
24. Figure 23 : Domaines de prédominance du module et de la viscosité	49
25. Figure 24 : anatomie d'un transducteur US	59
26. Figure 25 : Dispositif expérimental de la mesure en émission / réception	74
27. Figure 26 : Trajet de l'onde ultrasonore au travers du moule et du PU	75
28. Figure 27 : Illustration des signaux temporels acquis	75
29. Figure 28 : trajet de l'onde dans le dispositif expérimental à T1 et T3	77
30. Figure 29 : Anatomie de la sonde de prismétrie	80
31. Figure 30 : Schéma de principe	81
32. Figure 31 : Allure du faisceau ultrasonore selon les zones en fonction de la distance	82
33. Figure 32 : Distribution du faisceau ultrasonore suivant les zones	82
34. Figure 33 : Banc de mesure du type goniomètre	85
35. Figure 34 : Diagramme du test DSC réalisé sur le mélange réactif	90
36. Figure 35 : Le taux de conversion en fonction du temps	92
37. Figure 36 : Présentation schématique de l'évolution de la réaction chimique du polyuréthane	94
38. Figure 37 : Régression linéaire de l'équation d'Avrami	96
39. Figure 38 : Variation de viscosité en fonction du temps à différentes températures	97
40. Figure 39 : Variation de la viscosité en fonction du temps à 30°C	98
41. Figure 40 : Variation de la viscosité en fonction du temps à 40°C	99
42. Figure 41 : Variation de la viscosité en fonction du temps à 50°C	99
43. Figure 42 : Variation de la viscosité en fonction du temps à 60°C	100
44. Figure 43 : Variation de la viscosité en fonction du temps à 70°C	100
45. Figure 44 : Variation de la viscosité en fonction du temps à 80°C	101
46. Figure 45 : Modélisation de la variation du temps de gel par la loi d'Arrhenius	102
47. Figure 46 : Configuration rotomoulage de la couche PU	103
48. Figure 47 : Diagramme température-temps lors du rotomoulage isotherme du PU à 50°C	104
49. Figure 48 : Diagramme température-temps lors du rotomoulage isotherme du PU à 60°C	104
50. Figure 49 : Diagramme température-temps lors du rotomoulage isotherme du PU à 80°C	105
51. Figure 50 : Diagramme température-temps lors du rotomoulage isotherme du PU à 100°C	105

52. Figure 51 : Diagramme comparaison des courbes de rotomoulage du PU à 50, 60, 80 et 100°C	107
53. Figure 52 : Signaux temporels des huiles à 1, 15 et 122 Pa.s	110
54. Figure 53 : Répartition des vitesses en fonction des viscosités des huiles silicones	111
55. Figure 54 : Signal temporel pour 10, 35 et 59 minutes de polymérisation	112
56. Figure 55 : Évolution de la vitesse des ondes longitudinales et de la température du moule	113
57. Figure 56 : Évolution de l'atténuation des ondes longitudinales et de la température du moule	114
58. Figure 57 : signaux temporels après 10 minutes et 589 minutes de polymérisation	116
59. Figure 58 : Superposition de tous les signaux temporels	117
60. Figure 59 : Évolution de l'amplitude de l'onde transversale durant la polymérisation	117
61. Figure 60 : Évolution du temps de vol et de la vitesse de l'onde transversale	118
62. Figure 61 : Évolution de l'amplitude des ondes transversales durant la polymérisation	120
63. Figure 62 : Évolution de la vitesse des ondes transversales durant la polymérisation	120
64. Figure 63 : Principe de la prismétrie	122
65. Figure 64 : Exemple de deux signaux acquis par la prismétrie à t = 3 minutes et 67 minutes	123
66. Figure 65 : Évolution des amplitudes des échos de fond et secondaire durant la polymérisation	124
67. Figure 66 : Variation de l'amplitude de l'écho secondaire et de la température dans le polyuréthane durant la polymérisation	124
68. Figure 67 : Évolution de l'amplitude de l'écho secondaire pour deux températures : ambiante et 70°C	125
69. Figure 68 : Évolution de l'amplitude de l'écho secondaire pour trois fréquences de transducteurs, 1MHz, 2,25MHz et 3,5 MHz	126
70. Figure 69 : Variation de la viscosité en fonction du temps lors d'un essai rhéologique sur un échantillon du mélange réactif à 30°C.	127
71. Figure 70 : Évolution de la vitesse des ondes longitudinales durant la polymérisation du polyuréthane	128
72. Figure 71 : La variation de viscosité en fonction de la vitesse des ondes ultrasonores : courbe expérimentale (●) et courbe théorique (■)	129

**Suivi du comportement viscoélastique des polymères par ultrasons
durant le rotomoulage réactif du polyuréthane**

Introduction générale

Introduction générale

La diminution des émissions de **G**az à **E**ffet de **S**erre (GES) en vue de limiter le réchauffement climatique est devenue une action prioritaire de notre siècle.

Le réchauffement climatique est avéré et reconnu par la communauté scientifique [1,2]. Plusieurs indicateurs prouvent la réalité de ce réchauffement climatique et révèlent ses effets. Entre autres, la température moyenne à la surface du globe a augmenté de plus de 0,5 °C et localement jusqu'à 3,5 °C depuis 1950. Le niveau moyen de la mer à l'échelle du globe a augmenté d'environ 10 cm depuis cette même année. Enfin, la couverture neigeuse dans l'hémisphère nord a sensiblement diminué toujours depuis 1950. Tous ces effets ont des impacts forts sur la faune et la flore à l'échelle du globe, mais également sur l'Homme.

D'après le GIEC (Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat) [1,2], «l'essentiel du réchauffement général moyen constaté depuis 50 ans est très probablement attribuable à l'augmentation de concentration des **G**az à **E**ffet de **S**erre ». Les principaux secteurs émetteurs de ces gaz sont dans l'ordre décroissant : l'approvisionnement en énergie (41 %), l'industrie (19 %), le transport (24 %) et le bâtiment (6 %), (Figure 1).

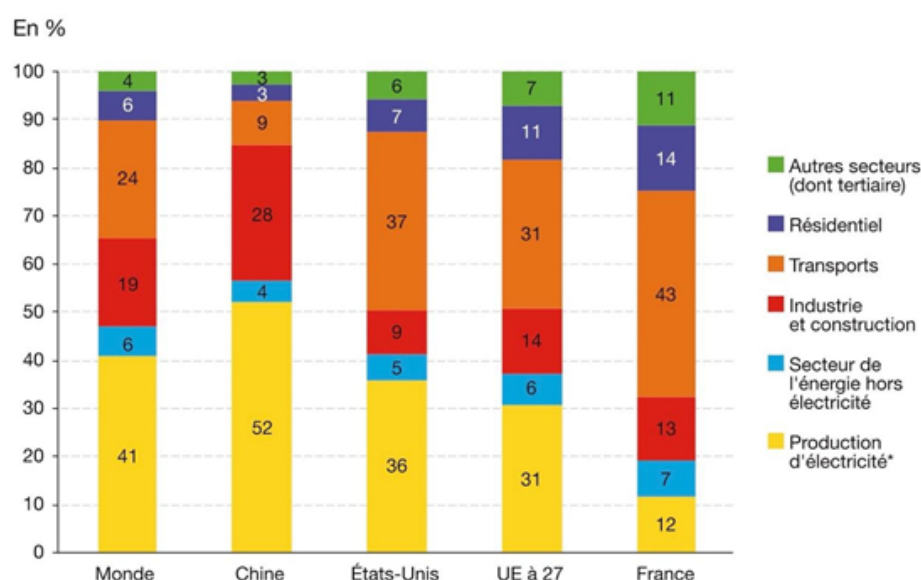


Figure 1: Origine des émissions de CO₂ dues à la combustion d'énergie en 2019 [3].

Si Le secteur du transport est celui qui présente la seconde croissance de ses émissions de GES la plus élevée [3], il est important de comprendre que l'utilisation de l'hydrogène peut être une des solutions à l'émission de ces GES en étant évidemment utilisé dans le transport,

mais également dans l'industrie comme les cimenteries et la sidérurgie en remplacement des matières fossiles (le charbon, le gaz et le pétrole).

Le GIEC se fonde sur plusieurs familles de scénarii afin d'estimer le réchauffement climatique futur. Parmi ces scénarii, certains sont plus optimistes que d'autres, considérant que le recours aux énergies fossiles va largement diminuer et que des énergies moins émettrices prendront le relais. D'autres scénarii sont plus pessimistes et considèrent que le recours à des énergies telles que le charbon va continuer de croître, ainsi que la population mondiale (15 milliards en 2100) et la consommation énergétique moyenne par habitant (2 fois celle de 2000). Si la concentration de gaz demeurerait constante, l'augmentation de la température mondiale à la surface du globe serait en 2100 de 0,5 °C, cas bien trop optimiste. Les scénarii optimistes conduisent plutôt à un réchauffement de 1,8 °C et les scénarios pessimistes à un réchauffement de 3.5 à 4 °C.

Afin de lutter contre le réchauffement climatique, l'Union Européenne a opté pour le programme 3 x 20. C'est-à-dire de réduire de 20 % les émissions de gaz à effet de serre, de réduire de 20 % la consommation des énergies primaires et enfin d'inclure 20 % d'énergies renouvelables dans la consommation énergétique [3,4].

Il est primordial de faire baisser les émissions efficacement dans les secteurs les plus émetteurs. L'industrie et le transport sont les secteurs les plus visés, car à eux deux, ils sont responsables de plus de 40 % de la totalité des émissions. Le vrai pari à faire concerne la forte diminution de CO₂, en remplaçant l'utilisation des énergies fossiles comme combustible. En effet, si nous prenons le cas des deux industries les plus polluantes en termes d'émission de GES, à savoir la sidérurgie et l'industrie cimentière, il est possible de les décarboner considérablement avec comme combustible l'hydrogène. L'intérêt de passer à un autre combustible permet de faire disparaître la majeure partie du CO₂ émis et surtout d'augmenter l'efficacité énergétique des réactions de combustion et de réductions des matériaux en sortant des produits plus efficacement et de meilleure qualité.

Pour ce qui est des émissions de gaz liées au secteur du transport, elles sont essentiellement dues aux convertisseurs énergétiques utilisés afin de transformer l'énergie chimique des vecteurs énergétiques, très souvent issus du pétrole, en énergie mécanique. Les moteurs à combustion brûlent des carburants et rejettent dans l'atmosphère les produits de cette combustion (CO, CO₂, NO_x, etc.). Il existe dans le transport une grande variété de moteurs à combustion, notamment les Moteurs à Combustion Interne, gros émetteurs de gaz à effet de

serre, mais qui peuvent être remplacés ou hybridés par des systèmes électriques beaucoup moins émetteurs.

Outre le défi environnemental, les moteurs à combustion sont sujets à un autre problème majeur, celui de l'épuisement des ressources pétrolières. En effet, le pétrole, principal vecteur énergétique des moteurs à combustion, est une ressource non renouvelable, et donc qui s'épuise. De nouveaux gisements continuent d'être découverts, recelant parfois de vastes réserves, mais le coût d'extraction du pétrole devient de plus en plus rédhibitoire. Bien qu'il soit difficile de savoir quand précisément, la production de pétrole est sur le point de décliner dans les décennies à venir [4-5]. Par ailleurs, le prix du pétrole a globalement augmenté durant ces dernières années, et menace d'augmenter davantage dans les années à venir [6]. Enfin, l'instabilité géopolitique des principaux pays producteurs et les difficultés d'approvisionnement n'arrangent pas la situation.

La réduction des émissions de gaz à effet de serre, la raréfaction des ressources pétrolifères et l'augmentation de leur prix sont autant de bonnes raisons d'encourager une transition des moteurs à combustion vers des convertisseurs énergétiques plus propres utilisant un vecteur autre que le pétrole, moins polluant et de préférence non épuisable.

D'un point de vue environnemental, l'énergie électrique associée au moteur électrique est une bonne candidate pour remplacer l'énergie thermique dont profitent les moteurs thermiques. L'électricité nécessaire au moteur peut alors être issue directement d'une pile, batterie ou autre, ou bien d'un convertisseur énergétique (en général associé à un stockage). Il existe de nombreux convertisseurs énergétiques permettant de produire de l'électricité, mais peu d'entre eux sont technologiquement viables pour des applications embarquées ou de transport.

Les batteries électriques présentent l'intérêt de stocker l'énergie sous forme électrochimique et de ne pas nécessiter de convertisseur énergétique pour la restituer sous forme d'électricité. Ainsi, elles ne sont constituées d'aucun ensemble mécanique. Les batteries et plus particulièrement celles au lithium (Lithium Polymère Li Po), sont de plus en plus utilisées dans les applications de transport, notamment automobile (véhicules hybrides ou entièrement électriques).

Leur rapport masse/puissance particulièrement élevé les rend particulièrement intéressantes pour les applications mobiles.

Cependant, leur relative faible densité massique d'énergie ne permet pas de rivaliser avec le pétrole et impose des autonomies encore trop limitées.

Les Piles à Combustible (PAC) quant à elles sont caractérisées par une bonne densité massique d'énergie et une densité massique de puissance plus faible que les batteries au lithium.

La PAC est un convertisseur électrochimique qui permet de transformer l'énergie chimique d'un vecteur énergétique en électricité. À la différence de la batterie, elle ne contient pas les réactifs de la réaction produisant l'électricité. Ceux-ci sont stockés par ailleurs, de façon semblable au pétrole. Il existe plusieurs types de PAC fondés sur différentes réactions électrochimiques et utilisant différents réactifs

Le principe de la PAC est mis en évidence en 1839 par Christian Schönbein, puis William Grove qui réalisent le premier prototype de laboratoire en inventant la première cellule électrochimique à hydrogène et à oxygène (Figure 2).

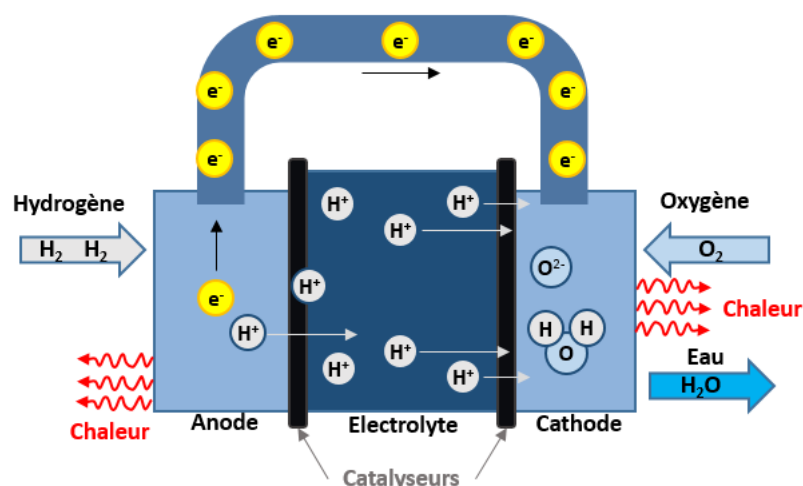


Figure 2: Principe de fonctionnement d'une pile à combustible (h2sys.fr)

Le développement de la PAC se fait de façon discontinue. En 1932, les travaux de Grove et Schönbein sont repris par Francis Bacon qui réalise un prototype de 1 kW en 1953 puis un second de 5 kW en 1959. Alors que simultanément les premières applications militaires de cette technologie furent utilisées durant la seconde guerre mondiale par l'Allemagne Nazie et les Américains, afin d'équiper leurs sous-marins hybrides diesel/électrique d'une source d'énergie pour une propulsion silencieuse. La NASA utilisa ensuite des PAC pour ses programmes spatiaux dans la course à la lune des années 60 à 70 : Gemini, Apollo et la navette

spatiale en étaient équipées pour y produire de l'électricité qui alimentait les systèmes de bord.

Il faut attendre les années 1990 pour voir les premiers projets de recherche concernant l'utilisation de PAC dans le domaine public, et notamment pour le transport. On peut citer entre autres les projets communs CEA-ENSAM du groupe Stor-Hy sur le stockage hydrogène. La seconde moitié du XX^{ème} siècle a été témoin de progrès significatifs dans le développement des piles à combustible, notamment grâce aux efforts de recherche et développement intensifs menés par divers centres de recherche et entreprises privées. Des progrès majeurs ont été réalisés dans la conception des membranes, des électrodes et des catalyseurs, ce qui a permis de surmonter de nombreux défis techniques. Lors de cette période, plusieurs types de piles à combustible ont été explorés, notamment les piles à hydrogène-alcaline, les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC), les piles à oxyde solide (SOFC) et les piles à combustible à carbonate fondue (MCFC). Chacun de ces types présente des avantages et des inconvénients uniques, et leur adoption dépend souvent d'applications spécifiques.

Depuis une dizaine d'années, avec l'envolée des prix du pétrole, la conscience écologique grandissante, les progrès réalisés sur le stockage de l'hydrogène et la réduction des coûts liés aux matières premières, nous constatons un fort engouement des grands groupes automobiles pour la technologie PAC, et plus spécifiquement pour la PAC PEMFC, c'est-à-dire à membrane échangeuse de protons (PEMFC en anglais pour Proton Exchange Membrane Fuel Cell).

Les PEMFC utilisent la réaction électrochimique inverse de l'électrolyse : l'hydrogène et l'oxygène gazeux réagissent pour former de l'eau, de la chaleur et de l'électricité. La PEMFC est alimentée en gaz réactifs. L'hydrogène est stocké et l'oxygène provient soit de l'air ambiant, soit d'un stockage, sous forme de gaz pur. Les gaz sont séparés par une membrane qui leur est imperméable, mais perméable aux protons. L'hydrogène est dissocié en protons et en électrons grâce à un catalyseur, en général du platine. Les protons formés à l'anode traversent la membrane et une fois arrivés du côté de la cathode réagissent avec l'oxygène et les électrons pour former de l'eau (là encore grâce à un catalyseur). Les électrons quant à eux sont amenés à la cathode via un circuit électrique externe. L'électricité produite ainsi par la réaction est utilisée. En plus de l'eau et de l'électricité, la réaction électrochimique produit de la chaleur.

Les PEMFC présentent de nombreux avantages qui en font de très bonnes candidates pour remplacer les moteurs thermiques, une fois associées à un moteur électrique. Tout d'abord, les seuls rejets de la réaction sont de l'eau pure et de la chaleur (pour les PEMFC fonctionnant à l'hydrogène pur). Les émissions sonores des PEMFC sont essentiellement générées par le compresseur d'air (pour les PEMFC à air) et sont en conséquence très faibles et nettement moindres que celles d'un moteur à combustion. Le rendement des PEMFC est très bon comparé à celui des moteurs thermiques : de 40 à 50 % contre 20 à 30 %. Le rendement d'un moteur électrique étant très élevé (de l'ordre de 90 %), le rendement de l'ensemble PEMFC et moteur reste largement supérieur à celui d'un moteur classique. Des progrès considérables ont été réalisés sur le stockage de l'hydrogène. Des réservoirs dits de type IV, sont munis d'un liner polymère et d'une enveloppe en composite à base de fibres de carbone permettent d'atteindre des pressions de stockage de 700 bars, garantissant des autonomies de l'ordre de 700 km aux automobiles (soit aux alentours de 1 kg d'hydrogène consommé pour 100 km parcourus). La sécurité de ces stockages est désormais très bien maîtrisée. Ils sont testés avec un coefficient de sécurité de 2,35 fois leur pression de service (soit, 1645 bars).

Dans le secteur des transports, les véhicules à hydrogène équipés de piles à combustible PEMFC ont attiré une attention particulière en raison de leur potentiel pour réduire les émissions de gaz à effet de serre et leur autonomie comparable à celle des véhicules à moteur à combustion interne. À cela, il faut considérer aussi les applications stationnaires des piles à combustible, telles que les systèmes de cogénération et les piles à combustible résidentielles, ont gagné en popularité comme solution de recharge aux réseaux électriques traditionnels. Malgré les progrès réalisés, plusieurs défis persistent dans le développement et l'adoption généralisée des piles à combustible. Parmi ceux-ci, citons le coût élevé des matériaux, la disponibilité limitée du dihydrogène gazeux, le stockage de l'énergie et les questions de sécurité. Cependant, avec l'accent croissant mis sur la réduction des émissions de carbone et la transition vers une économie à faible teneur en carbone, les piles à combustible continuent de susciter un intérêt considérable comme composante clé du bouquet énergétique du futur. Parmi les différents défis, le stockage est un élément clé de la chaîne de valeur de l'hydrogène. Les réservoirs haute pression sont utilisés pour stocker l'hydrogène sous forme gazeuse, garantissant un stockage sûr et efficace pour diverses applications, notamment la mobilité et les systèmes énergétiques.

Les réservoirs de stockage d'hydrogène sont classés en quatre types principaux. Les réservoirs de type I sont entièrement métalliques, tandis que le type II est renforcé par un cerclage en fibre de verre. Les réservoirs de type III sont composites avec une chemise métallique, et les réservoirs de type IV sont entièrement composites avec une chemise en polymère, offrant le meilleur rapport poids/résistance.

Le réservoir de stockage d'hydrogène type IV est un système complexe composé de trois éléments principaux : la chemise en polymère, la coque composite et l'insert métallique. Cependant, les interfaces entre ces éléments sont tout aussi critiques. Le comportement de ces interfaces sous les variations de pression et de température joue un rôle majeur dans les performances du réservoir (Figure 3).

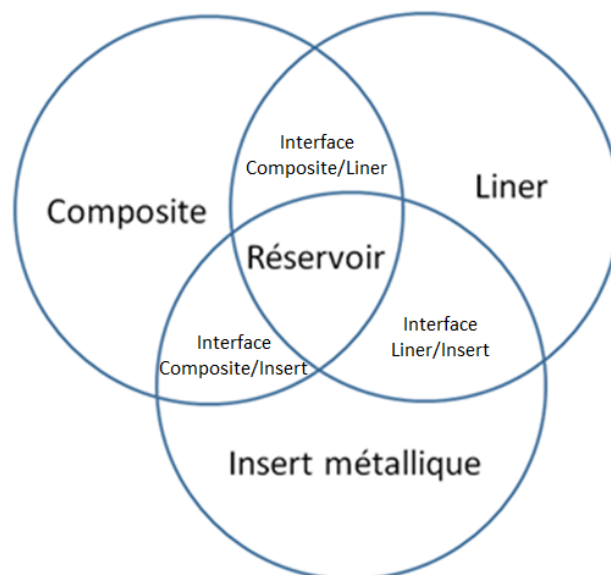


Figure 3: Schéma de la complexité d'un réservoir type IV

L'étude de tels réservoirs nécessite une approche multiphysique et multi-échelle, intégrant la mécanique, la thermique et la science des matériaux pour comprendre et optimiser pleinement leur comportement. Il s'agit d'un domaine d'intérêt clé tant en ingénierie qu'en recherche avancée.

C'est dans ce cadre que s'inscrit ma thèse. En effet, les réservoirs de type IV, comme nous l'avons mentionné ci-dessus, sont constitués de plusieurs couches, chacune jouant un rôle spécifique dans le stockage sûr et efficace de l'hydrogène (Figure 4). La couche extérieure est généralement composée d'un composite carbone/époxy, jouant le rôle de la tenue

mécanique. À l'intérieur de cette coque carbone se trouve une couche de liner en polymère, qui agit comme une barrière étanche aux gaz pour empêcher les fuites d'hydrogène.



Figure 4: Coupe d'un réservoir de stockage hydrogène de type IV (Challenge 2019)

C'est cette vessie en polymère qui attirera toute notre attention lors de la fabrication du réservoir. Elle représente à elle seule la partie tactique du réservoir. Cette couche est la seule responsable de la bonne étanchéité du réservoir que nous qualifierons par de bonnes performances en perméation (propriété barrière du matériau). Ce niveau de performance pourra être atteint seulement si elle est la mieux optimisée lors du procédé. Si la couche présente un défaut de fabrication dès le départ, elle met en péril l'intégrité structurelle, la tenue et la bonne santé du réservoir. De plus, la constitution même de la couche en un matériau qualifié de faible performance face à de hautes contraintes en pression, de 700 bars à 1645 bars, doit être exempte de tout défauts de santé matière lors de la mise en œuvre de cette couche, ici dans notre cas par rotomoulage. Outre les risques d'éclatement ; le coût extrêmement élevé des matières premières (résine époxy, fibre de carbone...) ne permet pas de laisser passer un liner mal fabriqué au sein des différentes couches du réservoir. En introduisant ainsi une méthode de suivi de la polymérisation par une méthode de contrôle non destructif comme les ultrasons, il y a un réel intérêt et une réelle raison à ce qu'elle existe au sein de la chaîne de production de ces produits.

Ce rapport se compose de quatre chapitres et d'une conclusion générale finale :

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique approfondie est réalisée sur la synthèse des polyuréthanes et les procédés de rotomoulage réactif. Ce chapitre examine également l'utilisation des ultrasons pour le suivi en temps réel des polymères lors de la mise en œuvre, en mettant en évidence les défis associés à la gestion de la réticulation et à l'optimisation de la qualité des pièces produites.

Le deuxième chapitre décrit les matériaux utilisés, en particulier un polyuréthane fourni par Raigi, ainsi que les méthodes expérimentales adoptées dans cette étude. Différentes techniques de caractérisation, telles que la rhéométrie, la DMA, le DSC et les ultrasons, sont utilisées pour analyser la cinétique de réticulation et suivre l'évolution des propriétés du matériau lors du rotomoulage réactif. La machine LAB 40 est utilisée pour simuler les conditions industrielles tout en permettant un contrôle précis des paramètres de production. Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux sur la rhéocinétique du polyuréthane. Les propriétés viscoélastiques du matériau sont mesurées en fonction du temps et de la température pour déterminer le point de gel, un indicateur clé de la réticulation. Les résultats obtenus sont ensuite comparés à des modèles théoriques pour mieux comprendre et optimiser la cinétique de la polymérisation.

Le quatrième chapitre traite de la combinaison des mesures rhéologiques et ultrasonores. Il met en évidence la corrélation entre les données ultrasonores et l'évolution des propriétés viscoélastiques du polyuréthane au cours du processus de rotomoulage. Cette approche permet d'améliorer la précision du suivi en temps réel du procédé et d'optimiser la qualité des pièces fabriquées.

Enfin, la conclusion générale résume les principales contributions de l'étude, notamment l'efficacité des ultrasons comme méthode de suivi non destructif dans le rotomoulage réactif. Des perspectives d'amélioration du procédé et d'intégration de ces techniques en milieu industriel sont également proposées, visant à garantir un contrôle optimisé de la qualité des produits.

Chapitre 1 : État de l'art et problématique

Ce chapitre présente des éléments bibliographiques sur la synthèse des polyuréthanes, le procédé de rotomoulage réactif, et l'utilisation des ultrasons pour suivre l'évolution des polymères au cours de la mise en œuvre. La synthèse des polyuréthanes repose sur la réaction entre un isocyanate et un polyol, avec des paramètres principaux comme le type de polyol et d'allongeur de chaîne influençant les propriétés finales du polymère. Le rotomoulage réactif, qui transforme les polymères en les chauffant et en les faisant tourner dans un moule, implique des défis liés à la gestion de la température et à la réticulation, rendant essentiel un contrôle précis pour assurer la qualité des pièces fabriquées. Ce travail s'appuie également sur les méthodes ultrasonores pour suivre en temps réel la viscosité du polymère lors du rotomoulage, ce qui permet une meilleure maîtrise des réactions et optimise la qualité du produit final. Les propriétés des ondes ultrasonores telles que la vitesse et l'atténuation dépendent essentiellement des propriétés mécaniques et physico-chimiques des matériaux à travers lesquels elles se propagent. Le suivi de ces propriétés permet donc de suivre la polymérisation et contrôler les paramètres de fabrication, et ce de manière non destructive.

1 : État de l'art et problématique

1.1. Cinétique de polymérisation et rhéologie du polyuréthane

1.1.1. Cinétique chimique de la réaction entre isocyanate et polyol

Les polyuréthanes sont des polymères instables synthétisés par la réaction d'un ou de plusieurs isocyanates avec plusieurs types de polyols. Chaque type de polyol contribue à des propriétés spécifiques du polyuréthane final. Parmi différents polyols, on utilise les polyols longs qui peuvent participer à la formation des segments souples du polymère. On utilise également les polyols courts (désignés sous le terme d'extenseurs de chaîne) pour modifier les propriétés mécaniques du polymère. [7,8]

Dans le cas spécifique présenté ici, l'isocyanate utilisé est le 4,4'-méthylènebis (phényl isocyanate), communément appelé MDI. Le MDI est un isocyanate aromatique qui confère une grande rigidité aux segments qu'il forme (Figure 5). Le polyol utilisé est un polyester, un choix courant pour obtenir des propriétés telles que la résistance à l'abrasion et à divers produits chimiques.

La réaction entre l'isocyanate, le polyol et l'extenseur de chaîne aboutit à la formation d'un réseau polymérique où alternent des segments durs et souples (Figure 5). Ces segments durs proviennent de la réaction des isocyanates avec les polyols courts, qui créent des points de croisement rigides dans la structure. Les segments souples, en revanche, résultent de la réaction des isocyanates avec les polyols longs, conférant au matériau des propriétés élastiques et flexibles. Cette alternance structurale est cruciale, car elle influence directement les propriétés physiques du polyuréthane, telles que sa flexibilité, sa résistance à la traction et son absorption d'impact.

Ainsi, la synthèse des polyuréthanes est un processus complexe qui requiert une compréhension détaillée de la chimie des isocyanates et des polyols, ainsi que de l'interaction entre ces composants, pour optimiser les propriétés du matériau final en fonction des applications visées.

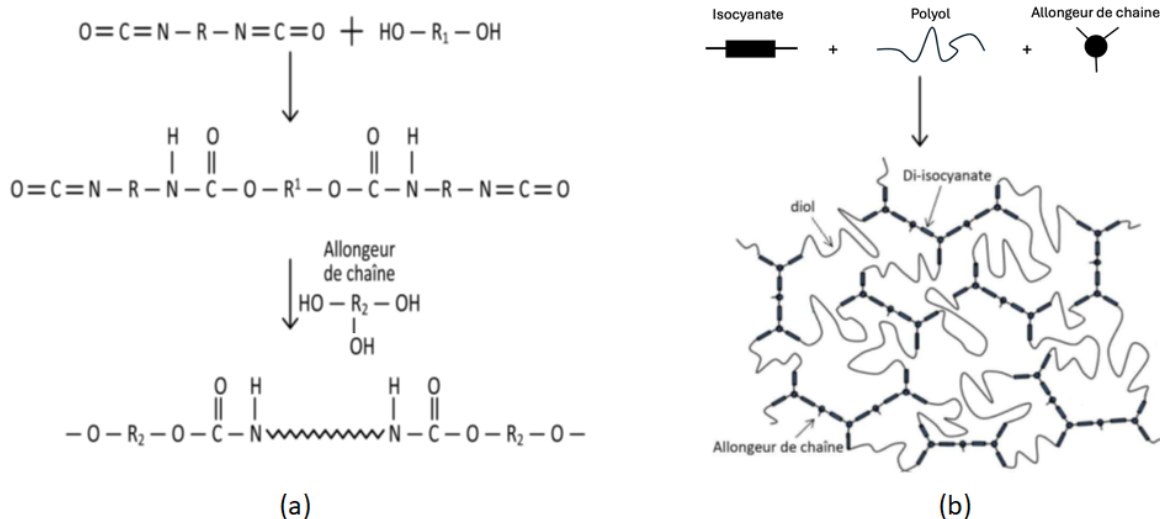


Figure 5: Réaction de formation du polyuréthane [9]

Le mécanisme de polymérisation du polyuréthane est un processus de réaction en chaîne qui aboutit à la formation d'un réseau tridimensionnel.

1.1.2. L'exotherme de réaction de réticulation du polyuréthane

L'exotherme se réfère à la libération de chaleur qui accompagne la formation des liaisons chimiques lors de la polymérisation du polyuréthane.

Cette caractéristique est commune à de nombreuses réactions de polymérisation, surtout celles impliquant des réseaux tridimensionnels complexes comme c'est le cas avec les polymères réticulés.

Quelques détails permettant d'appréhender ce phénomène sont donnés ci-après :

- La réticulation est le processus par lequel des chaînes polymères individuelles sont liées par des liaisons chimiques pour former un réseau tridimensionnel. Dans le cas du polyuréthane, cette réticulation est principalement le résultat de la réaction entre les groupes isocyanate (NCO) et les groupes hydroxyle (OH) des polyols, formant des groupes uréthane.
- Lorsque les groupes isocyanate et hydroxyle réagissent pour former les liaisons uréthane, ils libèrent de l'énergie sous forme de chaleur. Cela est dû au fait que l'énergie requise pour briser les liaisons moléculaires existantes dans les réactifs est inférieure à l'énergie libérée lors de la formation des nouvelles liaisons dans le produit. Cette libération de chaleur explique le caractère exothermique de la réaction.

La gestion de la température est cruciale dans la fabrication des polyuréthanes. Une température excessive peut accélérer la réaction et conduire à un produit final avec des propriétés mécaniques non optimales, ou même causer des risques de sécurité tels que des incendies ou des explosions dans des cas extrêmes. La température affecte également la vitesse de réaction et la structure du réseau polymérique formé. Une réaction trop rapide peut entraîner une distribution inégale des liaisons croisées, affectant ainsi la consistance et les propriétés du matériau final.

Pour le rotomoulage réactif du polyuréthane, il faut considérer l'exotherme de la réaction pour assurer une polymérisation contrôlée et sécuritaire, avec, par exemple, l'utilisation de systèmes de refroidissement ou en ajustant la formulation pour modérer la réaction.

En résumé, l'exotherme de la réaction de réticulation du polyuréthane est un aspect fondamental qui influence la conception des procédés, la sécurité et la qualité des produits finaux dans l'industrie des polymères.

1.1.3. Phénomènes physiques lors du rotomoulage réactif

Lors de la polymérisation du polyuréthane, les phénomènes physiques suivants peuvent être rencontrés : la gélification et la vitrification. La gélification est le processus de

liaison aléatoire des molécules capables de se lier à, au moins trois de leurs voisines, entraînant l'apparition d'une molécule de taille infinie, appelée gel. Au point de gel, la viscosité augmente considérablement et tend vers l'infini. Il y aura également une augmentation significative du module élastique, G' , initialement presque nul. Durant la phase post-gel, la réticulation continue et les chaînes deviennent de plus en plus réticulées.

Lors de ce processus, nous constatons les phénomènes suivants :

La **gélification** est une transition irréversible qui se produit à un taux de conversion, x_{gel} , caractéristique du système thermodurcissable. Au point de gel, la viscosité du système augmente brusquement en raison de la formation d'un réseau infini, insoluble et infusible, la forme de l'objet est figée ; ce qui rend impossible la mise en forme au-delà de la gélification. La fraction non gélifiée reste soluble dans les solvants et s'appelle le sol. Le taux de conversion au point de gel est donné par la formule de Macosko-Miller [10] pour un système avec iso réactivité des groupes fonctionnels et sans formation de cycles :

$$x_{gel} = \frac{1}{\sqrt{r(1-f_{w,A})(1-f_{w,B})}} \quad \text{Equation (1)}$$

avec r : rapport stœchiométrique, $f_{w,A}$, $f_{w,B}$ fonctionnalité moyenne en nombre de A ou B respectivement. Le calcul donne dans le cas d'un diépoxy ($f_A=2$) et d'une diamine ($f_B = 4$) un taux de conversion au point de gel de 58 % pour un mélange stœchiométrique.

Les mesures rhéologiques constituent un outil puissant pour déterminer le point de gel des matériaux. Parmi les critères rhéologiques les plus utilisés, on trouve le facteur de perte, noté $\tan(\delta)$. Ce facteur est défini comme le rapport entre la viscosité en perte (ou viscosité dynamique) et la viscosité en stockage (ou viscosité élastique). Il permet de caractériser le comportement viscoélastique du matériau au cours de la polymérisation. Plus précisément, $\tan(\delta)$ indique la prédominance des phénomènes visqueux par rapport aux phénomènes élastiques dans le matériau : lorsque $\tan(\delta)$ est faible, le matériau se comporte de manière plus élastique, tandis qu'un $\tan(\delta)$ élevé reflète un comportement plus visqueux. Le critère rhéologique basé sur le facteur de perte consiste à mesurer ce paramètre à plusieurs fréquences pour suivre l'évolution du matériau pendant sa transformation. Le point de gel est déterminé en identifiant le moment où le facteur de perte atteint une valeur spécifique. À ce

point, le matériau passe d'un état dominant visqueux à un état plus solide, et le facteur de perte devient uniquement dépendant de l'état du matériau plutôt que des conditions expérimentales, telles que la fréquence ou la température de mesure. Ce seuil marque la transition entre les propriétés fluides et solides du matériau, et donc son passage à l'état gelé.

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

Plusieurs méthodes existent pour déterminer le point de gel (Figure 6) :

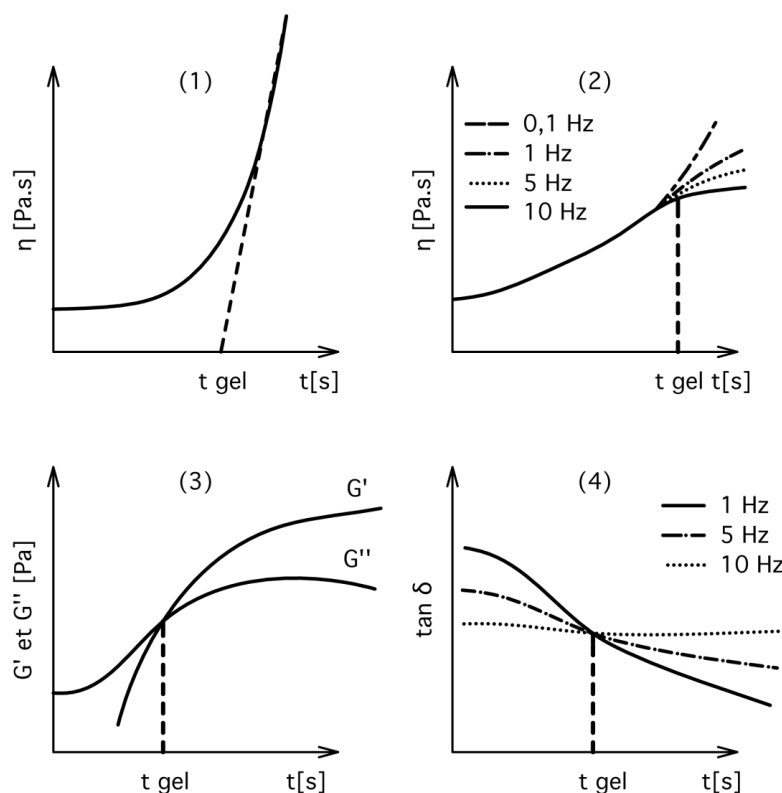


Figure 6 : Les différentes méthodes de détermination du point de gel

- Tracer une ligne tangente au point de changement soudain vers l'infini sur la courbe de viscosité en fonction du temps. Déterminer le point d'intersection de cette ligne avec l'abscisse.
- Déterminer le point de divergence de la viscosité pour un test multifréquence,
- Effectuer un test multifréquence et déterminer le point d'intersection des différentes courbes de tangente delta en fonction du temps.
- Le point de gel peut être considéré comme le moment où les deux modules, de stockage G' et de perte G'' , deviennent identiques. C'est le point d'intersection de G' et G'' .

La vitrification est caractérisée par une perte de mobilité des chaînes macromoléculaires. Lorsque la température de transition vitreuse du système réactif T_g atteint la température de réaction, le système passe de l'état caoutchouteux à l'état vitreux. Nous sommes donc en présence d'un phénomène de vitrification. Cela provoque une baisse substantielle de la cinétique de réaction car la cinétique de réaction devient contrôlée par la diffusion des espèces réactives.

L'évolution de la transition vitreuse du système réactif T_g a été modélisée par l'équation de Di Benedetto modifiée par Pascault [11]

$$T_g(\alpha) = T_{g_0} + \frac{(T_{g_\infty} - T_{g_0})\lambda\alpha}{1 - (1 - \lambda)\alpha} \quad \text{Equation (2)}$$

où T_{g_0} et $T_{g_{\text{infini}}}$ sont respectivement les températures de transition vitreuse du mélange réactif dans l'état initial et l'état final. λ est un paramètre compris entre 0 et 1 correspondant au rapport entre la capacité calorifique du matériel dans l'état initial et l'état final.

$$\lambda = \frac{\Delta C_{p\infty}}{\Delta C_{p0}} \quad \text{Equation (3)}$$

Où ΔC_{p0} et $\Delta C_{p\infty}$ sont les capacités calorifiques du matériau respectivement à l'état initial et à l'état final de réticulation.

Parmi les différents paramètres d'influence, la viscosité joue un rôle déterminant. Dans le cas des thermodurcissables et des élastomères, la viscosité du système varie selon la courbe présentée dans la Figure 77.

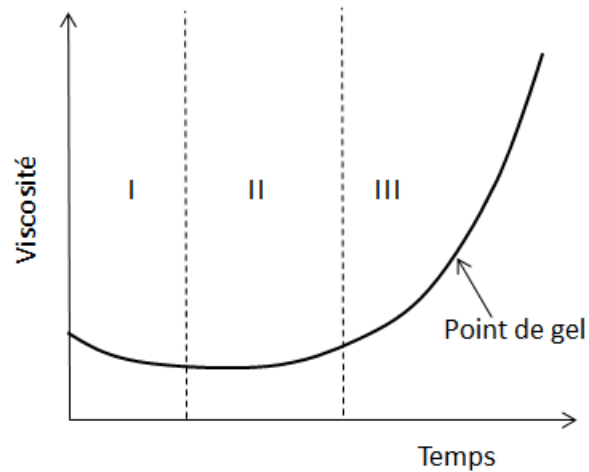


Figure 7: Évolution de la viscosité du système réactif lors du moulage par rotation des thermodurcissables et des élastomères.

Plusieurs étapes peuvent être observées pendant cette variation de viscosité. Dans la zone I, la température étant inférieure à la température de réticulation, la viscosité diminue selon la loi d'Arrhenius. La zone II est la zone de réaction entre les composants du système réactif. Cependant, comme le point de gel est encore loin, la viscosité n'est pas très élevée. À partir du point de gel dans la zone III, la viscosité augmente brutalement et tend vers l'infini.

1.1.4. Modèles rhéocinétiques

La rhéocinétique est la combinaison de la rhéologie du système réactif et de la cinétique des réactions lors de la synthèse des polymères.

L'étude cinétique avec la DSC ou avec la spectrophotométrie infrarouge donne accès au suivi du taux de conversion en fonction du temps. Cette évolution peut être présentée par un modèle mécanistique. L'étude rhéologique par le rhéomètre donne accès à l'étude de la viscosité, du point de gel et autres grandeurs physiques en fonction du temps, de la température, de la vitesse de déformation. L'évolution de la viscosité peut être également modélisée par un modèle rhéologique dont l'objectif est de coupler les deux modèles pour obtenir un modèle rhéocinétique permettant de suivre l'évolution de la viscosité en fonction

du taux de conversion. Dans la littérature il existe une série de modèles rhéocinétiques pour les matériaux thermodurcissables :

Le modèle du volume libre

C'est un modèle qui est basé sur l'équation de WLF avec deux constantes C_1 et C_2 . Il fait intervenir le temps de gel (T_g). Il considère que le mélange du matériau est homogène et ne tient pas compte de l'hétérogénéité du mélange. [12]

$$\log \frac{\eta(T)}{\eta_g} = \frac{C_1 \cdot (T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad \text{Equation (4)}$$

où $\eta(T)$ est la viscosité à la température T , η_g la viscosité à la température de transition vitreuse T_g , C_1 et C_2 les constantes spécifiques du matériau et T_g la température de transition vitreuse.

Le modèle moléculaire (Gedde)

Ce modèle permet de suivre l'évolution de la viscosité en fonction de la masse molaire. Il s'appuie sur le principe de l'augmentation de la taille des macromolécules au cours de la réaction [13]

$$\eta(\overline{M}_w, T) = \eta_0(T) \overline{M}_w^f \quad \text{Equation (5)}$$

où $\eta(\overline{M}_w, T)$ est la viscosité en fonction de la masse molaire \overline{M}_w , $\eta_0(T)$ la viscosité initiale et f le facteur de proportionnalité (souvent dépendant du type de polymère et des conditions de réaction).

Le modèle de Percolation (Castro-Macosko)

Encore appelé modèle de Castro & Macosko, ce modèle est utilisé en particulier pour le polyuréthane et le polyépoxy. : [14]

$$\eta(\alpha, T) = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT} \cdot \frac{\alpha_{gel}}{\alpha_{gel} - \alpha}\right) \quad \text{Equation (6)}$$

où $\eta(\alpha, T)$ est la viscosité en fonction du taux de réticulation α , η_0 la viscosité initiale du mélange avant réticulation, E_a l'énergie d'activation de la réaction de réticulation, T la température absolue et α_{gel} le taux d'avancement au point de gel.

Le modèle Malkin

C'est un modèle empirique. Malkin présente deux formes de modèle empirique utilisé pour les systèmes thermodurcissables et élastomères notamment le polyépoxy et le polyuréthane [15] :

$$\eta(t, T) = \eta_0(T)(1 + kt)^a \quad \text{Equation (7)}$$

où $\eta(t, T)$ est la viscosité en fonction du temps t , $\eta_0(T)$ la viscosité initiale, k la constante de vitesse de la réaction et a l'exponentiel de réticulation qui dépend du type de polymère et de la température.

Le modèle de Carreau

C'est un autre modèle qui décrit l'évolution de la viscosité en fonction du taux d'avancement de la réaction et de la vitesse de sollicitation. Il peut s'appliquer pour les matériaux viscoélastiques (thermodurcissables et élastomères) [16] :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 \cdot \left(1 + (\lambda \cdot \dot{\gamma})^2\right)^{\frac{n-1}{2}} \quad \text{Equation (8)}$$

où $\eta(\dot{\gamma})$ est la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$, η_0 la viscosité au repos, λ la constante de relaxation et n une constante dépendant du polymère.

Le modèle de Flory-Stockmayer

Ce modèle est également basé sur la théorie de percolation pour décrire le comportement viscoélastique des réseaux tridimensionnels. Il est très adapté pour un système réactif après le point de gel. Le comportement du polyuréthane peut donc être modélisé par ce modèle [17,18] :

$$\eta(\alpha) = \eta_0(T) \cdot (1 - \alpha/\alpha_{gel})^\gamma \quad \text{Equation (9)}$$

où γ est l'exposant critique lié au réseau tridimensionnel, α_{gel} le taux de conversion au point de gel et η_0 la viscosité initiale.

Ces différents modèles rhéologiques permettent de décrire la variation de la viscosité des polymères thermodurcissables et des élastomères en fonction du taux d'avancement de la réticulation.

1.2. Rotomoulage

Le rotomoulage, ou moulage par rotation, est une technique de fabrication avancée utilisée principalement pour créer des objets creux en plastique de grandes dimensions et de formes complexes. Cette méthode est particulièrement adaptée à la production de grandes pièces uniques ou de petites séries, comme des réservoirs, des kayaks, des bacs à sable pour enfants, et des liners pour réservoir d'hydrogène hyperbare, entre autres.

Deux technologies de rotomoulage coexistent, le rotomoulage réactif et non réactif [20-21] . Le premier brevet décrivant une machine de rotomoulage a été déposé en 1935. L'introduction des plastisols (PVC) en 1941 par la société Union Carbide a permis les premiers développements du rotomoulage. L'utilisation industrielle du polyéthylène dans les années 1950 et sa disponibilité sous forme micronisée vers 1960 apporteront à l'industrie le matériau idéal pour ce procédé.

Depuis la forte utilisation du rotomoulage, le procédé a évolué jusqu'à concurrencer des procédés comme le thermoformage, et toutes les familles de procédé accolé au soufflage. Pour l'industrie, une pièce rotomoulée est la conjonction de 3 critères. L'objectif du rotomoulage est d'obtenir des pièces qui sont à la fois creuses, sans soudure et dont les parois sont de faible à forte épaisseur (de quelques mm à quelques dizaines de cm).

Depuis l'utilisation industrielle du rotomoulage, des améliorations significatives ont été apportées au procédé, et à l'heure actuelle il est possible de fabriquer différentes pièces techniques comme des pièces en polymères renforcés (chargés) ou des pièces multicouches (polymère/ polymère ; polymère/mousse ; pièces avec insert, pièces colorées et pièces avec une grande variation de section...) par rotomoulage.

1.2.1. Rotomoulage voie fondue (non-réactif)

Dans l'utilisation la plus courante du rotomoulage, le polyéthylène est préféré en raison de ses propriétés telles que sa durabilité, sa résistance chimique et sa facilité de mise en œuvre. Pour ce faire, le polyéthylène est généralement introduit dans le moule sous forme de poudre fine solide, avec une granulométrie variant de 50 à 700 micromètres. Cette granularité permet une fusion et une adhérence uniformes à l'intérieur du moule chauffé, assurant ainsi une distribution homogène du matériau pendant le processus de rotation du

moule. Ce processus est idéal pour la production de pièces creuses, telles que des réservoirs, des jouets et des composants automobiles.

1.2.1.1. Différentes étapes du rotomoulage

Le procédé de rotomoulage se décompose en plusieurs étapes clés (Figure 88), chacune contribuant à la qualité et aux propriétés du produit final :

Étape 1 : Préparation du moule et de la matière première :

- Le moule est généralement fabriqué en aluminium ou en acier, matériaux choisis pour leur capacité à conduire efficacement la chaleur et à résister à la répétition du processus de chauffage et de refroidissement.
- Il est souvent fait usage d'un agent démoulant adapté au polymère mis en œuvre. Il a deux rôles principaux, à savoir, de permettre le démoulage de la pièce aidé par le retrait, et de permettre une bonne mouillabilité du matériau sur la paroi. Ainsi assurant la formation d'une couche régulière et homogène lors du procédé.
- La matière première, qui peut être un plastique sous forme de poudre fine ou parfois liquide, est introduite dans le moule.

Étape 2 : Chauffage et rotation :

- Une fois la matière première ajoutée, le moule est fermé hermétiquement et commence un cycle de chauffage tout en étant constamment tourné autour de deux axes perpendiculaires. Cette rotation continue est cruciale pour assurer une distribution uniforme du matériau sur toutes les parois internes du moule.
- Le moule chauffé permet à la matière première de fondre. Sous l'effet de la chaleur et de la force centrifuge due à la rotation, le plastique fondu s'étale et adhère aux parois internes du moule, épousant exactement la forme désirée.

Étape 3 : Refroidissement et rotation

- Après que le matériau ait constitué une couverture uniforme à l'intérieur du moule et que la pièce ait été formée ; le moule est refroidi progressivement. Le refroidissement peut être accéléré par des ventilateurs ou parfois par des jets d'eau.

Étape 4 : Démoulage

Une fois le matériau solidifié, le moule est ouvert pour retirer la pièce finie. Le refroidissement doit suffisamment être lent pour éviter les déformations ou les contraintes internes dans le plastique.

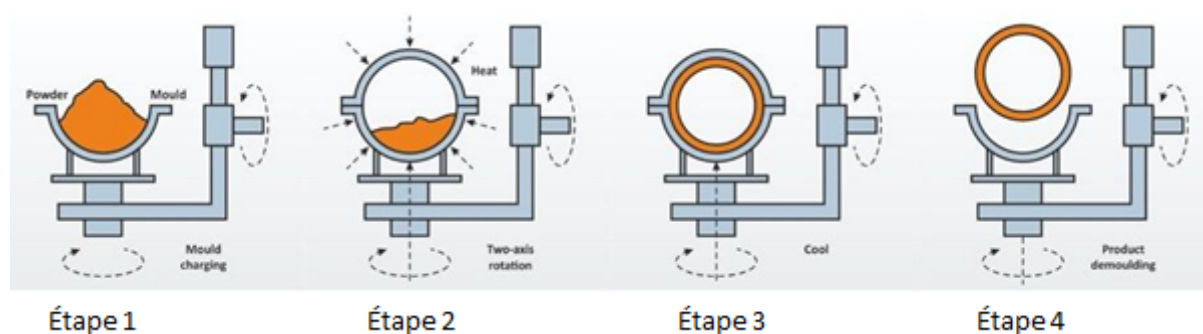


Figure 8: Les différentes étapes d'un cycle de rotomoulage classique

1.2.1.2. Diagramme temps-température

Grâce à un système de mesure de température DatapaqTM, il est possible de suivre l'évolution de la température à l'intérieur du moule (qui correspond à la température du polymère) lors du rotomoulage.

Cet équipement permet d'obtenir le diagramme temps-température d'un cycle de rotomoulage. Ce diagramme (Figure) permet le contrôle et l'optimisation du rotomoulage.



Figure 9: dispositif de mesure de température datapaq™

Sur la Figure 10, la courbe rouge représente l'évolution de la température à l'intérieur et à l'extérieur du four, tandis que la courbe bleue illustre l'évolution de la température de l'air à l'intérieur du moule, correspondant à la température du polymère contenu dans le moule. L'étude de la cinétique de cette courbe nous apporte beaucoup d'information sur les phénomènes physiques rencontrés lors du rotomoulage.

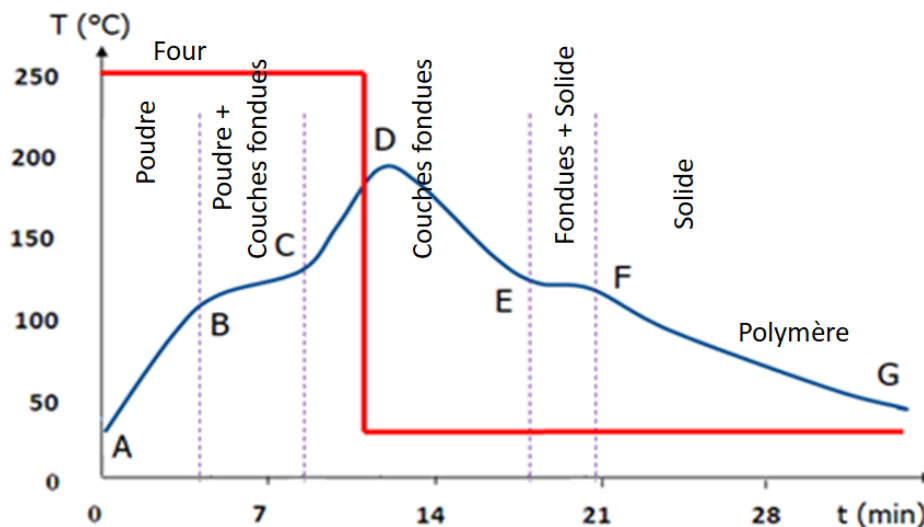


Figure 10: La température du four et du polymère en fonction du temps.

Au départ (point A), le moule et le polymère sont à température ambiante. Lorsque le moule entre dans le four chaud, il commence à s'échauffer grâce au transfert de chaleur par convection (entre l'air à l'intérieur du four et la surface externe du moule) et conduction (dans l'épaisseur de métal du moule). En conséquence, la chaleur passe directement à travers le moule pour chauffer l'air intérieur et la poudre de polymère (Figure 11).

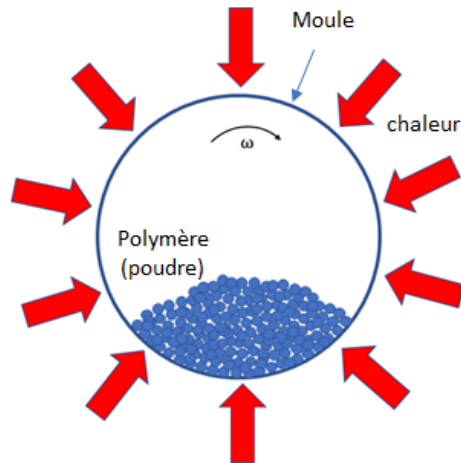


Figure 11: Le moule dans le four avant la fusion

Le point « B » correspond au point de fusion du polymère. À cette température les premiers grains de la poudre de polymères en contact direct avec la surface interne du moule commencent à fondre.

À partir du point B, on est confronté au phénomène de coalescence des grains. La Figure 11 bis illustre bien ce phénomène qui est le moteur de la formation de la première couche fondue sur la surface interne du moule.

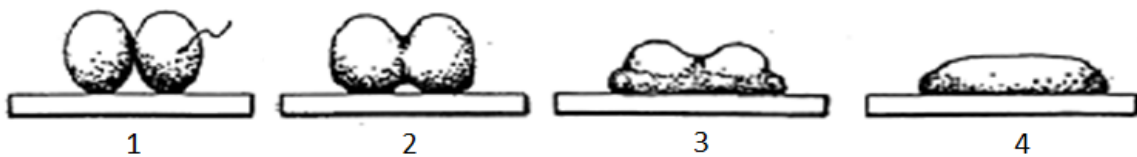


Figure 11 bis: Les différentes étapes de la coalescence de deux grains

On constate plusieurs étapes lors de la coalescence de deux grains : le contact initial de deux grains et l'initiation de la coalescence (étape 1) ; formation d'une interphase entre les deux grains et l'augmentation de la longueur de cette interface au cours du temps (étapes 2 et 3) ; transformation de deux grains en un grain unique et homogène (étape 4). Ce grain unique, s'étale sous l'effet de la force de pesanteur et de la force de tension de surface.

La rotation du moule sur les deux axes perpendiculaires permet une répartition homogène de la première couche sur la paroi interne du moule. Après la formation de la première couche, la seconde couche commence à se former de la même façon sous l'effet de la coalescence des grains. La pièce sera ainsi formée à la suite de la formation des couches

successives les unes sur les autres (Figure). Le nombre des couches dépend de l'épaisseur de la pièce.

La coalescence est accompagnée d'un autre phénomène physique appelé 'densification'. La coalescence correspond à la fusion des grains et à leur diffusion mutuelle, tandis que la densification consiste en l'élimination de l'air entre les grains et l'augmentation de leur densité. Ces deux phénomènes combinés forment un processus unique appelé 'frittage' ('sintering' en anglais). Lors du rotomoulage, le phénomène de frittage est essentiel à la formation de la pièce, sous l'influence de trois forces principales : la tension de surface entre les grains et la surface en contact, la gravité, et la force de cisaillement entre les couches. L'équilibre entre ces forces varie en fonction de la position du moule en rotation. Cependant, il est certain qu'une composante verticale doit être générée à chaque point de la surface du moule pour garantir l'adhérence du polymère à cette surface.

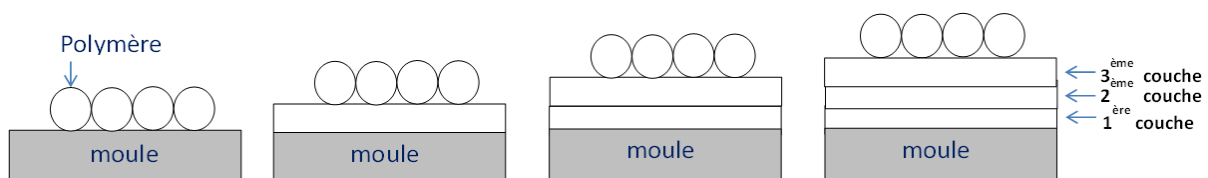


Figure 12: Formation successive des couches l'une après l'autre lors du rotomoulage

Sur le diagramme température/temps, cette étape correspond au segment BC. Durant cette phase, une partie du polymère est à l'état de poudre tandis qu'une autre partie est à l'état fondu (Figure).

Comme on peut le constater, à partir du point B, la vitesse de montée en température diminue. Cette diminution s'explique par l'absorption d'énergie à cause de la chaleur latente de fusion. En effet, la chaleur fournie par le four est consommée pour fusionner le polymère. Au point « C », toute la poudre est fondue, cependant d'une part, la viscosité est encore trop élevée et d'autre part, il y a encore des bulles d'air dans la masse fondue. Pour diminuer la viscosité et éliminer la totalité des bulles d'air, on continue à chauffer le polymère jusqu'au point C. La température maximale (point « C ») est choisie pour donner le temps et la fluidité suffisante au polymère pour une répartition homogène. Toutefois, la température et le temps relatifs au point C ne doivent pas être trop élevés pour éviter la dégradation du polymère.

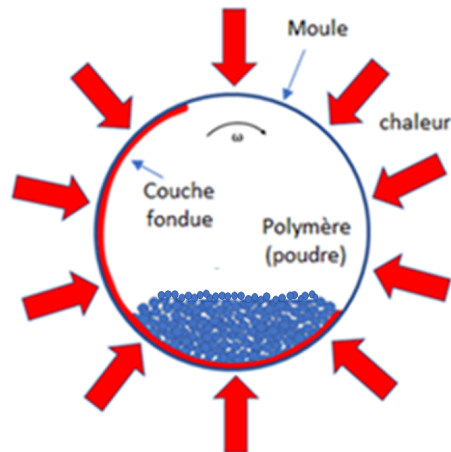


Figure13: Formation de la première couche fondue

Quelques minutes avant le point « D », le chauffage est arrêté. Le moule sort du four et est placé dans la chambre de refroidissement. À partir de ce point, la température commence à diminuer jusqu'au point E. Avant ce point, tout le polymère est fondu, réparti de manière homogène sur la paroi du moule (Figure 63).

Une couche mince d'air se forme entre la paroi interne du moule et la surface externe de la pièce. Cette couche mince est le résultat de la migration d'une partie des bulles d'air piégées dans le polymère fondu vers la surface de la pièce en contact avec la paroi du moule.

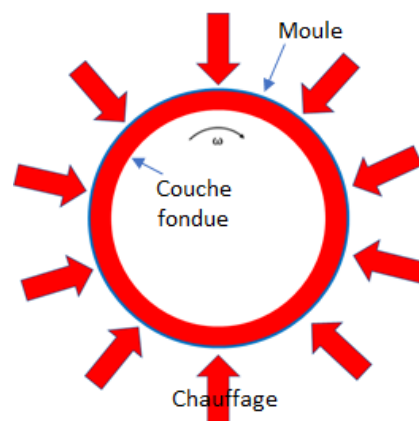


Figure 64: La fusion et la répartition du polymère sur la paroi du moule.

Le point « E » correspond à la température de cristallisation du polymère semi-cristallin. Par exemple, pour le polyéthylène, cette température est environ de 110 °C. À partir de ce point,

le polymère commence à se cristalliser. La cristallisation continue jusqu'au point F. La totalité de la phase cristalline est formée et la pièce est solidifiée (Figure 75).

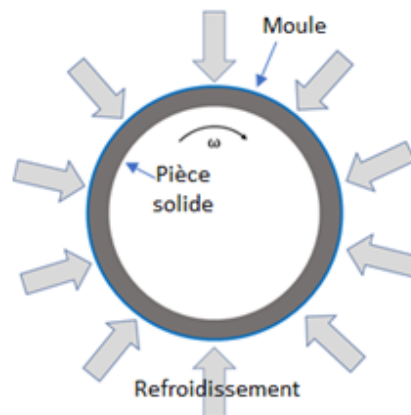


Figure 75: Formation de la pièce solide

La cristallisation est un phénomène exothermique qui peut être influencée par la vitesse de refroidissement. Une très grande vitesse de refroidissement peut perturber et empêcher la cristallisation normale d'un polymère qui est lent en cristallisation. Cependant, le refroidissement n'étant pas très rapide lors du rotomoulage, il n'a pas un effet important sur la cristallisation du polymère.

À partir du point « F », la température diminue de nouveau jusqu'au point « G » (température ambiante). On peut alors démouler la pièce

1.2.2. Rotomoulage réactif

Le rotomoulage réactif est une technique utilisée pour la polymérisation de différents types de polymères ou la modification chimique de certains polymères pendant leur mise en œuvre. C'est la seule méthode permettant de fabriquer des pièces en thermodurcissables et en élastomères par rotomoulage. Dans ce processus, le moule joue le rôle d'un véritable réacteur chimique.

La Figure 86 illustre les différentes étapes d'un cycle de rotomoulage réactif d'un polymère synthétisé à partir de deux composants. Après le chargement du moule, les réactions chimiques transforment le mélange réactif liquide en polymère solide. La phase suivante est le démoulage après la solidification.

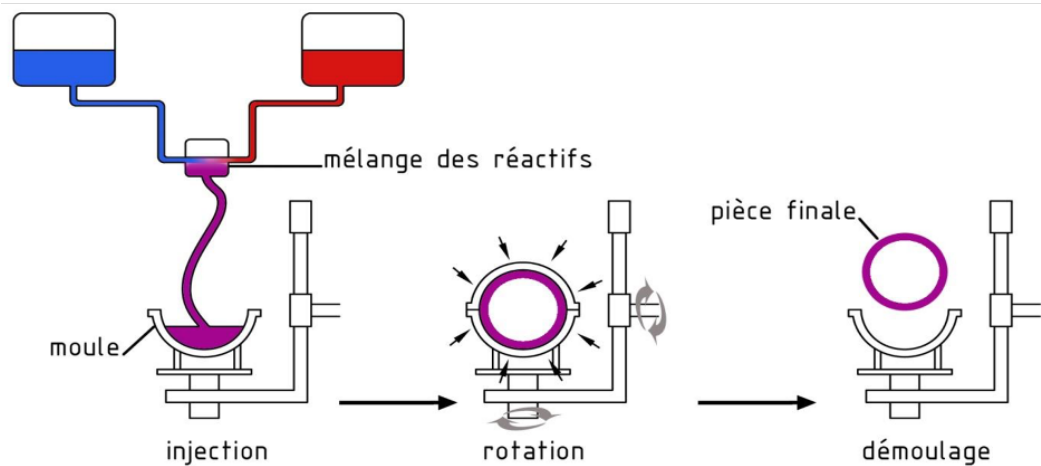


Figure 86: Les différentes étapes d'un cycle de rotomoulage réactif

1.2.2.1. Comparaison entre le rotomoulage réactif et le rotomoulage traditionnel

Contrairement au rotomoulage traditionnel où le matériau est simplement fondu et refroidi, le rotomoulage réactif implique des réactions chimiques. Les précurseurs réactifs, tels que les monomères ou les oligomères, sont introduits dans le moule. Pendant le processus de chauffage et de rotation, ces précurseurs réagissent chimiquement pour former des polymères.

Le rotomoulage réactif utilise des thermodurcissables et des élastomères tels que les polyuréthanes, les nylons ou d'autres plastiques qui peuvent être polymérisés durant le processus de moulage. Cela permet de produire des matériaux avec des propriétés spécifiques non atteignables par le simple fondu et refroidissement de plastiques préformés. Le rotomoulage réactif est généralement plus complexe que le rotomoulage traditionnel. Il requiert une maîtrise précise de la température et du temps pour synchroniser la rotation du moule et la réaction chimique, ceci afin d'assurer une distribution uniforme du matériau et une polymérisation complète.

Alors que le rotomoulage traditionnel est souvent utilisé pour des conteneurs, des jouets, et des kayaks, le rotomoulage réactif est particulièrement utile pour des applications nécessitant des matériaux aux propriétés spécifiques, comme des composants automobiles, des équipements industriels, ou des articles médicaux.

Les polymères suivants sont des exemples de matériaux transformés par rotomoulage réactif:

- Le polyuréthane (PU) est l'un des matériaux les plus populaires pour le rotomoulage réactif en raison de sa versatilité et de ses excellentes propriétés mécaniques. Les systèmes de polyuréthanes réactifs comprennent généralement deux composants, un polyol et un isocyanate, qui réagissent ensemble pour former des plastiques rigides ou flexibles selon la formulation.
- Le polyéthylène peut être réticulé par un processus de polymérisation pendant le rotomoulage pour améliorer ses propriétés thermiques, chimiques, et de résistance à la déformation. Cette réticulation peut être induite chimiquement ou par radiation. Le PE_x est couramment utilisé pour des applications nécessitant une durabilité accrue, comme les systèmes de tuyauterie.
- Les résines acryliques peuvent être employées dans le rotomoulage réactif pour produire des articles avec une clarté optique élevée, une bonne résistance aux UV, et une excellente résistance aux intempéries. Elles sont souvent utilisées pour des applications esthétiques ou lorsque la transparence est essentielle.
- Les systèmes époxy peuvent également être utilisés dans des applications de rotomoulage réactif pour leur haute résistance mécanique et chimique après durcissement. Les époxydes sont souvent choisis pour des composants structuraux ou des applications nécessitant une excellente adhésion aux autres matériaux.
- Les silicones réactives peuvent être utilisés pour créer des pièces souples et résistantes à la chaleur via le rotomoulage. Ces matériaux trouvent des applications dans des secteurs tels que la médecine ou l'électronique, où la non-réactivité et la flexibilité sont requises.
- Enfin, le rotomoulage réactif peut être également utilisé pour la synthèse des polymères thermoplastiques au cours du rotomoulage. Par exemple, le polyamide peut être utilisé notamment sous forme de précurseurs comme le caprolactame, polymérisé en nylon 6. Ce processus, connu sous le nom de polymérisation par anneau ouvert, permet de produire des pièces avec une haute résistance mécanique, une bonne résistance à l'abrasion, et une excellente résilience.

1.2.2.2. Les paramètres clés du procédé dans le rotomoulage réactif du polyuréthane

Dans le rotomoulage réactif du polyuréthane, plusieurs paramètres clés influencent la qualité et les propriétés du produit fini. Voici les principaux paramètres à considérer :

- La température à laquelle le moule est chauffé est cruciale pour assurer une polymérisation complète du polyuréthane. Elle doit être suffisamment élevée pour activer la réaction chimique, mais pas trop pour éviter la dégradation du matériau.
- La durée pendant laquelle le matériau est exposé à la chaleur dans le moule doit être optimisée pour permettre une réticulation complète sans surcuisson. Ce temps dépend souvent de la taille et de la complexité de la pièce à mouler.
- Les vitesses de rotation des axes principaux et secondaires doivent être soigneusement contrôlées pour assurer une distribution uniforme du polyuréthane fondu dans le moule. Une mauvaise rotation peut entraîner des défauts tels que des épaissements ou des vides.
- La sélection des réactifs, en particulier le type de polyol, allongeur de chaîne et d'isocyanate, affecte directement les caractéristiques du polyuréthane, comme la flexibilité, la dureté et la résistance chimique. Choisir les bons réactifs permet d'ajuster les propriétés du produit fini selon les besoins spécifiques.
- Les catalyseurs sont souvent utilisés pour accélérer la réaction entre le polyol et l'isocyanate. La quantité et le type de catalyseur peuvent avoir un impact significatif sur la vitesse de réaction et donc sur le temps de cycle et la qualité du produit.
- L'humidité et la température de l'environnement peuvent influencer la réaction de polymérisation et la qualité du produit fini. Il est important de contrôler ces conditions pour éviter les défauts.
- Le traitement de surface des moules, tels que l'application de démoulant et la propreté du moule, jouent un rôle crucial dans la qualité de la surface du produit fini et dans la facilité de démoulage du polyuréthane durci.

En maîtrisant ces paramètres, les fabricants peuvent optimiser le processus de rotomoulage pour produire des pièces en polyuréthane de haute qualité avec des propriétés mécaniques et esthétiques désirées.

1.2.2.3. Avantages du rotomoulage réactif

Le rotomoulage réactif, bien que complexe et exigeant, procure plusieurs avantages significatifs par rapport à d'autres méthodes de moulage de polymères, notamment le moulage par injection ou par soufflage. Ces avantages font de cette technique un choix attractif pour des applications spécifiques nécessitant des propriétés matérielles particulières ou des formes complexes.

Le rotomoulage réactif permet une grande liberté dans la conception des pièces. Ce procédé est idéal pour créer des formes complexes et des contours détaillés qui seraient difficiles ou coûteux à réaliser avec d'autres méthodes de moulage. Les designers peuvent intégrer des caractéristiques telles que des inserts, des renforts et des textures de surface sans complication significative dans le processus de fabrication. Une des caractéristiques distinctives du rotomoulage réactif est sa capacité à produire des pièces avec des parois uniformes sans lignes de soudure. Cela améliore non seulement l'esthétique de la pièce, mais également sa résistance structurelle et sa durabilité, car les parois uniformes sont moins susceptibles de présenter des points faibles sous stress ou pression.

Comparé à d'autres techniques de moulage, le rotomoulage réactif nécessite des moules généralement moins coûteux. Ainsi, ils peuvent être fabriqués à partir de matériaux moins chers comme l'aluminium plutôt que l'acier utilisé dans le moulage par injection. De plus, la nature à basse pression du processus réduit l'usure des moules, prolongeant ainsi leur durée de vie et minimisant les coûts de remplacement.

Ce procédé permet l'utilisation d'une gamme variée de matériaux, y compris des polymères thermodurcissables et des élastomères qui ne sont généralement pas traitables par d'autres formes de moulage. Cela ouvre des possibilités pour des applications nécessitant des propriétés spécifiques telles qu'une haute résistance à la chaleur, flexibilité ou résistance chimique.

Les pièces produites par rotomoulage réactif ont généralement une excellente qualité de surface avec de bonnes finitions et peu de marques de moule. Cela réduit le besoin de post-traitement ou de finitions secondaires, ce qui peut économiser du temps et de l'argent dans le processus de fabrication.

Le rotomoulage réactif permet une utilisation efficace des matériaux avec peu ou pas de déchets, car la quantité exacte de matière nécessaire est utilisée dans chaque pièce. Contrairement au moulage par injection, où les canaux et les carottes peuvent générer des déchets de matériau, le rotomoulage utilise chaque gramme de résine chargée dans le moule. Le rotomoulage réactif est également bien adapté pour la production à faible volume, ce qui en fait une méthode économique pour les prototypes ou les produits personnalisés où les grands volumes de production ne sont pas nécessaires. On peut également utiliser cette méthode pour fabriquer des pièces de faible épaisseur, inférieure à un millimètre, ce qui est difficile avec la technique classique.

Ces avantages font du rotomoulage réactif une technique précieuse dans les industries dans lesquelles les propriétés spécifiques des matériaux et la complexité des designs sont cruciaux, notamment dans les secteurs de l'automobile, des équipements de loisir, de la défense et des dispositifs médicaux.

1.2.2.4. Les défis du rotomoulage réactif

Le rotomoulage réactif, bien que prometteur pour élargir le spectre des matériaux et des applications dans la fabrication de pièces plastiques, présente plusieurs défis techniques et opérationnels. Ces défis sont principalement liés à la nature des réactions chimiques impliquées, à la gestion de la qualité des pièces produites et aux exigences spécifiques du processus. Quelques-uns de ces défis sont précisés ci-après :

- Le contrôle précis de la température et du temps de cycle est très important dans le rotomoulage réactif. Contrairement au rotomoulage standard où la matière fond simplement, les réactions chimiques impliquées dans les polymères thermodurcissables ou les élastomères nécessitent des conditions spécifiques pour assurer une polymérisation complète et uniforme. Un contrôle inadéquat peut entraîner une réticulation insuffisante, affectant négativement les propriétés mécaniques et physiques des produits finis.
- La préparation des formulations de résine peut être complexe, surtout lorsqu'on incorpore des catalyseurs, des accélérateurs, et d'autres additifs nécessaires à la réaction de polymérisation. La moindre variation dans la composition peut

entraîner des incohérences dans les propriétés finales des pièces moulées. Assurer la consistance de chaque lot de matière première devient donc un défi majeur.

- La viscosité de la résine a un impact direct sur la qualité du revêtement intérieur du moule et, par conséquent, sur l'uniformité de l'épaisseur des pièces moulées. Dans le rotomoulage réactif, la viscosité de la résine change significativement à mesure que la réaction progresse. Gérer cette variation dynamique pour maintenir une couverture uniforme sans défaut (comme des bulles d'air ou des zones non couvertes) est techniquement exigeant.
- Le démoulage peut être particulièrement problématique avec certains polymères thermodurcissables ou élastomères qui adhèrent plus fortement au moule que les thermoplastiques traditionnels. Cela peut nécessiter l'utilisation d'un agent démoulant efficace pour faciliter le démoulage de la pièce et d'éviter d'endommager les pièces lors de leur extraction du moule.
- Bien que le rotomoulage permette une grande liberté de conception, les caractéristiques spécifiques des résines réactives peuvent limiter cette flexibilité. Par exemple, les épaisseurs de paroi excessives peuvent ne pas polymériser de manière uniforme, tandis que des formes très complexes peuvent présenter des défis en termes de couverture uniforme du matériau et de contrôle de la réaction à travers toute la pièce.
- Les matériaux utilisés dans le rotomoulage réactif présents dans de nombreux systèmes de polyuréthane, peuvent présenter des risques pour la santé s'ils ne sont pas manipulés correctement. La ventilation, l'équipement de protection personnel et les procédures de sécurité doivent être rigoureusement mis en place pour protéger les opérateurs.
- Enfin, le rotomoulage réactif peut être plus coûteux en termes de matières premières et d'équipement par rapport au rotomoulage standard. L'investissement initial et les coûts opérationnels plus élevés doivent être justifiés par la valeur ajoutée des produits fabriqués, ce qui peut limiter l'applicabilité de ce processus à des applications spécifiques où des propriétés supérieures des pièces justifient le coût supplémentaire.

Ces défis nécessitent une attention considérable en termes de recherche et développement, d'ingénierie de processus, et de contrôle qualité pour exploiter pleinement les avantages du rotomoulage réactif tout en minimisant ses inconvénients.

1.2.3. Solidification (vitrification)

Les polymères thermodurcissables et les élastomères sont des matériaux essentiellement amorphes, caractérisés par une température de transition vitreuse (T_g). En l'absence de phase cristalline, ces polymères ne présentent ni point de fusion, ni température de cristallisation. Leur comportement au cours de la synthèse et de la transformation est marqué par deux étapes distinctes qui définissent l'évolution de leur viscosité : avant et après le point de gel.

Avant le point de gel, la viscosité du système est faible et son augmentation au cours du temps est presque négligeable. Le polymère se trouve encore dans un état liquide ou visqueux, avec des chaînes moléculaires suffisamment mobiles pour permettre des mouvements significatifs. Cette phase est cruciale pour le processus de mise en forme, car elle permet de bien remplir le moule ou d'assurer une bonne imprégnation dans le cas des composites.

Après le point de gel, un réseau moléculaire tridimensionnel commence à se former, conduisant à une augmentation rapide et marquée de la viscosité. Ce phénomène est dû à la réticulation progressive des chaînes polymères, qui limite de plus en plus leur mobilité. Il n'existe pas un point précis où l'on peut affirmer que le polymère est entièrement solidifié (ou vitrifié), mais la vitrification progresse rapidement à partir de ce moment.

Il est généralement admis qu'à partir d'une viscosité de 10^4 Pa.s, la mobilité moléculaire devient suffisamment réduite pour que le polymère soit considéré comme pratiquement solide. Cependant, la solidification complète est un processus progressif qui dépend de plusieurs facteurs, tels que la température et la cinétique de réticulation.

Dans le cadre du rotomoulage des polymères thermodurcissables, il est essentiel d'optimiser les paramètres de procédé de manière à ce que la solidification coïncide avec la fin de la réticulation. Cela permet de s'assurer que la totalité des monomères et des agents réticulants a réagi, garantissant ainsi que le produit final soit entièrement polymérisé, sans résidus de matière non réticulée. Une réticulation incomplète pourrait entraîner des défauts de performance, tels qu'une moindre résistance mécanique ou une dégradation prématurée du matériau.

Cette optimisation est d'autant plus cruciale dans des applications exigeant une haute performance, où des imperfections dans le réseau polymère pourraient compromettre les propriétés finales du produit.

1.3. Les ultrasons, un moyen de mesurer le comportement viscoélastique des polymères

Les propriétés des ondes « mécaniques » dépendent essentiellement de celles des matériaux. La mesure de ces propriétés permet d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur les matériaux que ces ondes traversent [24, 26]. Un grand nombre d'études ont porté sur la caractérisation des matériaux polymères en utilisant des techniques ultrasonores, que ce soit pour déterminer les propriétés mécaniques, les contrôles dimensionnels [23], ou estimer la teneur en humidité [28]. Le processus de transformation a également été suivi par des techniques ultrasonores [24-27]. Traditionnellement, des techniques de caractérisation locale sont utilisées, ce qui signifie que la zone d'expertise correspond au volume du faisceau acoustique. Cela implique des techniques de caractérisation linéaires, où la vitesse et l'atténuation sont souvent mesurées [25-27]. Des techniques acoustiques non linéaires peuvent également être utilisées [28, 30]. Dans ce cas, l'objectif est de mesurer les composants aux multiples de la fréquence fondamentale du signal émis. Il existe également des techniques de caractérisation globales, telles que la réverbération acoustique [24]. Cette technique, issue de l'acoustique des salles, repose sur l'estimation du temps de réverbération d'un matériau dit réverbérant et permet de déterminer les propriétés des matériaux mis en contact.

Dans le cas d'un matériau dont les propriétés évoluent au fil du temps, la surveillance des caractéristiques ultrasonores pourrait fournir des informations sur l'évolution de la transformation [26, 27]. En particulier, pour les polymères lors de la transformation, les ultrasons ont déjà été utilisés pour caractériser la rigidité. Par exemple, dans l'état solide, la connaissance des vitesses de propagation des ondes longitudinales et transversales permet de déterminer les modules de Young, de Coulomb et le coefficient de Poisson, à condition que la masse volumique du matériau soit connue. Pour ces polymères, la rigidité est liée à l'adhésion entre les molécules. La viscosité, quant à elle, correspond aux tailles et aux formes des chaînes macromoléculaires. Bien que des liens entre cette viscosité et l'atténuation des ondes ultrasonores puissent être décrits dans le cas des polymères à l'état fluide visqueux,

cette propriété des ondes acoustiques est difficile à mesurer pendant un processus de rotomoulage en raison des variations locales de l'épaisseur du polymère. À notre connaissance, il n'existe pas d'étude dans la littérature montrant la relation entre la vitesse des ondes ultrasonores et la viscosité du polymère lors de sa polymérisation.

En ce qui concerne la mesure du module par des méthodes ultrasonores, de nombreuses recherches sont documentées dans la littérature. Par exemple, les vitesses ultrasonores longitudinales (V_L) et transversales (V_T) peuvent être liées aux propriétés élastiques d'un matériau solide : aux modules de Young E , de Coulomb G et au coefficient de Poisson ν et à sa masse volumique ρ selon les Équations 10, 11, 12, 13.

Dans ces équations C_{33} et C_{44} sont deux coefficients d'élasticité du tenseur de rigidité élastique, respectivement longitudinal et transversal (C_{ij})

$$V_L = \sqrt{\frac{C_{33}}{\rho}} \quad \text{Equation (10)}$$

$$V_T = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad \text{Equation (11)}$$

$$V_L = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad \text{Equation (12)}$$

$$V_T = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\nu)}} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad \text{Equation (13)}$$

Nous avons vu précédemment que la mesure d'un module d'un matériau à l'état solide est une activité connue et classique des C.N.D (Contrôle Non Destructif). Des chercheurs ont également travaillé sur la mesure des différents modules de la matière à l'état viscoélastique. Toutefois dans notre cas, nous sommes dans une phase intermédiaire du matériau, phase durant laquelle le polymère passe progressivement de la phase fluide viscoélastique au solide viscoélastique. Les travaux de J.McHugh [24] portent sur l'étude des modules viscoélastiques, normalement mesurés par DMA , par une méthode ultrasonore à des fréquences bien plus

basse que les fréquences du C.N.D. Les fréquences en question sont comprises entre 33 kHz et 6 MHz alors que pour les C.N.D. les fréquences d'utilisation sont plutôt entre 1 et 20 MHz. Les techniques de C.N.D. par ultrasons sont également bien adaptées pour déterminer les valeurs effectives des coefficients élastiques et visqueux des matériaux polymères.

Ici les travaux présentés sont centrés sur la mesure des modules complexes et de leur partie élastique et viscoélastique par ultrasons. Tous les phénomènes acoustiques impliquent des vibrations des particules d'un milieu se déplaçant en petit mouvement sous l'effet de forces de raideur et inertielles comme peuvent le montrer les différents modèles de Voigt, Kelvin - Voigt, Maxwell et Zener.

1.3.1 Nature des ultrasons

Les ultrasons sont des vibrations mécaniques dont les fréquences sont supérieures à la limite maximale de l'oreille humaine (20kHz) (Figure 97), et qui peuvent se propager dans tous les milieux matériels tels que les solides, liquides et gaz. À des fréquences qui sont généralement de l'ordre du MHz voire de la dizaine du MHz, un grand nombre de méthodes de contrôle des matériaux ou des structures utilise ces ondes ultrasonores [22-23] que ce soit pour des applications médicales telles que l'échographie ou encore le contrôle non destructif (C.N.D.)

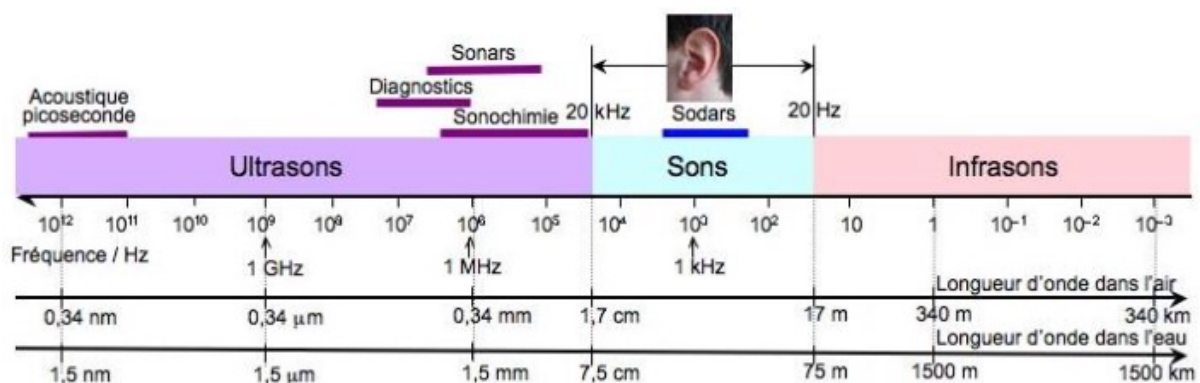


Figure 97: Spectre des ondes acoustiques

L'utilisation des ondes ultrasonores est basée sur des déformations ou des oscillations variables dans les matériaux (Figure 108). Les matériaux sont considérés comme étant constitués de particules qui peuvent être contraints à un mouvement vibratoire autour de leur position d'équilibre.

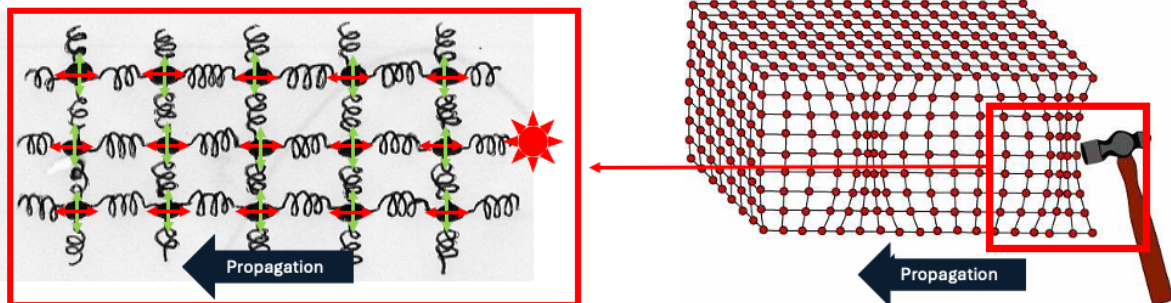


Figure 18: modélisation de la propagation d'une onde mécanique dans la matière

Lorsque les particules sont déplacées de leurs positions d'équilibre, des forces de liaison, combinées à l'inertie des particules, conduisent à des mouvements oscillatoires du milieu traversé. Les particules individuelles oscillantes ne progressent pas à travers le milieu avec les ondes. Leur mouvement est simple et limité à des oscillations autour de leur position d'équilibre.

1.3.2 Les ondes longitudinales et transversales

Les ondes longitudinales sont des ondes dont les particules se déplacent dans la direction de propagation, comme le montre la figure ci-dessous (Figure 19 – Partie gauche du schéma).

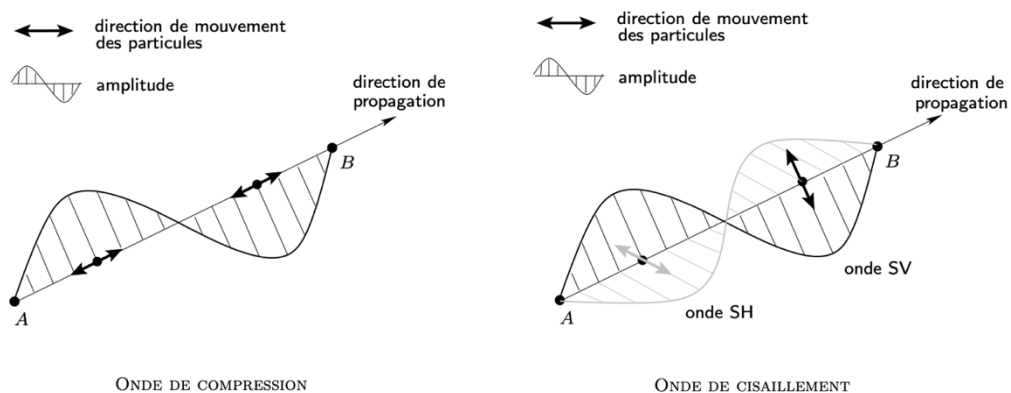


Figure 19 : Représentation des ondes longitudinales et transversales

Elles sont également appelées ondes de compression. Les ondes de compression peuvent être générées à la fois dans les gaz, les liquides et les solides, car l'énergie se propage à travers la structure atomique par une série de mouvements de compression et d'expansion.

Pour les ondes transversales ou de cisaillement, l'oscillation des particules est dans une direction transversale à la direction de propagation (Figure 19 – Partie droite). Les ondes de cisaillement ne se propagent pas dans des matériaux tels que les liquides ou les gaz.

Ces deux ondes élémentaires peuvent se combiner pour donner d'autres types d'onde. Nous pouvons citer les ondes de surface, comme les ondes de Rayleigh ou les ondes guidées comme les ondes de Lamb. Ces ondes ne seront pas détaillées ici du fait qu'elles ne seront pas utilisées lors des caractérisations dans les chapitres suivants.

1.3.3 propagation, propriété et réflexion des ondes lors d'un passage dans la matière.

Les matériaux de notre étude vont de l'état fluide à solide, laissant la possibilité selon l'état du polymère de propager des ondes longitudinales ou transversales. Il est choisi ici de décrire la propagation des ondes dans un fluide de manière à décrire les différents phénomènes de propagation. Nous considérons ici un fluide continu, isotrope, homogène et non dissipatif, bien que ces hypothèses soient éloignées des matériaux de l'étude. Nous considérons également que la propagation se fait en onde plane, c'est-à-dire de façon unidimensionnelle.

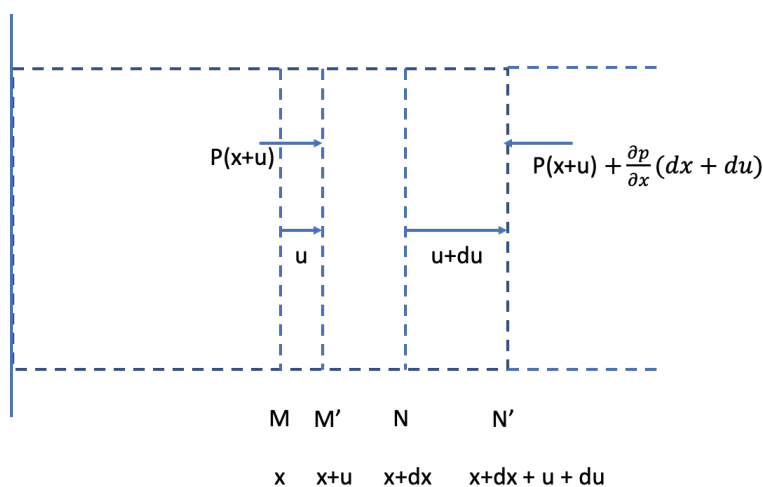


Figure 20: Pression et déplacement acoustique dans un fluide

On note $u(x,t)$ le déplacement à t au point M d'abscisse x et $(u+du)(x+dx,t)$ le déplacement au point N d'abscisse $x+dx$. La différentielle de u , du , s'écrit de la manière suivante :

$$du = \frac{\partial u}{\partial x} dx.$$

Les forces de pression aux points M' et N' sont :

$$F_{M'} = s \cdot p(x + u, t) \quad \text{Equation (14)}$$

$$\begin{aligned} F_{N'} &= -s \cdot p(x + u + dx + du, t) && \text{Equation (15)} \\ &= -s \left[p(x + u) + \frac{\partial p}{\partial x} (dx + du) \right] \end{aligned}$$

Sur la portion de fluide délimitée par les plans M' et N' , la résultante est :

$$\begin{aligned} dF &= F_{M'} - F_{N'} = -s \frac{\partial p}{\partial x} (dx + du) && \text{Equation (16)} \\ &= -s \frac{\partial p}{\partial x} \left(1 + \frac{\partial u}{\partial x} \right) dx \end{aligned}$$

La masse de la portion de fluide MN est $dm = \rho_0 s dx$, où ρ_0 est la masse volumique du fluide au repos.

On appelle γ , l'accélération, on a donc $dF = \gamma dm$, ce qui donne,

$$\rho_0 \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -\frac{\partial p}{\partial x} \left(1 + \frac{\partial u}{\partial x} \right) \quad \text{Equation (17)}$$

La pression à l'abscisse $x+u$ s'écrit : $p(x + u) = p_0 + \delta p$.

La portion de fluide MN possède un volume dV avec une pression p_0 alors que la portion de fluide $M'N'$ possède un volume $dV + \delta(dV)$ avec une pression $p_0 + \delta p$. On définit la dilatation locale.

$$S(x, t) = \frac{\delta(dV)}{dV} = \frac{\partial u}{\partial x} \quad . \quad \text{Equation (18)}$$

La relation entre la dilatation locale et la surpression est donnée par la relation suivante :

$$\delta p = -\frac{S}{\chi} = -\frac{1}{\chi} \frac{\partial u}{\partial x} \quad \text{Equation (19)}$$

avec χ , le coefficient de compressibilité adiabatique, défini par :

$$\chi = -\frac{1}{dV} \frac{\delta(dV)}{\delta p} \quad . \quad \text{Equation (19)}$$

En considérant l'approximation de l'acoustique linéaire avec $\frac{\partial u}{\partial x} \ll 1$, on obtient :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial(\delta p)}{\partial x} \quad . \quad \text{Equation (20)}$$

On obtient donc l'équation de propagation unidimensionnelle dans un fluide non dissipatif :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad . \quad \text{Equation (21)}$$

avec :

$$c = \frac{1}{\sqrt{\rho_0 \chi}} \quad \text{Equation (22)}$$

Nous pouvons substituer dans cette équation le déplacement u par les autres variables que sont la vitesse acoustique v ou la surpression δp .

Lorsque nous ne sommes pas dans une situation d'onde plane, cette équation de propagation peut être généralisée à 3 dimensions. Cela donne alors :

$$\Delta u - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0 \quad \text{Equation (23)}$$

La solution de cette équation de propagation est la somme d'une onde se propageant selon les x croissants (F) avec une onde se propageant selon les x décroissants (G).

$$u(x, t) = F\left(t - \frac{x}{c}\right) + G\left(t + \frac{x}{c}\right) \quad \text{Equation (25)}$$

La présence de ces deux ondes va dépendre des diverses réflexions / transmissions aux interfaces entre deux milieux qui sont reliées aux impédances acoustique, produits de la masse volumique avec la célérité de l'onde acoustique :

$$Z = \rho \cdot c$$

Le contraste d'impédance acoustique définit donc la quantité d'énergie qui se réfléchit et qui se transmet, origine des ondes se propageant dans les deux directions. Contrairement aux hypothèses utilisées pour décrire l'équation de propagation, nous considérons ici le cas général d'une interface entre deux solides, situation la plus proche des applications décrites dans les chapitres suivants.

- **Cas de l'incidence normale** (Figure 21)

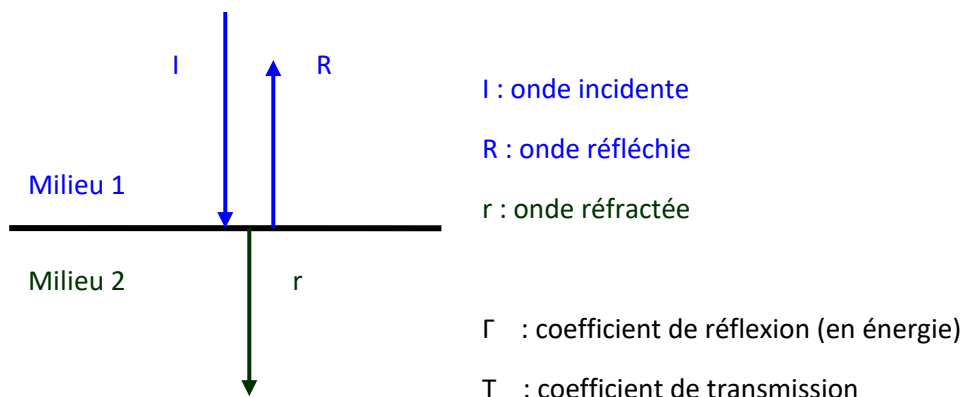


Figure 21: Réflexion / transmission en incidence normale

En considérant une onde incidente longitudinale, Les ondes réfléchie R et réfractée r sont du même type. Les coefficients de réflexion et de transmission en amplitude sont donnés par les relations suivantes Nous avons en amplitude :

$$R_{12} = \frac{U_R}{U_I} = \frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad \text{et} \quad \text{Equation (24)}$$

$$1 + R_{12} = \frac{U_r}{U_I} = \frac{2 \cdot Z_1}{Z_1 + Z_2}$$

Et en énergie :

$$\Gamma = \left(\frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2} \right)^2 \quad \text{et} \quad T = \frac{4Z_1Z_2}{(Z_1 + Z_2)^2} \quad \text{Equation (25)}$$

La somme de ces deux derniers coefficients est égale à 1, traduisant la conservation de l'énergie :

$$\Gamma + T = 1 \quad \text{Equation (26)}$$

Ces relations restent applicables aux ondes transversales. Il suffit de remplacer les impédances en OL par celles en OT. Les divers coefficients de réflexion et de réfraction sont analogues.

- **Cas de l'incidence oblique**

Sous incidence oblique, il se produit à l'interface entre deux milieux des conversions de mode car la contrainte exercée sur l'interface par l'onde incidente se décompose en une contrainte normale et une contrainte tangentielle. Ces deux contraintes donnent naissance à une onde longitudinale et une onde transversale, comme décrit sur la Figure 22.

Les angles de réflexion et réfraction compté par rapport à la normale N sont donnés par les lois de Snell-Descartes :

$$\frac{\sin(I_{OL})}{V_{OL1}} = \frac{\sin(R_{OL})}{V_{OL1}} = \frac{\sin(R_{OT})}{V_{OT1}} = \frac{\sin(r_{OL})}{V_{OL2}} = \frac{\sin(r_{OT})}{V_{OT2}}$$

Equation
(27)

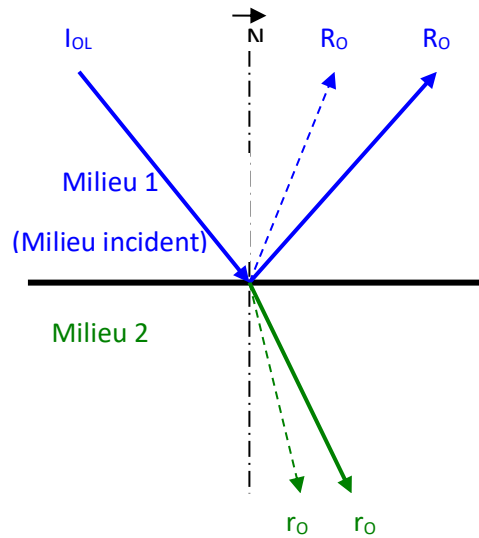
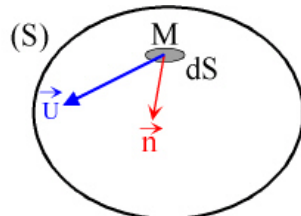


Figure 22: Réflexion en incidence oblique des ondes ultrasonores

- **Intensité ultrasonore**



Considérons un volume de fluide limité par sa surface S. En désignant par \vec{n} le vecteur unitaire de la normale à l'élément de surface dS (orienté vers l'intérieur) et par \vec{U} le vecteur vitesse de déplacement du point M associé à dS ; pendant l'intervalle de temps dt, le travail des forces extérieures est :

$$dW = dt \cdot \int_S P \cdot \vec{U} \cdot \vec{n} \cdot dS$$

Equation (28)

où P représente la pression acoustique.

Cette expression traduit le flux du vecteur $P \cdot \vec{U}$. dt entrant dans la surface S. Le vecteur $P \cdot \vec{U}$. dt est appelé vecteur de Poynting. Le travail est égal à la somme de l'augmentation de l'énergie interne du volume considéré et de l'énergie dissipée sous forme de chaleur dans ce même volume.

Pour une onde plane progressive, le module du vecteur de Poynting est appelé intensité acoustique. Sa valeur est :

$$I = \left| P \cdot \vec{U} \right| = Z \cdot U^2 = \rho \cdot V_{OL} \cdot U^2 \quad \text{Equation (29)}$$

L'intensité acoustique représente l'énergie qui traverse, pendant l'unité de temps, l'unité de surface perpendiculaire à la direction de propagation. C'est aussi la puissance transportée par unité de surface de l'onde plane.

- **Atténuation des ondes ultrasonores**

En pratique les milieux à travers lesquels les ondes se propagent sont atténuants. C'est-à-dire, qu'une partie de l'énergie de l'onde se dissipe durant la propagation. Cette décroissance est donnée par la relation classique :

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha(x-x_0)} \quad \text{Equation (30)}$$

où I et I₀ sont les intensités aux distances respectives x et x₀. Le terme α est le coefficient d'atténuation.

En fait, cette atténuation ultrasonore α est due à deux phénomènes : l'un de diffusion α_d, l'autre d'absorption α_a.

$$(\alpha = \alpha_d + \alpha_a) \quad \text{Equation (31)}$$

L'atténuation par diffusion provient de la déviation et/ou de la diffraction du faisceau incident due à l'anisotropie et à l'inhomogénéité du milieu de propagation.

L'atténuation par absorption provient d'une transformation de l'énergie mécanique en chaleur. Celle-ci est provoquée essentiellement par les frottements internes (Hystérésis élastique). Pour un fluide, en écrivant les équations de Navier–Stokes et de la thermodynamique, le coefficient d'absorption est de la forme :

$$\alpha_a = 2 \frac{\Pi^2 \cdot f^2}{\rho \cdot V_{OL}^3} \left[\frac{4}{3} \eta + \xi + K \frac{C_p - C_v}{C_p \cdot C_v} \right] \quad \text{Equation (32)}$$

où :

η et ξ représentent les viscosités dynamique et volumique,

K le coefficient de conductibilité thermique,

C_p et C_v les chaleurs spécifiques à pression et volume constants,

f la fréquence de l'onde ultrasonore.

1.3.4 Comportement viscoélastique des polymères et interrelation entre les modules physiques et les ondes ultrasonores.

Lors de la mise en œuvre des polymères par diverses techniques comme le rotomoulage, le contrôle de l'état de la matière se fait essentiellement par la mesure de la température. Cependant, l'information obtenue par la variation de la température n'est pas suffisante pour optimiser le procédé, car il s'agit d'une donnée indirecte concernant l'évolution du comportement du polymère. Pour pallier ce manque, il est nécessaire de connaître d'autres caractéristiques du polymère, en particulier son comportement viscoélastique.

Le comportement viscoélastique fait référence à deux propriétés physiques essentielles des polymères : le comportement visqueux, caractérisé par la viscosité, et le comportement élastique, caractérisé par le module.

En effet, le module et la viscosité sont deux propriétés physiques qui traduisent la résistance d'un matériau à une sollicitation mécanique ou thermique. Le module (unité : Pa) est une propriété liée à la force d'adhésion entre les molécules, tandis que la viscosité (unité : Pa.s) dépend de la taille des molécules et de la masse molaire.

Si l'on étudie un matériau ou plusieurs matériaux sur une large plage de température, allant de très basse à très élevée, on observe deux extrêmes : un matériau très solide et un matériau

très fluide. Dans le premier cas, le matériau très solide présente un comportement purement élastique, et sa résistance à la déformation est assurée uniquement par le module. À l'autre extrême, un matériau très fluide a un comportement purement visqueux, et sa résistance à l'écoulement est assurée par la viscosité.

Les polymères se situent entre ces deux extrêmes (Figure 23). Ce sont des matériaux viscoélastiques, présentant un mélange des comportements élastique et visqueux.

Quand un polymère est à l'état solide, sa résistance est prédominée par le module ; mais, quand il est à l'état liquide, c'est la viscosité qui joue le rôle principal. Ces deux propriétés peuvent être déterminées par des mesures ultrasonores.

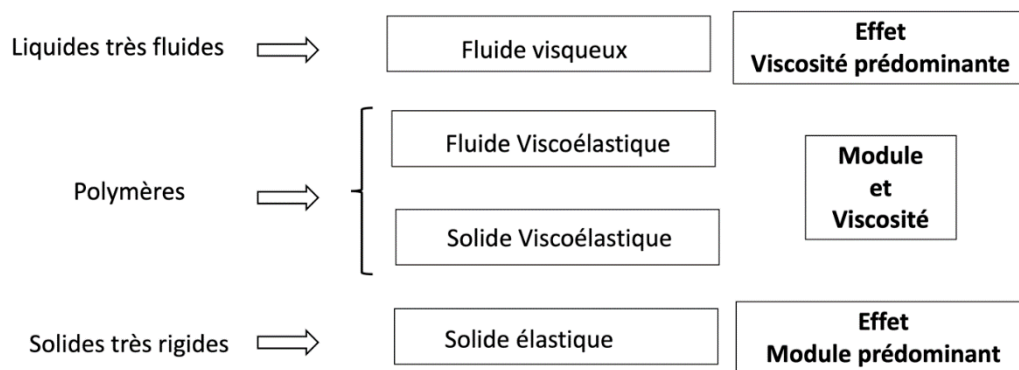


Figure 23 : Domaines de prédominance du module et de la viscosité

Les matériaux viscoélastiques tels que les polymères dissipent de l'énergie atténuant ainsi la propagation des ondes. Par conséquent, les équations utilisées pour décrire la relation entre la propagation des ondes et les modules sont exprimées en utilisant un module complexe M^* . M^* est un terme général pour représenter différents types de modules qui dépendront du type de contrainte de charge et inclut les modules de traction E^* ; de cisaillement G^* , de compression volumique K^* et le module longitudinal L^* . M^* est la résultante de deux composants dépendant de la fréquence, $M'(\omega)$ est la partie réelle ou le module de stockage décrivant les composants élastiques et $M''(\omega)$ la partie imaginaire ou le module de perte décrivant les composants visqueux.

$$M^*(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega) \quad \text{Equation (33)}$$

où ω est la pulsation avec $\omega=2\pi f$.

A.W. Nolle [38-40] a formulé des équations qui décrivent les relations entre la vitesse du son, V , l'atténuation, α et les modules, M' et M'' . ρ étant la masse volumique :

$$M' = \rho V^2 \quad \text{Equation (34)}$$

$$M'' = \frac{2\rho\alpha V^3}{\omega} \quad \text{Equation (35)}$$

La théorie générale des ondes, en combinaison avec des preuves expérimentales de la propagation des ondes volumiques dans les polymères, a été principalement développée par les auteurs suivants A.W. Nolle [38-40]; J.R. Cunningham [41] ; D.G. Ivey [42] ; R.S. Witte [43] ainsi que Y.Maeda [44] et H.Kolsky [45].

La majeure partie des travaux de recherche modernes sur le suivi acoustique de la polymérisation des résines thermodurcissables a été publiée par I. Alig [46-48], R.E.Challis [49-51] ainsi que par A.Maffezoli [52] , F. Lionetto [53], M. Frigione [54] et J.Döring [55-57]; J.McHugh [58-61] et W. Stark[62-65]. Dans presque tous les cas, les auteurs utilisent la vitesse du son comme paramètre principal et tracent la vitesse du son en fonction du temps ce qui donne un profil de durcissement de forme sigmoïdale pour une résine en cours de polymérisation. L'atténuation, quant à elle, passe par un maximum (formant un pic de relaxation large) à des températures de durcissement isothermes. I. Alig [46-48] a été l'un des premiers auteurs à attribuer le pic d'atténuation à la transition vitreuse dynamique : transition alpha. Les auteurs ont estimé les temps de gélification à partir de données de conductivité (légère inflexion dans la courbe) et ont comparé ces temps avec les données des mesures ultrasonores, la gélification étant atteinte peu de temps après la forte augmentation de la vitesse du son.

R.E. Challis [49-51] a combiné des mesures d'ondes de cisaillement. De telles techniques présentent l'avantage de permettre de déterminer à la fois le module de cisaillement complexe et le module longitudinal pendant le durcissement de l'époxy. Nous savons que les ondes de cisaillement ne se propagent pas dans les liquides. L'auteur a démontré que l'époxy en cours de durcissement pouvait d'abord soutenir la propagation d'ondes de cisaillement après la gélification. La vitesse de phase C_p (équation 38) tout au long du durcissement montre que la vitesse du son reste stationnaire en fonction de la fréquence dans la plage de

2 à 12 MHz a tout instant de la polymérisation, la vitesse du son reste indépendante de la fréquence, c'est-à-dire que la dispersion ne joue pas un rôle significatif.

$$Cp = f\lambda = \frac{\omega}{K} \quad \text{Equation (36)}$$

Avec K le nombre d'onde en cm^{-1} ($K = \frac{2\pi}{\lambda}$).

Les auteurs affirment que les ultrasons sont très sensibles à la vitrification. A.W. Chow [66] a démontré sur une résine époxy en cours de durcissement que la vitesse du son et le module de cisaillement mesurés simultanément à l'aide d'un rhéomètre ont un profil similaire. Il tente également d'expliquer la grande différence de fréquences de mesure entre les techniques. Aucun autre document de cet auteur, sur ce sujet, n'a été trouvé, bien que la technique présente un grand intérêt potentiel.

Les recherches sur la mesure de la viscosité par des méthodes ultrasonores sont limitées au domaine solide, nous parlerons de module plus que de viscosité. Actuellement, nous n'avons pas trouvé de résultats documentés dans la littérature démontrant une corrélation entre la viscosité à l'état liquide et les propriétés ultrasonores. Dans ce travail, nous visons à étudier l'impact de l'évolution de la viscosité du matériau sur les propriétés acoustiques. Nous nous attendons à ce que la viscosité affecte de manière significative l'atténuation des ondes ultrasonores. De plus, nous prévoyons d'évaluer la faisabilité de la surveillance de l'évolution de la viscosité par des mesures de la vitesse des ondes ultrasonores.

1.4. Objectifs : suivi de la viscosité

Les objectifs principaux de cette thèse se concentrent sur l'amélioration de la compréhension et du contrôle du processus de rotomoulage réactif du polyuréthane, particulièrement en ce qui concerne la production de réservoir de type IV pour le stockage de l'hydrogène. L'utilisation de la méthode ultrasonore est au cœur de cette recherche, visant à suivre l'évolution de la viscosité du polyuréthane en temps réel pendant la polymérisation.

L'un des principaux objectifs est de développer une méthode fiable et précise pour surveiller en continu la viscosité du polyuréthane au cours du processus de rotomoulage. La viscosité est un paramètre crucial qui influence directement la qualité finale des pièces moulées. En utilisant des ultrasons, il est possible de mesurer la vitesse et l'atténuation des ondes

acoustiques à travers le matériau en cours de réaction. Ces mesures fournissent des informations précises sur les changements de viscosité, permettant une surveillance continue et non destructive du processus.

Les ondes ultrasonores, générées par des transducteurs piézoélectriques, se propagent à travers le polyuréthane en cours de polymérisation. La vitesse de propagation et l'atténuation de ces ondes sont directement liées aux propriétés mécaniques du matériau, telles que la viscosité et le module d'élasticité. En mesurant ces paramètres, il est possible de suivre l'évolution de la viscosité en temps réel, offrant ainsi un contrôle précis sur le processus de polymérisation.

Les données recueillies par les transducteurs ultrasonores sont analysées pour déterminer les variations de viscosité. L'utilisation des ultrasons pour suivre la viscosité présente plusieurs avantages. Elle permet un contrôle de qualité non destructif, une précision et une réactivité élevées, essentielles pour ajuster rapidement les paramètres de fabrication. De plus, cette approche permet une optimisation continue du processus de rotomoulage, conduisant à des produits de meilleure qualité et à une réduction des coûts liés aux défauts de fabrication et aux matières premières.

En résumé, cette thèse vise à intégrer la méthode ultrasonore dans le processus de rotomoulage réactif pour suivre et contrôler l'évolution de la viscosité du polyuréthane. Cette intégration permettra de mieux comprendre le comportement du matériau pendant la polymérisation, d'optimiser les conditions de fabrication et de garantir la qualité des réservoirs d'hydrogène de type IV.

Chapitre 2 : Matériaux et Méthodes

Le chapitre 2 présente les verrous scientifiques et technologiques qui peuvent apparaître lorsque l'on veut coupler un procédé tel que le rotomoulage avec des mesures ultrasonores. Du fait de la relative fragilité des capteurs de mesures et des conditions de température et d'écoulement, il y existe certains blocages qui ne permettraient pas de transposer directement les expériences et les mesures faites sur paillasse au système industriel que représente une machine de rotomoulage. Nous présenterons tout d'abord les matériaux et les méthodes utilisés pour étudier le comportement du polyuréthane au cours du rotomoulage.

2. Matériaux et Méthodes

Le polymère utilisé, un polyuréthane fourni par Raigi, se compose de la résine RAIGITHANE 8800 et du durcisseur RAIGIDUR VF, avec des instructions précises sur le mélange et la polymérisation. La machine LAB 40 permet de simuler les conditions industrielles de rotomoulage tout en ajustant les paramètres de processus. Plusieurs méthodes de caractérisation sont employées pour analyser la cinétique de réticulation du polyuréthane, notamment la rhéométrie, qui mesure les propriétés viscoélastiques, la DMA, qui évalue les modules élastiques et visqueux en fonction de la température, et le DSC, qui étudie la chaleur dégagée lors de la réaction de polymérisation. Les ultrasons sont utilisés pour surveiller l'évolution des propriétés mécaniques au cours de la transformation du matériau. L'ensemble de ces méthodes permet de corréler les mesures de viscosité avec les signaux ultrasonores, offrant ainsi une modélisation précise du processus de réticulation et une optimisation du rotomoulage à l'échelle industrielle.

2.1. Verrous scientifiques et technologiques

Depuis plusieurs années, le rotomoulage est un procédé que l'on peut qualifier d'empirique, même si de nombreux laboratoires de recherche, tel que le PIMM (laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux), travaillent à la compréhension et la modélisation du procédé de rotomoulage. C'est à travers une approche macroscopique et globale que sont dirigés les étapes et les ajustements du procédé de fabrication. Cela implique des problématiques de reproductibilité, qui sont principalement dues à l'influence des

paramètres dépendants du milieu extérieur comme les changements de température, les variations d'hygrométrie... L'enjeu est donc bien de développer une méthode de contrôle qui pourrait simultanément suivre des paramètres clés de fabrication et communiquer des informations plus précises sur le matériau telles que l'évolution de sa microstructure et des différentes grandeurs qui agissent sur elle. Comment obtenir des informations supplémentaires afin d'affiner la vision de l'état du polymère dans le moule, tout en permettant ainsi un pilotage optimisé des paramètres procédé ? Comment piloter plus finement le rotomoulage afin d'optimiser les différents paramètres ? Quel est l'usage actuel du contrôle de la matière durant la fabrication ?

La problématique de surveillance des paramètres du procédé liée au rotomoulage est assez complexe. Jusqu'à maintenant, le principal contrôle est celui de la température. Le procédé implique la transformation d'une large gamme de matériaux avec une encore plus large gamme de température, opérant de quelques dizaines de degrés Celsius pour un thermodurcissable à plusieurs centaines de degrés pour des polymères thermoplastiques très techniques et difficiles à mettre en œuvre.

Le contrôle des températures permet de suivre et de déterminer l'état physique de la matière à un instant t . C'est principalement grâce à ce suivi que nous savons si le matériau est en phase solide ou liquide, s'il est partiellement ou totalement fondu, s'il est cristallisé ou non et surtout solide et démoulable en fin de phase de fabrication. La méthode utilisée de façon générale implique l'utilisation de thermocouples placés in situ dans le moule à différents endroits auxquels nous voulons mesurer et relever différentes températures à l'aide de thermocouple de type K. Ce relevé de température est ensuite envoyé sous forme d'un signal radio RF à un boîtier de réception qui retransmet ainsi à l'utilisateur en direct le tracé de la courbe temps température. Et, c'est la présentation des différents points remarquables qui permet de caler correctement les différentes phases de rotomoulage.

Un autre problème inhérent au procédé de rotomoulage est la variation de l'épaisseur de matière. Le mouvement de rotation du moule fait que la matière se répartit de façon différente sur la surface interne du moule. Ce sont les passages successifs des couches de matière en poudre et liquide qui construisent couche à couche l'épaisseur de la paroi de la pièce. Ainsi, le suivi de ces variations d'épaisseur est déterminant pour une bonne fabrication. La mesure d'épaisseur est classiquement réalisée par des techniques ultrasonores. Dans le cas du rotomoulage, cela pourrait être une information supplémentaire et complémentaire

importante pour le suivi de la fabrication, information impossible à avoir par des mesures de température.

L'expérience nous montre qu'une difficulté systémique vient s'ajouter. En effet, comme bon nombre de procédés de transformations des polymères, les conditions extérieures peuvent influencer sur la bonne santé de la matière et le bon résultat de la mise en œuvre. C'est pour cela que le simple contrôle par la température semble vite montrer ses limites. En effet, ce type de contrôle ne tient pas compte du vieillissement possible du matériau, notamment par des phénomènes de prise d'eau et d'humidité, et dans des situations extrêmes par hydrolyse sur les chaînes macromoléculaires. L'idée de suivre une grandeur qui nous caractériserait l'évolution de la microstructure apparaît comme particulièrement pertinente. C'est dans cet esprit que nous avons choisi de suivre la viscosité.

Il existe une relation entre la viscosité et la microstructure d'un polymère.

La viscosité η d'un polymère thermoplastique est une mesure de sa résistance à l'écoulement et est étroitement liée à sa microstructure par les mécanismes suivants :

- Poids moléculaire (M_w) :

La viscosité intrinsèque (η) d'une solution de polymère est proportionnelle au poids moléculaire moyen en poids du polymère. Cette relation est décrite par l'équation de Mark-Houwink-Sakurada [*]:

$$\eta = KM_w^\alpha \quad \text{Equation (37)}$$

avec K et α des constantes spécifiques au polymère et au solvant utilisés. Une augmentation du poids moléculaire se traduit par une augmentation de la viscosité, indiquant des chaînes plus longues et potentiellement plus de ramifications ou réticulations.

- Distribution de la taille des chaînes :

Une distribution large des poids moléculaires influence la viscosité. Des polymères avec une distribution bimodale ou large auront des comportements viscoélastiques différents par rapport à des polymères avec une distribution étroite.

- Structure de la chaîne :

Les chaînes ramifiées et les réseaux réticulés augmentent la viscosité en raison des interactions plus complexes entre les segments de chaîne.

- Cristallinité :

Les polymères semi-cristallins présentent des changements de viscosité à différentes températures, correspondant aux températures de transitions de phase des polymères, T_g , (température de transition vitreuse), T_α et T_β (température de transition respectivement α et β , obtenues par la technique de DMTA (Dynamic, Mechanical, Thermal Analysis)). Les mesures de viscosité peuvent détecter ces transitions, reflétant les changements dans la fraction cristalline.

Il existe plusieurs techniques de suivi de la viscosité en rhéologie.

- Rhéométrie dynamique en cisaillement :

Cette technique permet la mesure la viscosité complexe η^* et les modules de stockage G' et de perte G'' sur une large gamme de fréquences f par la relation suivante :

$$\eta^*(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad \text{Equation (38)}$$

Avec $\omega=2\pi f$

Ces mesures permettent d'évaluer la nature viscoélastique du polymère et les transitions entre comportements élastiques et visqueux.

- Rhéométrie Capillaire :

Cette technique utilise des capillaires pour mesurer la viscosité à des taux de cisaillement élevés, pertinents pour les processus de transformation industrielle comme l'extrusion et l'injection. La viscosité apparente η_a est calculée en fonction du taux de cisaillement γ :

$$\eta_a = \frac{\tau_\omega}{\gamma} \quad \text{Equation (39)}$$

Où τ_ω est la contrainte de cisaillement à la paroi du capillaire.

- Rhéométrie Rotative :

Elle mesure la viscosité sous des conditions de cisaillement constantes. Utilisée pour évaluer la stabilité thermique et la dégradation en surveillant les changements de viscosité au fil du temps.

La rhéologie donne des clés de compréhension pour suivre l'évolution de la microstructure. Nous pouvons y voir les différents indicateurs de l'état de la microstructure du matériau.

Une diminution de la viscosité au cours du temps peut indiquer une dégradation thermique des chaînes polymériques. La rhéologie peut détecter cette dégradation en temps réel en surveillant les changements de viscosité.

D'autre part, les transitions de phase, comme la cristallisation et la fusion, modifient aussi la viscosité. Ces transitions sont détectables par des variations distinctes de viscosité à des températures spécifiques.

Les réactions chimiques, telles que la réticulation ou la greffe, modifient également la viscosité. Une augmentation de la viscosité peut indiquer la formation de réseaux réticulés, tandis qu'une diminution peut indiquer des réactions de coupure des chaînes.

Les processus de transformation, comme l'extrusion ou le moulage par injection, induisent une orientation des chaînes polymères, affectant la viscosité. La viscosité mesurée en fonction du taux de cisaillement peut révéler des informations sur l'alignement des macromolécules.

Par conséquent, le suivi de la viscosité fournit des informations détaillées sur l'évolution de la microstructure d'un polymère. Les variations de viscosité reflètent les changements dans le poids moléculaire, la distribution des tailles de chaînes, la structure des chaînes, la cristallinité et l'orientation moléculaire. Ce suivi fait de la viscosité un indicateur crucial pour surveiller et contrôler la qualité et les propriétés des polymères.

Bien que le suivi de la viscosité par les ultrasons apparaisse comme une réponse à la plupart des problématiques évoquées, il coexiste plusieurs verrous techniques et scientifiques qui perturbent ce suivi fin durant les procédés.

Le premier verrou qui apparaît comme particulièrement important est la température de transformation.

Regardons l'impact des variations de température sur les performances d'une sonde ultrasonore en onde longitudinale, en se concentrant à la fois sur les effets thermiques sur le matériau piézoélectrique, et sur les éléments de montage de la sonde, tels que le backing, la lame quart d'onde adaptatrice, et les connexions. Les sondes ultrasonores, peuvent voir leur performance affectée par des variations de température. Outre l'effet qu'à la température (et notamment la température de Curie) sur les matériaux piézoélectriques, que nous verrons un peu plus loin dans le manuscrit. Ces matériaux convertissent les signaux électriques en

vibrations acoustiques via l'effet piézoélectrique. La performance de ces matériaux est sensible aux variations de température.

- La température affecte le module d'élasticité et la vitesse de propagation des ondes dans les matériaux piézoélectriques. Une augmentation de la température entraîne une diminution du module d'élasticité, ce qui influence la fréquence de résonance.
- Les constantes piézoélectriques et la permittivité relative varient avec la température. Ces changements affectent la sensibilité et l'efficacité de conversion électromécanique mutuelle des sondes.

La température a aussi un fort Impact sur les éléments constitutifs et d'assemblage de la sonde (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.24**).

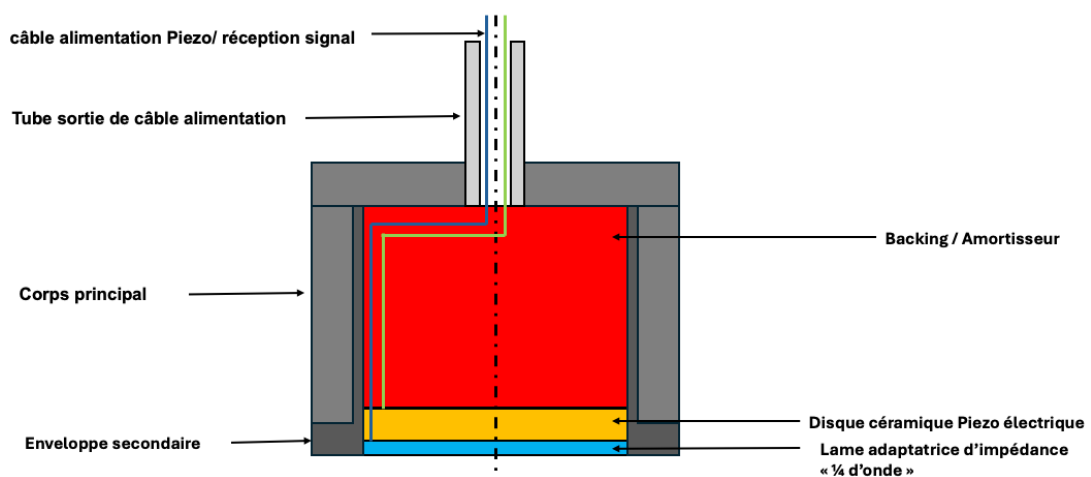


Figure 24 : Anatomie d'un transducteur US

- Le backing est généralement constitué de matériaux composites absorbants. Il est sensible aux variations thermiques. La température peut influencer la densité et les propriétés élastiques du backing, modifiant ainsi ses capacités d'absorption et l'efficacité de la sonde. Une mauvaise adhésion ou des changements dans les propriétés du backing peuvent entraîner des perturbations dans la réponse de la sonde. La performance du backing se dégrade avec des variations de température, ce qui affecte la qualité de l'absorption acoustique et la réponse globale de la sonde.

- La lame quart d'onde adaptatrice, qui ajuste l'impédance acoustique entre le transducteur et le milieu, est réalisée dans un matériau dont l'impédance acoustique est en moyenne géométrique avec celles de la céramique et du milieu à sonder. La température peut provoquer une dilatation thermique ou des variations dans la constante de propagation du matériau, affectant la précision de l'adaptation d'impédance et la performance globale de la sonde.
- Les matériaux de collage et les connexions entre les différents éléments de la sonde doivent résister à des variations de température sans se dégrader. Les changements de température peuvent affecter l'adhésion des colles utilisées pour assembler le matériau piézoélectrique, le backing, et la lame quart d'onde. Les propriétés thermiques des colles, comme le coefficient de dilatation thermique, peuvent entraîner des défaillances dans les connexions, affectant la cohérence et la fiabilité du montage. Les matériaux de collage montrent des signes de défaillance ou de dégradation à des températures extrêmes, ce qui compromet l'intégrité des connexions et la performance de la sonde.

Pour régler ces problèmes, nous pourrions utiliser une ligne à retard en verre, par exemple, qui en plus d'être un excellent matériau de transmission d'onde, est un très mauvais conducteur thermique, protégeant ainsi notre sonde des effets délétères de la température. Mais, les temps de cycle et l'environnement chaud dû au procédé de transformation font que la chaleur finit par se transmettre à la sonde et à la dégrader jusqu'à la destruction.

Une autre difficulté est la limitation en température due à la température de Curie T_C de la partie piézoélectrique du capteur. A cette température se produit une transition de phase fondamentale affectant leurs propriétés piézoélectriques. La température de Curie est la température à laquelle un matériau piézoélectrique perd ses propriétés de piézoélectricité. En dessous de T_C , le matériau possède une polarisation due à l'alignement des dipôles électriques. Au-dessus de T_C , cette polarisation disparaît et le matériau perd ses propriétés piézoélectriques.

Les propriétés piézoélectriques varient avec la température, particulièrement autour de T_C . La constante piézoélectrique (d_{ij}) mesurant la charge électrique générée par une contrainte mécanique, diminue à mesure que la température approche de la limite de T_C et devient nulle au-dessus.

$$d_{ij}(T) = d_{ij}(T_0) \cdot \left(1 - \frac{T}{T_C}\right) \quad \text{Equation (40)}$$

où T_0 représente la température ambiante

La permittivité électrique (ϵ) atteint un maximum à T_C reflétant une permittivité maximale due à l'augmentation de la polarisation sous un champ électrique appliquée.

$$\epsilon(T) = \epsilon_0 \left(1 + \frac{A}{T - T_C}\right) \quad \text{Equation (41)}$$

où ϵ_0 est la permittivité dans l'état ferroélectrique et A est une constante.

Le coefficient de couplage électromécanique (k) mesure l'efficacité de la conversion d'énergie entre les formes électrique et mécanique. k diminue à mesure que la température augmente et tend vers zéro à T_C .

$$k(T) = k(T_0) \sqrt{1 - \frac{T}{T_C}} \quad \text{Equation (42)}$$

La température de Curie T_C pour les transducteurs ultrasonores utilisés dans des applications industrielles définit donc la limite supérieure de leur température de fonctionnement. Nous pouvons généralement utiliser comme matériau constitutif de la cellule piézoélectrique des matériaux comme :

- PZT (Plomb Zirconate Titanate) : $T_C \approx 456^\circ\text{C}$, il est très utilisé pour ses excellentes propriétés piézoélectriques, il est adapté en termes de température via un dopage de sa maille cristalline.
- BaTiO₃ (Titanate de Baryum) : $T_C \approx 120^\circ\text{C}$
- PMN-PT (Plomb Magnésium Niobate - Plomb Titanate) : $T_C \approx 150^\circ\text{C}$, il est utilisé pour ses très hautes constantes piézoélectriques. Il est adapté aux applications nécessitant une grande sensibilité.

Il est possible de modifier ces différents matériaux afin de changer certains facteurs affectant la température de Curie. Tout d'abord, il est possible de modifier la composition chimique des matériaux piézoélectriques en substituant par dopage du réseau cristallin. (Comme, le dopage du PZT avec des éléments tels que le Lanthane ou le Niobium peut élever ou abaisser la T_c). Les processus de fabrication et les traitements thermiques modifient la microstructure. Les recuits peuvent homogénéiser les matériaux et stabiliser leurs propriétés piézoélectriques. En parallèle de ces verrous liés à la température, une autre problématique est le couplage entre le moule et la sonde durant l'essai.

L'adhésion entre la paroi du moule métallique et la sonde va évoluer au fil du temps et surtout va être influencée par divers facteurs, notamment la température. Lorsque deux surfaces sont en contact, plusieurs mécanismes contribuent à l'adhésion, tels que l'interaction de Van der Waals, les forces électrostatiques et la diffusion atomique. Une élévation significative de la température peut modifier ces interactions, conduisant à des changements dans l'adhésion. À température ambiante, l'adhésion entre deux surfaces métalliques est principalement régie par :

- Les forces de Van der Waals qui sont des interactions faibles, mais omniprésentes entre les atomes et les molécules des deux surfaces,
- Les forces électrostatiques qui correspondent à l'attraction entre les charges électriques opposées des surfaces,
- L'adhésion mécanique qui est l'accrochage à une échelle microscopique des aspérités des surfaces.

Ces forces sont généralement faibles à cette température en raison de l'énergie thermique relativement basse.

Mais, lorsque la température augmente fortement, comme cela se passe souvent durant le procédé, l'adhésion va changer. Les facteurs qui influencent l'adhésion sont :

a. Dilatation thermique

Les moules étant métalliques, souvent réalisés en aluminium ou en acier, se dilatent.

La dilatation thermique est exprimée par le coefficient de dilatation thermique (α) :

$$\Delta L = L_0 \alpha \Delta T$$

Equation (45)

où ΔL est la variation de longueur, L_0 est la longueur initiale, α est le coefficient de dilatation thermique, et ΔT est la variation de température.

Cette dilatation thermique peut influencer l'adhésion de plusieurs façons, en modifiant :

- La rugosité de surface : l'expansion thermique peut réduire les écarts microscopiques, augmentant ainsi le contact entre les surfaces.
- La pression de contact : la dilatation peut accroître la pression de contact, augmentant l'adhésion par un contact plus étendu. Au premier abord, cela semble très favorable pour notre contact sonde moule. Cependant, cette variation va solliciter de plus en plus l'attache de la sonde sur notre outillage, et cela peut poser un problème si la rupture de celle-ci intervient à la suite d'un mauvais dimensionnement.
- La continuité de contact de la sonde sur le moule, pour éventuellement aller jusqu'à la rupture.

b. Oxydation

Une température élevée peut également favoriser l'oxydation des surfaces métalliques, surtout en présence d'oxygène. La formation de couches d'oxyde peut soit augmenter l'adhésion par des interactions chimiques, soit la diminuer en agissant comme une barrière entre les surfaces en contact.

Dans la théorie, il est usuel de caractériser ces contacts par des modèles théoriques comme :

- Le modèle de Hertz qui considère les contacts élastiques entre deux surfaces courbées,
- Le modèle de Johnson-Kendall-Roberts (JKR) qui considère les forces d'adhésion et la déformation des matériaux.

L'adhésion entre deux solides, ici le moule et la sonde, soumis à une élévation de température lors de la chauffe durant le procédé, est un processus dynamique influencé par la dilatation thermique, la diffusion et l'oxydation. L'adhésion entre les métaux peut significativement être améliorée ou altérée en fonction de la température et des conditions environnementales, soulignant donc l'importance de contrôler ces paramètres. À ces modifications tribologiques, ajoutons une composante supplémentaire, qui est la qualité d'interfaçage et l'évolution de l'agent couplant entre la sonde et le moule.

Il y a toujours un agent couplant entre la sonde et le substrat sur lequel repose la sonde. La moindre lame d'air empêcherait la transmission de l'onde ultrasonore du fait des très grandes variations des impédances acoustiques.

Les agents couplant sont des matériaux utilisés pour garantir une transmission efficace des ondes ultrasonores entre la sonde et la surface à étudier et une continuité de contact. Ils comblent les irrégularités microscopiques, réduisent les réflexions à l'interface air-surface et assurent une impédance acoustique adéquate pour un couplage optimal. Généralement, ces agents de couplages sont soit :

1. Gels à ultrasons :
 - Polymères hydrophiles : polyacrylamide, poly vinyl pyrrolidone (PVP).
 - Agents humectant : glycérol, propylène glycol pour prévenir le dessèchement.
2. Huiles et graisses :
 - Huiles minérales : haute stabilité thermique et chimique.
 - Huiles végétales : biodégradables, mais moins stables thermiquement.
 - Graisses lubrifiantes : contenant des épaississants à base de savon métallique.
3. Solutions aqueuses
4. Couplant spéciaux :
 - Silicones : haute résistance thermique et chimique.
 - Polymères thermo conducteurs : pour les applications nécessitant une gestion thermique.

Ils doivent posséder des propriétés optimales pour assurer une transmission ultrasonore efficace comme la stabilité thermique et chimique, pour maintenir les propriétés constantes dans des conditions variables.

Les propriétés des agents couplant peuvent changer sous l'influence de plusieurs facteurs externes dus à l'environnement dans lequel ils travaillent. La déshydratation des agents couplant à base d'eau peut entraîner une perte d'eau par évaporation, augmentant leur viscosité. De plus, les huiles et graisses peuvent s'oxyder, surtout en présence de chaleur et d'oxygène, ce qui modifie leur viscosité et leur impédance acoustique. À haute température, la viscosité des gels et huiles diminue, ce qui peut affecter leur capacité à combler les interstices. À basse température, les agents couplant peuvent devenir trop visqueux ou même solides, rendant leur application difficile.

Les agents couplant posent un réel problème et une grande difficulté durant le procédé comme le rotomoulage. Ils sont confrontés à la rotation du moule, l'appui changeant entre le moule et la sonde (dilatation et force de pression) et surtout la température qui est à même de modifier la structure chimique interne du produit, le rendant ainsi inefficace au bout d'un certain temps. Des pistes de développement comme utiliser et développer des matériaux résistants aux températures extrêmes et aux forces mécaniques élevées, améliorer la stabilité thermique et chimique des gels ou solide de jonction sont à prévoir pour passer de la paillasse d'essais à la machine de rotomoulage. Ils sont essentiels pour garantir une transmission efficace des ondes ultrasonores entre la sonde et la surface à étudier. La compréhension détaillée de leur composition, de leurs propriétés et des facteurs influençant leur performance est cruciale pour leur utilisation optimale. Les évolutions des propriétés des agents couplant en fonction du temps, de la température et des forces mécaniques doivent être anticipées et contrôlées pour assurer des résultats fiables et précis dans toutes les applications ultrasonores.

Enfin, l'un des derniers verrous principaux, même si cette liste est loin d'être totalement exhaustive, est technologique. Il est lié à la rotation du moule. Nous devons envisager la transmission des informations en temps réel à l'opérateur afin de pouvoir contrôler et intervenir, de préférence, durant l'opération de fabrication. Pour s'affranchir de ce problème, nous avons plusieurs pistes. Mais, la plus probable serait, par exemple, l'utilisation d'un système de transmission sans fil (R.F., Bluetooth, Wi-Fi) ou à contact tournant comme le Slip Ring. Ces solutions sont déjà utilisées pour relever des températures en direct sur un équipage en mouvement. Mais, cela inclut des difficultés quant au temps de réaction et d'envoi des données, le taux d'échantillonnage, de même que sur la gestion du bruit électronique polluant le signal. Ce bruit n'est pas particulièrement gênant dans le cas de la transmission de la température, mais peut le devenir avant traitement des signaux ultrasonores. Enfin, d'autres problématiques d'intégration, notamment d'alimentation, viennent s'ajouter à cela. Conscient de ces verrous et limites qui nous empêchent de transposer directement des essais expérimentaux sur une machine de rotomoulage. Nous avons pris le parti de développer nos essais et manipulations *ex situ* afin de limiter les contraintes.

2.2. Matériaux

Le polymère utilisé dans cette étude est un polyuréthane où les composants de base sont fournis par la société Raigi. Ces composants de base sont :

- RAIGITHANE 8800 est une résine de couleur jaune clair avec une densité de $1,00 \pm 0.03$ et une viscosité à 23°C de 500 ± 100 mPa.s. Son point éclair est supérieur à 120°C.
- RAIGIDUR VF, le durcisseur, est de couleur ambre clair avec une densité de $1,22 \pm 0.03$ et une viscosité de 40 ± 25 mPa.s. Son point éclair est de 150°C.

Selon le fournisseur, le temps de gélification de ce mélange est de 25 ± 5 minutes à 25°C, et la condition de polymérisation requiert 24 heures à 25°C.

Avant utilisation, il est nécessaire de mélanger légèrement le polyol pour le réhomogénéiser. Ensuite, le polyol et l'isocyanate doivent être pesés selon le rapport de mélange 100/78 en masse (par exemple, 50g de polyol pour 39g d'isocyanate). Le mélange doit être effectué vigoureusement à la spatule pendant environ 1 minute, puis versé dans un autre contenant sans racler les parois, et mélangé à nouveau pendant 30 secondes à une minute. Une fois le mélange bien homogène, il doit être placé sous vide (<10 mbar) pour éliminer les bulles, pendant environ 10 minutes.

2.3. Méthodes

2.3.1. Rotomoulage

Le principe du rotomoulage est détaillé dans le chapitre 1. La machine utilisée pour cette étude est la machine de rotomoulage LAB 40 (Photo 1), conçue pour assurer un contrôle précis des paramètres de chauffage et de rotation. Cette machine permet de simuler les conditions de fabrication industrielles tout en offrant une grande flexibilité pour ajuster les paramètres du processus. Elle est équipée de dispositifs de contrôle de la température pour maintenir des conditions de chauffage uniformes et d'un système de rotation biaxiale pour garantir une répartition homogène du polyuréthane à l'intérieur du moule.

Les données recueillies pendant le processus, telles que les profils de température et les mesures de viscosité, sont essentielles pour modéliser la cinétique de la réticulation et optimiser les conditions de fabrication. L'utilisation de la LAB 40 permet de reproduire

fidèlement les conditions réelles de production, garantissant ainsi la pertinence et l'applicabilité des résultats obtenus dans des contextes industriels.



Photo 1: Machine de rotomoulage Lab-40

2.3.2. Méthodes de caractérisation

2.3.2.1. Rhéométrie

Les propriétés rhéologiques du système étudié sont mesurées en utilisant un rhéomètre Ares (Photo 2) de TA Instruments, équipé de plaques parallèles de 25 mm de diamètre, ce qui est idéal pour analyser des échantillons de moyenne viscosité. Pour chaque test, un écart de 1 mm entre les plaques est maintenu, permettant un contrôle rigoureux de l'environnement de test et assurant que les mesures soient reproductibles et précises. Ces tests permettent de déterminer le point de gel à différentes températures, un indicateur clé dans l'évaluation du comportement de polymérisation des polyuréthanes. Le point de gel, qui marque la transition du système d'un état liquide à un état semi-solide, est un moment critique où le matériau commence à présenter des propriétés élastiques significatives. Cette transition est étroitement surveillée car elle joue un rôle clé lors du rotomoulage de la pièce. En ajustant les conditions de température lors des tests, il est possible de tracer un profil précis de la réaction de polymérisation, offrant ainsi des insights sur la vitesse de réaction et la formation de structures réticulées dans le matériau. Ces informations sont essentielles pour optimiser les formulations et les processus de fabrication dans des applications industrielles variées.



Photo 2: Rhéomètre Ares et plateau de mesure

2.3.2.2. DMA

La méthode d'analyse mécanique dynamique (DMA ou DMTA) (Photo 3) est utilisée pour étudier l'évolution du taux d'avancement de réticulation du polyuréthane en mesurant les propriétés mécaniques du matériau en fonction de la température, de la fréquence et du temps. La DMA permet de déterminer les modules élastiques et visqueux (E' et E''), ainsi que le facteur de perte ($\tan \delta$), qui fournissent des informations sur la rigidité, la dissipation d'énergie, et la transition vitreuse du matériau. Pour les essais de réticulation, un échantillon de polyuréthane est soumis à des déformations oscillatoires, et les réponses mécaniques sont enregistrées pour différentes températures et fréquences.

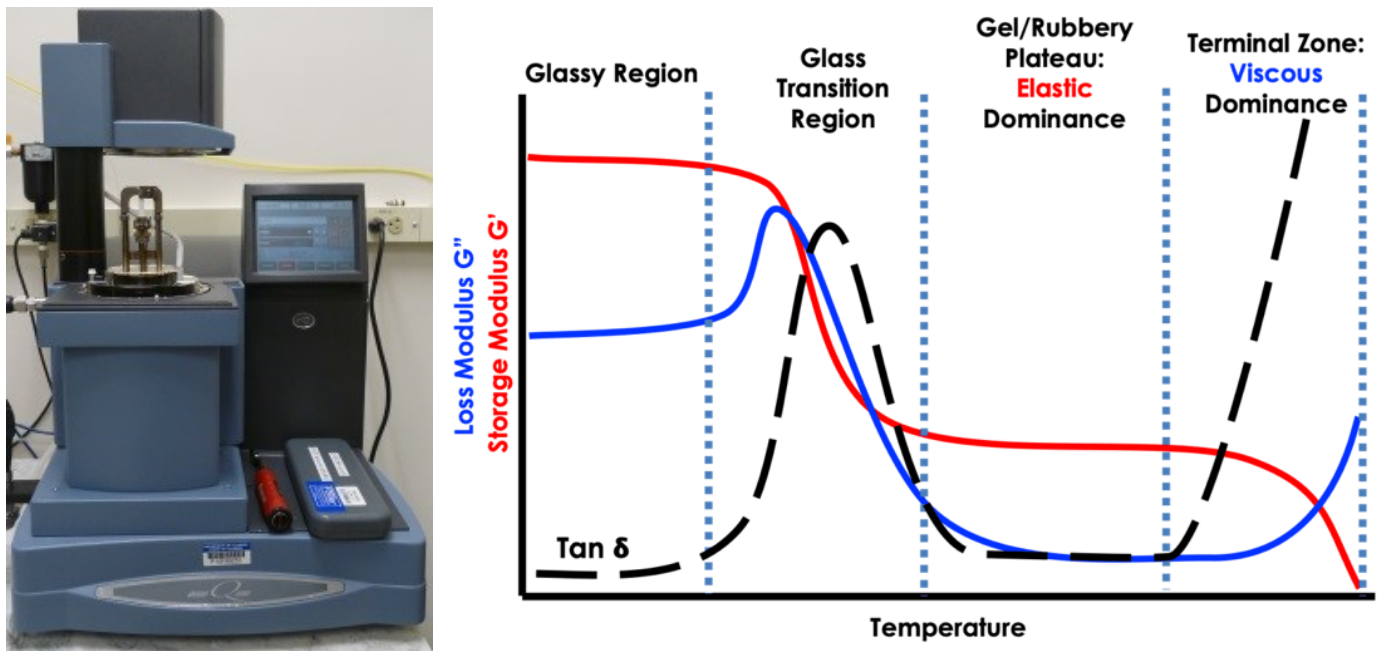


Photo 3: DMA Q800 et spectre de mesure

Pendant un essai DMA, l'échantillon est généralement chauffé à une vitesse constante, et les variations des modules E' et E'' sont suivies. Une augmentation du module de stockage (E') indique la formation de liaisons réticulées, signifiant une augmentation de la rigidité du matériau. Le module de perte (E''), quant à lui, fournit des informations sur les processus dissipatifs, tels que les mouvements segmentaires des chaînes polymères. Le facteur de perte ($\tan \delta$), qui est le rapport entre E'' et E' , révèle la transition vitreuse (T_g) du matériau.

Cette transition est caractéristique de la formation d'un réseau tridimensionnel rigide, marquant la phase de gélification du polyuréthane.

Les résultats obtenus par DMA sont essentiels pour modéliser la cinétique de la réticulation du polyuréthane. En analysant les courbes de E' , E'' , et $\tan \delta$, on peut déterminer le taux de conversion, la température de gélification, et d'autres paramètres cinétiques.

Ces informations sont cruciales pour optimiser les conditions de traitement et améliorer les propriétés finales du produit. En confrontant les résultats expérimentaux à des modèles théoriques, on peut affiner les prédictions et assurer une meilleure maîtrise du procédé de fabrication, garantissant ainsi des performances optimales pour les applications industrielles du polyuréthane.

2.3.2.3. DSC

La méthode de DSC (Calorimétrie Différentielle à Balayage) (Photo 4) est employée pour étudier l'évolution du taux d'avancement de la réticulation du polyuréthane en mesurant la chaleur dégagée ou absorbée par un échantillon lorsqu'il est soumis à un programme de température contrôlée. Dans cette méthode, l'appareil DSC-Q10 de TA Instruments® est utilisé sous un flux d'azote pour garantir une atmosphère neutre et est calibré avec un échantillon d'indium pour assurer des mesures précises.

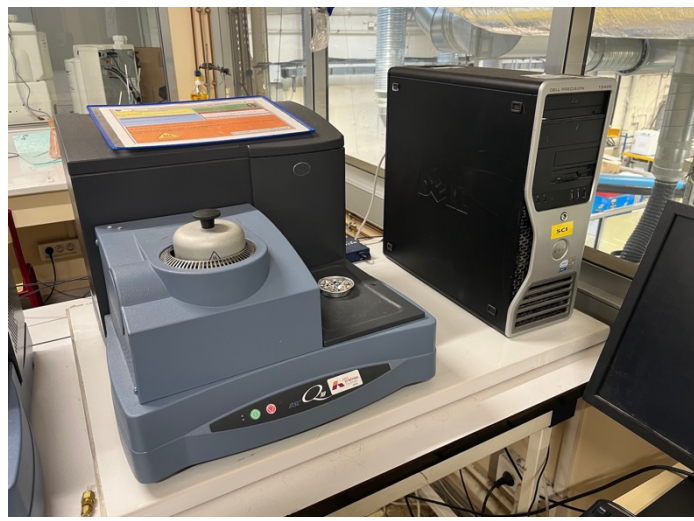


Photo 4: DSC Ta Q1028

Pour examiner la cinétique de réticulation du polyuréthane via cette méthode, on peut raisonnablement supposer que la vitesse de dégagement de chaleur (dQ/dt) par le système

réactif est proportionnelle au taux d'avancement de la réaction. Dans ce cadre, les deux méthodes suivantes peuvent être utilisées :

La méthode non-isotherme :

La méthode non-isotherme en calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de suivre la cinétique de réticulation du polyuréthane en mesurant la chaleur dégagée lors de l'élévation de la température à une vitesse constante. Le taux de conversion de la réaction est déterminé en intégrant le flux de chaleur en fonction de la température.

Pour réaliser l'essai, un mélange homogène d'isocyanate et de polyol est préparé. Environ 10 mg de ce mélange sont ensuite placés dans une capsule de DSC. La pesée, le sertissage et l'introduction de la capsule doivent être effectués rapidement pour éviter une réaction avant le début de l'essai DSC. Les mesures sont effectuées à des vitesses de chauffe de 5 °C/min entre -50 et 220 °C. Un deuxième passage est souvent réalisé pour s'assurer de la complétion de la réaction.

La relation mathématique qui décrit cette méthode est donnée par :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{qQ_{total}} \frac{dQ}{dT} \quad \text{Equation (46)}$$

où α est le taux de conversion, T la température, q la vitesse de chauffe, Q_{total} la chaleur totale de la réaction, et dQ/dT le flux de chaleur mesuré

La méthode isotherme :

Dans cette méthode, plusieurs capsules de DSC doivent être remplies avec le mélange. Pour chaque essai, une capsule (échantillon) doit être utilisée pour étudier l'évolution du taux d'avancement de la réticulation du polyuréthane en maintenant l'échantillon à une température constante pendant une période définie. La température isotherme est identique pour toutes les capsules, mais le temps de maintien à cette température varie d'un essai à l'autre. Pour chaque essai, à la fin de la période de maintien à température isotherme, l'essai doit continuer pour mesurer l'enthalpie résiduelle.

Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode non-isotherme.

2.3.3. Ultrasons

La propagation de ces ondes peut se faire selon différents modes en fonction du type de source émettrice d'une part et des propriétés mécaniques du milieu traversé d'autre part. Ainsi nous pouvons être en présence d'ondes longitudinales (OL) ou traction/compression, transversales (OT) ou cisaillement, de surface (Rayleigh) et de plaque (Lamb). Dans le cadre de notre étude, nous resterons dans une plage fréquentielle allant de 1 MHz à 20 MHz et des modes de propagation en OL et OT.

Toutes les caractéristiques de ces ondes font appel aux propriétés mécaniques et structurales du milieu qu'elles traversent. En ce qui concerne les caractéristiques, nous pouvons citer les vitesses de propagation, l'amplitude et l'atténuation des signaux recueillis, un filtrage fréquentiel éventuel de ceux-ci, l'impédance acoustique. Et en ce qui concerne les propriétés du milieu traversé, nous devons envisager les différents modules d'élasticité et de viscosité ainsi que la structure même du matériau (homogénéité ou non, taille et distribution d'hétérogénéité...).

Dans notre étude, le milieu de propagation subit des transformations pour passer d'un état « fluide » à un état « solide ». Ces deux états étant à prendre avec circonspection. Il y a donc évolution des propriétés intrinsèques du matériau et par voie de conséquence évolution des caractéristiques ultrasonores. L'objectif est donc de corréler cette évolution à celles du milieu étudié. Deux techniques sont envisagées :

- *Mesure de la vitesse de propagation en OL et en OT du matériau en cours de transformation (Photo 5)*

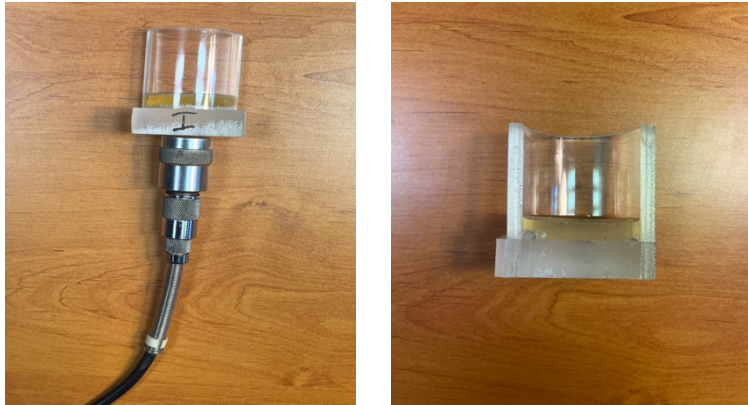


Photo 5 : sonde et dispositif expérimental pour mesurer la vitesse des ondes US

- Mesure à l'aide d'une sonde de prismétrie ultrasonore. (Photo 6)



Photo 6 : sonde de prismétrie. Dispositif expérimental pour mesurer l'évolution des ondes US

2.3.4. Dimensionnement des montages expérimentaux

2.3.4.1. Mesures des propriétés des ondes longitudinales et transversales en émission réception.

Un moule a été réalisé de manière à mesurer les propriétés d'ondes longitudinales (OL) et transversales (OT) s'étant propagé à travers le matériau de l'étude. Il s'agit ici de mesurer le temps de vol et l'amplitude des différents signaux pour déterminer les vitesses et l'atténuation en fonction du temps. La figure 25 présente le dispositif expérimental. Un générateur d'impulsion permet d'exciter un transducteur ultrasonore en contact avec le moule et l'acquisition est réalisée sur un oscilloscope numérique. Il est à noter que le transducteur peut être remplacé pour notamment utiliser d'autres fréquences d'examen. De plus la charge acoustique sur la face avant du transducteur est constante malgré la transformation du polymère.

Un tube est utilisé pour recevoir le matériau d'étude, le polyuréthane PU, avec une certaine épaisseur.

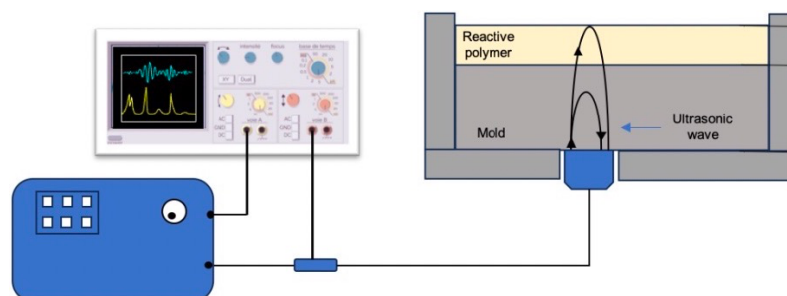


Figure 25 : Dispositif expérimental de la mesure en émission / réception

Le moule (Photo 5) a été dimensionné de manière à favoriser la séparation des différents échos ultrasonores, en particulier celui de l'onde qui s'est propagé dans le PU de ceux d'aller-retour dans le moule.

Autrement dit, il faut que le moule soit suffisamment épais par rapport à l'épaisseur de PU. Le dimensionnement du moule est présenté ci-après. Tous les temps seront désignés par T. Le temps T_0 est l'instant d'entrée dans le moule et $T_{1,2,3...}$ les temps d'apparition des échos successifs.

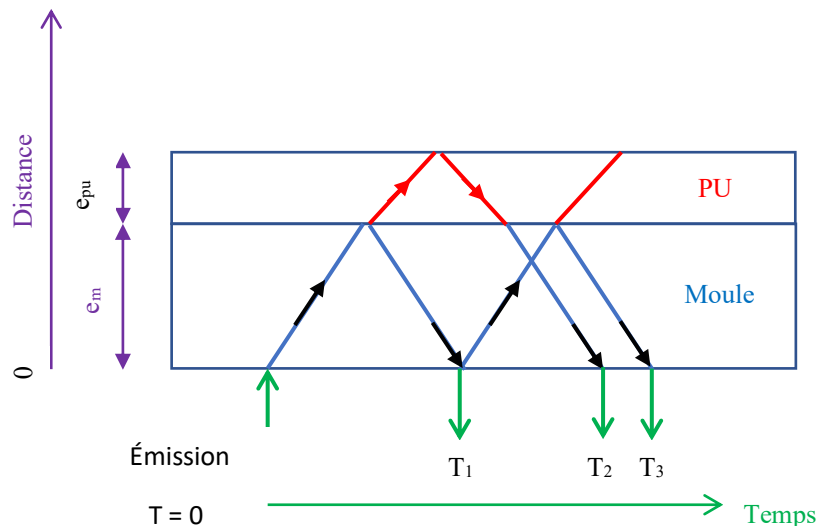


Figure 26: trajets de l'onde ultrasonore au travers du moule et du PU.

Les indices seront notés « m » pour moule et « pu » pour le polyuréthane. L'épaisseur des différents éléments est notée e et la vitesse des ondes V.

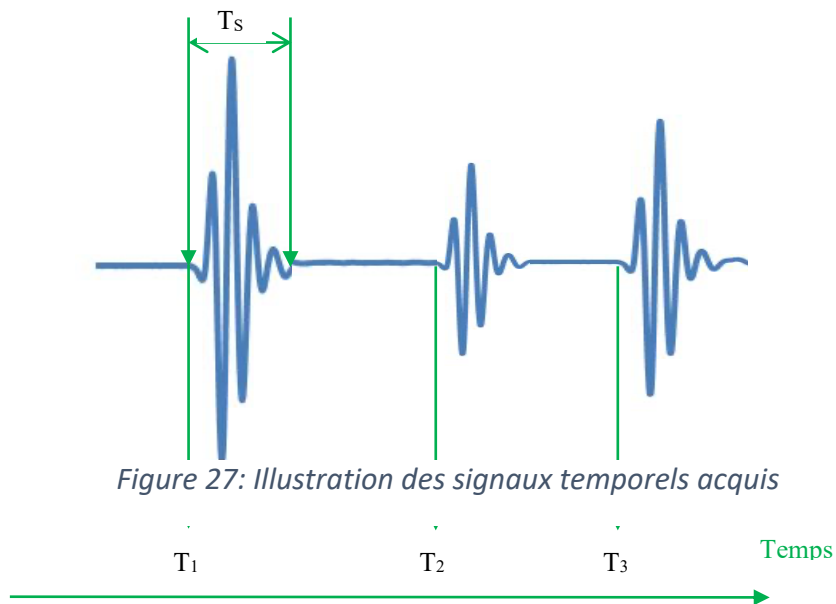


Figure 27: Illustration des signaux temporels acquis

En désignant par A pour Aller et R pour Retour. Les temps d'apparition des divers échos sont :

$$T_1 = 1^{\text{er}} \text{ écho de fond moule avec le Trajet : } A_m + R_m$$

$$T_2 = 1^{\text{er}} \text{ écho de fond PU avec le Trajet : } A_m + A_{pu} + R_{pu} + R_m$$

$$T_3 = 2^{\text{ème}} \text{ écho de fond moule avec le Trajet : } A_m + R_m + A_m + R_m$$

$$T_s = \text{Durée d'un écho}$$

Ainsi, d'après l'ensemble de ces données, nous pouvons expliciter les temps suivants :

$$T_1 = \frac{2 \cdot e_m}{V_m} \quad \text{Equation (47)}$$

$$T_2 = \frac{2 \cdot e_m}{V_m} + \frac{2 \cdot e_{pu}}{V_{pu}} \quad \text{Equation (48)}$$

$$T_3 = \frac{4 \cdot e_m}{V_m} \quad \text{Equation (49)}$$

L'objectif est que tous les signaux soient parfaitement séparés. Il faut que le 1^{er} écho de fond du PU arrive après la fin du 1^{er} écho de fond du moule en considérant que les transducteurs utilisés ont un temps de réponse d'environ 3 périodes temporelles. De plus, nous souhaitons également séparer temporellement l'écho de fond du PU avec celui ayant effectué deux allers-retours dans le moule.

La 1^{ère} condition va permettre de déterminer l'épaisseur minimale du PU. Cette condition se traduit par : $T_2 - T_1 > T_s$, soit : $e_{pu} > \frac{V_{pu} \cdot T_s}{2}$

La 2^{ème} condition, quant à elle permet de déterminer l'épaisseur minimale du moule. Cette condition se traduit par : $T_3 - T_2 > T_s$, soit : $e_m > \frac{V_m}{2} \left[T_s + \frac{2 \cdot e_{pu}}{V_{pu}} \right]$

Ces deux conditions dépendent de la valeur de T_s . Cette dernière est tributaire de deux caractéristiques de la sonde émettrice-réceptrice : d'une part sa fréquence de travail et d'autre part sa bande passante.

Pour l'étude et le suivi de la polymérisation du PU, nous optons pour une gamme de fréquence entre 1 et 10 MHz. Le cas le plus défavorable (T_s maximal) se présente donc pour la sonde ayant la fréquence de travail la plus basse, ici 2 MHz. La période est alors de 0.5 μ s, ce qui nous donne une durée (pour 3 périodes) de 1.5 μ s. Par précaution, nous choisissons un temps $T_s = 3 \mu$ s.

Concernant le matériau constitutif du moule, plusieurs possibilités nous sont offertes. Mais pour plusieurs raisons (propriétés ultrasonores, mécaniques, d'usinabilité et de tenue sur les aspects environnementaux de température et d'agressivité, etc.), nous retenons a priori les matériaux suivants :

- Acier inox : Vitesse des ultrasons (OL) = 5 850 m/s

- Aluminium : Vitesse des ultrasons (OL) = 6 300 m/s
- Polycarbonate : Vitesse des ultrasons (OL) = 2 800 m/s

Pour le PU et pour commencer les différents calculs permettant le dimensionnement du moule, nous pouvons adopter les vitesses de propagation (OL) suivantes :

- Initialement : Vitesse des ultrasons (OL) = 1500 m/s (État fluide)
- En final : Vitesse des ultrasons (OL) = 3000 m/s (État solide : fin de polymérisation)

Afin de respecter les deux conditions nécessaires pour avoir séparation des trois échos tout au long de la polymérisation, l'épaisseur de PU sera déterminée pour la plus grande des vitesses et quant à l'épaisseur du moule, elle se fera à partir de la vitesse la plus faible. Par la suite, nous présenterons dans la partie dimensionnement, la méthode que nous utiliserons afin de mesurer les vitesses dans les matériaux constitutifs du moule.

1. Dans la plaque du moule.

La figure 28 donne les temps T_1 et T_3 correspondant aux aller-retours successifs dans le moule. Nous pouvons y voir également les différentes étapes de propagation de l'onde ainsi que les différents temps de mesure.

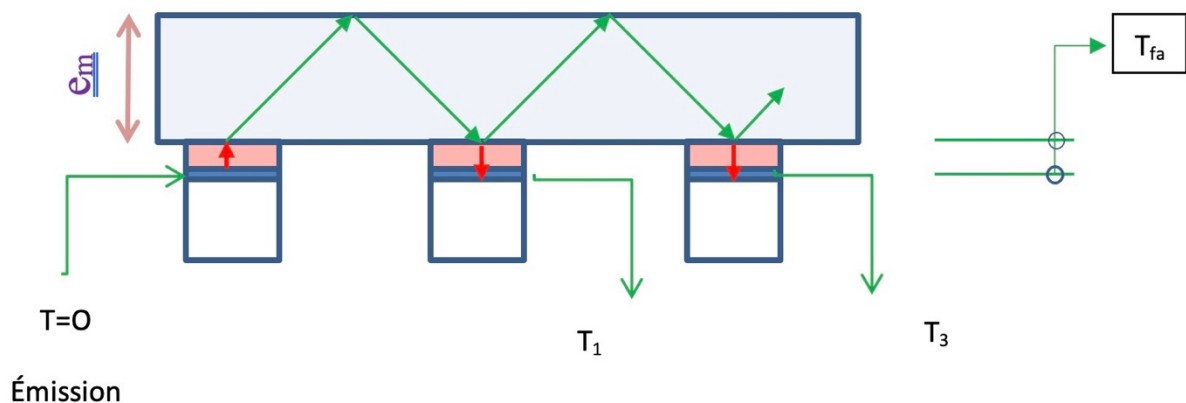


Figure 28 : trajet de l'onde dans le dispositif expérimental à T_1 et T_3

L'impédance acoustique ainsi que la relation entre la vitesse des ondes OL dans le moule et les temps T1 et T3 sont données ci-après :

$$V_m = \frac{2 \cdot e_m}{T_3 - T_1} \quad \text{Equation (43)}$$

$$Z_m = \rho_m \cdot V_m \quad \text{Equation (51)}$$

2. Dans le polyuréthane.

Pour déterminer les propriétés dans le polyuréthane, il s'agit de considérer les temps T1 et T2. L'impédance acoustique et la relation entre la vitesse des ondes OL dans le polyuréthane et les temps T1 et T2 sont données ci-après :

$$V_{PU} = \frac{2 \cdot e_{PU}}{T_2 - T_1} \quad \text{Equation (52)}$$

$$Z_{PU} = \rho_{PU} \cdot V_{PU} \quad \text{Equation (53)}$$

Il apparaît nécessaire de prendre quelques précautions en vue des mesures ultérieures :

- Tous les signaux électroniques et en particulier les « échos ultrasonores » sont plus ou moins bruités. Cela implique d'effectuer un moyennage afin d'améliorer le rapport Signal/Bruit. Ce moyennage, en termes de nombre d'acquisitions, doit en même temps être compatible avec la fréquence de récurrence des tirs ultrasonores, à la cinétique d'évolution du PU et à l'obtention de signaux suffisamment « propres » pour pouvoir être correctement exploités.
- Lors des essais de polymérisation du PU, la température de ce dernier, ainsi que celle du moule vont évoluer (peut-être à une échelle moindre pour ce dernier). Par conséquent, les vitesses et les masses volumiques (par dilatation, gonflement ou retrait) vont être affectées et aussi par voie de conséquence les impédances acoustiques, donc les amplitudes et les spectres des échos recueillis. Il paraît ainsi opportun d'acquérir, pour chaque point de mesure, les « bonnes » températures du moule et du PU par un système de mesure dans le temps comme le « datapaq® ».

2.3.4.2 Mesure par Prismétrie

Les déterminations de vitesse et atténuation, réalisés par des mesures de temps de vol, présentées dans la section précédente nécessitent une connaissance précise de l'épaisseur. Dans l'objectif de contrôler le process de rotomoulage, il devient nécessaire de développer une technique indépendante des variations d'épaisseurs inhérentes au procédé. Cette partie présente une technique basée sur la mesure de l'amplitude des signaux réfléchis à l'interface d'un matériau inerte physiquement et chimiquement et du polymère pendant sa transformation.

Bien que la configuration précédente permettait l'acquisition d'un signal se réfléchissant à l'interface moule / polymère, le choix a été fait de privilégier les signaux subissant plusieurs réflexions, et ce, avec un angle d'incidence non nul de manière à favoriser les conversions de modes aux interfaces.

Le principe de la prismétrie a été utilisé afin d'étudier la prise ou la rigidification des matériaux. Il s'avère, en effet, que certains matériaux, leurs mélanges ou leurs combinaisons voient leurs propriétés rhéologiques se modifier lorsqu'ils sont soumis à l'influence de phénomènes physiques ou chimiques. Ces matériaux se présentent, au début de leur mise en œuvre, comme des liquides et, au moment de leur utilisation comme des solides, à des températures proches de l'ambiante. Pour chacune de ces applications, les utilisateurs et les fabricants souhaitent connaître l'évolution des matériaux pour trois raisons principales :

- Formuler ou mettre au point un nouveau matériau,
- Réduire au maximum les temps de mise en œuvre,
- Utiliser le matériau et le transformer, sans risque de mettre en cause ses propriétés intrinsèques.

Le prismètre ultrasonore répond à ces problématiques. La méthode est fondée sur le suivi de la transmissibilité des ultrasons à une interface matériau inerte/matériau en cours de solidification. L'enregistrement de cette variation de transmissibilité permet de suivre l'évolution rhéologique du matériau.

Nous sommes dans les conditions imposées par le procédé de rotomoulage. C'est-à-dire que le suivi de la viscosité doit composer avec l'utilisation de produit démoulant à l'interface entre le moule et le polymère. Or techniquement, le suivi de la viscosité, qui est basé sur des

mécanismes de cisaillement, devrait se faire par l'utilisation d'onde de cisaillement O.T. Le démolant en couche va arrêter le passage de ce type d'onde. Ce qui est réellement problématique dans notre cas. Nous avons été conduits à utiliser une technique d'investigation qui s'affranchit de cette situation. Du fait du principe même mis en jeu, il n'est désormais plus nécessaire que le matériau à tester soit transparent aux ultrasons et c'est là l'intérêt même de la méthode.

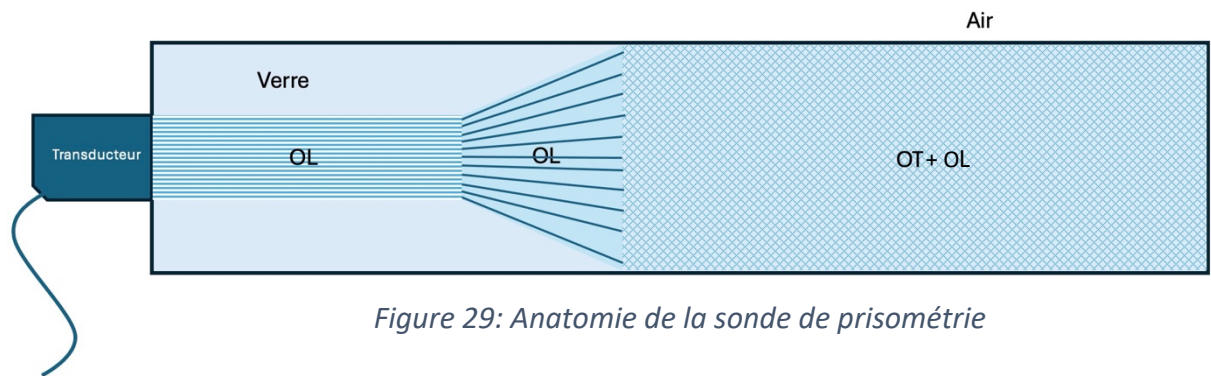


Figure 29: Anatomie de la sonde de prismétrie

L'ensemble de l'appareillage constituant le prismètre comprend un transducteur ultrasonore (sonde émettrice/réceptrice de fréquence comprise entre 2,5 et 7 MHz) accolé à un relais cylindrique en verre. Cet ensemble sera appelé sonde à relais. L'ensemble est connecté à un générateur d'onde ultrasonore « Sofranel » et à un oscilloscope « Keysight ». Une unité de mesure sera accolée pour récupérer les données de la mesure au cours du temps de l'expérience. Le verre a été retenu car il possède de très bonnes caractéristiques vis-à-vis des ultrasons et du matériau en cours d'étude. A savoir : faible atténuation, un état de surface parfait, une grande inertie thermique et il est inerte physiquement et chimiquement en présence de la plupart des matériaux avec lesquels il peut être en contact.

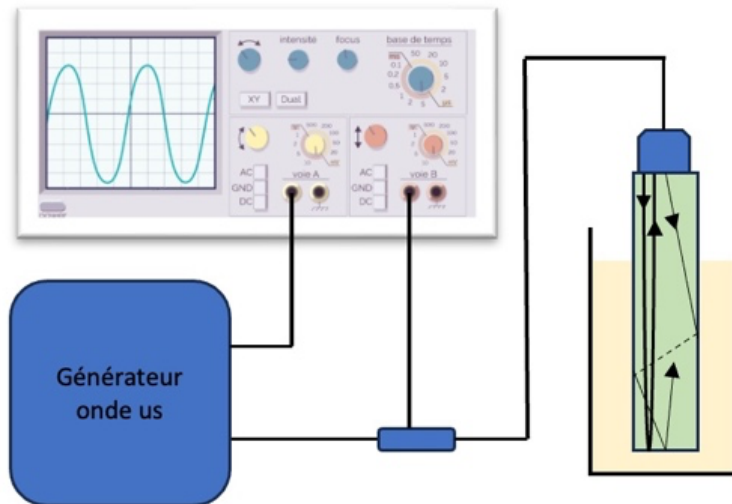


Figure 30: Schéma de principe

Dans son principe (figure 30), cette mesure se fonde sur le phénomène physique suivant : les ondes longitudinales se propagent dans tous les milieux matériels, alors que les ondes transversales ne se propagent que dans les solides. Le transducteur émet un faisceau d'ondes ultrasonores longitudinales dans le verre. Ce dernier fournit des échos provoqués par des trajets ultrasonores où se mêlent en même temps des ondes longitudinales et des ondes transversales.

Ces échos sont visualisés sur un oscilloscope et leurs caractéristiques (vitesse, amplitude...) sont enregistrées en continu durant l'expérience.

Lorsqu'on plonge le barreau de verre dans un liquide réactif, en cours de solidification, les ondes longitudinales et les ondes transversales commencent à se transmettre dans des proportions importantes. Cette transmission se traduit par une diminution de l'énergie des échos ultrasonores reçus en retour par le transducteur. L'amplitude des échos provenant du cylindre décroît donc au fur et à mesure de l'avancement de la cinétique de réaction. Il est ainsi possible de suivre en continu l'évolution des propriétés rhéologiques du matériau au cours de la polymérisation en observant les différentes phases du comportement des ultrasons.

La figure 31 présente le rayonnement acoustique du transducteur ultrasonore. Dans la zone proche, dite zone de Fresnel, depuis la face avant de la sonde jusqu'à Y^+ soit $0,25 \frac{\Phi s^2}{\lambda}$, le faisceau ultrasonore présente une forme quasi cylindrique de diamètre Φ . Lorsque l'on

Pour dimensionner le relais en verre, considérons les distances projetées sur l'axe du barreau cylindrique. Avant la distance OF, il n'y a aucun écho secondaire, car aucune onde n'est émise au-delà du cône limite d'émission de la sonde. Avant la distance théorique OA, aucune conversion de mode n'existe suite à une incidence en OL. Ainsi, sans trajet secondaire en O.T. symbolisé par le trajet en vert sur la figure 32, il n'y aura pas d'écho de fond, pas d'écho secondaire à suivre. Pour avoir un écho secondaire, nous définissons la longueur minimale OE du barreau pour laquelle apparaît cet écho secondaire et par conséquent l'écho de fond qui se reflète sur le fond du barreau.

Maintenant, explicitons chaque limites et grandeurs qui influent sur le dimensionnement du barreau.

Commençons par l'angle α_{OT} , qui est l'angle de réflexion de l'onde OT. Par application de la loi de Snell-Descartes, nous avons : $\frac{\sin(\alpha_{OT})}{V_{OT}} = \frac{\sin(\alpha_{OL})}{V_{OL}}$

Nous obtenons la valeur de l'angle α_{OT}

$$\alpha_{OT} = \text{Arcsin} \left[\frac{V_{OT}}{V_{OL}} \sin(\alpha_{OL}) \right] \quad \text{Equation (54)}$$

La distance OF, appelée ici limite pratique, dépend principalement du diamètre de la sonde. Cette limite est calculée à partir de l'angle de déviation θ du faisceau au centre de la sonde translaté au bord de celle-ci. Pour une longueur de barreau inférieure à OF, il n'y aura aucune réflexion sur ses parois et par voie de conséquence aucun écho secondaire. OF est calculé à partir d'une relation trigonométrique :

$$OF = \frac{\Phi_b - \Phi_s}{2 \cdot \tan(\theta)} \quad \text{Equation (55)}$$

avec Φ_b et Φ_s respectivement les diamètres du barreau en verre et de la sonde à ultrasons. La distance OA représente la limite théorique maximale en deçà de laquelle nous ne pouvons pas voir apparaître la réflexion sur la surface latérale du relais en verre. Autrement dit, c'est la limite pour laquelle il n'y a pas d'échos secondaires issus des différentes réflexions après transformation d'ondes O.L. en O.T. La distance OA est déterminée à partir de la formule suivante :

$$OA = \frac{\Phi b}{2. \tan (\theta)} \quad \text{Equation (56)}$$

OE représente la distance à partir de laquelle on peut commencer à mesurer les échos secondaires. La connaissance de cette distance est primordiale, car elle va permettre de suivre l'évolution du matériau à partir des variations de transmission d'énergie réfléchie et transmise lors de la polymérisation à l'interface relais - matériau. Cette distance se compose des trajets en ondes OL (trajet bleu) et une partie avec des trajets en OT (trajet vert). Nous obtenons donc les relations suivantes :

$$OA + AE = \frac{\Phi b}{2. \tan (\theta)} + \Phi b. \tan (\alpha OT) \quad \text{Equation (57)}$$

Pour le dimensionnement, comme dans le cas précédent, il s'agit de séparer les signaux temporels. Il faut donc considérer l'écart temporel qui existe entre le trajet OA+AE (parcouru successivement en OL et en OT) et un trajet OE (direct et uniquement en OL).

L'écart temporel entre le premier écho secondaire et l'écho de fond est donné par la relation suivante :

$$\Delta T = \frac{\Phi b}{VOT. \cos (\alpha OT)} - \frac{\Phi b. \tan (\alpha OT)}{VOL} \quad \text{Equation (58)}$$

Les différentes équations données dans la partie précédente permettent de dimensionner le moule pour les caractérisations classiques et la sonde pour la prisométrie.

Les différents matériaux constituant les dispositifs (moule et prisomètre) ont été caractérisés pour obtenir les vitesses des ondes ultrasonores et la masse volumique. Ces mesures ont été réalisées en immersion grâce au montage de type goniomètre (figure 33). La masse volumique quant à elle a été déterminée à l'aide d'une balance de pesée hydrostatique. Le tableau 1 présente toutes les données du polycarbonate qui est le matériau choisi pour le moule.

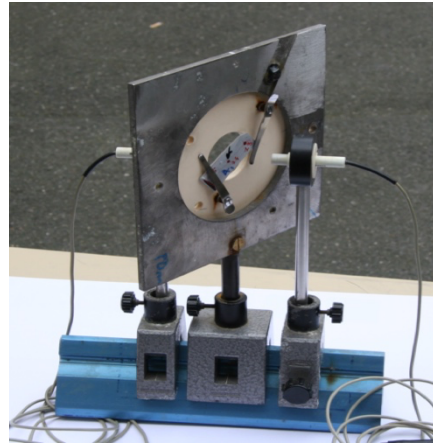
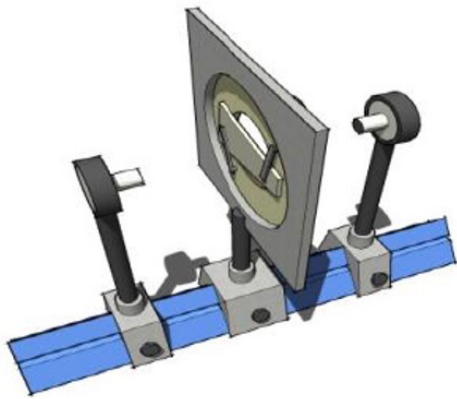


Figure 33 : Banc de mesure du type goniomètre

Le résultat du dimensionnement est regroupé dans les tableaux suivants (tableau 1 et 2):

Tableau 1: dimensionnement pour essais temps de vol en OL

MATERIAU	SONDE		Vitesses (P)		Faisceau (P)		Dimensions barreau			MATERIAU Etude				Oscillogramme				Signal	Valid	
	Fréquence	ϕ_s	VOL	VOT	λ	θ	ϕ_b	Lmax théo	Lmax prat	Lb	"Etude"	Ep	VOL i	VOL f	T1	T2	Ti (E)1			Tf (E)1
Mat(P)	MHz	mm	m/s	m/s	mm	degré	mm	mm	mm	mm	Mat(E)	mm	m/s	m/s	μs	μs	μs	μs	μs	
Verre	5	10	5560	3500	1,11	7,80	40	146	110	100	PU	20	1400	2150	36,0	71,9	64,5	54,6	2	OK
Verre	5	19	5560	3500	1,11	4,09	40	279	147	100	PU	21	1400	2150	36,0	71,9	66,0	55,5	2	OK
Verre	2,25	19	5560	3500	2,47	9,13	40	124	65	60	PU	11	1400	2150	21,6	43,2	37,3	31,8	2	OK
Verre	3,5	25,4	5560	3500	1,59	4,38	40	261	95	90	PU	20	1400	2150	32,4	64,7	60,9	51,0	2	OK
pc	5	19	2218	920	0,74	1,63	40	702	360	15	PU	6	1400	2150	13,5	27,1	22,1	19,1	2	OK
pc	2,25	19	2218	920	0,99	3,63	40	315	166	15	PU	6	1400	2150	13,5	27,1	22,1	19,1	2	OK
pc	3,5	19	2218	920	0,63	2,33	40	491	258	15	PU	6	1400	2150	13,5	27,1	22,1	19,1	2	OK
pc	7	19	2218	920	0,32	1,17	40	983	516	15	PU	6	1400	2150	13,5	27,1	22,1	19,1	2	OK
alu	5	19	6300	3080	1,26	4,64	40	246	129	15	PU	6	1400	2150	4,8	9,5	13,3	10,3	2	NO
alu	2,25	19	6300	3080	2,80	10,36	40	109	57	15	PU	20	1400	2150	4,8	9,5	33,3	23,4	2	NO
alu	5	19	6300	3080	1,26	4,64	60	370	253	100	PU	20	1400	2150	31,7	63,5	60,3	50,4	2	OK

Tableau 2 : dimensionnement pour essais de prismétrie

MATERIAU	SONDE		Vitesses US - Mat		Caractéristiques Faisceau US - Mat		Dimensions barreau		Condition	1er Echo secondaire (Es)			ΔT	
	Fréquence	ϕ_s	VOL	VOT	λ	γ^*	θ	Lb		ϕ_b	$\phi_b > \phi_s$	Lmin théo 1 ES		Lmax théo 0 ES
Mat	MHz	mm	m/s	m/s	mm	mm	degré	mm	mm	V=1 F=0	mm	mm	mm	μs
Verre	5	10	5560	3500	1,11	22,48	7,80	200	20	1	89	73	37	4,44
Verre	5	19	5560	3500	1,11	81,16	4,09	200	20	1	156	140	7	4,44
Verre	2,25	19	5560	3500	2,47	36,52	9,13	60	20	1	78	62	3	4,44
Verre	3,5	25,4	5560	3500	1,59	101,53	4,38	60	20	0	0	0	0	4,44

- Mesure de temps de vol

Le choix s'est donc porté sur une plaque de fond de moule en polycarbonate de 15 mm d'épaisseur. Le polyuréthane à tester sera inséré dans un tube de 40 mm de diamètre intérieur pour une épaisseur de 6 mm. Ce choix apparaît idéal en termes de gestion de quantité de matériaux, notamment pour permettre la polymérisation avec un effet de masse suffisant à la réaction. Il est à noter que le verre et l'aluminium auraient également pu être choisis avec des dimensions précises. Cependant l'aluminium a été abandonné à cause de la conduction de la chaleur qui aurait eu comme conséquence de retarder fortement la polymérisation du polyuréthane. Concernant le verre, la problématique était liée à la difficulté d'approvisionnement.

- La mesure par Prismétrie

A la vue de ces calculs, le choix du dispositif expérimental sera constitué d'une sonde de 19 mm de diamètre couplée à un relais en verre borosilicate de diamètre 20 mm et d'une longueur de 200 mm.

2.3.5. Méthodologie de l'étude

Pour utiliser efficacement la méthode ultrasonore pour estimer la viscosité durant le rotomoulage réactif du polyuréthane, la méthodologie que nous proposons peut-être structurée de manière claire et précise en deux phases principales :

Première étape : Étude en laboratoire

1. **Mesure des signaux ultrasonores** : Durant la polymérisation, surveiller et enregistrer la vitesse et l'atténuation des signaux ultrasonores. Ces données permettent de suivre l'évolution des propriétés acoustiques du matériau en réaction.
2. **Analyse DSC (Calorimétrie Différentielle à Balayage)** : Évaluer le taux d'avancement de la polymérisation en mesurant les changements de température et de temps, ce qui reflète les transformations énergétiques au sein du matériau.
3. **Mesure de la viscosité** : Utiliser un rhéomètre pour mesurer la viscosité du mélange réactif (isocyanate + polyols) en fonction du temps et à différentes températures, en

conditions de faible cisaillement. Ces mesures fournissent des informations critiques sur la fluidité du matériau en cours de transformation.

4. **Corrélation viscosité-réticulation** : Établir une relation entre la viscosité et le taux d'avancement de la réticulation. Cette relation est essentielle pour modéliser le comportement du matériau pendant la réaction.
5. **Modélisation et validation** : Valider la relation établie entre la viscosité et les paramètres de réticulation à l'aide de modèles existants dans la littérature. S'assurer que ces modèles correspondent bien aux données expérimentales obtenues.
6. **Corrélation ultrasons-viscosité** : Avec une corrélation déjà établie entre le taux d'avancement de la réaction et les signaux ultrasonores, il est possible désormais de développer un modèle reliant directement les signaux ultrasonores à la viscosité.

Deuxième étape : Application au rotomoulage

1. **Utilisation des données expérimentales** : Appliquer les relations et modèles développés lors de la première étape au contexte spécifique du rotomoulage. Ceci implique l'adaptation des paramètres de mesure et de contrôle à l'échelle industrielle.
2. **Optimisation du processus** : Ajuster les paramètres de rotomoulage (température, temps de cycle, etc.) en fonction des insights obtenus via l'analyse ultrasonique, pour optimiser la qualité et les propriétés du produit fini.
3. **Validation en contexte réel** : Tester la fiabilité et l'efficacité de la surveillance ultrasonique dans un environnement de production réel pour assurer la transition de la théorie à la pratique.

Cette méthodologie détaillée permet non seulement de comprendre et de surveiller la réaction de polymérisation du polyuréthane mais aussi d'optimiser le processus de rotomoulage pour obtenir des produits de qualité supérieure.

Chapitre 3 : Résultats d'étude sur la **rhéocinétique du PU**

Ce chapitre est centré sur l'étude rhéocinétique du polyuréthane (PU), avec une attention particulière portée à la réticulation, la viscosité et les paramètres influençant le processus de polymérisation lors du rotomoulage réactif. Une première partie de ce chapitre décrit les résultats de tests DSC non-isothermes, utilisés pour suivre l'évolution de la polymérisation du PU, avec l'identification des phases critiques telles que l'initiation, l'accélération, et la fin de la réaction. La courbe de conversion est modélisée par l'équation d'Avrami, validée par des tests expérimentaux, et permet de prédire l'évolution du système réactif.

L'analyse rhéologique montre une augmentation soudaine de la viscosité au point gel, qui dépend fortement de la température. Des essais de rotomoulage réalisés à différentes températures permettent d'identifier les points critiques de ce processus, avec une modélisation du temps de gel selon la loi d'Arrhenius. Ces résultats sont essentiels pour optimiser le procédé en contrôlant la réticulation du matériau et en évitant la formation de micropores, garantissant ainsi la qualité des réservoirs de type IV destinés au stockage d'hydrogène.

3. Résultats d'étude sur la rhéocinétique du PU

3.1. Suivi de la réaction de réticulation par DSC

Tout d'abord, un test DSC non-isotherme a été effectué sur un échantillon d'environ 10 mg du mélange réactif (isocyanate + polyols + allongeur de chaîne), en deux cycles selon le programme suivant :

Premier cycle : Chauffage de 0° à 120°C à 2°/min, puis refroidissement de 120° à 0°C à 2°/min

Deuxième cycle : Chauffage de 0° à 120°C à 2°/min.

Le résultat est présenté dans la figure 34.

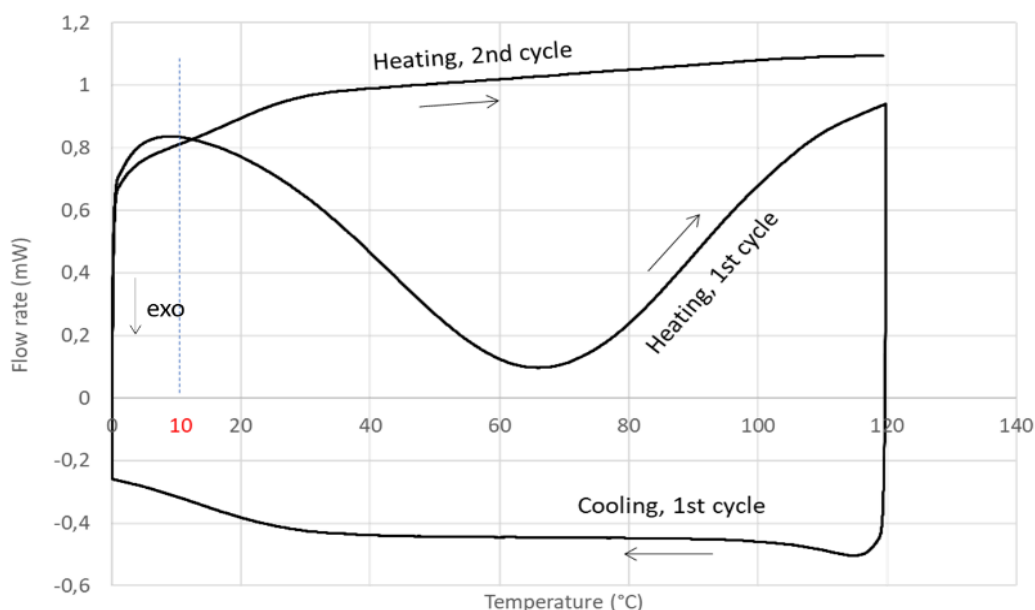


Figure 34 : Diagramme du test de DSC réalisé sur le mélange réactif

La Figure 34 présente les résultats d'un test DSC non-isotherme réalisé sur un mélange réactif (isocyanate + polyols + allongeur de chaîne) pour suivre l'évolution de la réaction de polymérisation du polyuréthane (PU).

Lors du premier cycle de chauffage (de 0 à 120°C à une vitesse de 2°C/min), la réaction exothermique commence lorsque la température atteint environ 10°C. Ce seuil marque le début de la réaction de polymérisation entre l'isocyanate et les polyols. À mesure que la température augmente, la cinétique de la réaction s'accélère, ce qui entraîne une augmentation de l'énergie dégagée sous forme de chaleur. Sur la courbe DSC, cela se traduit par un pic exothermique représentant l'intensité de la réticulation du polyuréthane. Ce pic indique le point où la réaction atteint son maximum, avec une formation rapide de liaisons chimiques. Après 120°C, la réaction est quasiment complète, ce qui marque la fin de la phase de réticulation.

Pendant la phase de refroidissement (de 120°C à 0°C), aucune réaction exothermique supplémentaire n'est observée, confirmant que la réticulation s'est achevée lors du premier cycle de chauffage. Lors du deuxième cycle de chauffage (de 0 à 120°C à 2°C/min), la courbe est monotone croissante, indiquant l'absence de réaction supplémentaire. Cela confirme que la réticulation est complète, avec un polymère thermiquement stable.

À partir de la courbe exothermique obtenue lors du premier cycle, il est possible de déterminer le taux de conversion α en fonction du temps. L'axe X correspond à la variation de la température en fonction du temps ($2^\circ/\text{min}$). En supposant que la réaction de réticulation est commencée à environ 10°C et connaissant la vitesse de montée de température, chaque température sur cet axe peut être associée à un temps. Ce calcul repose sur l'énergie dégagée à chaque instant (ΔH_t) par rapport à l'énergie totale dégagée (ΔH_{totale}). Le taux de conversion est défini par la formule suivante : $\alpha = \Delta H_t / \Delta H_{\text{totale}}$.

Le tableau 3 et la Figure 35 montrent l'évolution du taux d'avancement de la réaction de réticulation en fonction du temps.

Tableau 3 : Le taux de conversion en fonction du temps

t, min	t, s	mW.min	Energie (J)	α (taux de conversion)
0	0	0	0,000	0,000
5	300	0,094	0,006	0,004
10	600	0,753	0,045	0,036
15	900	2,165	0,130	0,104
20	1200	4,659	0,280	0,223
25	1500	8,094	0,486	0,387
30	1800	11,859	0,712	0,568
35	2100	15,482	0,929	0,741
40	2400	18,259	1,096	0,874
45	2700	19,906	1,194	0,953
50	3000	20,706	1,242	0,991

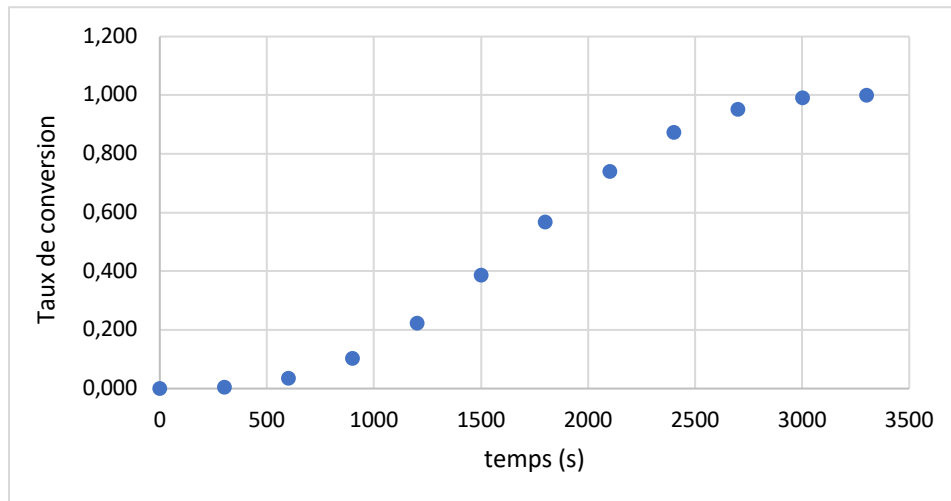


Figure 35 : Le taux de conversion en fonction du temps

La courbe de variation du taux de conversion en fonction de temps présente trois étapes successives :

Etape initiale (début de la courbe) :

Au début du processus, la courbe montre un faible taux de conversion. Cela correspond à la phase de démarrage de la réaction de polymérisation du polyuréthane. Durant cette phase, les réactifs (isocyanate et polyol) commencent à interagir, mais la conversion reste faible en raison de la lenteur de la cinétique chimique à basse température. Cette phase est souvent dominée par des réactions de nucléation, où peu de liaisons réticulées sont encore formées.

Etape d'accélération (montée rapide de la courbe) :

Après un certain temps, on observe une accélération du taux de conversion. Cela correspond à une montée rapide du taux de réticulation. Cette montée rapide est généralement due à l'effet catalytique de la température qui accélère la cinétique de réaction entre les groupes isocyanates et hydroxyles. Pendant cette phase, la majorité des réactions chimiques se produisent et les chaînes polymères commencent à se former rapidement, entraînant une augmentation significative de la viscosité du mélange. Sur un diagramme DSC, cette phase correspond à un pic exothermique important, signalant une libération de chaleur conséquente, car la réaction de réticulation est exothermique.

Etape finale (fin de la courbe) :

Vers la fin de la courbe, le taux de conversion s'approche de 1 (ou 100 %), et la vitesse de réaction diminue. À ce stade, la majorité des liaisons réticulées sont déjà formées, et le processus chimique atteint une asymptote, où il reste très peu de réactifs disponibles pour la réaction. La viscosité du matériau augmente considérablement et la formation d'un réseau tridimensionnel devient dominante. Cette phase est essentielle pour la solidification complète du polyuréthane, et elle marque la fin du processus de réticulation.

La figure 35 nous fournit également des informations sur l'impact de la température et sur le temps de gel :

- La température joue un rôle important dans la cinétique de cette courbe. À des températures plus élevées, la réaction atteint son taux de conversion maximal plus rapidement, car la chaleur active les réactifs plus rapidement, et le système a tendance à montrer un pic plus précoce sur le diagramme DSC. En revanche, à des températures plus basses, la réaction est plus lente et le plateau final est atteint plus tardivement.
- Rappelons que le temps de gel est le moment où le système atteint un point critique de viscosité où il devient un réseau polymérique solide. Ce point est souvent observé après la phase d'accélération de la réaction et marque un changement rapide dans les propriétés mécaniques du système.

L'analyse détaillée de cette courbe permet non seulement de comprendre la dynamique de la polymérisation mais aussi d'optimiser les conditions du procédé (température, temps, catalyseurs). Un contrôle précis du taux de conversion permet de garantir que la réticulation est complète, assurant ainsi les propriétés mécaniques et chimiques du matériau final.

3.2. Modèle cinétique de l'évolution du taux de conversion

La courbe de taux de conversion peut être modélisée par deux types d'équations. Le premier type correspond à des modèles mécanistiques basés sur le mécanisme des réactions de polymérisation du polyuréthane. Le second type regroupe les modèles phénoménologiques. Parmi ces derniers, nous proposons d'utiliser le modèle d'Avrami pour les raisons suivantes :

- Nous avons écarté les modèles mécanistiques car ils nécessitent une étude approfondie de la chimie de la polymérisation, ainsi que des ressources expérimentales plus

importantes. Or, ce n'est pas l'objectif de cette thèse. Notre objectif est plutôt de disposer d'un outil pratique pour établir une corrélation globale entre la viscosité et le taux de conversion.

- Le modèle d'Avrami est un modèle phénoménologique. Il ne décrit pas les mécanismes à l'échelle moléculaire mais se concentre sur le comportement global observable (macroscopique) de la transformation. Ce modèle permet de modéliser des processus physiques comme la cristallisation, ainsi que d'autres types de transformations de phase.
- Ce modèle divise en effet la transformation en trois étapes principales : l'initiation, la croissance et la terminaison. C'est une simplification utile pour des processus tels que la cristallisation des polymères semi-cristallins, où les germes cristallins se forment (nucléation), croissent (croissance), et finissent, arrêtant ainsi la croissance. Dans le cas de la polymérisation du polyuréthane réticulé, nous pouvons supposer que nous avons plus ou moins la même situation (Figure 36) ; une phase initiale de formation des premières liaisons (a), une phase de croissance pour atteindre le point gel (b) et une phase de terminaison (c).

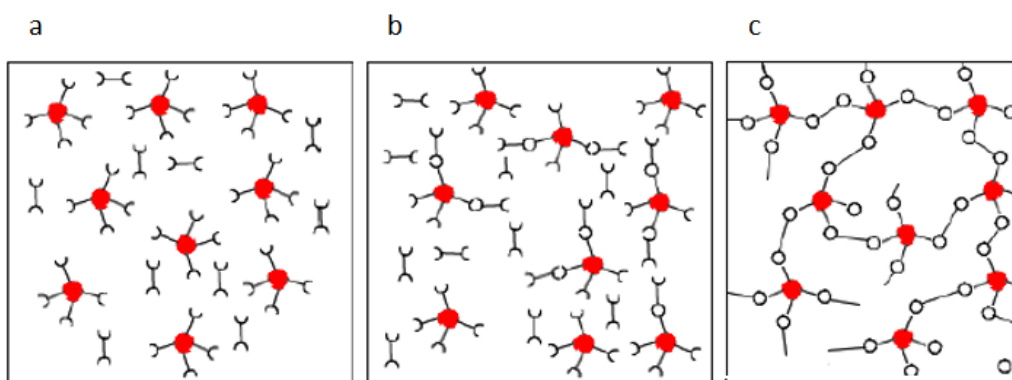


Figure 36 : Présentation schématique de l'évolution de la réaction chimique du polyuréthane

- Cette simplification s'applique également au cas de la polymérisation du polyuréthane (PU). En effet, la courbe de taux de conversion reflète clairement ces trois phases, illustrant l'évolution du processus de réticulation au cours du temps.

L'équation d'Avrami est donnée par la formule suivant :

$$\alpha = 1 - \exp(-K t^n)$$

Equation (59)

où :

- α est le taux de conversion
- t est le temps
- K, n sont des constantes

Pour vérifier la validité de ce modèle, nous utilisons la méthode de régression linéaire. Cette méthode permet de valider un modèle mathématique en ajustant une droite aux données expérimentales. Elle évalue la relation entre une variable dépendante (les résultats expérimentaux) et une ou plusieurs variables indépendantes (les prédictions du modèle). En minimisant la somme des écarts au carré entre les valeurs observées et celles prédites par le modèle, la régression linéaire produit une équation de la forme $Y=a.X + b$. Le coefficient de corrélation (R^2) indique la qualité de l'ajustement : plus R^2 est proche de 1, plus le modèle est considéré comme valide.

La première étape consiste à transformer l'équation d'Avrami en une équation linéaire grâce à un changement de variable et de fonction, donnant la forme suivante :

$$\ln [- \ln (1 - \alpha)] = \ln K + n \ln t \quad \text{Equation (60)}$$

Ensuite, nous traçons $\ln [- \ln (1 - \alpha)]$ en fonction de $\ln t$, en utilisant les données expérimentales (figure 37).

Avec un coefficient de corrélation linéaire R^2 de 0,999, la courbe obtenue est bien une droite. Les constantes K et n ont été déterminées et leur valeur sont respectivement de $3,65.10^{-5}$ et 2,97.

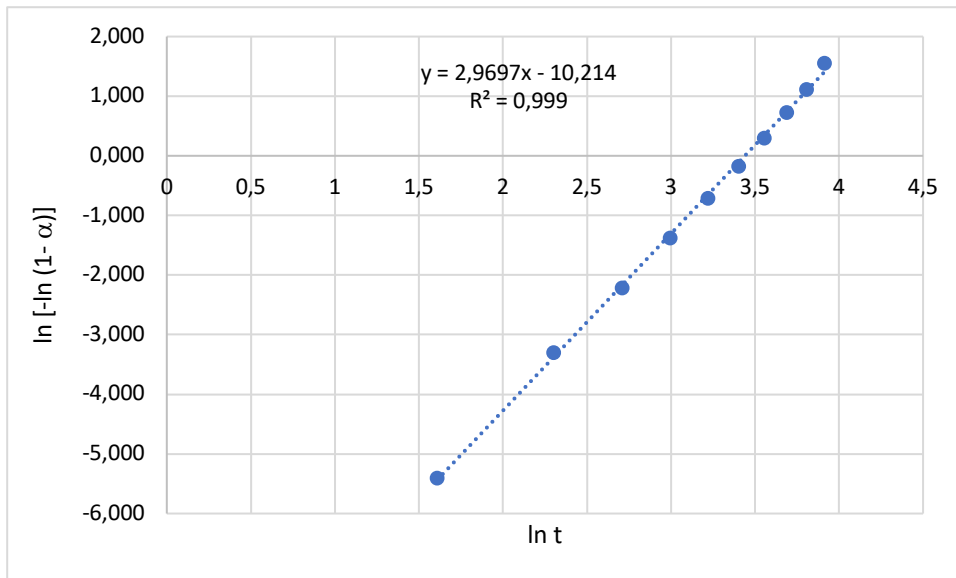


Figure 37 : Régression linéaire de l'équation d'Avrami

Le modèle cinétique est donc le suivant :

$$\alpha = 1 - \exp(-3,65 \cdot 10^{-5} t^{2,97})$$

Equation (61)

Ce modèle permet de prédire l'évolution de notre système réactif tout au long du procédé, offrant ainsi une compréhension précise du comportement du mélange réactif au fil du temps. L'étape suivante consistera à élaborer un modèle décrivant la variation de la viscosité en fonction du taux de conversion. Un tel modèle sera nécessaire pour comprendre les changements de viscosité, en particulier lors de la phase de réticulation du polyuréthane dans le cadre du rotomoulage. En corrélant ces données avec les signaux ultrasonores, il sera possible de suivre la transformation du matériau en temps réel, ce qui constitue un avantage significatif pour optimiser le procédé.

L'utilisation des ultrasons comme outil de suivi de la viscosité fournira une méthode efficace pour établir un lien entre la cinétique de réaction et le comportement viscoélastique du matériau. Cela permettra un contrôle précis de la réticulation, garantissant que le processus soit optimisé en termes de performance et de qualité du produit final.

Bien que la corrélation entre la cinétique des réactions de systèmes réactifs, en particulier pour le polyuréthane, n'ait pas été un objectif principal de cette thèse, elle ouvre des perspectives intéressantes pour les futures recherches.

3.3. Mesure de la viscosité

L'analyse rhéologique est effectuée sur le mélange réactif pendant la polymérisation à différentes températures, avec une mesure de la viscosité au cours du temps lors d'essais isothermes à très faible cisaillement ($0,01 \text{ s}^{-1}$). Les résultats, présentés dans la Figure 38, montrent que la viscosité reste presque constante jusqu'à un point critique appelé temps de gel, où elle augmente soudainement pour tendre vers l'infini. Ce comportement est caractéristique de la réticulation du polyuréthane, où la formation des premières chaînes réticulées entraîne un changement soudain de l'état physique du système, passant d'un liquide à un solide en formation.

Cette variation dépend fortement de la température. À des températures plus élevées, les courbes de viscosité évoluent plus rapidement, indiquant que la cinétique de la réaction est accélérée par la chaleur. L'identification précise du temps de gel est cruciale pour le contrôle du procédé de rotomoulage, car il marque le début de la formation du réseau polymère. Cette donnée permet d'ajuster les paramètres du procédé afin d'assurer une réticulation homogène, évitant ainsi des défauts tels que la formation de micropores dans le matériau final.

Le suivi du temps de gel, en fonction de la température, permet également de modéliser la cinétique du processus, ce qui contribue à mieux comprendre l'évolution de la viscosité pendant le procédé de fabrication et à optimiser les conditions de traitement, garantissant ainsi un produit final de haute qualité.

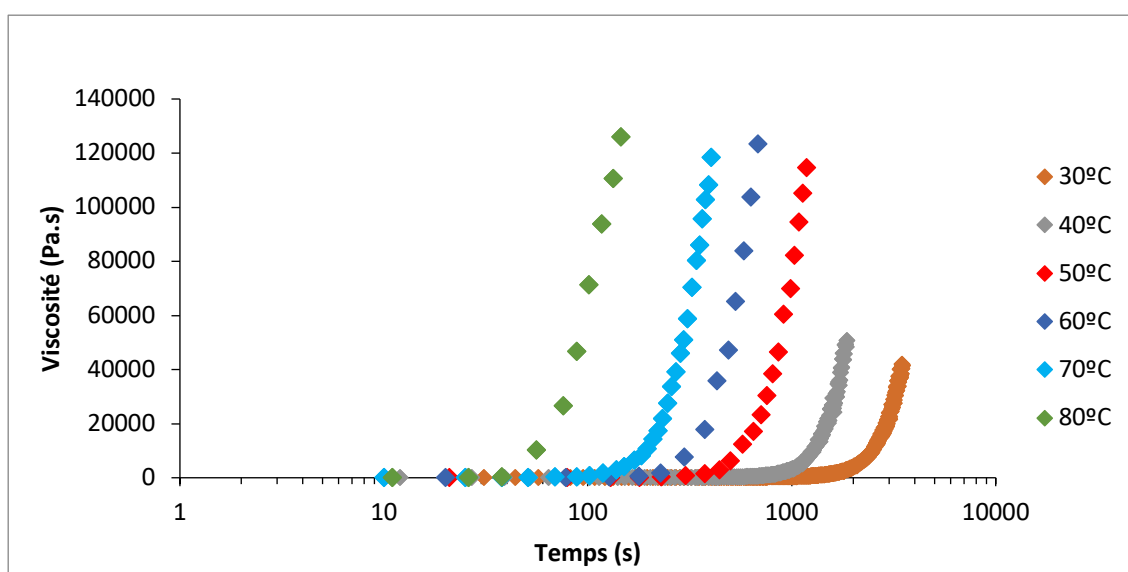


Figure 38 : Variation de viscosité en fonction du temps à différentes températures

3.4. Détermination du temps de gel

Comme nous l'avons expliqué précédemment, plusieurs méthodes existent pour déterminer le point de gel :

- Tracer une ligne tangente au point de changement soudain vers l'infini sur la courbe de la viscosité en fonction du temps. Déterminer le point d'intersection de cette ligne avec l'axe des abscisses.
- Le point de gel peut être considéré comme le moment où les deux modules de stockage, G' , et de perte, G'' , deviennent identiques. C'est le point d'intersection de G' et G'' .
- Effectuer un test multifréquence et déterminer le point d'intersection des différentes courbes « tangente delta » en fonction du temps.
- Déterminer le point de divergence de la viscosité pour un test multifréquence.

Chaque méthode présente ses avantages et ses inconvénients. Nous avons utilisé la dernière méthode présentée ci-dessus. Pour cela, nous avons réalisé des essais isothermes multifréquences, avec le rhéomètre ARES, à différentes températures présentées sur les Figures 39 à 44. Pour chaque essai, nous avons déterminé le point de divergence de la viscosité. Ce point nous a permis d'estimer le temps de gel relatif à chaque température. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau 3.

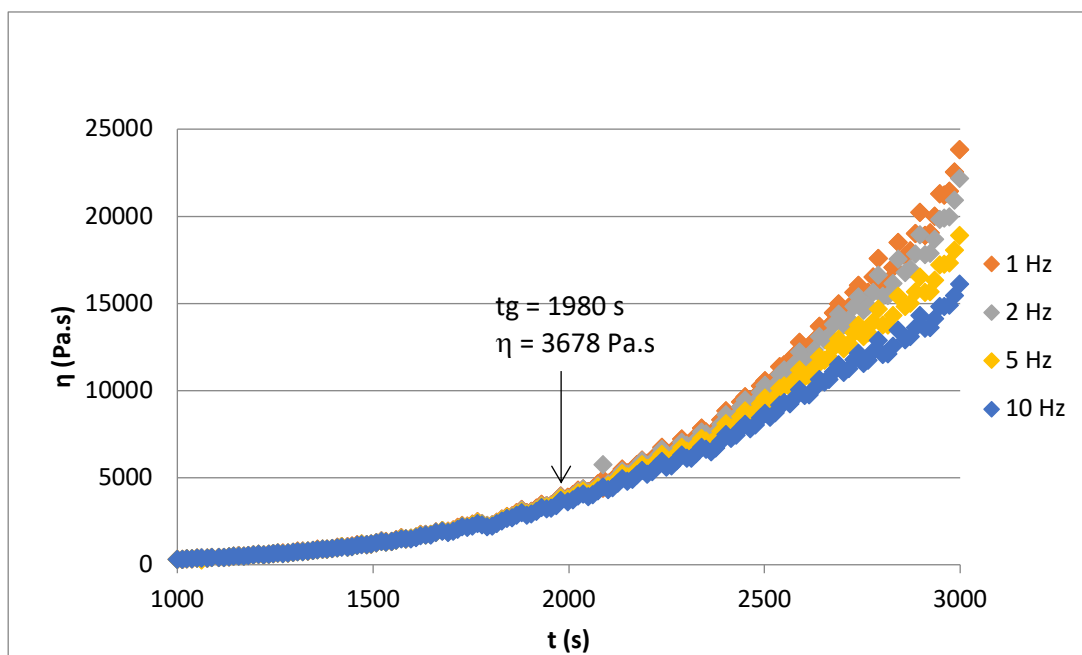


Figure 39 : Variation de viscosité en fonction du temps à 30°C

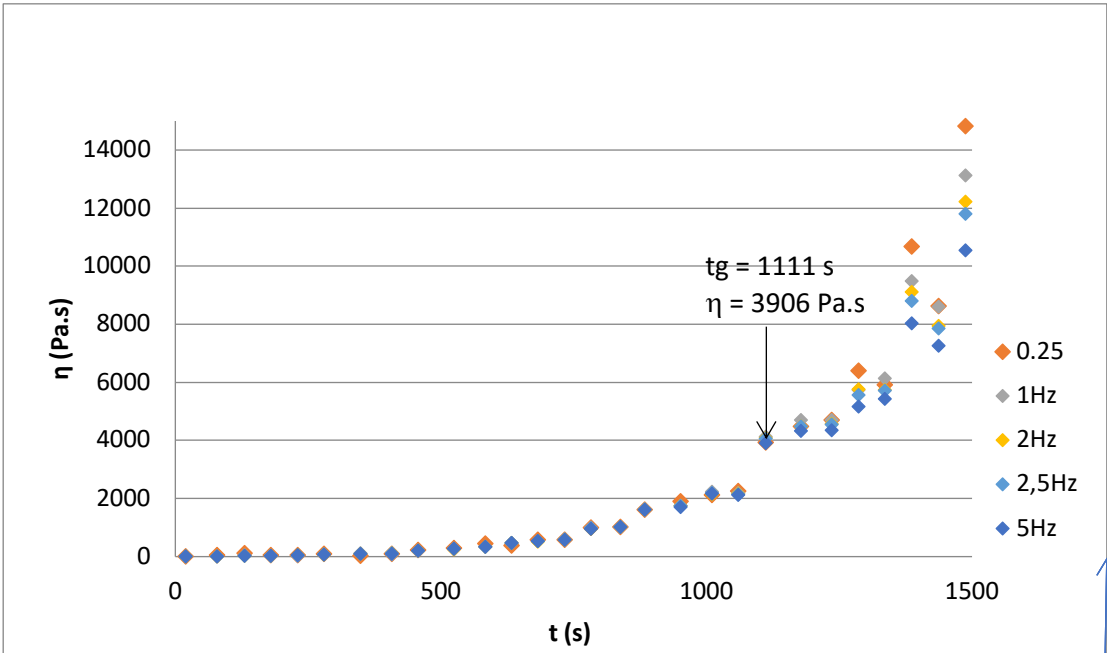


Figure 40 : Variation de viscosité en fonction du temps à 40°C.

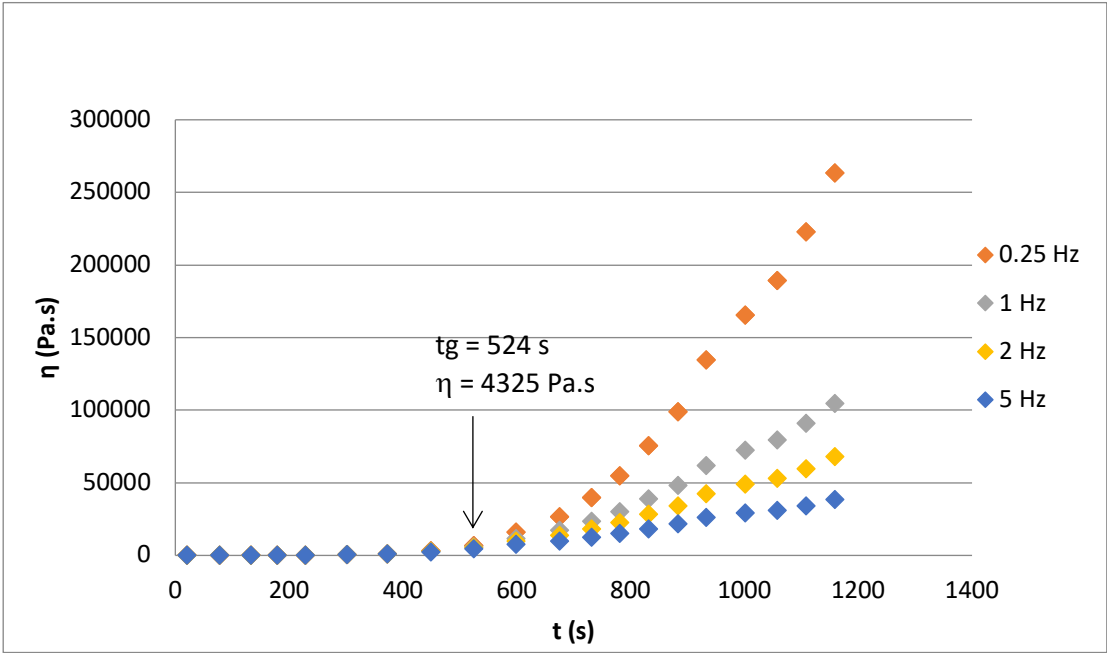


Figure 41 : Variation de viscosité en fonction du temps à 50°C.

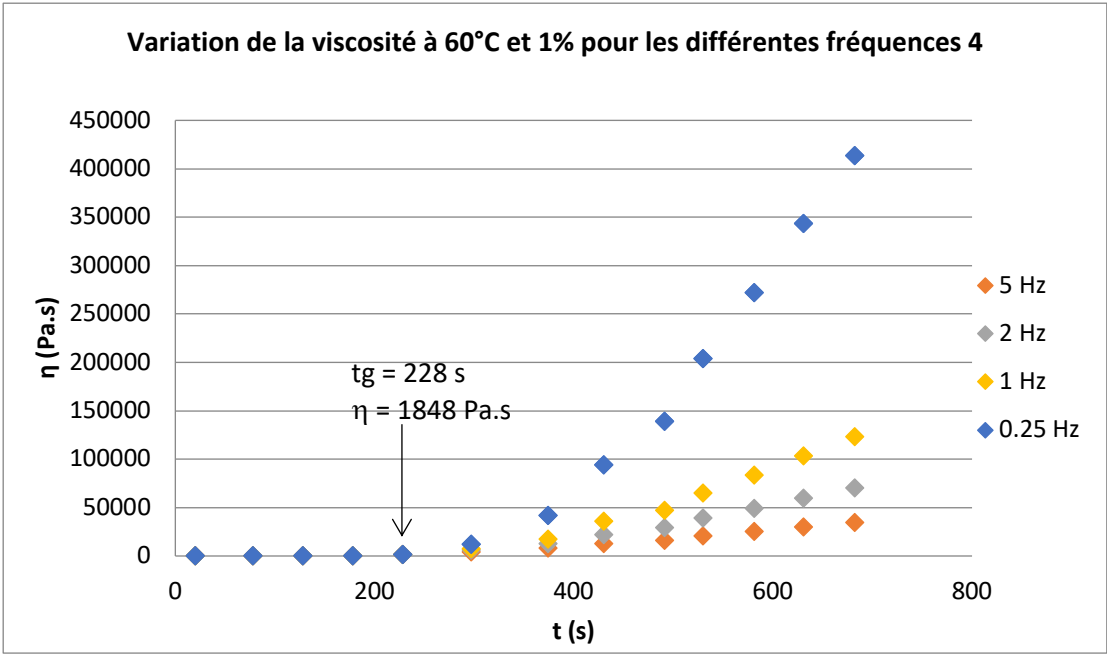


Figure 42 : Variation de viscosité en fonction du temps à 60°C.

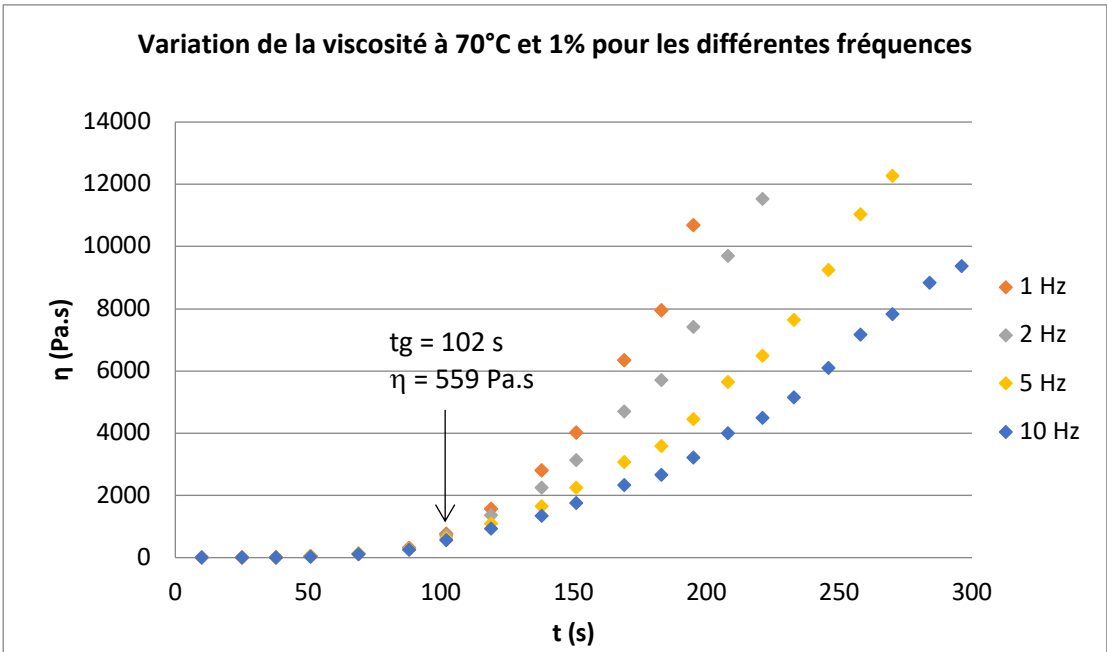


Figure 43 : Variation de viscosité en fonction du temps à 70°C.

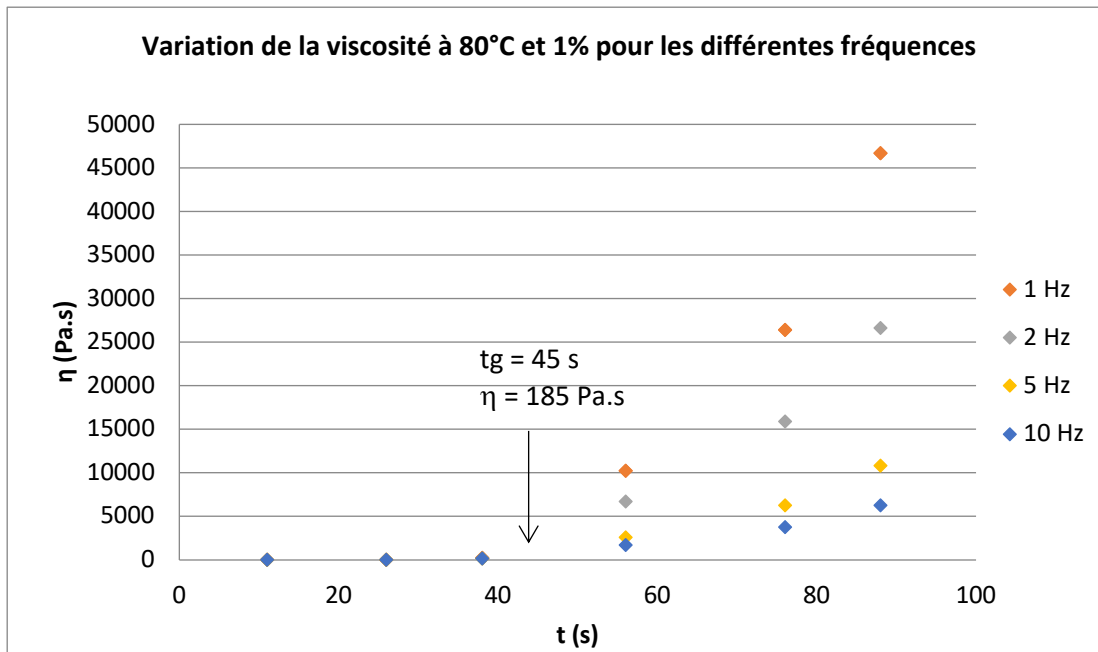


Figure 44 : Variation de viscosité en fonction du temps à 80°C.

Tableau 3 : Temps de gel en fonction de la température

Loi d'Arrhénius: $\ln t = \ln t_0 + (E/R) \times 1/T$

Ten °C	Ten K	temps de gel (s): t	1/T	ln(t)
30	303	1980	0,0033	7,5909
40	313	1111	0,0032	7,0130
50	323	524	0,0031	6,2615
60	333	228	0,0030	5,4293
70	343	102	0,0029	4,6250
80	353	45	0,0028	3,8067

$$\text{Pente} = E/R, R=8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E/R = 8200,7 \text{ donc } E = 68,18 \text{ J.mol}^{-1}$$

Nous avons vérifié si cette variation du temps de gel en fonction de la température obéit à la loi d'Arrhenius. Comme nous pouvons le constater (Figure 45), la courbe de $\ln(t_{\text{gel}})$ en fonction de $1/T$ est une droite ($R^2 = 0,9906$). L'énergie d'activation de ce phénomène physique est donc de 68,2 kJ.

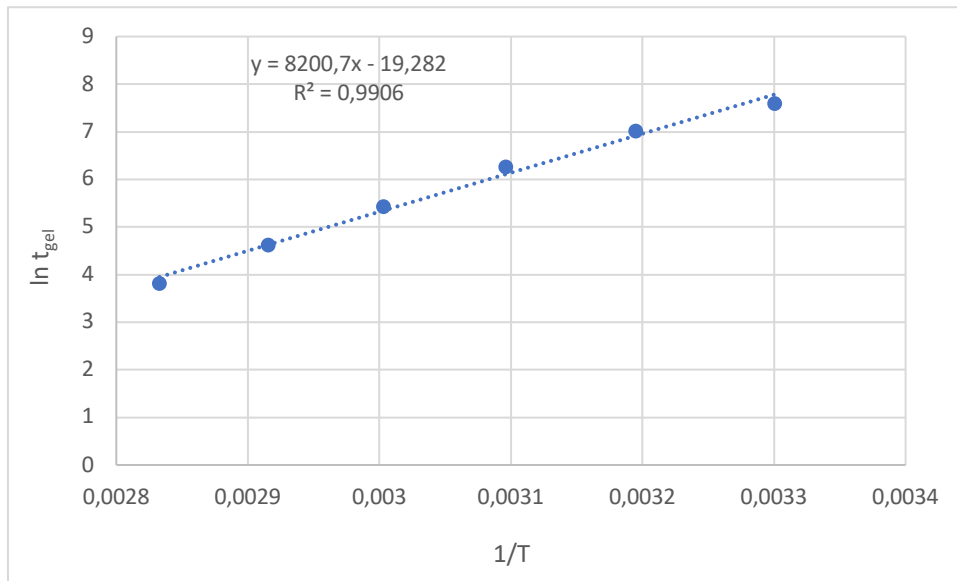


Figure 45 : Modélisation de la variation du temps de gel par la loi d'Arrhénius

3.5. Rotomoulage du PU, étude de l'influence des paramètres

Pour le rotomoulage du polyuréthane, nous avons utilisé un moule en verre (photo 7) avec un évent en PTFE. A chaque essai de rotomoulage 200 g du mélange réactif est mis dans ce moule.



Photo 7 : Polyuréthane rotomoulé.

Plusieurs essais de rotomoulage ont été réalisés en mode isotherme à différentes températures : 50, 60, 80 et 100 °C.

Pendant le cycle de mise en œuvre, le système Datapaq a été utilisé pour relever la température à l'aide de 4 thermocouples placés à différents endroits du moule (Figure 46).

Le positionnement des thermocouples est décrit comme suit :

La série 1 représente la température mesurée à l'extérieur du moule (température dans le four).

La série 2 correspond à la température mesurée au cœur de la couche de polymère.

La série 3 indique la température relevée à la surface interne du moule, à l'interface entre le verre et le polymère.

La série 4 correspond à la température mesurée sur la surface externe du moule.

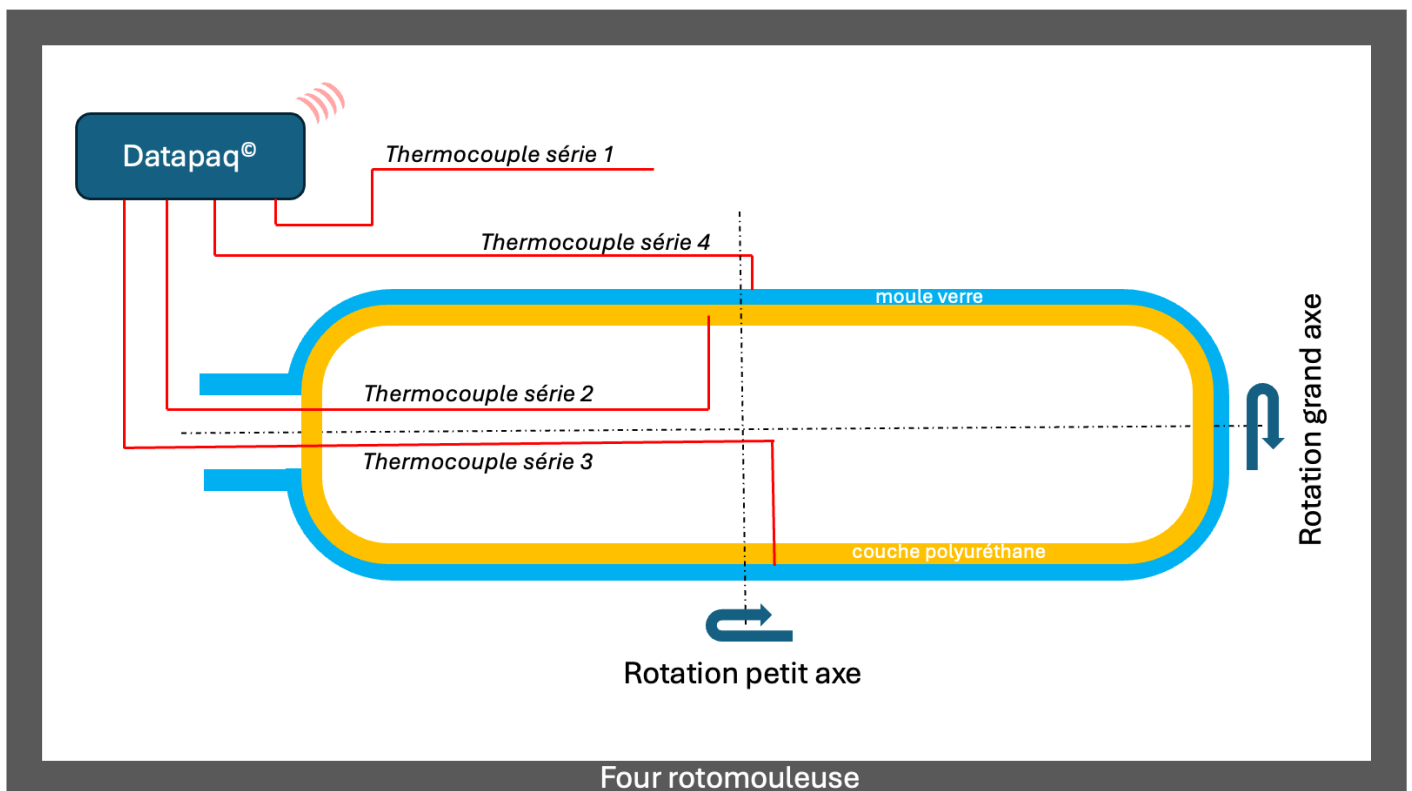


Figure 46 : configuration rotomoulage de la couche PU

Les relevés de température (diagrammes temps-température) effectués avec le système Datapaq sont présentés dans les figures 47 à 50. À partir de ces résultats, nous pouvons faire les observations suivantes :

- Le pic descendant observé sur le diagramme DSC indique que les réactions entre les composants du système réactif sont exothermiques, dégageant ainsi de la chaleur.

- Étant donné que ces réactions sont exothermiques, la vitesse de réaction augmente avec la température. Autrement dit, les réactions à 100 °C se déroulent beaucoup plus rapidement qu'à 50 °C.

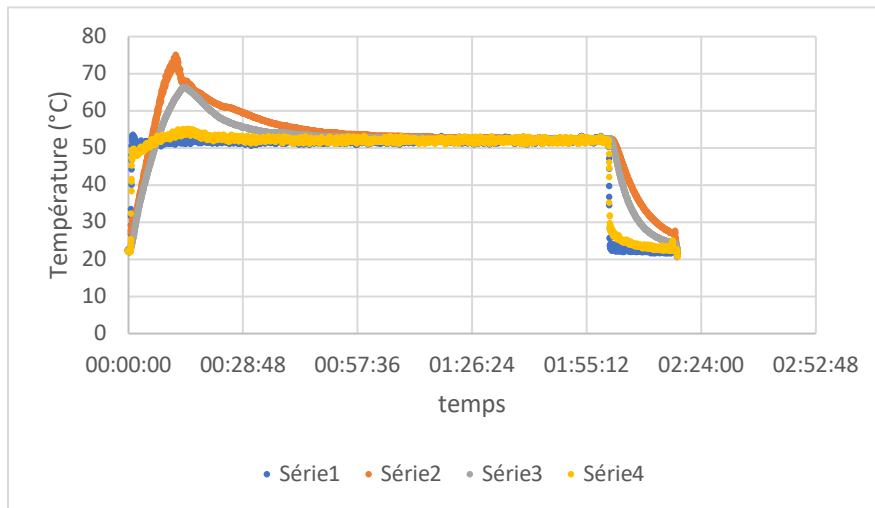


Figure 47 : Diagramme température-temps lors du rotomoulage isotherme du PU à 50°C

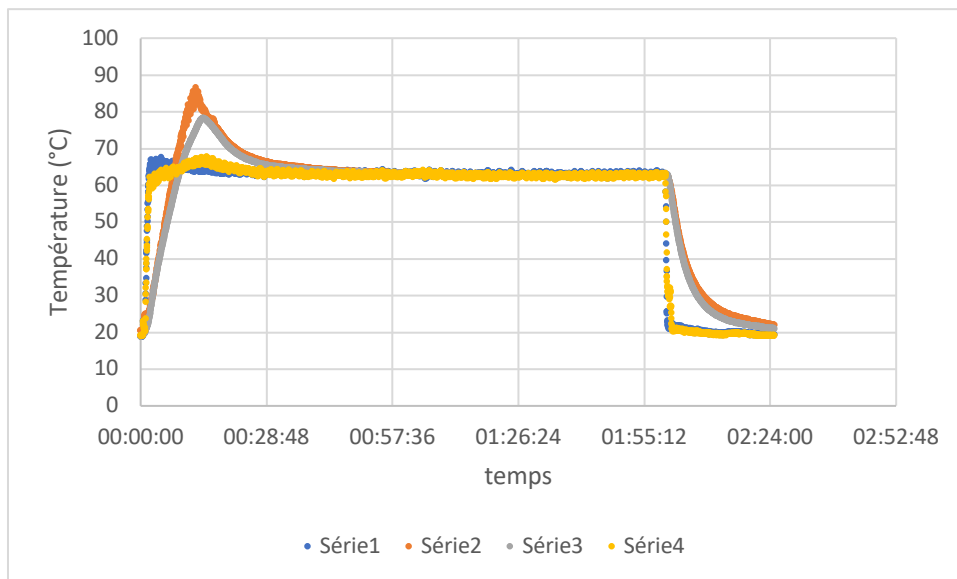


Figure 48 : Diagramme température-temps lors du rotomoulage isotherme du PU à 60°C

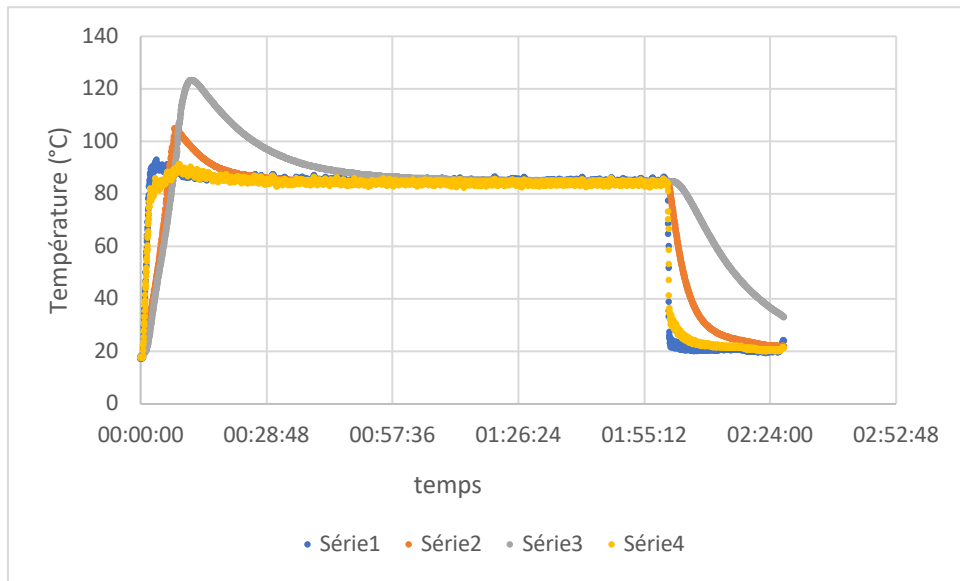


Figure 49 : Diagramme température-temps lors du rotomoulage isotherme du PU à 80°C

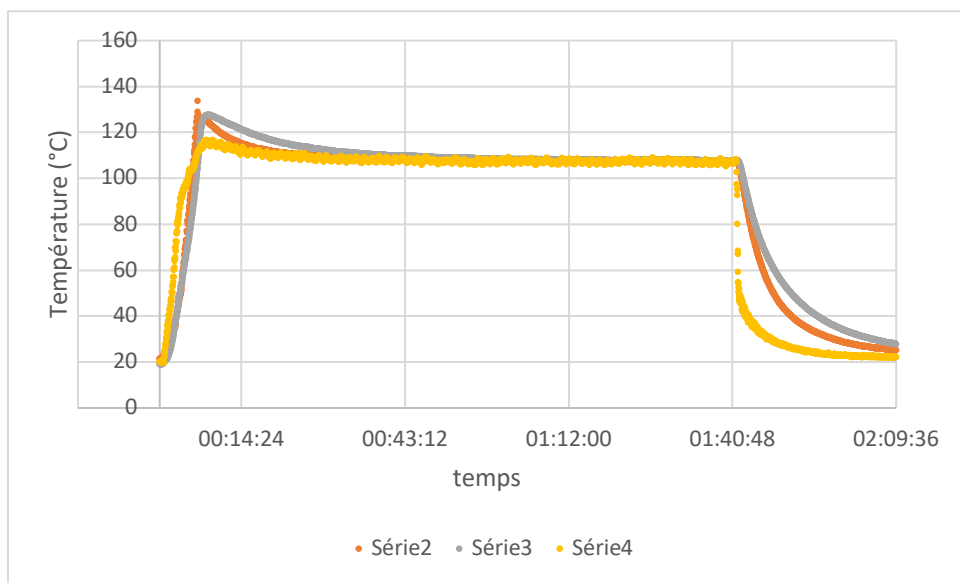


Figure 50 : Diagramme température-temps lors du rotomoulage isotherme du PU à 100°C

Lors des quatre essais, les thermocouples 1 et 4 montrent une température stable tout au long des tests (température isotherme). En revanche, les thermocouples 2 et 3 présentent une variation de température pendant les premières minutes du rotomoulage.

Dans ces cas, la température augmente jusqu'à atteindre un pic, puis diminue. Cette variation est sans doute liée à la nature exothermique de la réaction entre l'isocyanate et le polyol.

Dans cette zone de variation de température, l'aire sous la courbe (comprise entre la courbe de température et une ligne de base horizontale) est proportionnelle à l'énergie dégagée lors de la réaction de réticulation et de formation du polyuréthane. Étant donné que la quantité du mélange réactif est identique dans les quatre essais (200 g), si la réticulation se déroule normalement, sans être gênée par la vitrification, la quantité d'énergie dégagée devrait être similaire dans les quatre essais. Cependant, la comparaison des résultats (Figure 52) montre que ce n'est pas le cas. Comment peut-on alors interpréter ces résultats ?

Pour répondre à cette question, il est important de comprendre qu'il existe une relation directe entre la température et la vitesse de réaction exothermique dans ce système réactif. Toutefois, si la température devient trop élevée, le système peut atteindre la vitrification avant la gélification, ce qui bloque la progression de la réaction de réticulation. Ce phénomène semble être observé lors du rotomoulage du polyuréthane. En effet, d'après les résultats de la DSC (Figure 34), les températures isothermes choisies pour le rotomoulage semblent être trop élevées, ce qui entraîne une vitesse de réaction excessive. Cela provoque une vitrification prématurée avant la fin de la gélification, ralentissant ainsi la réaction de réticulation. Cependant, à des températures plus élevées (80 °C et 100 °C), la mobilité moléculaire est accrue, permettant au système de continuer à réagir, même en état de vitrification relative. Cette explication doit toutefois être interprétée avec prudence, car le phénomène est complexe et d'autres facteurs doivent être pris en compte, tels que le temps de gel à chaque température, le changement de la capacité calorifique et la quantité du mélange.

Pour optimiser le procédé de rotomoulage, il est essentiel que la réaction de réticulation soit complète, sans formation de micropores dans la pièce finale. Lors de la polymérisation du polyuréthane, il y a une compétition entre la gélification (formation des réseaux polymères) et la vitrification (solidification). Dans ces conditions, une optimisation semble possible grâce à un programme en deux étapes : dans un premier temps, un chauffage isotherme à basse température (entre 10°C et 40°C) permet une polymérisation lente mais avec un taux de conversion élevé ; ensuite, un chauffage à plus haute température (entre 80°C et 110°C) permet de finaliser la réticulation du système réactif.

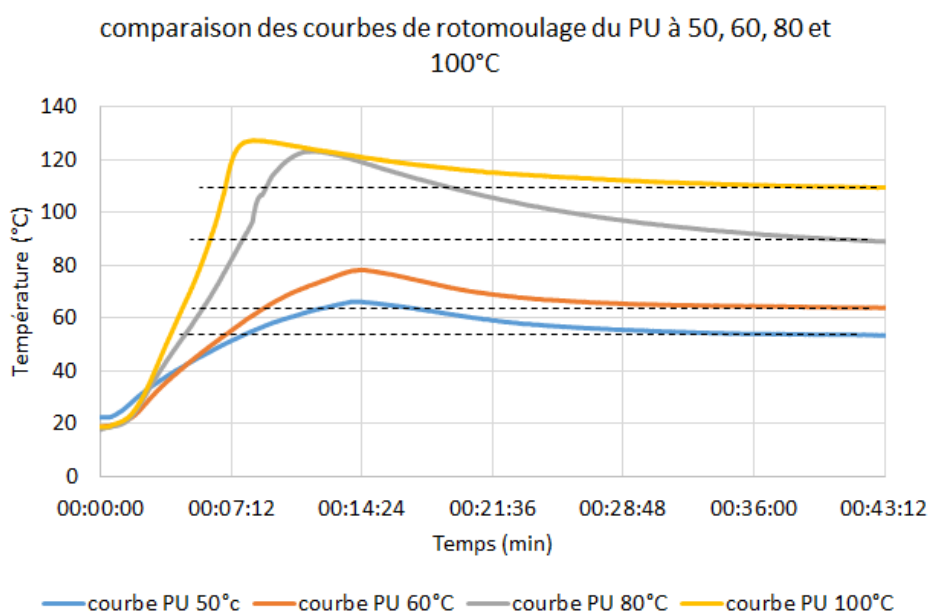


Figure 51 : Diagramme comparaison des courbes de rotomoulage du PU à 50, 60, 80 et 100°C

Ce chapitre a permis d'étudier la rhéocinétique du polyuréthane dans le contexte du rotomoulage réactif. Grâce aux analyses par DSC et aux modèles cinétiques, l'évolution du taux de conversion a pu être mieux comprise. Cette étude a mis en évidence l'influence déterminante de la température sur la viscosité et le point de gel du matériau, ouvrant ainsi la voie à une optimisation du procédé de rotomoulage.

Les résultats obtenus soulignent la nécessité d'un contrôle précis de la réticulation afin d'éviter les défauts structurels, tels que la formation de micropores, susceptibles de compromettre la qualité des réservoirs de type IV destinés au stockage d'hydrogène.

Ces travaux offrent des perspectives d'optimisation plus fine du procédé en ajustant les conditions thermiques pour maîtriser l'évolution de la viscosité et du comportement viscoélastique du polyuréthane. En couplant ces analyses aux mesures ultrasonores abordées dans les chapitres suivants, il devient envisageable d'intégrer un suivi en temps réel, améliorant ainsi le contrôle du procédé.

Chapitre 4 : Caractérisations rhéologiques **et US, résultats expérimentaux**

Ce chapitre décrit une méthode de mesure du temps de vol des ondes ultrasonores longitudinales (OL) et transversales (OT) pour étudier les caractéristiques du polyuréthane (PU) en cours de polymérisation. Un moule spécifique, est utilisé pour permettre la propagation des ondes et capter les échos à travers le PU. Des conditions expérimentales sont définies pour garantir une séparation claire des échos, permettant d'évaluer la vitesse des ondes et l'impédance acoustique du matériau. La prismétrie ultrasonore est également introduite pour suivre l'évolution rhéologique du PU, en mesurant la variation de la transmission des ultrasons à l'interface barreau verre/matériau en cours de polymérisation. Les résultats expérimentaux montrent une corrélation entre la vitesse des ondes et la viscosité du PU, confirmant l'efficacité de ces méthodes dans l'étude du comportement du matériau lors de la polymérisation.

4. Caractérisations rhéologiques et ultrasonores : résultats expérimentaux.

4.1. Résultats préliminaires : mesure de vitesse à 1 MHz sur huile silicone calibrée en viscosité.

Un des objectifs de ce travail est d'établir un lien entre les propriétés des ultrasons et la viscosité des polymères. L'atténuation apparaît comme étant le paramètre le plus pertinent à suivre lorsque l'on souhaite suivre la viscosité. Cependant, le contexte du rotomoulage, avec notamment les variations d'épaisseur du polymère, nous encourage à suivre les vitesses des ultrasons, qui peuvent être évaluées à partir d'écho d'interface sans avoir nécessairement une propagation à travers le polymère. Cela est rendu possible par la variation importante de la vitesse durant la réaction de polymérisation.

Avant de caractériser les polymères dans des conditions stables d'essai en laboratoire comme la garantie de travailler à épaisseur constante, nous laissant ainsi la possibilité de mesurer les vitesses et les atténuations ; il apparaît important d'évaluer les variations de vitesse en fonction de la viscosité, et ce, à des valeurs faibles, correspondant aux premiers temps de la polymérisation dans le cas du polyuréthane. Pour ce faire, des huiles silicone à viscosité calibrée, de composition chimiquement semblable entre elles, ont été choisies. Elles permettent de s'affranchir des effets liés à la polymérisation. Les viscosités varient de quelques Pa.s à 1562 Pa.s. Cette plage correspondant aux viscosités d'un polymère,

thermoplastique ou thermodurcissable, à l'état liquide pour le rotomoulage. En effet, il est nécessaire qu'un polymère ait une viscosité minimale pour être « rotomoulable » et pour permettre son accroche sur la paroi du moule, s'opposant ainsi aux forces de gravité et d'écoulement.

Une mesure de la vitesse des ondes longitudinales a donc été réalisée dans les huiles sélectionnées pour leurs viscosités. L'ensemble de ces mesures de vitesses a été réalisé dans le moule en polycarbonate. Cette mesure est réalisée en tenant compte du début des signaux temporels et non de sa forme spectrale.

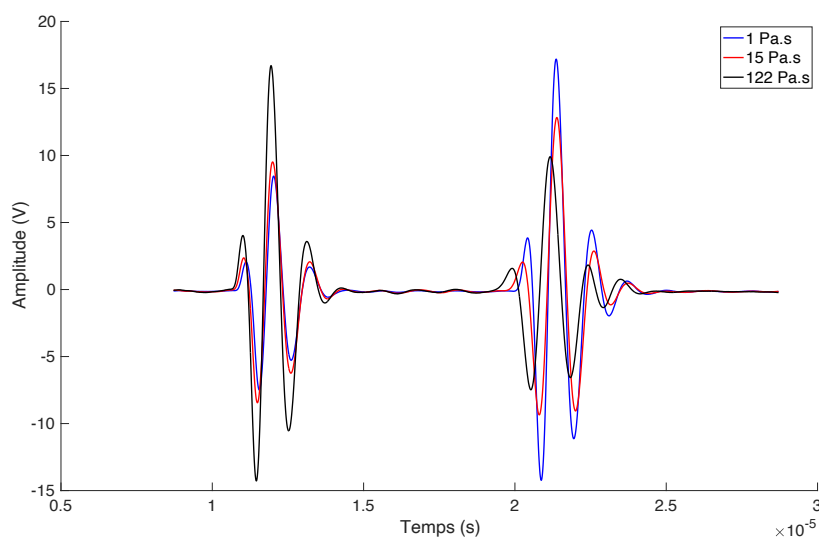


Figure 52 : Signaux temporels des huiles à 1, 15 et 122 Pa.s

La figure 52 présente les signaux temporels acquis pour des huiles de 1, 15 et 122 Pa.s. Bien que ces viscosités soient relativement proches, des variations de temps de vol et d'amplitude sont aisément observables. Le deuxième écho, sur cette figure, correspond à l'onde ultrasonore s'étant propagée à travers le polymère. La diminution de temps de vol avec la viscosité pourrait être reliée à une augmentation de la vitesse des ondes longitudinales. Les variations d'amplitude sont plus complexes à interpréter. En effet, aux variations d'atténuation s'ajoutent les évolutions des coefficients de réflexion / transmission à l'interface polycarbonate / huile.

La même expérience a été reproduite sur 11 huiles silicones calibrées en viscosité allant de la valeur de 1 Pa.s à 1562 Pa.s. Le résultat des mesures est présenté sur la figure 53. Les variations de vitesse apparaissent plus importantes pour les viscosités les plus importantes. Ces résultats, suggèrent une corrélation entre la vitesse des ondes ultrasonores et la viscosité. L'évolution de la température, de la vitesse des ondes ultrasonores et de l'atténuation a été suivie au fil du temps.

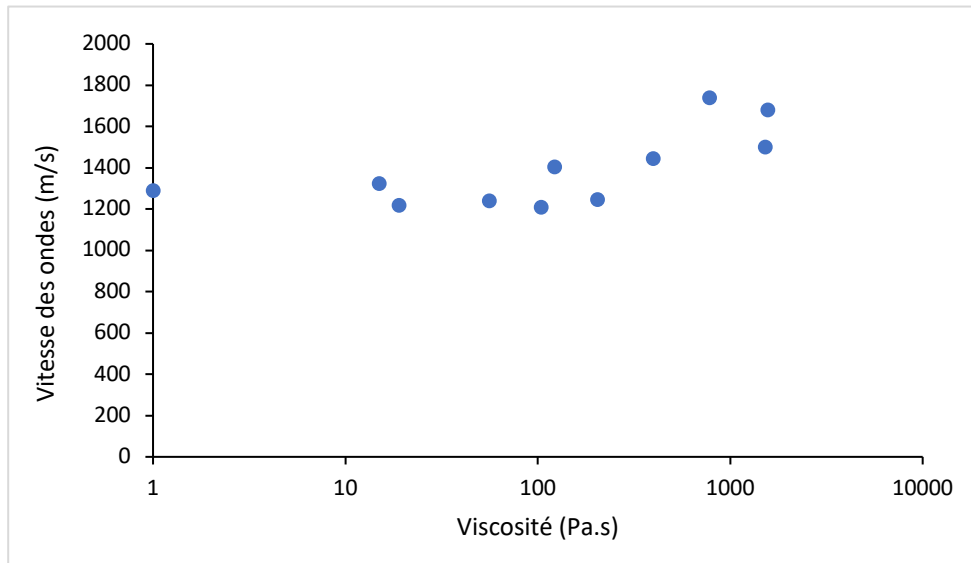


Figure 53 : répartition des vitesses en fonction des viscosités des huiles silicones

4.2 Techniques en émission-réception (ondes longitudinales et transversales).

- **Ondes Longitudinales**

À la suite de ces premiers résultats obtenus sur les huiles silicone, des caractérisations ont été réalisées sur le polyuréthane. Le mélange réactif est versé à l'intérieur du moule. Un transducteur ultrasonore à ondes longitudinales, de fréquence centrale 1 MHz, est positionné en contact avec le moule, comme illustré à la figure 25. Nous voyons deux

groupes de signaux, le premier étant le signal à l'interface PC/PU et le deuxième étant celui de l'interface PU/Air.

Comme les propriétés acoustiques du polycarbonate restent constantes durant l'expérience, la charge acoustique sur le transducteur, et donc l'énergie de l'onde acoustique transmise au PU, reste constante tout au long du test.

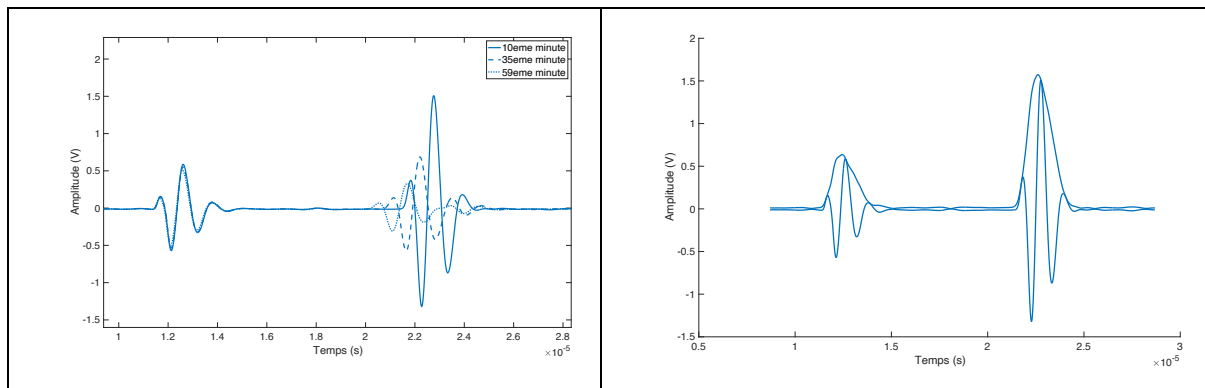


Figure 54 : a) signal temporel pour 10, 35 et 59 minutes de polymérisation, b) signal temporel et son enveloppe

La figure 54 présente trois signaux temporels pour trois temps de polymérisation différents. La vitesse dans le polycarbonate n'est pas affectée par la polymérisation du polyuréthane. Pour l'amplitude, elle diminue légèrement avec le temps.

Le contraste acoustique diminue dès lors que la vitesse dans le polyuréthane augmente. Cette augmentation de la vitesse est d'ailleurs visible sur le second écho, correspondant au signal ayant réalisé un aller-retour dans l'ensemble moule / polymère. Il y a une diminution du temps de vol en fonction du degré de polymérisation. De plus, les variations importantes de l'amplitude traduisent également une évolution significative de l'atténuation des ondes ultrasonores.

Sur la figure de droite, est représenté un signal temporel et son enveloppe déterminée à partir d'une transformée de Hilbert. Pour une fréquence centrale de 1MHz (fréquence du transducteur), le contenu spectral est considéré sans grande évolution durant la polymérisation. De ce fait, les mesures sont exploitées dans le domaine temporel, comme cela est classiquement fait en CND. L'amplitude est déterminée à partir du maximum de

l'enveloppe alors que le temps de vol est mesuré à 5% du maximum de l'amplitude. (Pour un faible pourcentage supérieur, en tout cas, au niveau du bruit). Minimisant ainsi les effets liés à la dispersion.

La figure 55 présente la superposition de la température du polyuréthane et de la vitesse des ondes ultrasonores longitudinales.

Nous observons, une grande variation de la célérité des ondes (soit environ 50% d'augmentation). Elle est liée à l'évolution importante des propriétés mécaniques du polymère durant sa polymérisation.

Au tout début de la réaction, une diminution de la vitesse est observée. Elle peut être corrélée à la diminution de la viscosité dans les premiers instants de la polymérisation (voir figure 55). Il apparaît que la vitesse des ultrasons évolue de manière croissante avec la viscosité du polymère.

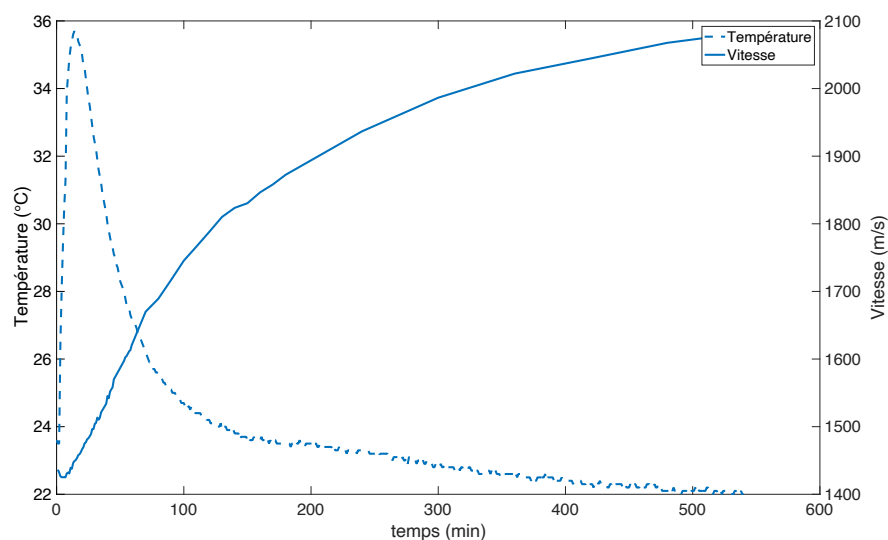


Figure 55 : Évolution de la vitesse des ondes longitudinales et de la température du moule durant la polymérisation du polyuréthane.

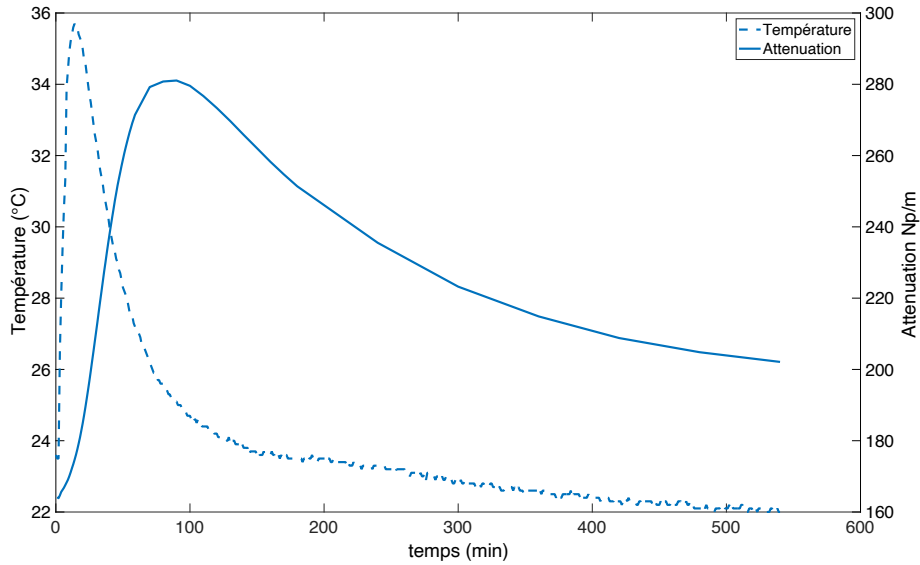


Figure 56 : Évolution de l'atténuation des ondes longitudinales et de la température du moule durant la polymérisation du polyuréthane.

Concernant l'atténuation, elle est obtenue à partir du rapport des amplitudes des deux échos (appelés S_1 et S_2). S_1 est l'écho réfléchi à l'interface moule / polymère, son amplitude peut être écrite de la manière suivante :

$$S_1 = R.A. e^{-2\alpha_{PC}.d} \quad \text{Equation (62)}$$

S_2 correspond à l'amplitude de l'écho s'étant propagé à travers l'ensemble moule – polymère. Elle peut être écrite de la manière suivante :

$$S_2 = T^2.A. e^{-2\alpha_{PC}.d} e^{-2\alpha_{poly}.d'} \quad \text{Equation (63)}$$

L'atténuation dans le polymère est alors calculée de la façon suivante :

$$\alpha_{poly} = \frac{1}{d'} \ln \left(\frac{R S_2}{T^2 S_1} \right) \quad \text{Equation (64)}$$

La superposition de la température dans le polyuréthane et de l'atténuation des ondes longitudinales est représentée sur la figure 56. Il apparaît que cette atténuation évolue de manière non monotone avec la viscosité (qui croît sauf dans les tout premiers temps au début de la réaction).

Une des hypothèses, pour expliquer le maximum d'atténuation mesuré, est lié au caractère biphasique du polymère. Durant la polymérisation, il y a coexistence d'une phase solide et d'une phase fluide, qui peut avoir comme effet une augmentation significative de l'atténuation. Après ce passage par une valeur maximale, l'atténuation décroît dès lors que les constantes mécaniques augmentent.

- **Ondes transversales**

Dans un second temps, une caractérisation du polyuréthane a été réalisée à partir d'ondes transversales. Ce choix s'est imposé à partir de deux observations :

- Il est bien connu que les ondes transversales ne se propagent pas dans les fluides contrairement aux solides. Or durant la polymérisation, le matériau évolue d'une phase fluide à une phase solide.
- Généralement la viscosité d'un polymère est déterminée à partir d'une analyse rhéologique durant laquelle la résistance au cisaillement est mesurée.

Un transducteur de contact à ondes transversales, de fréquence centrale 5 MHz, est positionné sur le moule avec un couplant permettant la transmission d'ondes de cisaillement (du miel en l'occurrence). Le choix a été fait d'acquérir les signaux sur un temps long de manière à obtenir un état de polymérisation plus avancé que lors des mesures précédentes. En l'occurrence, les acquisitions ont été réalisées durant une période de presque 20 h.

Il est à noter que pour chaque mesure, de nouveaux moules en polycarbonate ont été développés. Nous avons été obligé de ne pas utiliser d'agent démoulant, car ceux-ci empêchent la transmission des OT. Néanmoins, des mesures dimensionnelles précises ont été réalisées pour chaque moule, indiquant ici la totale reproductibilité des essais.

La première série de mesures a été faite dans un moule d'épaisseur 15,05 mm et une couche de 5,03 mm pour le polyuréthane.

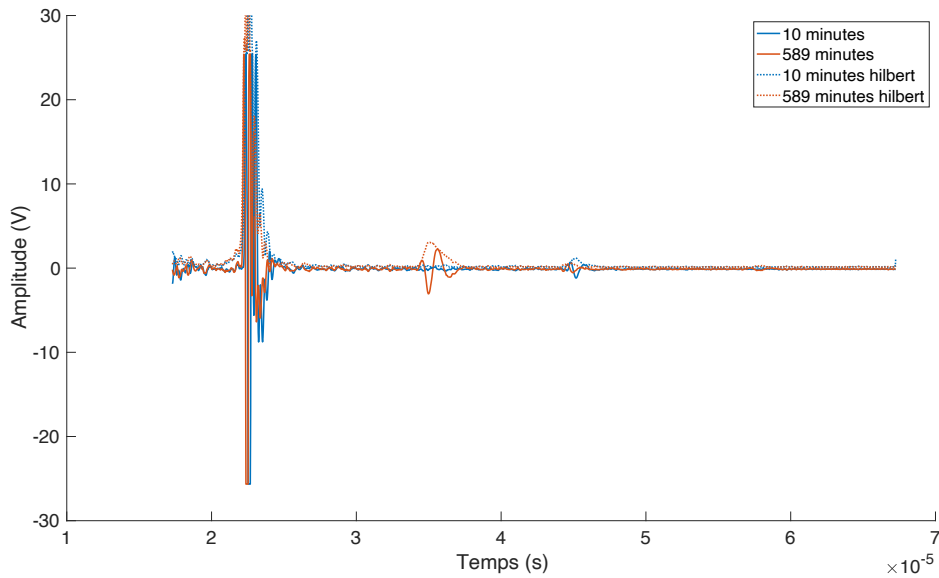


Figure 57 : Signaux temporels après 10 minutes et 589 minutes de polymérisation

La figure 57 présente deux signaux temporels en début et en fin de polymérisation. Un amplificateur en réception a été utilisé du fait de la faible amplitude de l'onde transversale. La grande dynamique entre l'écho s'étant réfléchi à l'interface moule / polymère et celui s'étant propagé dans le polyuréthane explique la saturation observée sur le premier écho. Le second écho d'aller-retour est visible pour le double de temps d'arrivée de l'écho saturé. Entre ces deux échos, l'onde transversale s'étant propagé dans l'ensemble moule / polymère, apparaît explicitement à la fin de la polymérisation alors qu'il n'est pas visible après 10 minutes. Comme lors des caractérisations précédentes, les mesures sont réalisées et subissent une transformée de Hilbert.

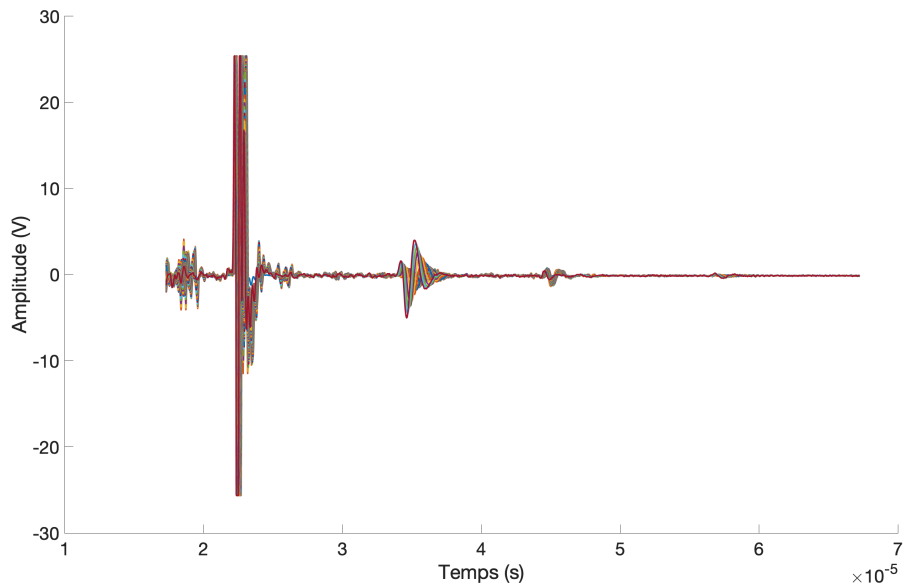


Figure 58 : Superposition de tous les signaux temporels

Sur cette nouvelle figure (figure 58), nous avons superposé les 154 signaux correspondant aux différentes acquisitions réalisées durant la totalité de l'expérimentation. Non seulement nous voyons nettement l'onde transversale. Mais nous observons également que son amplitude et le temps de vol, et par conséquent la vitesse, évolue de manière sensible durant la polymérisation.

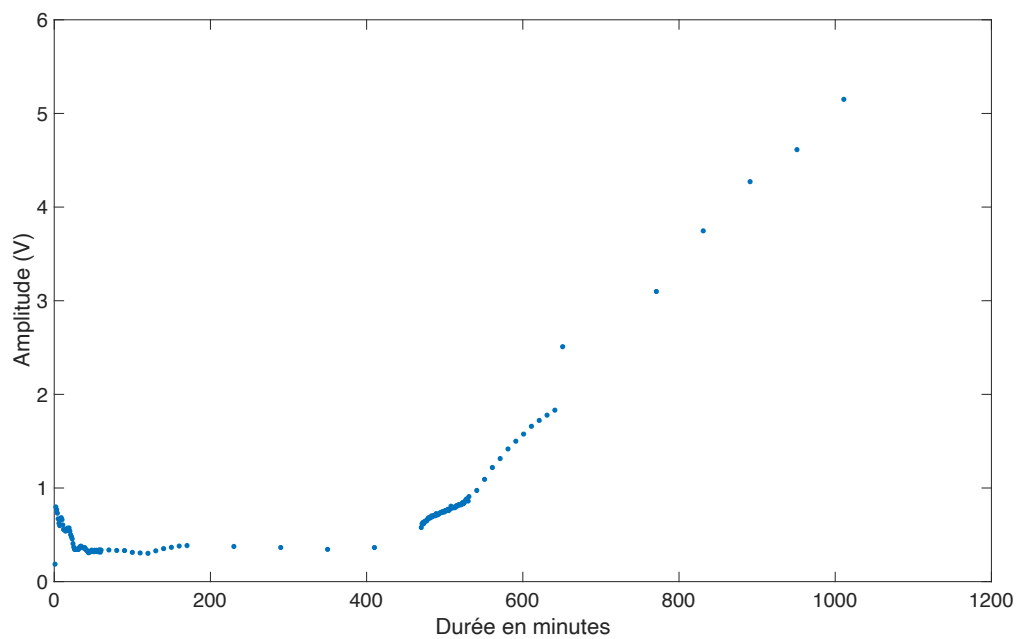


Figure 59 : Evolution de l'amplitude de l'onde transversale durant la polymérisation

Les variations d'amplitude de l'onde transversale s'étant propagée dans le polyuréthane sont représentées sur la figure 59.

L'amplitude mesurée correspond au niveau de bruit jusqu'à environ 400 minutes. Ensuite, l'onde transversale apparaît clairement et son amplitude ainsi que sa vitesse peuvent être déterminées. L'amplitude croît avec la viscosité durant la polymérisation. Ceci peut être expliqué par deux éléments :

- L'atténuation de l'onde transversale semble diminuer avec la viscosité dès lors que l'onde transversale se propage à travers le PU
- L'impédance acoustique augmente et une plus grande partie de l'énergie est transmise au polyuréthane.

Pour ce qui est de la vitesse, elle est déterminée à partir de la mesure du temps de vol et après correction de la durée de propagation dans le moule en polycarbonate.

Comme vu précédemment, les grandeurs mesurées avant 400 minutes sont noyées dans le bruit électronique de la chaîne de mesure. À partir de ces 400 minutes, nous notons une décroissance du temps de vol et par conséquent une croissance de la vitesse est mesurée. Classiquement dans les solides, la vitesse des ondes transversales se propage à une vitesse environ deux fois inférieure à celle des ondes longitudinales. Ces ordres de grandeurs sont retrouvés ici.

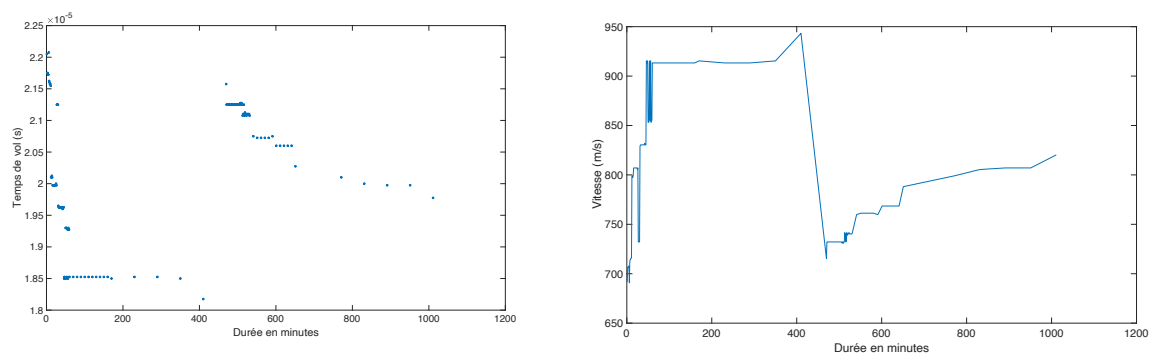


Figure 60 : Évolution du temps de vol et de la vitesse de l'onde transversale durant la polymérisation

Comme expliqué précédemment, l'onde transversale apparaît particulièrement pertinente pour suivre la viscosité des polymères du fait de la grande variation de ses propriétés associée

au fait qu'elle permet de définir un temps caractéristique à partir duquel la viscosité est suffisamment importante pour qu'une onde de cisaillement se propage.

À la suite de l'obtention de ces résultats, il a été choisi de faire une nouvelle caractérisation du polyuréthane sur un temps plus long afin de visualiser clairement le palier en vitesse correspondant à une polymérisation complète. L'acquisition a été réalisée durant environ 55 h pour des conditions expérimentales similaires, même épaisseur de moule et de polyuréthane.

Là encore, des mesures temporelles, sur les transformées de Hilbert, ont été réalisées. La variation des vitesses et des amplitudes mesurées sont présentées sur les figures 61 et 62. Sur ces figures, ont été superposées les résultats des caractérisations précédentes en traits pointillés.

Là encore, l'onde transversale apparaît à partir de 400 minutes. Ceci est clairement observable sur l'évolution de l'amplitude. Par ailleurs, les croissances d'amplitude sont similaires entre les deux caractérisations dans la première phase jusqu'à 1000 minutes environ, même observation pour la vitesse.

Ensuite, que ce soit sur la vitesse ou l'amplitude, l'évolution n'est plus monotone. Deux phases de décroissance de l'amplitude et de la vitesse des ondes transversales sont observées. Les mesures ayant été faites hors d'une enceinte thermostatée dans une pièce du laboratoire. Nous pouvons expliquer les variations de température par le fait que la température diminue fortement la nuit, ce qui a comme effet une augmentation de la viscosité alors qu'au contraire la température augmentant dans la journée a tendance à faire diminuer cette viscosité. Ceci illustre à quel point l'évolution des propriétés des ondes transversales est sensible aux variations de viscosité.

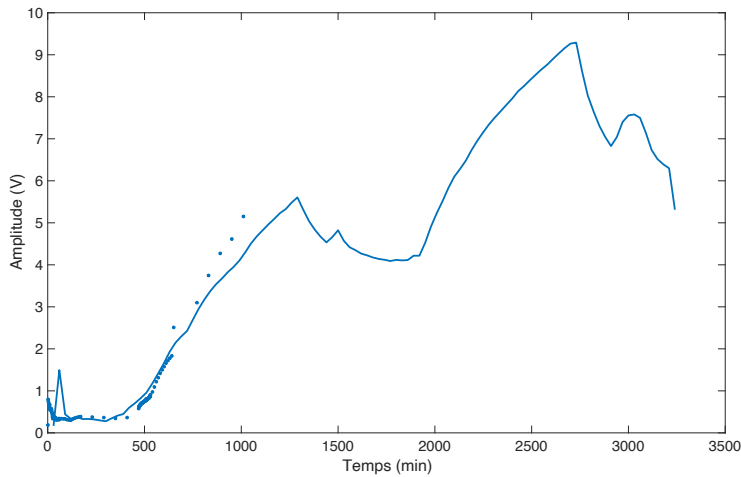


Figure 61 : Évolution de l'amplitude des ondes transversales durant la polymérisation

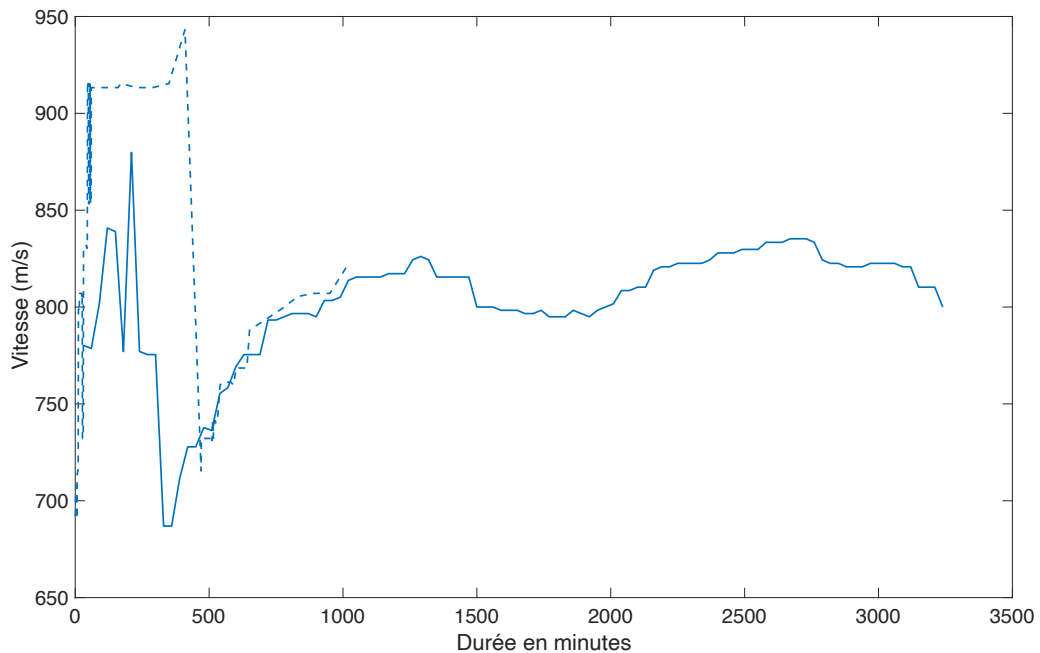


Figure 62 : Évolution de la vitesse des ondes transversales durant la polymérisation

Cette partie a présenté l'évolution des propriétés des ondes longitudinales et transversales dans le polyuréthane durant la polymérisation.

Il s'avère que ces propriétés sont très sensibles à l'évolution de la viscosité, qui évolue grandement, durant la transformation du matériau. En ce qui concerne la vitesse des ondes longitudinales, une faible diminution qui peut être corrélée à la diminution de la viscosité observée dans les premiers instants de la polymérisation, avant une augmentation jusqu'à un palier lorsque la polymérisation est complète. L'atténuation, quant à elle, montre un

caractère non monotone en lien avec le caractère biphasique du matériau lorsqu'il est constitué en même temps d'une phase solide et fluide. Les ondes transversales font apparaître un temps caractéristique correspondant à l'instant à partir duquel la viscosité est suffisamment importante pour que l'onde transversale se propage. De plus, des variations liées aux effets de températures (influant directement sur la viscosité) sont également observées, illustrant la sensibilité des ondes transversales à l'évolution de la viscosité.

Il apparaît donc que l'étude des propriétés des différentes ondes longitudinales et transversales apporte une véritable complémentarité pour le suivi de polymérisation. Néanmoins, le procédé de fabrication avec notamment les variations d'épaisseur durant le rotomoulage ainsi que la présence de démoulant ne permet pas de mesurer directement ces propriétés durant la transformation du polymère. Pour s'affranchir des blocages inhérents au procédé de mise en œuvre, nous avons choisi d'utiliser une autre technique, la prismétrie qui permet de mesurer les amplitudes des ondes acoustiques dans une ligne à retard, liées aux évolutions des coefficients de réflexion-réfraction à l'interface avec le polymère, qui dépendent non seulement de l'évolution des vitesses des ondes, mais également des conversions de mode lorsque l'onde transversale peut se propager dans le polymère.

4.3. Prismétrie

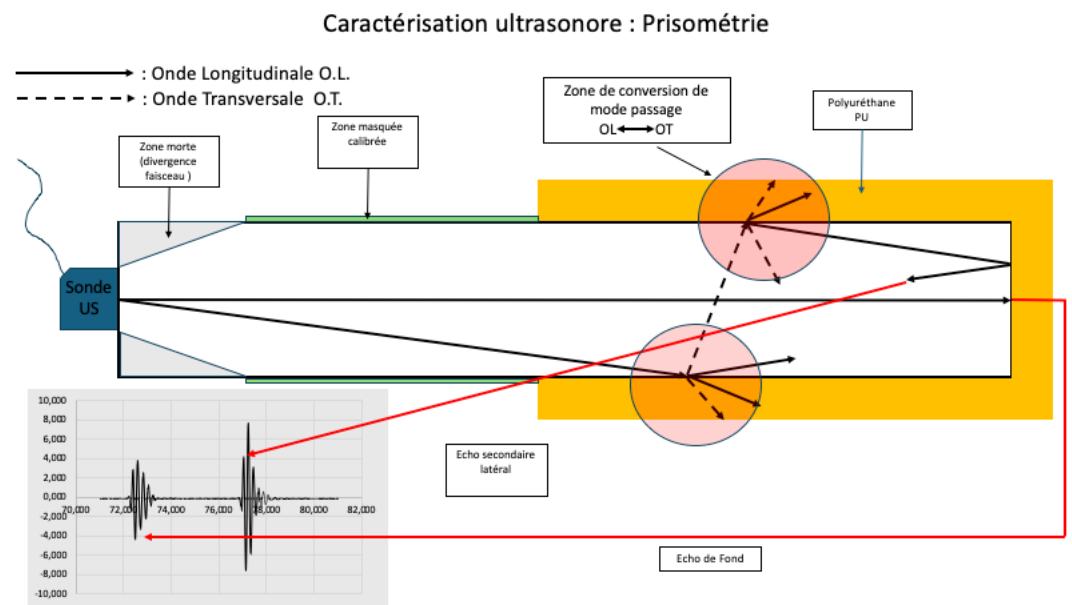


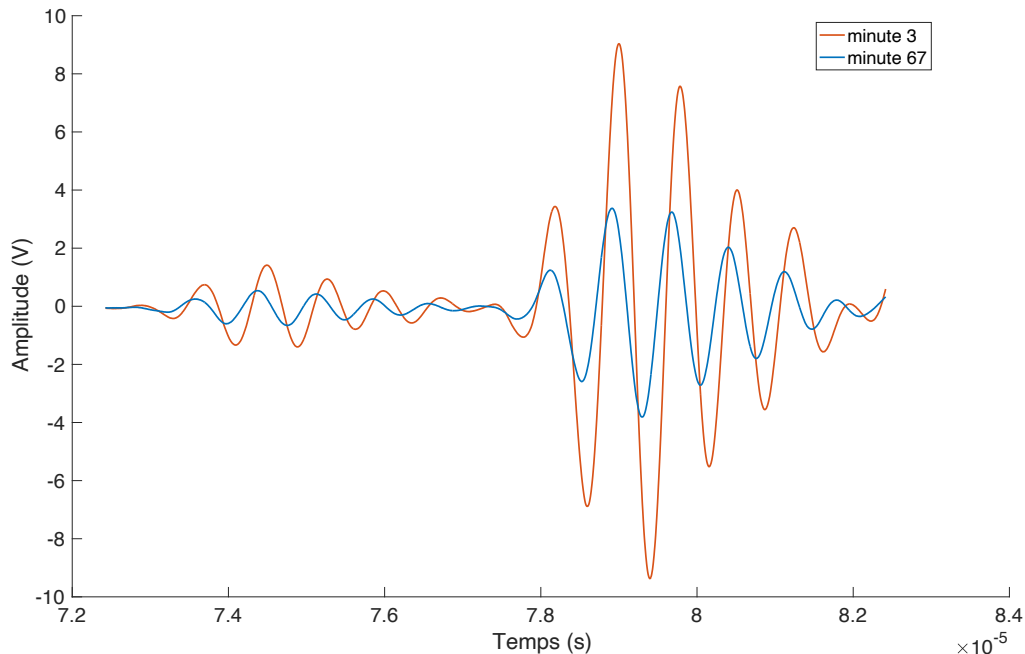
Figure 63 : Principe de la prismétrie

La figure 63 présente le principe de la prismétrie tel qu'il a été présenté dans le chapitre 2. Ce schéma décrit les deux échos acquis à l'oscilloscope, l'écho de fond et l'écho latéral secondaire qui s'est réfléchi à plusieurs reprises à l'interface barreau/polymère et ayant subi des conversions de modes d'onde (longitudinale -> transversale -> longitudinale). Le dimensionnement a été réalisé de manière à optimiser l'amplitude de ce second écho. Puisque l'onde se propage toujours dans la ligne à retard quel que soit l'avancement de la polymérisation, ces échos possèdent le même temps de vol. Toutefois, l'amplitude varie, car elle dépend du coefficient de réflexion, elle-même dépendante de l'avancement de l'état de polymérisation du polyuréthane.

La figure 64 présente ces signaux pour deux temps à deux états différents de polymérisation.

- Pour $t=3$ minutes, le polymère est à un état liquide et son impédance acoustique est relativement faible. Le contraste acoustique est donc important et l'énergie réfléchie est importante.

- A t=67 minutes, non seulement l'impédance acoustique croit mais il y a également création d'ondes transversales dans le polyuréthane. Dans les deux cas, cela provoque une diminution de l'énergie réfléchi. Ainsi, l'amplitude des deux échos représentés diminue fortement.



*Figure 64 : Exemple de deux signaux acquis par la prismétrie à t = 3 minutes et 67 minutes
Echo de fond à gauche et écho secondaire à droite*

Des mesures d'amplitude des échos de fond et secondaire ont ensuite été réalisées durant près de 10 h de polymérisation du polyuréthane.

Dans les deux situations, l'amplitude mesurée (pic – pic en temporel) passe par un maximum en début de polymérisation (figure 65), elle est associée à la baisse de la viscosité en début de polymérisation (diminution de la vitesse des ondes longitudinales). Puis, nous notons une décroissance due, comme expliqué précédemment, à l'augmentation de l'impédance acoustique du polymère. Elle est associée à la propagation des ondes transversales lorsque la viscosité augmente.

En plus de l'amplitude, les variations sont plus importantes que pour l'écho de fond. Le rapport de la valeur maximum sur la valeur minimum est de 2,5 pour l'écho de fond contre 2,8 pour l'écho secondaire. Cette plus grande sensibilité s'explique par le plus grand nombre

de réflexions aux interfaces ainsi que par les conversions de mode pour l'écho secondaire. Pour la suite des mesures, seul cet écho secondaire est présenté.

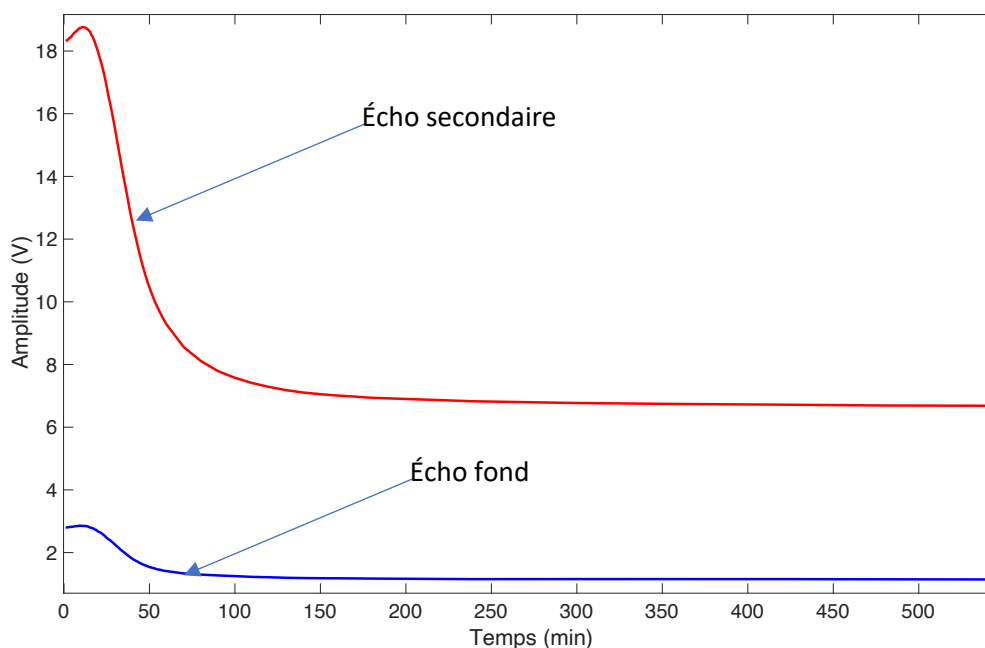


Figure 65 : Évolution des amplitudes des échos de fond (en bleu) et secondaire (en rouge) durant la polymérisation du polyuréthane

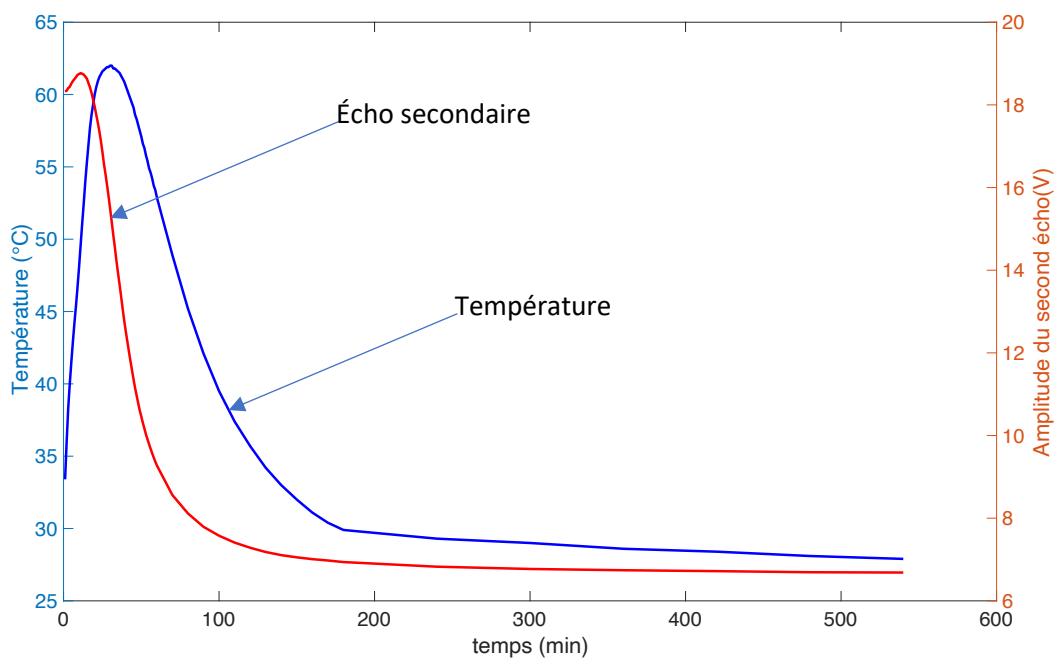


Figure 66 : Variation de l'amplitude de l'écho secondaire et de la température dans le polyuréthane durant la polymérisation

L'amplitude de cet écho secondaire est ensuite comparée à la variation de température dans le polymère (figure 66). On rappelle ici que cette mesure de température est le seul moyen actuel de contrôle de l'avancement du procédé de transformation (Rotomoulage).

Le maximum d'amplitude apparaît de manière plus précoce que le maximum de température. Il est lié au minimum de vitesse des ondes longitudinales dans le polyuréthane. Ce maximum correspond au minimum de viscosité (voir chapitre 1). Pour la suite de la polymérisation, là encore les évolutions d'amplitude de cet écho apparaissent avant les variations de température. Cette grandeur est beaucoup plus proche de la viscosité que la température qui subit des effets d'inertie plus importants.

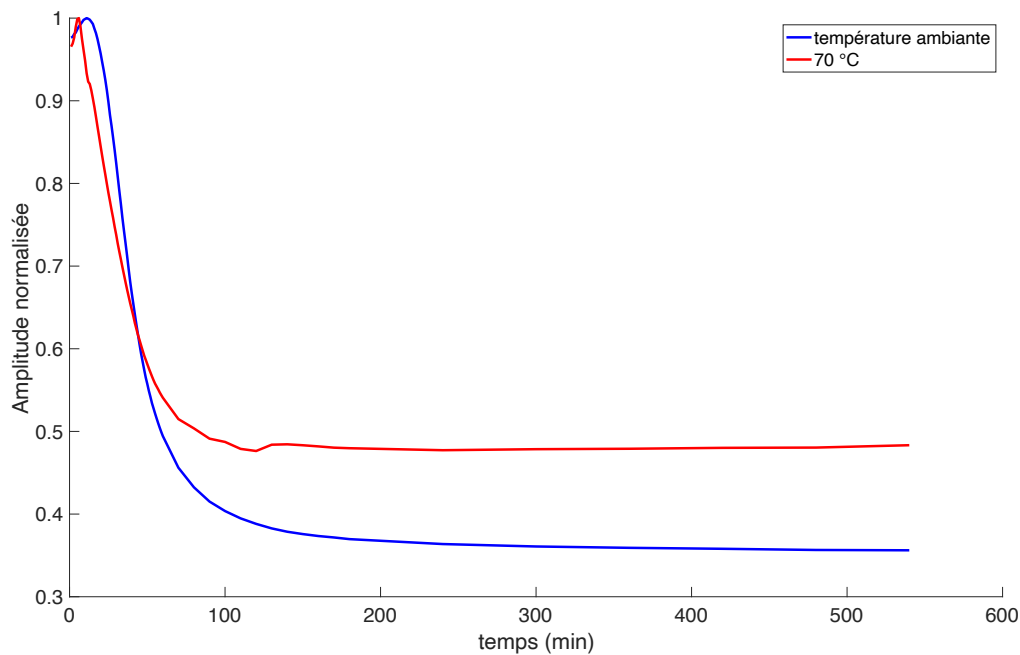


Figure 67 : Évolution de l'amplitude de l'écho secondaire pour deux températures : ambiante et 70°C

Ensuite, ces caractérisations ont été comparées à une autre réalisée pour un même polymère (même quantité et composition) à une température plus élevée. Pour cela, le dispositif expérimental a été inséré dans une étuve à 70 °C (figure 67). Dans cette situation, comme prévu, la polymérisation se fait plus rapidement due à l'augmentation de la cinétique de réaction. Les temps caractéristiques apparaissent clairement plus tôt. Pour la comparaison, les amplitudes ont été normalisées par le maximum mesuré.

Une autre série de mesures (figure 68) a ensuite été réalisée en augmentant la fréquence des transducteurs mis en contact avec la ligne à retard. Pour cela, trois transducteurs à ondes longitudinales sont utilisés, de fréquence 1 MHz, 2,25 MHz et 3,5 MHz. L'objectif était d'appréhender d'éventuels phénomènes de dispersion. Les amplitudes ont été normalisées par la valeur minimum de l'amplitude de l'écho secondaire (celle du palier). Les variations d'amplitude apparaissent plus importantes pour les basses fréquences sans que des interprétations physiques ne soient rapportées dans ce document. Pour les temps caractéristiques (maximum d'amplitude et palier), ils sont d'autant plus rapides que la fréquence est élevée. Ceci peut être dû au fait que dans ces conditions les longueurs d'onde acoustique sont plus faibles et sont certainement plus sensibles à une petite longueur des chaînes macromoléculaires, caractéristiques de l'avancement de la polymérisation.

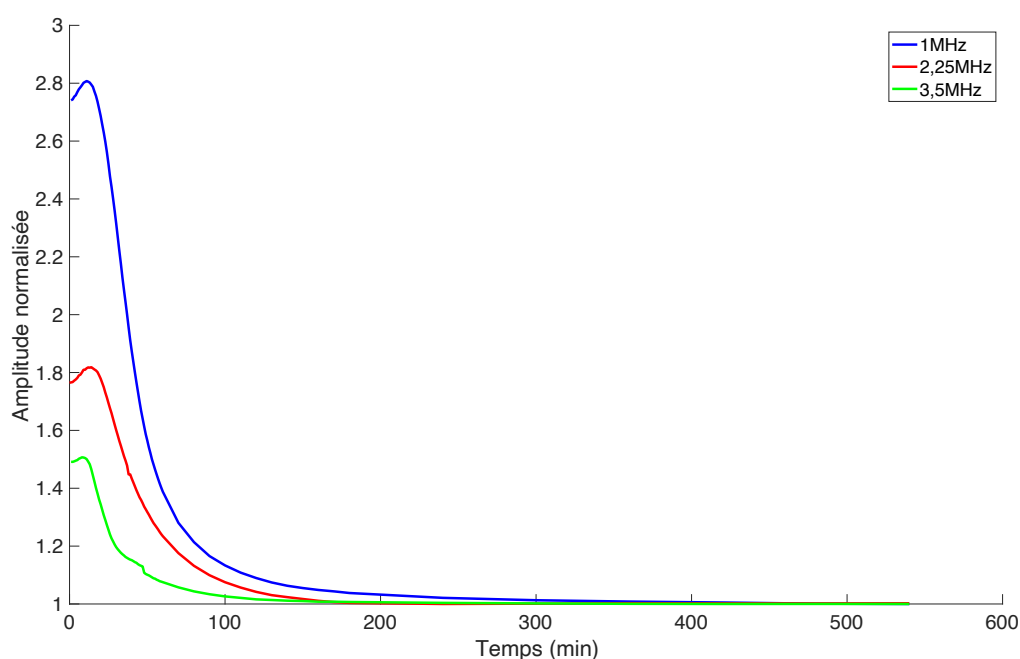


Figure 68 : Évolution de l'amplitude de l'écho secondaire pour trois fréquences de transducteurs, 1MHz, 2,25MHz et 3,5 MHz

4.4 Corrélation entre le taux d'avancement de réticulation et les signaux ultrasonores

L'efficacité de la technique des ultrasons comme méthode de mesure et de suivi de la viscosité est clairement démontrée dans la figure 53, qui présente les résultats des essais réalisés sur des huiles de viscosité variée. Dans le chapitre 3, nous avons montré que, lors de la réticulation du polyuréthane, la viscosité subit une légère variation au cours de la première étape de polymérisation. Cette variation devient plus marquée à proximité du point de gel, puis elle devient brusque précisément à ce point, au moment de la formation des premiers réseaux moléculaires. La figure 69 illustre cette évolution de manière détaillée, à travers un essai rhéologique effectué à une température de 30°C.

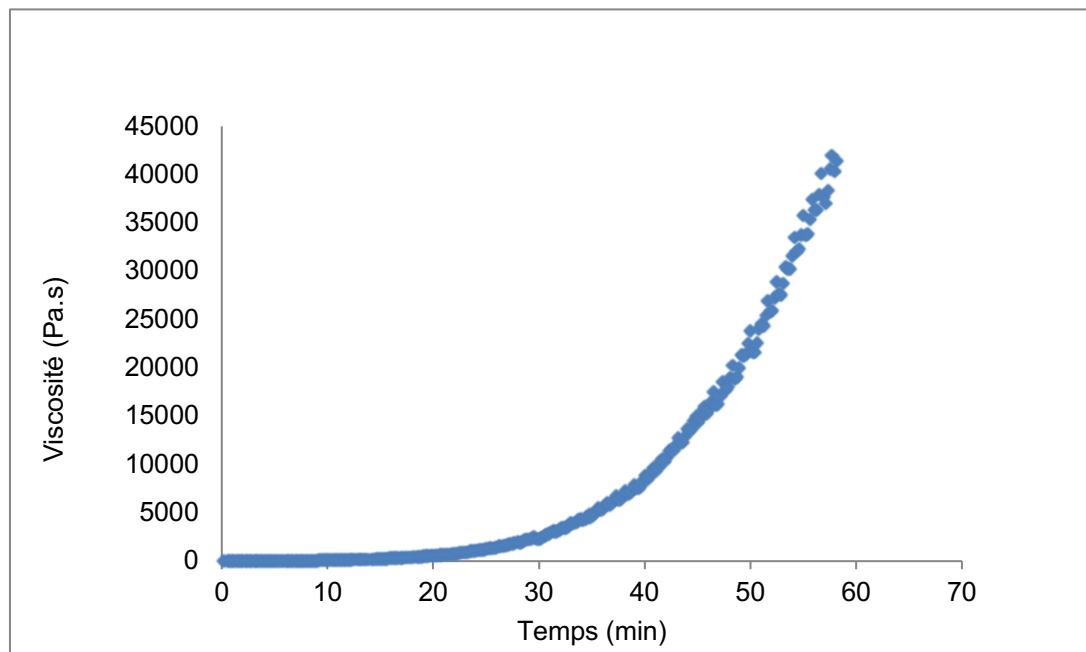


Figure 69 : Variation de la viscosité en fonction du temps lors d'un essai rhéologique sur un échantillon du mélange réactif à 30°C.

Les essais ultrasons réalisés lors de la polymérisation du polyuréthane à température ambiante (25°C) ont clairement montré que la vitesse des ondes longitudinales augmente de manière significative, comme l'illustre la figure 55. Sur cette courbe, la mesure de la vitesse est suivie pendant environ dix heures. Cet essai permet de suivre l'évolution du matériau sur une large plage, allant de l'état liquide réactif initial jusqu'à l'état solide lorsque le matériau est complètement polymérisé. Toutefois, pour adapter la technique des ultrasons au processus de rotomoulage, nous nous sommes particulièrement intéressés aux résultats de

la première heure d'essai. En effet, pendant cette période, le polyuréthane se synthétise, et le système réactif liquide passe de l'état liquide à l'état solide après avoir franchi le point de gel. Afin de mieux observer cette phase, nous avons effectué un zoom sur cette zone spécifique sur la courbe de la figure 55. La figure 70 présente ce zoom, qui montre la variation de la vitesse des ondes en fonction du temps.

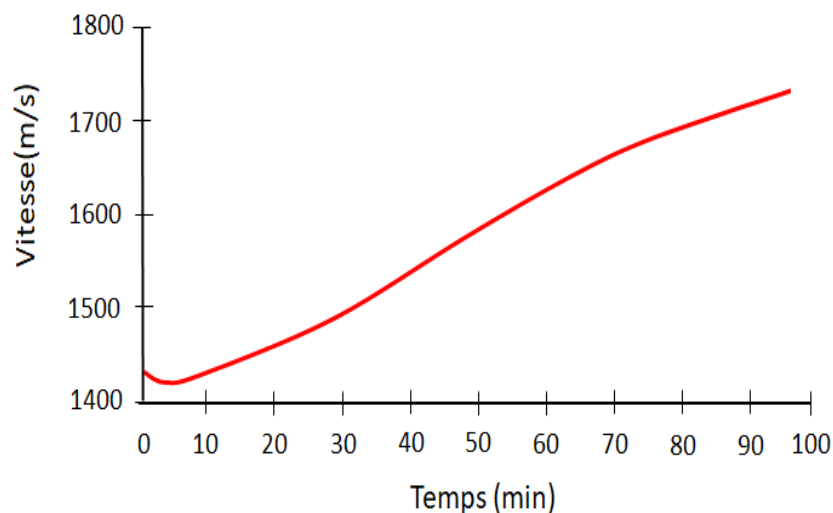


Figure 70 : Évolution de la vitesse des ondes longitudinales durant la polymérisation du polyuréthane

À partir des résultats présentés dans les figures 69 et 70, une corrélation entre la viscosité et la vitesse des ondes longitudinales peut être établie, comme l'illustre la figure 71. Cependant, cette corrélation comporte certaines limitations.

La première limitation réside dans les conditions de température des essais : la viscosité a été mesurée à 30°C, tandis que l'essai par ultrasons s'est déroulé à température ambiante, soit environ 25°C. Pendant l'essai, la température du système réactif varie néanmoins entre 25°C et 35°C en raison du caractère exothermique des réactions de réticulation. Cette variation permet de supposer que les conditions thermiques des deux essais sont relativement proches, rendant l'impact de cette différence de température sur la corrélation probablement négligeable.

Un autre facteur à prendre en compte est l'épaisseur des échantillons utilisés dans chaque essai. L'épaisseur de l'échantillon pour l'essai rhéologique est de 1 mm, contre 3 mm pour l'essai par ultrasons. Cette différence pourrait influencer le transfert thermique et induire des variations de température au sein des échantillons, ce qui constitue une source d'incertitude supplémentaire dans la comparaison des résultats.

Malgré ces limitations, une tentative de modélisation de la corrélation entre la viscosité et la vitesse des ondes longitudinales a été réalisée à l'aide d'un modèle exponentiel de la forme :

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(K \cdot V) \quad \text{Équation (65)}$$

Les constantes du modèle ont été estimées à l'aide du logiciel Excel : $\eta_0=5 \times 10^{-15}$ Pa.s et $K=0,0272$ s/m. Ainsi, le modèle s'exprime sous la forme :

$$\eta = 5 \times 10^{-15} \cdot \exp(0,0272 \cdot V) \quad \text{Équation (66)}$$

La courbe obtenue avec ce modèle est comparée aux données expérimentales dans la figure 71.

On observe une déviation entre les deux courbes dans la zone proche du point de gel. Ce comportement suggère que le changement d'état lié à la réticulation est trop complexe pour être décrit par un modèle exponentiel simple.

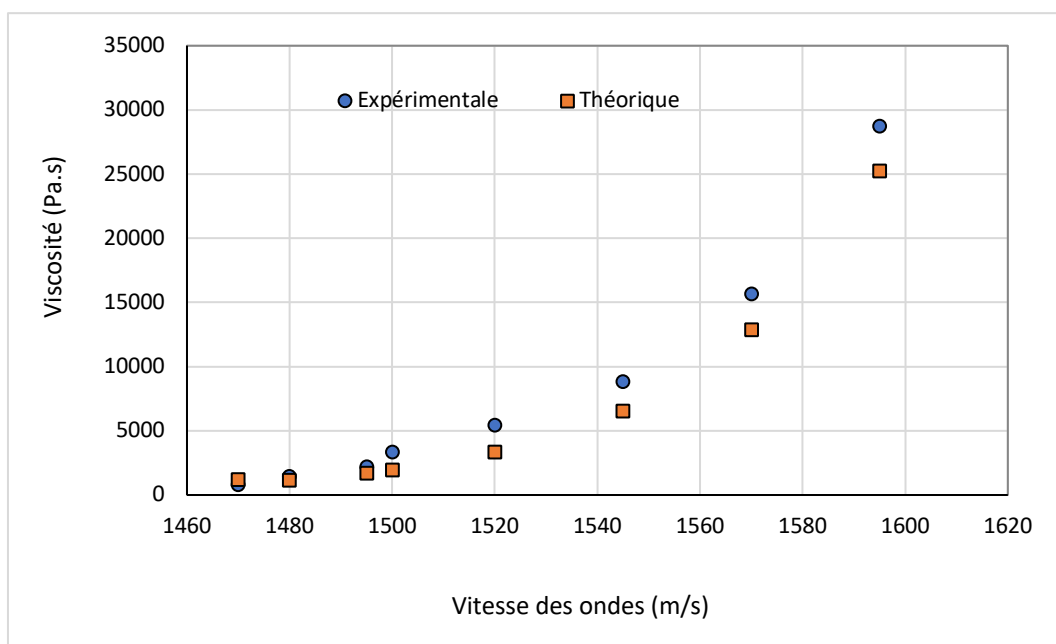


Figure 71 : La variation de viscosité en fonction de la vitesse des ondes ultrasonores : courbe expérimentale (●) et courbe théorique (■)

4.5 Conclusions

Les deux techniques de caractérisation apparaissent cohérentes et complémentaires. Les mesures en émission-réception dans du polyuréthane versé dans un moule en polycarbonate ont été réalisées pour des ondes longitudinales et transversales. Il apparaît que la célérité des

ondes longitudinales et l'atténuation représente un bon moyen d'évaluer la viscosité et de manière plus précise qu'avec des mesures de températures. Les analyses à ondes transversales ont quant à elles montré que ces ondes pouvaient se propager à partir d'un certain degré de polymérisation soit à une certaine valeur de viscosité. Par ailleurs, une mesure sur plusieurs jours a montré une forte dépendance à la température ambiante qui influe naturellement sur la viscosité du polymère.

Le deuxième chapitre a montré quelques limitations et verrous technologiques liés au procédé de transformation. En effet le rotomoulage provoque des variations d'épaisseur du polymère durant le procédé et impose la présence d'un démoulant, rendant impossibles les caractérisations présentées précédemment durant le procédé. Une technique, appelée prismétrie a donc permis de s'affranchir de ces difficultés en considérant les variations d'amplitudes d'échos s'étant propagés dans une ligne à retard en contact du polymère et subissant de ce fait des variations des coefficients de réflexion-réfraction. Les résultats présentés montrent qu'il est possible d'évaluer les évolutions des ondes longitudinales et transversales dans le polymère en mesurant les amplitudes des échos secondaires.

Chapitre 5 : Conclusions et perspectives

5. Conclusions et perspectives

Cette étude s'est concentrée sur le suivi du comportement viscoélastique des polymères, en particulier le polyuréthane, lors du procédé de rotomoulage réactif, avec pour objectif l'optimisation de la production de réservoirs de type IV pour le stockage d'hydrogène. L'un des principaux défis de cette recherche a été la mise en place d'un système de suivi en temps réel, utilisant la technologie ultrasonore, pour contrôler la viscosité du matériau durant la polymérisation. Cette étape est cruciale pour garantir la qualité des liners produits par le rotomoulage réactif, en s'assurant d'une répartition homogène du matériau dans le moule et d'une polymérisation complète.

L'un des aspects les plus innovants de cette recherche est l'utilisation des ondes ultrasonores pour suivre l'évolution de la viscosité du polyuréthane en cours de polymérisation. Contrairement aux méthodes traditionnelles de mesure de la température, qui fournissent une vision indirecte de l'évolution du polymère, les ultrasons permettent un suivi plus précis et en temps réel des propriétés mécaniques du matériau. Les techniques complémentaires, telles que la rhéométrie, la DMA et le DSC, ont renforcé cette approche en apportant une meilleure compréhension des propriétés thermomécaniques du matériau.

Cette étude explore l'utilisation des ultrasons pour suivre la viscosité des polymères durant leur polymérisation. Les mesures de vitesse des ondes ultrasonores longitudinales ont été effectuées sur un matériau polymère en transformation dans le temps. Les résultats montrent une corrélation entre la vitesse des ondes et la viscosité, suggérant que les variations de vitesse peuvent être utilisées pour surveiller la polymérisation. Les ondes transversales ont également été explorées, et leur propagation a été utilisée pour caractériser l'état d'avancement de la réaction. Il a été constaté que la viscosité augmente à mesure que la polymérisation progresse, ce qui affecte la vitesse et l'amplitude des ondes ultrasonores.

Des expériences de prismétrie ont été réalisées pour mesurer l'évolution de la viscosité du polyuréthane. L'amplitude des ondes ultrasonores, reçues en retour par le capteur, diminue à mesure que la polymérisation avance, et l'apparition des ondes transversales a été identifiée comme un indicateur clé de l'augmentation de la viscosité.

Les mesures d'amplitude ont montré que les propriétés mécaniques du polymère évoluent en réponse à la polymérisation, avec des variations dues à la température. Enfin, les essais à différentes températures ont montré que la polymérisation s'accélère avec l'augmentation de la température, modifiant les résultats des mesures ultrasonores.

Cependant, un défi majeur rencontré au cours de cette étude réside dans l'intégration des capteurs ultrasonores au sein du moule, qui tourne simultanément sur deux axes perpendiculaires durant le rotomoulage. Cette rotation complexe complique l'installation des capteurs, qui doivent être parfaitement alignés et adaptés aux conditions difficiles du processus (températures élevées, vibrations, etc.). L'optimisation de cette intégration représente un enjeu clé pour l'avenir du contrôle en temps réel par ultrasons dans les applications industrielles.

Les objectifs de la thèse ont été atteints dans plusieurs domaines. La corrélation entre les mesures ultrasonores et les propriétés rhéologiques du polyuréthane a été clairement démontrée. Cela a permis de suivre avec précision les différentes étapes de la polymérisation, notamment la gélification et la vitrification, qui sont des phases critiques du processus de rotomoulage. Grâce à cette approche, il a été possible de déterminer le point de gel, ce qui est essentiel pour garantir une bonne répartition du polymère dans le moule et pour éviter les défauts tels que les bulles d'air ou les vides dans les pièces produites.

L'intégration des ultrasons a permis une meilleure optimisation des conditions de production, notamment en assurant une polymérisation homogène du polyuréthane. Cela a conduit à une amélioration notable de la performance mécanique des pièces, ce qui est indispensable pour des applications critiques telles que le stockage d'hydrogène sous haute pression. De plus, cette méthode a permis de maîtriser plus efficacement les paramètres de production (temps, température), contribuant ainsi à réduire les coûts et à améliorer la fiabilité du procédé.

Perspectives

Malgré les résultats prometteurs, plusieurs aspects restent à approfondir dans les futurs travaux. L'intégration des capteurs ultrasonores dans un environnement industriel complexe, où les conditions de température et de rotation du moule peuvent altérer la qualité des mesures, reste un défi à surmonter. La conception de capteurs adaptés à ces conditions, ainsi que l'optimisation de leur positionnement, nécessitent des études supplémentaires.

Une extension de l'approche à d'autres propriétés du polymère, telles que la densité ou l'élasticité, améliorerait également la précision du suivi et aussi d'anticiper plus efficacement les défauts structurels dans les pièces produites. Le développement de capteurs multi-paramètres, combinant la mesure de la viscosité, de la température et des modules élastiques, offrirait une vision complète et en temps réel du comportement des polymères durant le rotomoulage.

D'un point de vue technologique, le couplage des ultrasons avec d'éventuelles autres techniques non destructives, pourrait offrir des perspectives intéressantes pour le suivi et l'optimisation du procédé. Cette approche pourrait s'étendre à d'autres matériaux polymériques ou composites, et potentiellement à d'autres procédés de mise en forme des matériaux, comme le moulage par injection ou le thermoformage.

En conclusion, cette thèse a posé des bases solides pour l'utilisation des ultrasons dans le contrôle du rotomoulage réactif. Les résultats obtenus montrent le fort potentiel de cette technologie pour améliorer la qualité des produits finis et optimiser les processus de fabrication, ouvrant ainsi la voie à des développements futurs dans les domaines des polymères et des composites.

Bibliographie

- [1] R.K. Pachauri, A. Reisinger, Changements Climatiques 2007 Rapport De Synthèse, Http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr_fr.pdf, GIEC, 2008.
- [2] G. Krinner, A. Ruane, Z. Zommers, AR6 Synthesis Report: Climate Change 2023, https://www.ipcc.ch/report/ar6/syr/downloads/report/IPCC_AR6_SYR_LongerReport.pdf
- [3] H. David A., Transportation Research Part D: Transport and Environment 13 (2008) 95-111.
- [4] Commission Des Communautés Européennes, Communication De La Commission Efficacité Energétique. <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2008:0772:FIN:FR:PDF>, Bruxelles, 2008.
- [5] H. Waisman, J. Rozenberg, O. Sassi, J.-C. Hourcade, Energy Policy 48 (2012) 744-753.
- [6] P. de Almeida, P.D. Silva, Energy Policy 37 (2009) 1267-1276.
- [7] J. Baker, J. Holdsworth, The mechanism of aromatic side chain reactions with special references to the polar effect of the substituents. Journal of Organic Chemistry, 1947. 26: p. 713-718.
- [8] J. Saunders, K. Frisch, Polyurethanes: chemistry and technology. 1962, New York: Wiley-Interscience. 147
- [9] S. Farzaneh, S. Riviere , A. Tcharkhtchi (2012) Rheokinetic of polyurethane crosslinking time-temperature-transformation diagram for rotational molding. Journal of Applied Polymer Science 125 (2):1559-1566
- [10] D.R. Miller, C.W. Macosko, « *A new derivation of post gel properties of network polymers* », Macromolecules, 1976. 9(2): p. 206-211.
- [11] J. Pascault, R. Williams, *Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1990. 28(1): p. 85-95.
- [12] P.L. Chiou, A. Letton, Modelling the chemorheology of an epoxy resin system exhibiting complex curing behaviour. Polymer, 1992. 33(18): p. 3925-3931.
- [13] E.M. Valles, C.W. Macosko (1976) The effect of network structure in the equation of rubber elasticity. Rubber Chemistry and Technology 49 (5):1232-1237.

- [14] J.M. Castro, C.W. Macosko (1980) Kinetics and rheology of typical polyurethane reaction injection molding systems. SPE Tech Pap 26:434-438.
- [15] A.Y. Malkin, S.G. Kulichikhin (1991) Rheokinetics of curing. In: Polymer Compositions Stabilizers/Curing, vol 101. Advances in Polymer Science. Springer Berlin Heidelberg, pp 217-257
- [16] P. J. Carreau, (1972). "*Rheological Equations from Molecular Network Theories.*" Transactions of the Society of Rheology, 16(1), 99-127. DOI: 10.1122/1.549276
- [17] P. J. Flory, (1941). "*Molecular Size Distribution in Three-Dimensional Polymers. I. Gelation.*" Journal of the American Chemical Society, 63(11), 3083-3090. DOI:10.1021/ja01856a061
- [18] W. H. Stockmayer, (1943). "*Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched-Chain Polymers.*" Journal of Chemical Physics, 11(2), 45-55. DOI: 10.1063/1.1723788
- [19] R.J. Crawford, and J.L. Throne, Rotational molding technology. 2001: William Andrew.
- [20] A. Tcharkhtchi, Rotomoulage de pièces en matière thermoplastique, Les tech. de l'ing AM 3706 (2004).
- [21] D. Royer et E. Dieulesaint, ondes élastiques dans les solides T1 & T2, (1996).
- [22] J.L Pelletier, M. Bocquet et Y. Le Tohic, La pratique du contrôle industriel par ultra-sons T1 & T2 (1984).
- [23] Y. Farhat, J. Bustillo, A. Achdjian, M. Nawal, D. Zaouk, J. Fortineau, Acoustic reverberation time determination in solid medium, Applied Acoustics, Volume 197, August 2022, 108958
- [24] A. Arciniegas, H. Achdjian, J. Bustillo, F. Vander Meulen, J. Fortineau Experimental Simultaneous Measurement of Ultrasonic Properties and Thickness for Defect Detection in Curved Polymer Samples, Journal of Nondestructive Evaluation, pp 36:46 (2017)
- [25] J. Bustillo, J. Fortineau, G. Gautier, M. Lethiecq, "Ultrasonic Characterization of Electrochemically Etched Porous Silicon", J. Appl. Phys., 53, pp. 060308, (2014).
- [26] G. Robin, F. Vander Meulen, N. Wilkie-Chancelier, L. Martinez, L. Haumesser, J. Fortineau, P. Griesmar, M. Lethiecq, G. Feuillard, "Ultrasonic self-calibrated method applied to monitoring of sol-gel transition", Ultrasonics 52(5), pp. 622-627, (2012).
- [27] J. Fortineau, F. Vander Meulen, L. Haumesser, S. BarrE, O. Bou Matar, G. Feuillard Evaluation of the moisture content in phenolic resin via acoustic measurements, J. Appl. Phys. 100(7) (2006)

- [28] E. Ohdaira and N. Masuzawa. Water content and its effect on ultrasound propagation in concrete - the possibility of nde. *Ultrasonics*, 38 :546–552, 2000.
- [29] K.V.D. Abeele¹ and J. De Visscher. Damage assessment in reinforced concrete using spectral and temporal nonlinear vibrations techniques. *Cement and Concrete Research*, 30 :1453–1464, 2000.
- [30] Drinkwater, Bruce W., and Paul D. Wilcox. "Ultrasonic arrays for non-destructive evaluation: A review." *NDT & E International* 39, no. 7 (October 2006): 525–41. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ndteint.2006.03.006>.
- [31] Milne, K., P. Cawley, P. B. Nagy, D. C. Wright, and A. Dunhill. "Ultrasonic Non-destructive Evaluation of Titanium Diffusion Bonds." *Journal of Nondestructive Evaluation* 30, no. 4 (July 28, 2011): 225–36.
- [32] El Boudani, M., N. Wilkie-Chancellier, L. Martinez, R. Hébert, R. Olivier, et et al. « Marble ageing characterization by acoustic waves. .» *Physics Procedia*, , 2015.
- [33] El Kettani, M.E.C., D. Leduc, C. Potel, M. Bruneau, L. Foze, et M. Predoi. « Effects of the interface roughness in metal-adhesive-metal structure on the propagation of SH waves” .» *Journal of the Acoustical Society of America*, , 2017: 4591-4599.
- [34] Fortineau, J., E. Le Clezio, F. Vander Meulen, et G. Feuillard. «Moisture content characterization in composite materials based on ultrasonic transmission measurements.» 2007.
- [35] Gauthier, C., J. Galy, M.E.C. El Kettani, D. Leduc, et J-L. Izbicki. «Evaluation of epoxy crosslinking using ultrasonic Lamb waves International .» *Journal of Adhesion and Adhesives*, 2018: 1-6.
- [36] Gauthier, C., M.E.C. El-Kettani, J. Galy, M. Predoid, D. Leduc, et J.L. Izbicki. «Lamb waves characterization of adhesion levels in aluminum/epoxy bilayers with different cohesive and adhesive properties .» *Int. J. Adhes. Adhes.*, 2017: 15-20.
- [37] McHugh, J., W. Stark, M. Jaunich. «Dynamic Mechanical Analysis (DMA) of epoxy carbon-fibre prepregs partially cured in a discontinued autoclave analogue process.» *J Polymer Testing* 2015: vol.41.
- [38] Nolle, A. W., “Acoustic Determination of the Physical Properties of Rubber-like Materials” *J. Acoustic Society of America*, 19, 194, (1946)
- [39] Nolle, A. W., Mowry, S.C., “Measurement of Ultrasonic Bulk-Wave Propagation in High Polymers”, *J. Acoustical Society of America*, 20, 432, (1948)

- [40] Nolle, A. W., Sieck, P. W., "Longitudinal and Transverse Ultrasonic Waves in a Synthetic Rubber", *J. Applied Physics*, 23, 888, (1952)
- [41] Cunningham, J. R., Ivey, D.G., "Dynamic Properties of Various Rubbers at High Frequencies", *Journal of Applied Physics*, 27, 967, (1956)
- [42] Ivey, D.G, Mrowca, B.A., Guth, E., "Propagation of Ultrasonic Bulk Waves in High Polymers", *Journal of Applied Physics*, 20, 486, (1949)
- [43] Witte, R. S., Mrowca, B.A., Guth, E., "Propagation of Audiofrequency Sound in High Polymers" *Journal of Applied Physics*, 20, 481, (1949)
- [44] Maeda, Y., "Ultrasonic Studies of high Polymers", *Journal of Polymer Science*, 18, 87, (1955)
- [45] Kolsky, H., "Stress Waves in Solids", Dover Publications, New York, (1963)
- [46] Alig, I., Fedtke, M., Häusler, K. G., Tänzer, W., Wartewig, S., "Modified Epoxies as Studied by Ultrasonic Methods", *Progr. Colloid Poly. Sci.*, 78, 54, (1988)
- [47] Alig, I., Lellinger, D., Tadjbakhsh, S., "Sonic Methods for Characterising Polymeric Materials", *Polymeric Materials Science and Engineering*, 79, 31, (1998)
- [48] Alig, I., Nancke, K., Johari, G. P., "Relaxation in Thermosets XXVI. Ultrasonic Studies of the Temperature Dependence of Curing Kinetics of Diglycidyl Ether of Bisphenol A with Catalyst", *Journal of Polymer Science: Part B*, 32, 1465, (1994)
- [49] Challis, R. E., "Viscoelasticity of thin Adhesive Layers as a function of Cure and Service Temperature Measured by a Novel Technique", *Journal of Applied Polymer Science*, 44, 65, (1992)
- [50] Challis, R. E., Cocker, R. P., Chadwick, D. L., Dare, D. J., Martin, C., Mahendrasingam, A., Fuller, W., "Ultrasonic Measurements related to Evolution of Structure in Curing Epoxy, Resins", *Plastics, Rubber and Composites*, 29, 110, (2000)
- [51] Challis, R. E., Unwin, M. E., Chadwick, D. L., Freemantle, R. J., Partridge, I. K., Dare, D. J., Karkanis, P. I., "Following Network Formation in an Epoxy/Amine by Ultrasound, Dielectric and Nuclear Magnetic Resonance Measurements: A Comparative Study, *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 1665, (2003)
- [52] Maffezoli, A., Quarta, E., Luprano, A. M., Montagna, G., Nicolais, L., "Cure Monitoring of Epoxy Matrices for Composites by Ultrasonic Wave Propagation", *Journal of Applied Polymer Science*, 73, (1999)

- [53] Lionetto, F., Maffezzoli, A., "Relaxations during the Postcure of Unsaturated Polyester Networks by Ultrasonic Wave Propagation, Dynamic Mechanical Analysis, and Dielectric Analysis", *Journal of Polymer Science Part B*, 43, 596, (2004a)
- [54] Frigione, M., Maffezzoli, A., Acierno, A., Luprano, V.A.M., Montagna, G., "Non-destructive and in-situ Monitoring of Mechanical Property Build-Up in Epoxy Adhesives for Civil Applications by Propagation of Ultrasonic Waves", *Polymer Engineering and Science*, 40, 656, (2000)
- [55] Döring, J., Stark, W., Bartusch, J., Mc Hugh, J., "Contribution to Ultrasound Cure Control for Composite Manufacturing", 15th World Congress of Non-Destructive Testing, Rome, (2000)
- [56] Döring, J., Mc Hugh, J., Schmachtenberg, E., Töpker, J., "RTM Process Optimization Using Incorporated Ultrasonic Sensors", 5. International AVK-TV Conference, Baden-Baden, Germany, (2002)
- [57] Döring, J., McHugh, J., Bartusch, J., Stark, W., "Process Monitoring using Incorporated Ultrasound Sensors" 6th International Conference for Reinforced Plastics, Baden-Baden, Germany, (2003)
- [58] Mc Hugh, J., Döring, J., Stark, W., Guey, J. L., "Relationship between the Mechanical and Ultrasound Properties of Polymer Materials", 9th European Conference on NDT, Deutsche Gesellschaft für Zerstörungsfreie Prüfung e.V Berlin, (2006)
- [59] Mc Hugh, J., Döring, J., Bartusch, J., "EU Project: Phased Array Ultrasonic Transducers for Inspection of Tubing: Project Report on Materials Selection, PROJECT NO: GRD1-2001-4053"1, Acronym: PharusIT, (2005) References 127
- [60] Mc Hugh, J., Stark, W., Döring, J., "Evaluation of the Cure Behaviour of Epoxy Resin Using Rheometric and Ultrasonic Techniques", *Nondestructive Characterization of Materials XI* (2003), 651-658; Edt. Robert E. Green, Springer-Verlag, (2003)
- [61] Mc Hugh, J., "Ultrasonic Process Monitoring for Thermosetting Polymers", MSc Research Thesis, SIMS, Cranfield University, Cranfield, England, (2001)
- [62] Stark, W., Döring, J., Kelm, J., "Measuring the State of Cure of Elastomers by using an Ultrasonic Technique" *Kautschuk-Gummi-Kunststoffe KGK*, (2002)
- [63] Stark, W., Döring, J., McHugh, J., Rath, M., "Fließ-härtungsverhalten von vernetzenden Systemen- das neue BAM Verfahren im kritischen Vergleich", 2. Int. Jahrestagung der AVK/TV, Baden-Baden, Tagungsband, (1999)

- [64] Stark, W., "Thermoanalytische Charakterisierung Duroplastischer Formmassen", *Materialprüfung*, 41, 115, (1999b)
- [65] Stark, W., Döring, J., "Aushärtung von Duroplasten mit Ultraschall messen", *Materialprüfung*, 39, 308, (1997)
- [66] Chow, A.W., Bellin, J. L., "Simultaneous Acoustic Wave Propagation and Dynamic Mechanical Analysis of Curing of Thermoset Resins", *Polymer Engineering and Science*, 32,182, (1992)

Résumé : La thèse porte sur le suivi du comportement viscoélastique du polyuréthane durant le rotomoulage réactif, visant à optimiser la fabrication de réservoirs de type IV pour l'hydrogène. Une méthode innovante de suivi en temps réel basée sur les ultrasons a été développée pour contrôler la viscosité du matériau pendant la polymérisation, garantissant ainsi une répartition homogène et une polymérisation complète, essentielles pour la qualité des pièces.

L'usage des ultrasons offre un suivi plus précis des propriétés mécaniques du polyuréthane par rapport aux méthodes traditionnelles basées sur la température. Des analyses complémentaires, telles que la rhéométrie, la DMA et la DSC, ont enrichi la compréhension des propriétés thermomécaniques du matériau. Toutefois, l'intégration des capteurs ultrasonores dans un moule rotatif a posé des défis techniques en raison des contraintes thermiques et vibratoires du processus.

Les objectifs ont été atteints, avec une corrélation établie entre les mesures ultrasonores et les propriétés rhéologiques du polyuréthane. Cette méthode permet également une meilleure maîtrise des paramètres de production, réduisant les coûts et améliorant la fiabilité du procédé.

Cependant, des améliorations restent nécessaires, notamment pour intégrer les capteurs en environnement industriel. Des études sont suggérées pour optimiser leur positionnement et leur résistance, ainsi que pour développer des capteurs multi-paramètres mesurant simultanément la viscosité, la température et les modules élastiques.

En conclusion, cette thèse démontre le potentiel des ultrasons pour améliorer le contrôle et la qualité des produits en rotomoulage réactif, ouvrant la voie à des avancées dans la production de polymères et composites haute performance.

Mots clés : Viscoélasticité, Polyuréthane, Rotomoulage, Ultrasons, Polymérisation, Rhéologie, Optimisation

Abstract : This thesis focuses on monitoring the viscoelastic behaviour of polyurethane during reactive rotational moulding, with the aim of optimising the manufacturing process for Type IV hydrogen storage tanks. An innovative real-time monitoring method based on ultrasound technology has been developed to control the material's viscosity during polymerisation, thereby ensuring a homogeneous distribution and complete polymerisation—both of which are essential for the quality of the final components.

The use of ultrasound provides a more precise assessment of the evolving mechanical properties of polyurethane compared to conventional temperature-based methods. Complementary techniques, such as rheometry, DMA, and DSC, have further enriched the understanding of the material's thermomechanical properties. However, integrating ultrasonic sensors into a rotating mould—simultaneously rotating along two axes—has posed significant technical challenges due to thermal and vibrational constraints.

While the objectives of the thesis have been partially achieved, notably by establishing a clear correlation between ultrasonic measurements and the rheological properties of polyurethane, further refinements remain necessary. This method also enhances the control of production parameters, such as temperature and processing time, thereby reducing costs and improving the overall reliability of the manufacturing process.

Nevertheless, certain challenges persist, particularly concerning the industrial integration of ultrasonic sensors. Further research is required to optimise their positioning and resilience within manufacturing environments. Moreover, the development of multi-parameter sensors capable of simultaneously measuring viscosity, temperature, and elastic moduli is suggested, in order to provide a more comprehensive assessment of the material's behaviour.

In conclusion, this thesis has demonstrated the significant potential of ultrasound technology in improving process control and product quality in reactive rotational moulding, paving the way for further advancements in the production of high-performance polymers and composites.

Key Words : Viscoelasticity, Polyurethane, Rotational Moulding, Ultrasound, Polymerisation, Rheology, Optimisation