



**HAL**  
open science

# Etude et modélisation des propriétés de systèmes réactifs thermodurcissables en cours de réticulation pour la simulation du procédé RTM

Eric M. Leroy

► **To cite this version:**

Eric M. Leroy. Etude et modélisation des propriétés de systèmes réactifs thermodurcissables en cours de réticulation pour la simulation du procédé RTM. Matériaux. INSA de Lyon, 2000. Français. NNT : tel-00006901

**HAL Id: tel-00006901**

**<https://theses.hal.science/tel-00006901>**

Submitted on 16 Sep 2004

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

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

N° d'ordre 2000ISAL0076  
Année 2000

Thèse

# **Etude et modélisation des propriétés de systèmes réactifs thermodurcissables en cours de réticulation pour la simulation du procédé RTM.**

## **Présentée devant**

L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

## **Pour obtenir**

Le grade de docteur

## **Formation doctorale**

Matériaux Polymères et Composites

École doctorale matériaux de Lyon

## **Par**

Eric Leroy

(Ingénieur INSA)

Soutenue le 27 novembre 2000 devant la Commission d'examen

## **Jury MM.**

G. Seytre	Directeur de recherche (CNRS)	Président
D. Delaunay	Directeur de recherche (CNRS)	Rapporteur
M. Vincent	Directeur de recherche (CNRS)	Rapporteur
D. Kranbuehl	Professeur (College of William & Mary, Virginie)	Examineur
M. Raynaud	Professeur (INSA de Lyon)	Examineur
J. Dupuy	Maitre de Conférence (INSA de Lyon)	Directeur
A. Maazouz	Maitre de Conférence HDR (INSA de Lyon)	Directeur

**Cette thèse a été préparée au LMM (UMR CNRS 56 27) de l'INSA de Lyon.**

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON (mai 2000)

Directeur : J. ROCHAT

Professeurs

AUDISIO S	PHYSICOCHIMIE INDUSTRIELLE
BABOUX JC	GEMPPM*
BALLAND B	PHYSIQUE DE LA MATIERE
BARBIER D	PHYSIQUE DE LA MATIERE
BASTIDE JP	THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE
BAYADA G	MAPLY - MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES DE LYON
BERGER C (Mlle)	PHYSIQUE DE LA MATIERE
BETEMPS M	AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE
BLANCHARD JM	LAEPSI ***
BOISSON C	VIBRATIONS ACOUSTIQUES
BOIVIN M	MECANIQUE DES SOLIDES
BOTTA H Equipe	DEVELOPPEMENT URBAIN
BOTTA-ZIMMERMAN M (Mme)	Equipe DEVELOPPEMENT URBAIN
BOULAYE G (Prof. émérite)	INFORMATIQUE
BRAU J	CENTRE DE THERMIQUE DE LYON – Thermique du Bâtiment
BRISSAU M	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRIQUE
BRUNET M	MECANIQUE DES SOLIDES
BRUNIE L	INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION
BUREAU JC	THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE
CAVAILLE JY	GEMPPM*
CHANTE JP	CEGELY**** - Composants de puissance et applications
CHOCAT B	UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL – Hydrologie urbaine
COUSIN M	UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL – Structures
DOUTHEAU A	CHIMIE ORGANIQUE
DUFOUR R	MECANIQUE DES STRUCTURES
DUPUY JC	PHYSIQUE DE LA MATIERE
EMPTOZ H	RECONNAISSANCE DES FORMES ET VISION
ESNOUF C	GEMPPM*
EYRAUD L (Prof. émérite)	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRIQUE
FANTOZZI G	GEMPPM*
FAVREL J	PRISMa – PProductique et Informatique des Systèmes Manufacturiers
FAYARD JM	BIOLOGIE FONCTIONNELLE, INSECTES ET INTERACTIONS
FAYET M	MECANIQUE DES SOLIDES
FERRARIS-BESSO G	MECANIQUE DES STRUCTURES
FLAMAND L	MECANIQUE DES CONTACTS
FLEISCHMANN P	GEMPPM*
FLORY A	INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION
FOUGERES R	GEMPPM*
FOUQUET R	GEMPPM*
FRECON L	INFORMATIQUE
GERARD JF	MATERIAUX MACROMOLECULAIRES
GIMENEZ G	CREATIS**
GONNARD P	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRIQUE
GONTRAND M	GEGELY**** - Composants de puissance et applications
GOUTTE R (Prof. émérite)	CREATIS **
GRANGE G	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRIQUE
GUENIN G	GEMPPM*
GUICHARDANT M	BIOCHIMIE ET PHARMACOLOGIE
GUILLOT G	PHYSIQUE DE LA MATIERE
GUINET A	PRISMa – PProductique et Informatique des Systèmes Manufacturiers
GUYADER JL	VIBRATIONS ACOUSTIQUES
GUYOMAR D	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRIQUE
JACQUET-RICHARDET G	MECANIQUE DES STRUCTURES
JOLION JM	RECONNAISSANCE DES FORMES ET VISION
JULLIEN JF	UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL – Structures
JUTARD A	AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE
KASTNER R	UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL – Géotechnique
KOULOUMDJIAN J	INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION
LAGARDE M	BIOCHIMIE ET PHARMACOLOGIE
LALANNE M (Prof. émérite)	MECANIQUE DES STRUCTURES
LALLEMAND A	CENTRE DE THERMIQUE DE LYON – Energétique et thermique
LALLEMAND M (Mme)	CENTRE DE THERMIQUE DE LYON – Energétique et thermique
LAREAL P	UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL – Géotechnique
LAUGIER A	PHYSIQUE DE LA MATIERE
LAUGIER C	BIOCHIMIE ET PHARMACOLOGIE
LEJEUNE P	GENETIQUE MOLECULAIRE DES MICROORGANISMES
LUBRECHT A	MECANIQUE DES CONTACTS
MARTINEZ Y	INGENIERIE INFORMATIQUE ET INDUSTRIELLE

MAZILLE H	PHYSICOCHIMIE INDUSTRIELLE 2/2
MERLE P	GEMPPM*
MERLIN J	GEMPPM*
MILLET JP	PHYSICOCHIMIE INDUSTRIELLE
MIRAMOND M	UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL – Hydrologie urbaine
MOREL R	MECANIQUE DES FLUIDES
MOSZKOWICZ P	LAEPSI***
NARDON P (Prof. émérite)	BIOLOGIE FONCTIONNELLE, INSECTES ET INTERACTIONS
NAVARRO A	LAEPSI***
NOURI A (Mme)	MAPLY - MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES DE LYON
ODET C	CREATIS**
OTTERBEIN M (Prof. émérite)	LEAPSI***
PASCAULT JP	MATERIAUX MACROMOLECULAIRES
PAVIC G	VIBRATIONS ACOUSTIQUES
PELLETIER JM	GEMPPM*
PERA J	UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL – Matériaux
PERACHON G	THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE
PERRIAT P	GEMPPM*
PERRIN J	ESCHIL – Equipe SCIences Humaines de l’Insa de Lyon
PINARD P (Prof. émérite)	PHYSIQUE DE LA MATIERE
PINON JM	INGENIERIE DES SYSTEMES D’INFORMATION
PLAY D	CONCEPTION ET ANALYSE DES SYSTEMES MECANIQUES
POUSIN J	MAPLY - MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES DE LYON
PREVOT P GRACIMP – Groupe de Recherche en Apprentissage, Coopération et Interfaces Multimodales pour la Productique	
PROST R	CREATIS**
RAYNAUD M	CENTRE DE THERMIQUE DE LYON – Transferts Interfaces et Matériaux
REDARCE H	AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE
REYNOUARD JM	UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL – Structures
RIGAL JF	CONCEPTION ET ANALYSE DES SYSTEMES MECANIQUES
RIEUTORD E (Prof. émérite)	MECANIQUE DES FLUIDES
ROBERT-BAUDOUY J (Mme) (Pr. émérite)	GENETIQUE MOLECULAIRE DES MICROORGANISMES
ROUBY D	GEMPPM*
ROUX JJ	CENTRE DE THERMIQUE DE LYON
RUBEL P	INGENIERIE DES SYSTEMES D’INFORMATION
RUMELHART C	MECANIQUE DES SOLIDES
SACADURA JF	CENTRE DE THERMIQUE DE LYON – Transferts Interfaces et Matériaux
SAUTERAU H	MATERIAUX MACROMOLECULAIRES
SCAVARDA S	AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE
THOMASSET D	AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE
TROCCAZ M	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRIQUE
UNTERREINER R	CREATIS**
VELEX P	MECANIQUE DES CONTACTS
VIGIER G	GEMPPM*
VINCENT A	GEMPPM*
VUILLERMOZ PL (Prof. émérite)	MATIERE
ZIMMERMANN M.(Mme)	Equipe Développement Urbain

Directeurs de recherche C.N.R.S. :

BERTHIER Y	MECANIQUE DES CONTACTS
COTTE-PATAT N (Mme)	UNITE MICROBIOLOGIE ET GENETIQUE
FRANCIOSI P	GEMPPM*
MANDRAND MA (Mme)	UNITE MICROBIOLOGIE GENETIQUE
QUINSON JL	GEMPPM*
ROCHE A	MATERIAUX MACROMOLECULAIRES
SEGUELA R	GEMPPM*

Directeurs de recherche I.N.R.A. :

FEBVAY G	BIOLOGIE FONCTIONNELLE, INSECTES ET INTERACTIONS
GRENIER S	BIOLOGIE FONCTIONNELLE, INSECTES ET INTERACTIONS

Directeurs de recherche I.N.S.E.R.M. :

PRINGENT AF (Mme)	BIOLOGIE ET PHARMACOLOGIE
MAGNIN I (Mme)	CREATIS**

\*GEMPPM GROUPE D’ETUDE METALLURGIE PHYSIQUE ET PHYSIQUE DES MATERIAUX  
\*\* CREATIS CENTRE DE RECHERCHE ET D’APPLICATIONS EN TRAITEMENT DE L’IMAGE ET DU SIGNAL  
\*\*\*LAEPSI LABORATOIRE d’ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DES PROCEDES ET SYSTEMES INDUSTRIELS  
\*\*\*\*CEGELYCENTRE DE GENIE ELECTRIQUE DE LYON

**ECOLE DOCTORALES ET DEA HABILITES**

ECOLE DOCTORALES n° code national	RESPONSABLE PRINCIPAL	CORRESPONDANT INSA	DEA INSA n° code national	RESPONSABLE DEA INSA
<b>CHIMIE DE LYON</b> (Chimie, Procédés, Environnement) <b>EDA206</b>	M. D. SINOÛ UCBL1 04.72.44.62.63 Sec 04.72.44.62.64 Fax 04.72.44.81.60	M. P. MOSZKOWICZ 83.45 Sec 84.30 Fax 87.17	Chimie Inorganique <b>910643</b>	M. J.F. QUINSON Tel 83.51 Fax 83.28
			Sciences et Stratégies Analytiques <b>910634</b>	
			Sciences et Techniques du Douchet <b>910675</b>	M. P. MOSZKOWICZ Tel 83.45 Fax 87.17
<b>ECONOMIE, ESPACE ET MODELISATION DES COMPORTEMENTS</b> (EMC) <b>EDA417</b>	M.A. BONNAFOUS LYON 2 04.72.72.64.38 Sec 04.72.72.64.03 Fax 04.72.72.64.48	Mme M. ZIMMERMANN 84.71 Fax 87.96	Villes et Sociétés <b>911218</b>	Mme M. ZIMMERMANN Tel 84.71 Fax 87.96
			Dimensions Cognitives et Modélisation <b>992678</b>	M. L. FRECON Tel 83.39 Fax 83.18
<b>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</b> (E.E.A.) <b>EDA160</b>	M. G. GIMENEZ INSA DE LYON 83.32 Fax 83.26		Automatique Industrielle <b>910676</b>	M. M. BETEMPS Tel 83.59 Fax 83.33
			Dispositifs de l'Electronique Intégrée <b>910696</b>	M. D. BARBIER Tel 83.47 Fax 60.81
			Genie Electrique de Lyon <b>910665</b>	M. J.P. CHANTE Tel 87.26 Fax 83.30
			Images et Systemes <b>992254</b>	Mme I. MAGNIN Tel 83.63 Fax 83.26
<b>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</b> (EM2) <b>EDA403</b>	M. J.P. FLANDROIS UCBL1 04.78.86.31.50 Sec 04.78.86.31.52 Fax 04.78.86.31.49	M. S. GRENIER 79.88 Fax 83.34	Analyse et Modélisation des Systemes Biologiques <b>910509</b>	M. S. GRENIER Tel 79.88 Fax 83.34
			Informatique Fondamentale <b>992107</b>	
<b>INFORMATIQUE ET INFORMATION POUR LA SOCIETE</b> <b>EDA 407</b>	M. J.M. JOLION INSA DE LYON 87.39 Fax 80.97		Documents Multimedia, Images et Systemes d'Information Communicants <b>992774</b>	M. A. FLORY Tel 84.66 Fax 83.97
			Extraction des Connaissances a partir des Données <b>992099</b>	M. J.F. BOULICAUT Tel 89.05 Fax 87.13
			Informatique et Systemes Cooperatifs pour l'Entreprise <b>950131</b>	M. A. GUINET Tel 83.94 Fax 83.38
<b>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTÉ</b> (EDISS) <b>EDA205</b>	M. A. J. COZZONE UCBL1 04.72.72.26.72 Sec 04.72.72.26.75 Fax 04.72.72.26.01	M. M. LAGARDE 82.40 Fax 83.24	Biochimie <b>930032</b>	M. M. LAGARDE Tel 82.40 Fax 83.24
<b>MATERIAUX DE LYON</b> UNIVERSITE LYON 1 <b>EDA 034</b>	M. J. JOSEPH ECL 04.72.18.62.44 Sec 04.72.18.62.51 Fax 04.72.18.60.90	M. J.M. PELLETIER 83.18 Fax 84.29	Genie des Matériaux : Microstructure, Comportement Mécanique, Durabilité <b>910527</b>	M. R. FOUCHERES Tel 83.85 Fax 88.30
			Matériaux Polymères et Composites <b>910607</b>	M. H. SAUTEREAU Tel 81.78 Fax 83.27
			Matrices Condensées, Surfaces et Interfaces <b>910577</b>	M. G. GUILLOT Tel 81.61 Fax 83.31
<b>MATHEMATIQUES ET INFORMATIQUE FONDAMENTALE</b> (Math IF) <b>EDA 409</b>	M. NICOLAS UCBL1 04.72.44.83.11 Fax 04.72.43.00.35	M. J. POUSIN 88.36 Fax 83.29	Analyse Numérique, Equation Dérivée partielle et Calcul Scientifique <b>910281</b>	M. G. BAYADA Tel 83.12 Fax 83.29
<b>MECANIQUE ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</b> (MEGA) <b>EDA162</b>	M. J. BATAILLE ECL 04.72.18.61.56 Sec 04.72.18.61.60 Fax 04.78.64.71.45	M. MIRAMOND 82.16 Fax 87.10	Acoustique <b>910016</b>	M. J.L. GUYADER Tel 80.80 Fax 87.12
			Genie Civil <b>992610</b>	M. M. MIRAMOND Tel 82.16 Fax 87.10
			Genie Mécanique <b>992111</b>	M. G. DALMAZ Tel 83.03 Fax 04.78.89.09.80
			Thermique et Energétique <b>910018</b>	Mme M. LALLEMAND Tel 81.54 Fax 60.10

En grisé : Les formations doctorales et DEA dont l'INSA est établissement principal

*A ma famille*

## Avant-propos

Je tiens tout d'abord à remercier Messieurs les Professeurs Jean François GERARD et Jean-Pierre PASCAULT de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, dans lequel le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé.

Mes remerciements vont aussi particulièrement à mes Directeurs de Thèse, Jérôme DUPUY et Abderrahim MAAZOUZ, pour m'avoir permis de mener à bien ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à Messieurs Didier DELAUNAY et Michel VINCENT, tous deux Directeurs de Recherche au CNRS, d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse, ainsi qu'à Messieurs Gérard SEYTRE, Directeur de Recherche CNRS, David KRANBHUEL, professeur au College of William and Mary de Williamsburg, et Martin RAYNAUD, professeur à l'INSA de Lyon, pour leur participation au jury.

Je remercie l'ensemble des personnes ayant collaboré aux travaux présentés ici, et particulièrement Messieurs Jean-Marie LETOFFE, Directeur de Recherche au CNRS et Jean-Luc BAILLEUL, Maître de Conférence à l'IUT de Nantes.

Enfin, merci à toutes les personnes que j'ai eu le plaisir de côtoyer au cours de ces trois années passées au laboratoire.

# Sommaire



## **Sommaire**

<b>Introduction générale</b>	<b>10</b>
<b>Première partie :</b>	
<b>Présentation du cadre de l'étude et définition des objectifs</b>	<b>12</b>
Sommaire	13
Introduction	15
Chapitre I : Présentation du procédé RTM	16
Chapitre II : Modélisation et Simulation du procédé	23
Conclusion de la première partie	42
Bibliographie de la première partie	43
<b>Deuxième partie :</b>	
<b>Etude de la cinétique de réaction en calorimétrie</b>	<b>45</b>
Sommaire	46
Introduction	50
Chapitre I : Choix d'une méthode de caractérisation cinétique et définition du plan de travail	51
Chapitre II : Présentation du système composite modèle utilisé	56
Chapitre III : Etude bibliographique des problèmes liés à la caractérisation de cinétiques de réticulation par DSC en balayage de température	63

Chapitre IV : Etude théorique en simulation des problèmes liés à l'analyse des thermogrammes DSC en balayage de température et de l'utilisation de l'énergie d'activation pour l'estimation de paramètres	75
Chapitre V : Etude expérimentale de la cinétique de réaction du monomère dicyanate ester en DSC	95
Chapitre VI : Mesures de propriétés thermophysiques	107
Chapitre VII : Etude de la réaction en macro calorimétrie	114
Conclusion de la deuxième partie	123
Bibliographie de la deuxième partie	125
<b>Troisième partie :</b>	
<b>Etude des écoulements et de la rhéologie</b>	<b>127</b>
Sommaire	128
Introduction	130
Chapitre I : Caractérisation expérimentale du tenseur de perméabilité	131
Chapitre II : Etude de la rhéologie du système cyanate ester catalysé	157
Conclusion de la troisième partie	178
Bibliographie de la troisième partie	180
<b>Conclusion générale</b>	<b>183</b>
<b>Annexes</b>	<b>186</b>

# **Introduction générale**

Le procédé de Moulage par Transfert de Résine (*Resin transfer Molding* : RTM) consiste à fabriquer des pièces en matériaux composites « en injectant une résine thermodurcissable dans un moule fermé à l'intérieur duquel un renfort fibreux a été préalablement disposé ».

Utilisé principalement dans les industries aéronautique et automobile, il reste cependant un procédé souvent difficile à maîtriser et dont le développement semble aujourd'hui plus que jamais dépendant des efforts de recherche dans les domaines de la modélisation et de la simulation.

Ainsi, depuis quelques années, des chercheurs d'horizons très différents ont contribué à l'amélioration et l'optimisation de ce procédé : chimistes, spécialistes des matériaux, rhéologues, mécaniciens des fluides, thermiciens, numériciens ...

Ce travail de thèse a pour objectif principal de mettre à contribution l'expérience du Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires (LMM) dans les domaines de la chimie et chimiorhéologie des réseaux polymères thermodurcissables.

Compte tenu de la forte interdisciplinarité de cette problématique, nous avons été amenés à collaborer avec différentes équipes de recherche, aussi bien au sein de l'INSA de Lyon dans le cadre d'un Bonus Qualité Recherche (BQR), qu'à l'extérieur.

Le travail est organisé en trois parties :

La première partie vise à donner un aperçu global du procédé RTM et du savoir-faire actuel en matière de modélisation, à travers une étude de l'importante bibliographie disponible, et ceci dans le but de définir des pistes de travail pour le spécialiste des matériaux polymères.

La deuxième partie concerne la modélisation des cinétiques de réticulation et a pour finalité de développer les méthodes de caractérisation par calorimétrie. Ces dernières apparaissent en effet comme une étape charnière entre le savoir-faire acquis en chimie des thermodurcissables par le LMM et la modélisation du procédé RTM.

Enfin, la troisième et dernière partie regroupe les travaux réalisés dans les domaines de la rhéologie et des écoulements. Parmi les sujets qui y sont traités, on retiendra principalement le problème de la caractérisation de la perméabilité des renforts, l'étude de la chimiorhéologie et le suivi in situ des propriétés rhéologiques au cours du procédé.

Pour chacune des parties, vous trouverez au début un sommaire détaillé et à la fin les références bibliographiques correspondantes.

## **Première partie :**

### **Présentation du cadre de l'étude et définition des objectifs**

# Sommaire

Sommaire	13
Introduction	15
<b>Les matériaux composites et leur mise en œuvre</b>	<b>15</b>
<b>Objectifs de la première partie</b>	<b>15</b>
Chapitre I : Présentation du procédé RTM	16
<b>1 Le procédé RTM</b>	<b>16</b>
1.1 Concept d'injection sur renfort	16
1.2 Procédés industriels	16
1.3 Avantages du procédé RTM	17
1.4 Limites actuelles	18
<b>2 Les matériaux</b>	<b>19</b>
2.1 La matrice	19
2.1.1 <i>Réaction de polymérisation</i>	19
2.1.1.A Cas isotherme	19
2.1.1.B Cas général non isotherme	20
2.1.1.C Influence de l'histoire thermique	20
2.1.1.D Description thermodynamique	20
2.1.2 <i>Formulation pour le procédé RTM</i>	20
2.2 Le renfort : Un matériau complexe	21
2.2.1 <i>Un constituant de base : Les fibres</i>	21
2.2.2 <i>Une géométrie multi-échelles</i>	21
2.2.3 <i>Des propriétés de surface</i>	22
<b>3 Conclusion du chapitre: Intérêt de la modélisation</b>	<b>22</b>
Chapitre II : Modélisation et Simulation du procédé	23
<b>1 Introduction : Différents phénomènes et niveaux d'approche</b>	<b>23</b>
1.1 Quels objectifs pour la modélisation ?	23
1.2 Les différents phénomènes mis en jeu et leurs interactions	24
<b>2 Etat de l'art de la modélisation</b>	<b>25</b>
2.1 Ecoulements	25
2.1.1 <i>Description qualitative de l'écoulement</i>	25
2.1.2 <i>Modélisation du remplissage</i>	25
2.1.2.A Utilisation de la Loi de DARCY	25
2.1.2.B Etablissement de l'équation de l'écoulement	27
2.1.2.C Limites de validité de la loi de DARCY	27
2.1.2.D Modélisation de l'influence du flux microscopique	28
2.1.3 <i>Modélisation de la perméabilité</i>	28

2.1.4	<i>Modélisation de la viscosité</i>	29
2.1.4.A	Phénomènes pris en compte	29
2.1.4.B	Approche théorique de la modélisation	30
	i) Viscosité initiale	30
	ii) Viscosité en cours de réaction	31
2.1.4.C	Modélisation pratique : Lois de comportement empiriques	31
	i) Lois du type $\eta = \eta(t, T)$	32
	ii) Lois du type $\eta = \eta(\alpha, T)$	33
2.1.4.D	Conclusion	34
2.2	Réaction chimique	35
2.2.1	<i>Forme générale des modèles cinétiques utilisés</i>	35
2.2.2	<i>Exemples de modèles cinétiques</i>	36
	2.2.2.A Modèle de KAMAL et SOUROUR	36
	2.2.2.B Modèle de BAILLEUL et al	36
2.2.3	<i>Modélisation de la chaleur de réaction</i>	37
2.3	Transferts Thermiques	37
2.3.1	<i>Modélisation de la capacité calorifique et de la masse volumique</i>	38
	2.3.1.A Capacité calorifique de la matrice	38
	2.3.1.B Masse volumique de la matrice	39
2.3.2	<i>Modélisation de la conductivité thermique</i>	39
2.4	Couplage des modèles	40
	2.4.1 Phase de réaction	40
	2.4.2 Phase d'injection	40
<b>3</b>	<b>Conclusion du chapitre: Application à la simulation du procédé</b>	<b>41</b>
	Conclusion de la première partie	42
	<b>Pistes de travail pour le spécialiste des matériaux polymères</b>	<b>42</b>
	<b>Objectifs du travail expérimental</b>	<b>42</b>
	Bibliographie de la première partie	43

# Introduction

## Les matériaux composites et leur mise en œuvre

Un matériau composite est par définition un mélange hétérogène de matériaux de natures différentes, le but étant d'allier les propriétés de chacun des constituants [HAW 99]. Nous nous intéressons ici au cas particulier des matériaux composites dans lesquels un arrangement de fibres d'un matériau résistant (le renfort) est noyé dans une matrice polymère thermodurcie dont la résistance mécanique est beaucoup plus faible. Le rôle de la matrice est de maintenir la disposition géométrique de la structure fibreuse, de la protéger de l'environnement extérieur et de lui transmettre les sollicitations auxquelles est soumise la pièce. Il en résulte que les performances mécaniques du matériau composite ainsi formé dépendent fortement de la liaison entre fibres et matrice. Cette dernière se présente sous la forme d'une interface diffuse appelée interphase. Sa formation ayant lieu lors de l'élaboration du composite, on comprend alors l'importance de la maîtrise du procédé de mise en œuvre [LAR 94].

Ainsi, la démarche de choix des matériaux de base, renfort et matrice, est indissociable du choix du procédé de mise en œuvre, on parle alors d'Approche Intégrée du couple procédé/matériaux [CAR 96].

Lors de la conception d'une pièce en matériau composite, de nombreux critères viennent s'ajouter, techniques d'une part (taille et forme de la pièce, performances requises, cadence de production, propriétés de mise en œuvre de la matrice, compatibilité avec les fibres ...) et économiques d'autre part (coût, volume de production, investissements...).

## Objectifs de la première partie

Nous commencerons par présenter le procédé RTM, puis les matériaux utilisés (**chapitre I**). Tout en donnant ainsi une vision globale du procédé, nous nous efforcerons de mettre en évidence les problèmes rencontrés lors de la mise en œuvre et leur lien avec les différents phénomènes physico-chimiques susceptibles d'intervenir. Cela nous permettra de mettre en évidence l'intérêt majeur de la modélisation et de la simulation pour la maîtrise et l'optimisation du procédé.

Nous essaierons ensuite de donner un aperçu détaillé de l'état de l'art actuel dans ces deux domaines (**chapitre II**). Puis, nous nous intéresserons plus particulièrement à la modélisation et à la mesure des propriétés des matériaux intervenant dans la simulation du procédé, ce qui nous permettra de dégager des pistes de recherche pour le spécialiste des matériaux polymères.

Enfin, nous définirons les objectifs du travail expérimental réalisé au cours de la thèse, qui sera développé dans les deux parties suivantes.



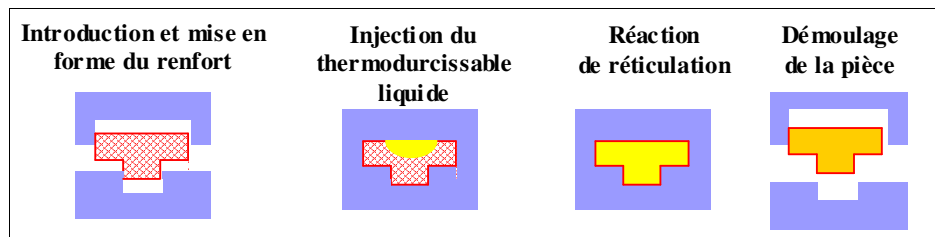
# Chapitre I :

## Présentation du procédé RTM

### 1 Le procédé RTM

#### 1.1 Concept d'injection sur renfort

Au procédé de Moulage par Transfert de Résine (Resin Transfer Molding : RTM), on associe généralement un concept de moulage de pièces en matériau composite à l'origine d'un certain nombre de procédés industriels actuels regroupés sous le nom de Liquid Composite Molding (LCM) ou encore procédés d'injection sur renfort, [CAR 96] [HAW 99]. Il peut être décomposé en quatre étapes principales illustrées par la **figure 1**.



**Figure 1** : Etapes principales des procédés LCM.

Le renfort fibreux sec qui va constituer l'armature de la pièce composite finale est initialement introduit dans un moule et mis en forme, cette tâche pouvant aussi être effectuée avant l'introduction du renfort, on parle alors de préforme fibreuse. Après fermeture du moule et compression du renfort, un polymère thermodurcissable liquide est injecté dans le moule, imprégnant ainsi le renfort. Une fois le moule rempli, la réaction de réticulation est initiée. Finalement, le démoulage intervient lorsque la pièce a atteint un niveau de réticulation suffisant. Cette dernière étape du procédé peut éventuellement être suivie d'une post-réaction.

#### 1.2 Procédés industriels.

Cette description schématique a le mérite de donner un aperçu clair du concept RTM. Cependant, dans la pratique, il existe une grande interaction entre les différentes étapes ici séparées. De ce fait, la conception d'une pièce réalisée en RTM nécessite une approche globale [HAW 99].

Pour donner un exemple, le choix de l'architecture de la préforme doit être fait bien sûr en fonction des propriétés mécaniques finales recherchées, mais aussi en tenant compte de la « processabilité » : facilité d'imprégnation, temps de remplissage du moule, caractéristiques du système thermodurcissable, etc.

Par ailleurs, il convient d'insister sur la grande souplesse d'application du concept RTM [CAR 96] [HAW 99]. Dans le cas du procédé RTM classique, l'injection est réalisée sous basse pression (inférieure à 10 bars) et à faible débit (de l'ordre du litre par minute), ceci pour des temps de cycles de quelques dizaines de minutes. Les nombreuses variantes visent principalement soit à faciliter la phase d'imprégnation du renfort, par exemple en utilisant une assistance sous vide (*Vacuum Assisted RTM*) ou une distribution ingénieuse du flux (SCRIMP, RFI), soit à réduire le temps de cycle en utilisant des pressions et débits d'injection plus élevés et des systèmes plus réactifs (*High Speed RTM*).

### 1.3 Avantages du procédé RTM

Les avantages du procédé RTM sont nombreux, ce qui explique sa popularité croissante dans la majorité des secteurs de l'industrie des matériaux composites au cours des 20 dernières années [CAR 96] [HAW 99]:

- Grande versatilité du procédé, aussi bien du point de vue économique que technique. Le procédé est utilisable de la façon la plus artisanale à la plus automatisée. La sophistication et le prix des équipements dépendent des cadences et de la qualité du résultat souhaités. Le RTM est actuellement le seul procédé capable de satisfaire à la fois les exigences des industries automobile (faible coût / moyennes et (potentiellement) grandes séries) et aéronautique (hautes performances / petites et moyennes séries).
- Les différentes variantes du RTM permettent son adaptation à une grande variété de renfort et de matrices. Par rapport à l'utilisation de préimprégnés, le coût des matières premières et de leur stockage est plus faible.
- Des pièces très complexes et de grande taille peuvent être réalisées, tout en ayant un bon contrôle des dimensions et de l'état de surface.
- La séparation des étapes de mise en forme du renfort et d'élaboration du matériau composite offre la possibilité d'un haut degré de contrôle de la microstructure (taux de fibre, orientation).
- D'un point de vue sanitaire, le travail en moule fermé permet de réduire considérablement les contacts entre l'opérateur et les monomères ainsi que les émissions de produits nocifs tels que le styrène dans le cas des polyesters insaturés. Cette particularité a été une des causes de son développement à partir des années 70 et sera probablement un avantage certain dans un avenir proche, compte tenu du développement des normes européennes.

## 1.4 Limites actuelles

En dépit de ces avantages, l'utilisation du RTM reste encore aujourd'hui bien moins répandue que celle d'autres procédés de moulage (moulage par contact-projection, réticulation de pré-imprégnés sous presse ou en autoclave) [CAR 96]. Cela tient à différentes raisons :

- Historiquement, la technologie RTM est relativement ancienne puisque issue du procédé MARCO datant des années 40. On se situe alors au moment de la naissance des matériaux composites modernes. Cependant, le développement tardif de renforts et surtout de systèmes thermodurcissables adaptés au procédé a entraîné une longue période de veille technologique durant laquelle le RTM est resté à l'état de procédé semi-industriel [CAR 96].
- La durée des temps de cycles a toujours été et reste un handicap majeur du RTM. Jusque dans les années 60, son utilisation reste limitée à l'industrie navale [CAR 96] [POT 99]. Il est utilisé essentiellement pour des pièces en petite série où seul l'aspect de surface compte (coques de bateau).
- Malgré son développement dans l'industrie automobile, impulsé par la crise pétrolière [GUY 95], il reste encore cantonné à des niches dépassant rarement les moyennes séries. Le développement de la technologie SRIM (*Structural Resin Injection Molding*), hybride entre le RTM et le RIM (*Reaction Injection Molding*), qui ouvrirait la porte à la production en grande série par la réduction des temps de cycle est freiné par une maîtrise du procédé rendue plus difficile.
- L'utilisation dans l'industrie aéronautique, où la qualité des pièces prime sur la quantité, se développe de manière plus soutenue, malgré la stagnation actuelle des matériaux composites dans ce domaine. Toutefois, là encore, l'optimisation du procédé reste difficile du fait du nombre important de paramètres à maîtriser et de leurs interactions. La qualité de l'imprégnation constitue un problème récurrent [HAW 99].
- Enfin, la séparation des étapes de mise en forme du renfort et d'élaboration du matériau composite, si elle constitue un avantage conceptuel, peut devenir un piège pour le concepteur [HAW 99]. Par exemple, il est arrivé que des moules coûteux, conçus pour la réalisation de pièces complexes, se révèlent inutilisables en pratique du fait de l'impossibilité d'imprégner correctement le renfort pendant l'injection [ADV 94].

D'une manière générale, malgré un concept simple, le RTM apparaît comme un procédé complexe. Sa maîtrise en vue du dépassement des limites actuelles de son développement (réduction des temps de cycle et maîtrise de l'imprégnation du renfort) nécessite vraisemblablement encore d'importants efforts de recherche et développement. Cependant, de part ses avantages, et au vu des nombreux programmes de recherche, académiques et industriels, le concernant de part le monde, il représente un enjeu important pour l'industrie des matériaux composites.

## 2 Les matériaux

### 2.1 La matrice

Les matrices utilisées en RTM sont des systèmes réactifs thermodurcissables. A l'état initial, elles se présentent sous la forme d'un liquide composé d'un ou plusieurs monomères multifonctionnels qui, par une réaction de polymérisation thermoactivée, vont former un réseau tridimensionnel solide, infusible et insoluble.

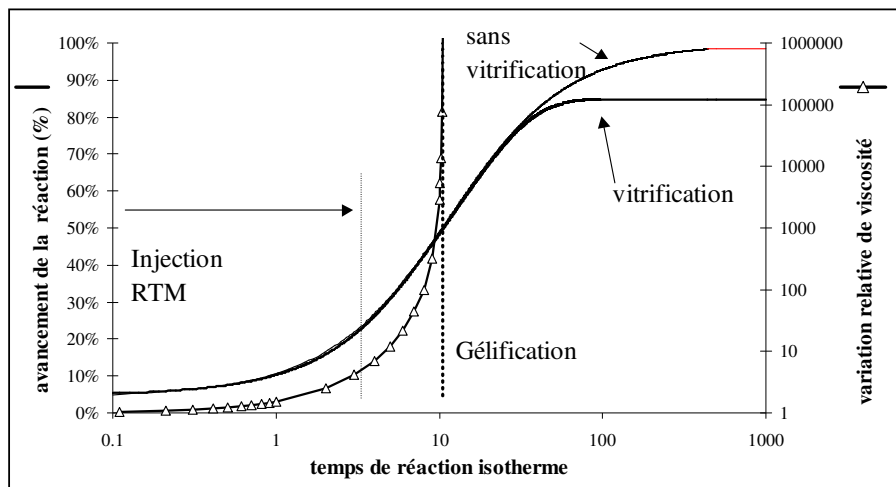
#### 2.1.1 Réaction de polymérisation

##### 2.1.1.A Cas isotherme

Si on considère le cas simple d'une réaction dans des conditions isothermes (**figure 2**), le système réactif initialement liquide voit sa viscosité augmenter progressivement avec la taille des molécules qui le composent jusqu'à la formation d'une macromolécule de taille macroscopique qui entraîne la divergence de la viscosité.

Après cette transformation structurale appelée gélification, le comportement macroscopique du matériau devient celui d'un solide viscoélastique. La réaction se poursuit néanmoins sans ralentissement particulier au sein du solide jusqu'à atteindre une réaction quasi complète des monomères présents initialement, ceci à condition que la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du matériau en évolution reste inférieure à la température de réaction.

Dans le cas contraire, le matériau subit une deuxième transformation structurale : la vitrification et adopte un comportement vitreux. La diminution de mobilité moléculaire associée ralentit considérablement la réaction qui devient contrôlée par la diffusion. Il est alors nécessaire d'augmenter la température de réaction et de la maintenir supérieure à  $T_g$  pour atteindre le taux d'avancement de la réaction maximal.



**Figure 2 :** Réaction de réticulation isotherme : Evolutions de la viscosité et de la conversion en fonction du temps.

### 2.1.1.B Cas général non isotherme

Lors du procédé RTM, la matrice est en fait soumise à un cycle thermique plus complexe. Prenons le cas d'une injection réalisée dans un moule préchauffé : la matrice liquide voit tout d'abord sa température augmenter au contact des fibres et des parois du moule, puis la chaleur dégagée par la réaction vient à son tour augmenter la température. Compte tenu de la faible conductivité thermique des matrices polymères, on observe alors la formation, dans la pièce, d'un champ de température non uniforme et qui évolue dans le temps [BAI 97] [HAW 99].

### 2.1.1.C Influence de l'histoire thermique

Cette histoire thermique au cours de la mise en forme détermine les propriétés finales de la matrice réticulée, notamment la température de transition vitreuse, liée au taux de réaction atteint. Par ailleurs, si l'évolution du champ de température n'est pas contrôlée durant le procédé, cela peut aboutir à la formation de points chauds qui conduisent à une mauvaise uniformité des propriétés de la pièce ou pire à la dégradation locale de la matrice.

### 2.1.1.D Description thermodynamique

La maîtrise de l'élaboration du matériau dépendant de son évolution avec l'histoire thermique, il est intéressant de pouvoir décrire son état à tout moment de la réaction.

Au cours de celle-ci, la matrice est un mélange d'espèces chimiques de différentes tailles et fonctionnalités ce qui rend difficile sa description détaillée. Il est alors commode de définir une grandeur appelée degré de conversion, notée  $\alpha$ , qui décrit l'avancement de la réaction, entre l'état initial où aucune des fonctions chimiques n'a réagi ( $\alpha = 0$ ) et l'état final après réaction totale ( $\alpha = 1$ ).

Un autre effet important dont il faudrait tenir compte est celui des variations de volume spécifique qui sont en général non négligeables. Néanmoins, compte tenu de la difficulté de suivre et quantifier ces variations de volume en cours de réaction, nous n'en avons pas tenu compte.

Ainsi, considérant que l'effet de la pression (faible dans le cas du RTM) peut lui aussi être négligé, nous décrivons l'état de la matrice en chacun de ses points au cours du procédé par seulement deux variables d'état : la température et le degré de conversion.

## 2.1.2 Formulation pour le procédé RTM

La majorité des thermodurcissables est utilisable en RTM, bien que les polyesters insaturés et les époxydes avec durcisseur amine soient les plus répandus. On citera en particulier, les réseaux phénoliques, les bismaléimides, et les cyanates ester. La plupart du temps, il convient plus de parler de formulation. Différents additifs sont en effet généralement mélangés au(x) monomère(s) : catalyseur, agents anti-retrait, démoulants, charges, additifs destinés à améliorer la ténacité de la matrice finale dont le comportement est souvent de type fragile.

Le choix du type de matrice et de la formulation est bien entendu fait en fonction des propriétés finales recherchées (propriétés mécaniques, adhésion aux fibres, tenue thermique, vieillissement, aspect de surface, ...), du coût et des exigences du procédé. Néanmoins, l'utilisation du procédé RTM, nécessite que la formulation possède une viscosité suffisamment faible sur une certaine plage de température et pendant un temps assez long afin de permettre l'imprégnation du renfort, après quoi la réaction de réticulation doit se terminer rapidement pour pouvoir procéder au démoulage de la pièce.

## 2.2 Le renfort : Un matériau complexe

Au moment de l'injection, la préforme fibreuse que le fluide thermodurcissable doit venir imprégner est un solide complexe, tant sur le plan de sa nature physico-chimique que de part sa structure géométrique.

### 2.2.1 *Un constituant de base : Les fibres*

Un large éventail de matériaux de renfort peut être utilisé en RTM. La plupart des matériaux fibreux sont représentés [HAW 99] : fibres de verre, de carbone, d'aramide, fibres thermoplastiques ou encore fibres naturelles (jute, chanvre) ... Leur choix dépend principalement du type d'application. On retiendra que les secteurs automobile et aérospatial privilégient respectivement les fibres de verre pour leur faible coût et les fibres de carbone pour leurs propriétés mécaniques et leur légèreté.

### 2.2.2 *Une géométrie multi-échelles*

La géométrie de la préforme influe très largement sur l'écoulement et sur la facilité d'imprégnation lors de la phase de remplissage. Elle nécessite une observation à plusieurs échelles [PAR 94].

A l'échelle microscopique, on trouve la fibre qui constitue la plus petite unité contenue par le renfort ( $\sim 10 \mu\text{m}$  de diamètre). Les fibres sont regroupées sous forme de torons comprenant entre 200 et 4000 fibres qui peuvent eux aussi être rassemblés pour former des mèches. On se situe alors à l'échelle mésoscopique.

Ce sont ces torons ou ces mèches qui servent à la confection de la « préforme » macroscopique soit directement par tissage tridimensionnel soit par l'intermédiaire de plis bidimensionnels, tissés ou non (mat), voire de nappes unidirectionnelles, qui sont ensuite assemblés.

Cette deuxième solution est de loin la plus répandue actuellement du fait de sa grande versatilité, du coût plus faible et de la grande variété des plis 2D. Cependant, l'assemblage de plis présente le désavantage de pouvoir être long et difficile. Il nécessite généralement une étape de préformage avant la mise en place du renfort dans le moule RTM. On retiendra que le type de plis utilisé (mat, tissus plus ou moins complexe) influe largement sur les propriétés de la préforme : taux de fibre maximal (compressibilité), complexité de la géométrie de la pièce (drapa-

bilité). Par ailleurs, la cohésion de la préforme est la plupart du temps assurée par un liant polymère (thermoplastique ou thermodurcissable) incorporé aux plis.

### 2.2.3 Des propriétés de surface

Cette dernière observation nous amène à considérer la nature physico-chimique de la préforme. Pour des raisons de compatibilité entre les fibres et la matrice, on modifie généralement les propriétés de surface des fibres, soit par des traitements de surface, soit par l'addition d'un ensimage. Physiquement, l'ensimage ou le traitement de surface correspondent à une couche de seulement une centaine de nanomètres à la surface des fibres. Néanmoins, l'énorme surface de contact entre la matrice et les fibres par unité de volume rend leur influence non négligeable. Outre une modification de la mouillabilité de la préforme [LAR 94] [KAR 97], cette influence peut se manifester par une modification locale des propriétés de la matrice (viscosité, réactivité) par la dissolution du liant ou de l'ensimage [KAR 97]. Dans le cas des fibres de verre, l'adsorption d'eau par les fibres peut aussi avoir un effet sur la cinétique de réaction.

## 3 Conclusion du chapitre: Intérêt de la modélisation

Cette présentation succincte du RTM met en évidence la nécessité d'une optimisation du procédé pour la poursuite de son développement industriel. On comprend alors intuitivement l'intérêt fondamental de la modélisation du procédé et du développement d'outils de simulation numérique.

Selon VELTEN [VEL 98], l'intérêt majeur d'une modélisation quantitative du procédé RTM et des procédés complexes en général réside dans les paramètres clefs qui en découlent. La modélisation peut en effet être abordée selon deux aspects : la simulation d'observations expérimentales d'une part et la détermination des paramètres clefs du procédé d'autre part :

- Dans le premier cas, les paramètres du modèle sont considérés comme des paramètres ajustables, l'objectif étant la concordance entre les prédictions et les mesures expérimentales.
- Par opposition, dans le deuxième cas, la détermination des paramètres du modèle vise à la compréhension du procédé. Ces paramètres traduisent en effet les différents phénomènes physiques mis en jeu, et en ce sens, la connaissance de ces paramètres est équivalente à la connaissance du procédé. Après quoi le modèle établi peut être utilisé de manière prédictive à travers un code de calcul afin d'aider l'ingénieur dans la conception.

Dans le cas du RTM, l'examen des matériaux utilisés (matrice et renfort), compte tenu de la complexité de leur nature, de leurs comportements et de leurs interactions, laisse supposer que les paramètres de la modélisation du procédé seront essentiellement des propriétés des matériaux.

# Chapitre II : Modélisation et Simulation du procédé

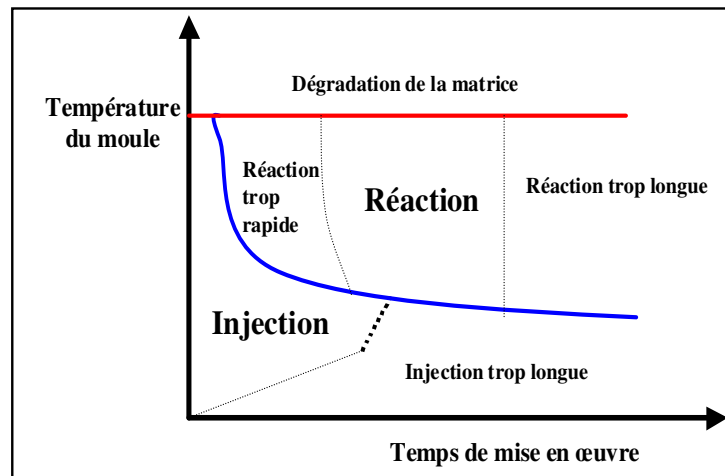
## 1 Introduction : Différents phénomènes et niveaux d'approche

### 1.1 Quels objectifs pour la modélisation ?

Il est évident que face à un procédé aussi complexe que le RTM, le raffinement de la modélisation dépend des objectifs de chacun. A l'heure actuelle, on peut distinguer deux niveaux d'approche du problème. Le premier est essentiellement quantitatif et a pour but la simulation. Il nécessite par conséquent un compromis entre la précision de la simulation et des temps de calcul raisonnables, d'où une limitation du nombre de phénomènes décrits, contrairement au deuxième niveau d'approche qui vise à la compréhension profonde des phénomènes physiques et chimiques. En contrepartie, il reste pour l'instant de nature plus qualitative du fait de la lourdeur des modèles qui en découlent.

Du point de vue quantitatif, l'objectif de la modélisation correspond à l'établissement d'un diagramme de moulabilité (**figure 3**) permettant à partir de la connaissance des paramètres du modèle (propriétés de la matrice, du renfort, du moule) et des conditions aux limites (pression ou débit d'injection, température du moule, ...), de prédire le comportement du procédé à travers un certain nombre de variables d'état (champs de température, de pression, de degré de conversion ...).

Il devient alors possible d'optimiser les paramètres (à travers le choix des matériaux et de l'outillage) et les conditions aux limites afin d'arriver au résultat recherché, à savoir l'obtention d'une pièce composite correspondant au cahier des charges que l'on s'est fixé au départ.



**Figure 3** : Diagramme de moulabilité.



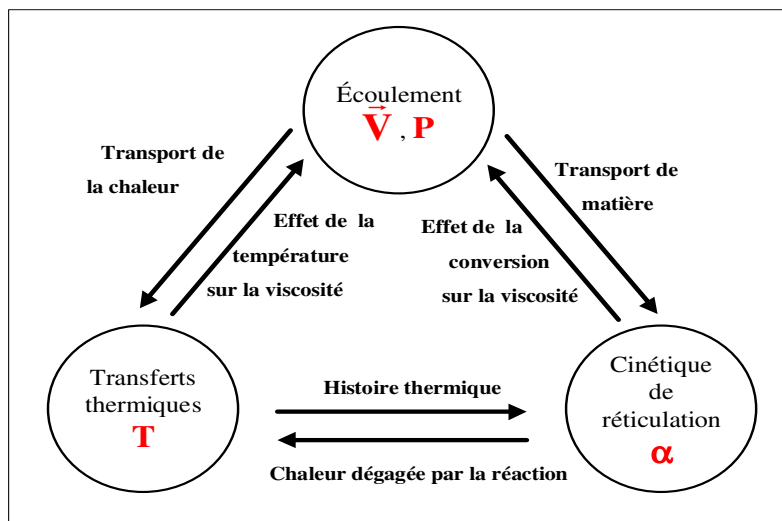
## 1.2 Les différents phénomènes mis en jeux et leurs interactions

Comme nous l'avons vu lors de la présentation du procédé, les différentes étapes du RTM interagissent fortement. Il en est de même pour les phénomènes physiques et chimiques qu'elles mettent en jeux.

L'étape de préformage conditionne les propriétés géométriques du renfort (taux de fibres, architecture spatiale, rigidité ...) on peut cependant la considérer comme extérieure au procédé en ce sens qu'elle ne fait que définir certaines propriétés du renfort.

En revanche, l'injection constitue l'étape clef du procédé. C'est aussi la plus complexe à modéliser. On peut néanmoins décomposer le problème en trois sous modèles interagissant entre eux (**figure 4**):

- Le modèle de l'écoulement régit par les équations de conservation de la masse et de la quantité de mouvement et dont les variables d'état sont la pression et la vitesse.
- L'équation de la chaleur qui décrit la conservation de l'énergie et dont la variable d'état est la température
- Le modèle cinétique basé sur la conservation des espèces chimiques et dont la variable d'état est le degré de polymérisation.



**Figure 4 :** Modélisation de l'injection RTM.

On s'aperçoit alors que la modélisation de l'étape de réaction est un cas simplifié du problème de l'injection, où l'écoulement n'intervient plus.

Finalement, la modélisation globale du RTM passe par la modélisation et le couplage de trois « sous procédés » que sont l'écoulement, les transferts thermique et la cinétique de réaction chimique.

## 2 Etat de l'art de la modélisation

### 2.1 Ecoulements

Lors de la phase d'injection du procédé RTM, le système réactif thermodurcissable liquide doit à la fois remplir l'ensemble des cavités laissées libres par le renfort fibreux présent dans le moule et imprégner/mouiller correctement ce dernier. Une modélisation rigoureuse se doit donc de fournir des paramètres caractéristiques de ces deux phénomènes.

#### 2.1.1 Description qualitative de l'écoulement

La prise en compte de l'ensemble des phénomènes intervenant sur l'écoulement nécessite une observation à trois échelles [PAR 94] :

Le **flux macroscopique** correspond à l'avancée du fluide entre les mèches du renfort. Il est le résultat de l'action de forces motrices induites par le gradient de pression entre le fluide et l'air (ou le vide) présent dans le moule. Ce flux assure le **remplissage du moule**. Sa maîtrise permet d'éviter la formation de « zones sèches » (*Dry spot*) et de contrôler le temps de remplissage.

Le **flux microscopique** est caractéristique de l'avancée du fluide entre les monofilaments qui constituent les fibres du renfort. Il doit sa progression à la pression capillaire existant le long des filaments et à un gradient de pression interfilamentaire. Il est le moteur de l'**imprégnation des fibres** et est susceptible d'influencer le flux macroscopique. Une trop grande inhomogénéité entre flux macroscopique et microscopique peut entraîner la formation de microvides.

Le **flux moléculaire** est le résultat de l'action des molécules situées à la surface des fibres. Il conditionne le **mouillage des fibres** et est largement influencé par les affinités entre l'ensimage et le fluide [KAR 97]. Au cours de l'injection, ses effets se limitent à une influence sur le flux microscopique, due en particulier aux chaînes pendantes et à la dissolution de l'ensimage dans le fluide qui entraîne une variation locale de la viscosité.

#### 2.1.2 Modélisation du remplissage

##### 2.1.2.A Utilisation de la Loi de DARCY

Le flux macroscopique peut être décrit simplement en considérant le renfort comme un solide poreux offrant une certaine résistance lorsqu'un fluide le traverse. Cette action du renfort sur le flux macroscopique est quantifiée par sa perméabilité.

Historiquement, la notion de perméabilité a été introduite par DARCY en 1856 [DAR 1856]. En mesurant la chute de pression lors du passage de l'eau à travers une colonne de sable (considérée comme un solide poreux) en fonction du débit, il en déduisit une relation empirique permettant de quantifier la résistance de la colonne de sable et qui est connue sous le nom de **Loi de DARCY** :

$$Q = K \frac{A \Delta P}{\eta \Delta L}$$

**Équation 1**

- Où :
- Q : débit volumique du fluide ( $m^3 \cdot s^{-1}$ )
  - $\Delta P$  : perte de charge de l'écoulement (Pa)
  - $\Delta L$  : longueur de l'écoulement (m)
  - $\eta$  : viscosité du fluide (Pa.s)
  - A : section de l'écoulement ( $m^2$ )
  - K : perméabilité du milieu poreux ( $m^2$  ou DARCY). On remarque que cette grandeur est homogène à une surface. Grossièrement, on peut considérer qu'elle correspond au carré du diamètre moyen des pores.

L'application de la Loi de DARCY à l'injection RTM nécessite son extension aux écoulements tridimensionnels [GOU 95] :

$$\bar{v} = -\frac{\bar{K}}{\eta} \cdot \nabla P$$

**Équation 2**

- avec :
- $\bar{v}$  : champ de vitesse du fluide
  - $\nabla P$  : gradient de pression

Dans cette nouvelle formulation, la perméabilité intervient sous la forme d'un tenseur  $\bar{K}$  du troisième ordre, supposé symétrique [WEI 98 A].

$$\bar{K} = \begin{bmatrix} k_{xx} & k_{xy} & k_{xz} \\ k_{xy} & k_{yy} & k_{yz} \\ k_{xz} & k_{yz} & k_{zz} \end{bmatrix}_{x,y,z} = \begin{bmatrix} k_{Xp} & 0 & 0 \\ 0 & k_{Yp} & 0 \\ 0 & 0 & k_{Zp} \end{bmatrix}_{Xp, Yp, Zp}$$

**Équation 3**

Moyennant cette hypothèse, la caractérisation de la perméabilité nécessite de connaître uniquement six paramètres indépendants [WEI 98 A] : L'orientation des trois directions principales  $X_p$ ,  $Y_p$ ,  $Z_p$  et les valeurs des perméabilités principales associées  $k_{Xp}$ ,  $k_{Yp}$  et  $k_{Zp}$ . La perméabilité effective dans n'importe quelle direction de l'espace peut ensuite être calculée à partir de ces six paramètres.

### 2.1.2.B Etablissement de l'équation de l'écoulement

L'ajout d'une condition de conservation de la masse à la loi de DARCY supposant l'incompressibilité du fluide (**équation 4**) conduit à l'équation de l'écoulement (**équation 5**) [ADV 94], qui permet de simuler le remplissage connaissant les conditions aux limites de pression et/ou de vitesse. En pratique, ces conditions aux limites sont la pression ou le débit imposé au seuil d'injection, une vitesse nulle à la paroi (hypothèse de non glissement) et une condition de pression au niveau des événements.

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0$$

**Équation 4**

$$\nabla \cdot \left( \frac{\overline{\mathbf{K}}}{\eta} \cdot \nabla P \right) = 0$$

**Équation 5**

L'écoulement macroscopique est donc finalement décrit par un modèle à deux paramètres que sont la viscosité du fluide et le tenseur de perméabilité du renfort. Si les conditions sont telles que la loi de DARCY est effectivement valable et que les effets du flux macroscopique sont négligeables, la validité des prédictions de l'équation de l'écoulement macroscopique dépend essentiellement de la connaissance de ces deux paramètres.

### 2.1.2.C Limites de validité de la loi de DARCY

La loi de DARCY repose sur un certain nombre d'hypothèses, dont la validité est parfois critiquable dans le cas du RTM :

- Le fluide est supposé newtonien et incompressible, ce qui est justifié si la fin de l'injection a lieu bien avant la gélification.
- Le milieu poreux est indéformable. Cette condition pourra être mise à mal si des pressions d'injection supérieures aux pressions de préformage du renfort sont employées [WEI 98 B].
- L'écoulement doit être laminaire. Cette hypothèse est généralement vérifiée en RTM classique, car l'injection a lieu à débit ou pression faible. Par contre, dans le cas du *High Speed-RTM* où le flux est plus important, l'équation de DARCY ne suffit plus à décrire l'effet du renfort sur l'écoulement [TUC 94].
- Le milieu poreux est supposé totalement saturé en fluide, ce qui est bien sûr faux lors du remplissage où il existe toujours une zone au voisinage du front de matière où la saturation n'est que partielle.
- La taille des pores est supposée faible par rapport aux dimensions du milieu poreux.
- Enfin, la perméabilité est définie comme une propriété intrinsèque du milieu poreux, supposée indépendante de la nature du fluide et les effets de diffusion et capillarité sont négligés. En pratique ces hypothèses ne seront pas vraies, en particulier au voisinage du front de matière. Elles constitueront une bonne approximation uniquement si l'influence des flux microscopique et moléculaire sur l'écoulement sont négligeables devant celle du flux macroscopique.

### 2.1.2.D Modélisation de l'influence du flux microscopique

En pratique, l'influence du flux microscopique dépend aussi bien de l'architecture du renfort à cette échelle que de son affinité avec la matrice, de la vitesse de l'écoulement. Le problème de l'imprégnation peut en effet être abordé de deux manières différentes, en introduisant des paramètres supplémentaires, caractéristiques de l'écoulement à l'échelle microscopique.

Par analogie avec le flux macroscopique, on peut tout d'abord définir une perméabilité à l'échelle mésoscopique [CHA 93] [PAR 94], on a alors un comportement fortement anisotrope suivant que les torons soient perpendiculaires ou parallèles à la direction du front. Il est ainsi possible de modéliser le flux microscopique par la loi de DARCY pour des architectures simples. On observe alors que l'importance de la contribution du flux microscopique dépend de la différence entre les perméabilités macroscopique et mésoscopique.

Une autre approche consiste à prendre en compte les interactions entre les fibres et la matrice à travers les énergies de surface [AHN 91] [KAR 97], ce qui amène à considérer la contribution de la pression capillaire à l'écoulement. L'influence du flux microscopique sur l'écoulement dépend cette fois de l'importance de cette contribution par rapport à celle de la pression appliquée par le système d'injection.

Ces deux approches conduisent à la même conclusion : pour un couple renfort/matrice donné, le rôle joué par le flux microscopique dépend de la vitesse de l'écoulement macroscopique. Si celle-ci est trop lente, l'écoulement microscopique, plus rapide entraîne une diffusion au front de matière et inversement, si la vitesse de remplissage est trop rapide, elle se trouve freinée afin de permettre l'imprégnation.

### 2.1.3 Modélisation de la perméabilité

L'utilité de ce paramètre est qu'il permet d'englober l'ensemble des effets dus à la nature géométrique milieu poreux constitué par le renfort. Sa prédiction peut être effectuée selon deux approches : l'une analytique et l'autre numérique [ADV 94].

Dans chacun des cas, la démarche consiste à définir un volume représentatif de la périodicité spatiale de géométrie du renfort et à résoudre l'écoulement dans cet élément. La relation obtenue entre la chute de pression induite par le renfort et le flux de matière permet d'identifier la perméabilité par comparaison avec la loi de DARCY, supposée valable à l'échelle macroscopique.

Des expressions analytiques de la perméabilité en fonction du diamètre des fibres, de leur arrangement spatial et de la porosité ont pu être développées à partir d'un modèle d'écoulement capillaire en considérant des géométries idéalisées (arrangement de tubes parallèles ou perpendiculaires au flux de matière)

La prédiction de la perméabilité de tissus réels nécessite quant à elle une approche numérique du fait de la complexité de leurs géométries. Il faut alors résoudre l'équation de STOKES sur le volume élémentaire. Malheureusement, cette méthode reste encore limitée à l'heure

actuelle. Elle ne permet en particulier pas de déterminer les directions principales de perméabilité [ADV 94]. Pour cette raison, en pratique, les composantes du tenseur de perméabilité doivent être mesurées expérimentalement à partir de l'écoulement dans différentes configurations.

#### 2.1.4 Modélisation de la viscosité

##### 2.1.4.A Phénomènes pris en compte

Lors de la mise en œuvre d'un composite, la viscosité d'une matrice thermodurcissable à un instant  $t$  est influencée par son histoire thermique qui définit l'état d'avancement de la réaction, par la température  $T$ , la pression  $P$ , la vitesse de déformation  $\dot{\gamma}$  et la présence du renfort que l'on peut représenter dans un premier temps par une variable  $R$ . On donc dans le cas général [HAL 96]:

$$\boxed{\eta = \eta(T, t, P, \dot{\gamma}, R)} \quad \text{Équation 6}$$

Dans le procédé RTM, la viscosité doit être modélisée lors du remplissage, c'est à dire bien avant le gel. On peut donc raisonnablement négliger l'influence de la vitesse de déformation en considérant que la matrice se comporte comme un fluide newtonien.

De plus, l'injection ayant généralement lieu à pression faible, on négligera aussi l'influence de cette variable sur la viscosité. Il reste donc a priori trois variables susceptibles d'influencer la viscosité lors du procédé :

- L'histoire thermique définissant l'état d'avancement de la réaction, l'effet du temps et de la température pourra aussi bien être exprimé en fonction de la température et du degré de conversion  $\alpha$ . En laissant de côté l'influence du renfort, on a donc :

$$\boxed{\begin{array}{l} \eta = \eta(T, t) \\ T = T(t) \\ \alpha = \alpha(T, t) \end{array} \Leftrightarrow \eta = \eta(T, \alpha)} \quad \text{Équation 7}$$

- L'effet du renfort est par contre plus difficile à caractériser par une seule variable  $R$ , son interaction avec la matrice durant le remplissage étant mal connue. Potentiellement, le phénomène le plus probable est la dissolution dans la matrice des molécules présentes à la surface des fibres (liant, ensimage, eau ...) qui peut entraîner une modification de la viscosité directement par plastification à travers la modification de la cinétique de réaction. Cette dernière peut par ailleurs être influencée par une migration de certaines espèces chimiques de la matrice à la surface des fibres. Au cours du remplissage, une telle dissolution dépendra vraisemblablement de la vitesse de la matrice, de son temps de contact avec les fibres et de la solubilité des espèces dans la matrice.

Par conséquent, la prise en compte de l'effet du renfort sur la viscosité lors de la phase d'injection est particulièrement difficile à modéliser, ce qui explique qu'il soit négligé dans l'ensemble des travaux publiés sur le RTM où la viscosité est représentée par une fonction du temps et de la température ou plus généralement du temps et du degré de conversion.

### 2.1.4.B Approche théorique de la modélisation

D'après les travaux de BERRY et FOX [CHE 93], on peut exprimer la viscosité d'une substance comme le produit d'un facteur de forme  $F$  dépendant de la taille et de la forme des molécules présentes et d'un facteur de friction  $\zeta$  fonction de la température ou de la densité:

$$\eta = F \cdot \zeta \quad \text{Équation 8}$$

Dans le cas d'un polymère thermodurcissable, ces deux facteurs évoluent au cours de la réaction de réticulation.

#### i) Viscosité initiale

A l'état initial, le milieu est composé d'une population stable de molécules plus ou moins grandes, mais de tailles relativement faibles. La viscosité dépend donc uniquement du facteur de friction  $\zeta$  qui peut être exprimé par l'équation de VOGEL [CHE 93] :

$$\zeta = \zeta_0 \exp \left[ \frac{B}{f_g + \alpha_1 (T - T_g)} \right] \quad \text{Équation 9}$$

Où  $\zeta_0$  est un facteur de friction intrinsèque, indépendant de la température et de la masse moléculaire ;  $f_g$  est la fraction de volume libre à la température de transition vitreuse  $T_g$  ;  $B$  est un paramètre ajustable qui représente la fraction volumique critique nécessaire au déplacement d'un segment de chaîne ; et  $\alpha_1$  est le coefficient d'expansion au dessus de  $T_g$ .

La viscosité initiale peut donc être modélisée par l'équation de WILLIAMS, LANDEL et FERRY (WLF) [LAN 86] :

$$\ln \left[ \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_g)} \right] = \frac{C_1 [T - T_g]}{C_2 + [T - T_g]} \quad \text{Équation 10}$$

avec :

$$C_1 = -\frac{B}{f_g} \quad \text{Équation 11}$$

$$C_2 = \frac{f_g}{\alpha_1} \quad \text{Équation 12}$$

Si la température est suffisamment élevée par rapport à la température de transition vitreuse, l'évolution de la viscosité peut être décrite plus simplement par une loi de type Arrhenius sur un domaine de température peu étendu [LAN 86].

$$\eta_0 = A \exp \left( \frac{E_V}{RT} \right) \quad \text{Équation 13}$$

$$\text{Où : } \quad \boxed{A = F_o \zeta_o \quad (\text{Pa.s})} \quad \text{Equation 14}$$

$$\boxed{E_v = \frac{BR}{\alpha_1} \quad (\text{J.mol}^{-1})} \quad \text{Équation 15}$$

Cette approximation est en général valable pour les matrices utilisée en RTM, et à l'avantage de réduire la modélisation de la viscosité à seulement deux paramètres si l'on considère comme négligeable l'avancée de la réaction pendant le remplissage.

### ii) Viscosité en cours de réaction

Lors de la réaction, l'augmentation de la taille des molécules influence à la fois  $F$  et  $\zeta$  [CHE 93] :

- L'évolution du facteur de friction est due à l'évolution de  $f_g$ ,  $T_g$  et  $\alpha_1$ . Aussi, leur effet sur la viscosité est de plus en plus important au fur et à mesure que l'écart ( $T-T_g$ ) diminue.
- Le facteur de forme  $F$  est sensible à la masse molaire moyenne des molécules mais aussi aux branchements (très nombreux dans le cas d'une réaction de réticulation).

Pour des polymères linéaires, la relation entre la viscosité et la masse molaire moyenne en masse dépend de la masse critique d'enchevêtrement  $M_c$  :

$$\eta \propto M_w \quad \text{pour} \quad M_w < M_c \quad \text{Équation 16}$$

$$\eta \propto M_w^{3,4} \quad \text{pour} \quad M_w > M_c \quad \text{Équation 17}$$

Par contre, pour les polymères branchés, il n'existe pas de relation bien établie entre les paramètres moléculaires et la viscosité. Cependant, il semble que l'on puisse tenir compte de cet effet en multipliant la masse moléculaire  $M_w$  par un facteur  $g$  traduisant la modification du rayon de giration due aux branchements.

On notera par ailleurs, que suivant le type de polymérisation, la distribution des tailles des molécules évolue différemment, l'effet sur la viscosité sera donc a priori très différent. Dans le cas d'une réaction de polycondensation, l'augmentation de taille est relativement uniforme, par contre, pour une polymérisation en chaîne, il y a formation rapide d'une population de grandes molécules baignant au milieu des petites.

#### 2.1.4.C Modélisation pratique : Lois de comportement empiriques

Compte tenu de la complexité du phénomène, il n'existe à l'heure actuelle que des modèles empiriques décrivant l'évolution de la viscosité en fonction de l'histoire thermique et de différents paramètres ajustables.

Un problème général des modèles empiriques est que le choix d'un modèle ne garantit pas la possibilité de décrire le comportement expérimental de n'importe quel thermodurcissable.



L'ensemble des modèles décrits dans la littérature ayant fait l'objet d'une revue relativement récente [HAL 96], nous nous contenterons de citer les plus significatifs.

i) Lois du type  $\eta = \eta(t, T)$

Ce sont les plus anciennes historiquement. Leur principal intérêt est qu'elles ne dépendent pas de la précision du modèle cinétique nécessaire au calcul du degré de conversion. Cette particularité est d'un intérêt non négligeable en début de réaction où, comme le fait remarquer FONTANA [FON 98], la viscosité est extrêmement sensible à l'augmentation de la conversion.

La majorité des lois proposées est basée sur un formalisme de type Arrhenius et peut être décrite par la forme générale suivante [HAL 96] :

$$\ln[\eta(t, T)] = \ln A + \frac{E_v}{RT} + \int_0^t \left[ k_k \exp\left(\frac{E_k}{RT}\right) \right] dt \quad \text{Équation 18}$$

Où : Les paramètres A et  $E_v$  définissent la viscosité initiale et  $k_k$  et  $E_k$  sont des constantes empiriques rendant compte de l'effet de la cinétique de réaction.

Néanmoins, FONTANA [FON 98] propose une approche différente du problème qui consiste à établir un système d'abaques en utilisant le principe de superposition. Il considère qu'indépendamment de l'histoire thermique, la viscosité est déterminée uniquement par la température, cette approximation étant raisonnable loin de la gélification.

On peut alors effectuer une normalisation de la viscosité  $\eta_i$  à une température  $T_i$  à une viscosité  $\eta_r$  à une température de référence  $T_r$ , ceci à l'aide d'une fonction de décalage  $f$  (*shifting function*) :

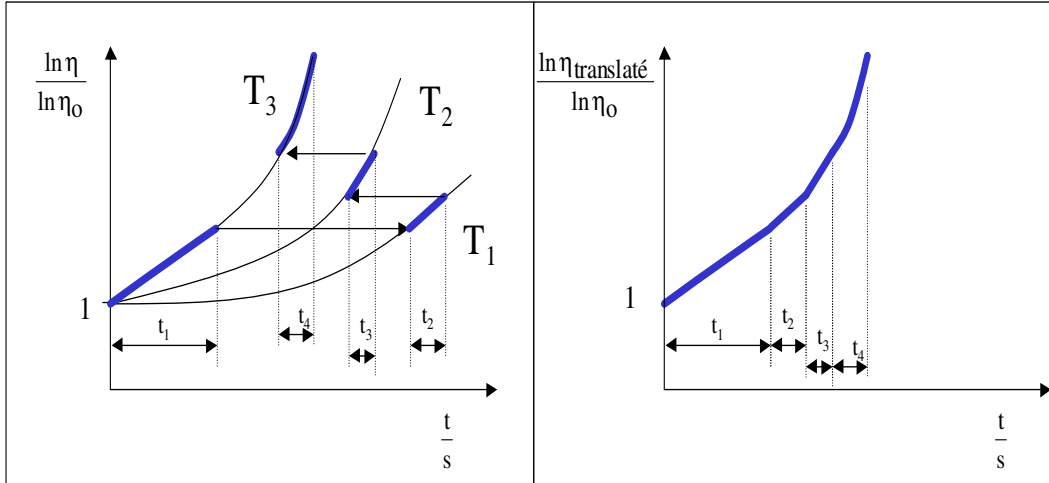
$$\eta_r = \exp(\ln \eta_i) + f(T_i - T_r) \quad \text{Équation 19}$$

Ce qui entraîne l'égalité :

$$\eta_r = \exp(\ln \eta_1) + f(T_1 - T_r) = \exp(\ln \eta_2) + f(T_2 - T_r) \quad \text{Équation 20}$$

L'application de cette méthode est illustrée par la **figure 5** pour le cycle thermique suivant :  $t_1$  secondes à une température  $T_3$ ,  $t_2$  secondes à une température  $T_1$  inférieure à  $T_3$ ,  $t_3$  secondes à une température  $T_2$  intermédiaire et enfin,  $t_4$  secondes de nouveau à la température  $T_3$

Dans le cas du procédé RTM où la variation de température est continue, l'application de cette méthode pose le problème de l'établissement des abaques qui nécessite d'une part grand nombre d'expériences de suivi de la viscosité lors de réactions isothermes et d'autre part l'interpolation du comportement entre les températures de mesures. Néanmoins, elle permet d'obtenir de très bons résultats avec différents types de résines en considérant une simple interpolation linéaire [FON 98].



**Figure 5 :** Illustration de l'approche de FONTANA.

ii) Lois du type  $\eta = \eta(\alpha, T)$

Malgré la difficulté de leur mise en œuvre, ces lois sont beaucoup plus en vogue que les précédentes. La principale raison à cela est qu'elles sont obtenues à partir des formalismes théoriques présentés plus haut [HAL 96].

On peut les classer en deux catégories, suivant le type de dépendance en température considérée : l'une basée sur l'équation de WLF et l'autre sur une équation de type Arrhenius.

- L'équation de WLF peut en effet être étendue au cas du thermodurcissable en réaction en introduisant une variation avec le degré de conversion des paramètres  $C_1$  et  $C_2$  et de la température de transition vitreuse  $T_g$ , la viscosité à  $T_g$  étant considérée comme constante :

$$\ln \left[ \frac{\eta(T, \alpha)}{\eta_0(T_g)} \right] = \frac{C_1(\alpha) \cdot [T - T_g(\alpha)]}{C_2(\alpha) + [T - T_g(\alpha)]} \quad \text{Équation 21}$$

- Une variante consiste à exprimer l'évolution de la structure du matériau à travers l'évolution de la masse molaire moyenne en masse  $M_w$  et de  $T_g$  avec la conversion :

$$\eta(T, \alpha) = \eta_0 \cdot \exp \left[ \frac{B}{f_g + \alpha_1 (T - T_g(\alpha))} \right] \cdot \bar{M}_w(\alpha) \quad \text{Équation 22}$$

Où :  $B$ ,  $f_g$ ,  $\alpha_1$  et  $\eta_0$  sont des constantes.

- Un modèle similaire peut être obtenu en considérant une variation arhénienne de la viscosité en fonction de la température :

$$\eta(T, \alpha) = A \exp\left(\frac{E_v}{RT}\right) \left[\frac{\overline{M}_w(\alpha)}{M_0}\right]^{C+D/RT} \quad \text{Équation 23}$$

Où :  $M_0$  est la masse molaire initiale et C, D, A et  $E_v$  sont des constantes.

- Enfin, le terme de structure peut aussi être exprimé en utilisant une extension de la théorie de la percolation, applicable normalement à l'approche de la gélification :

$$\eta(T, \alpha) = A \exp\left(\frac{E_v}{RT}\right) \left[\frac{\alpha_{gel}}{\alpha_{gel} - \alpha}\right]^{a\alpha+b} \quad \text{Équation 24}$$

Où :  $\alpha_{gel}$  est le degré de conversion au point de gel et a, b, A et  $E_v$  sont des constantes.

#### 2.1.4.D Conclusion

A l'instar de la perméabilité, la viscosité apparaît comme une des propriétés les plus difficiles à modéliser lors du procédé. Les différents modèles disponibles étant empiriques, il conviendra pour chaque système thermodurcissable, de déterminer expérimentalement le modèle le plus adapté et d'en estimer les paramètres afin d'obtenir un écart minimal entre prédictions et mesures expérimentales.

## 2.2 Réaction chimique

D'après la **figure 4**, la modélisation de la cinétique de réaction doit permettre d'exprimer d'une part l'évolution du degré d'avancement  $\alpha$  et du flux de chaleur dégagé par la réaction par unité de masse, cette deuxième grandeur étant donnée par le produit de la chaleur de réaction  $\Delta H_r$  par la vitesse de réaction **[ADV 94]** :

$$\boxed{\frac{\partial Q}{\partial t} = \Delta H_r \frac{\partial \alpha}{\partial t}} \quad \text{Équation 25}$$

Où : Q est la chaleur dégagée par unité de masse.

### 2.2.1 Forme générale des modèles cinétiques utilisés

Comme il a été dit précédemment, il est possible de décrire l'état d'avancement de la réaction simplement à l'aide du degré de conversion. Dans ces conditions, en supposant que la réaction chimique est thermiquement activée comme c'est le cas en RTM, celle-ci peut être modélisée à l'aide d'une équation différentielle **[YOU 96]** :

$$\boxed{\frac{\partial \alpha}{\partial t} = F(\alpha, T)} \quad \text{Équation 26}$$

Avec pour condition initiale un degré de conversion  $\alpha_0$  au temps  $t = 0$ .

Un tel modèle cinétique est dit de type phénoménologique, car il décrit l'évolution globale de la réaction à travers le degré de conversion et de la température sans se soucier directement des espèces chimiques présentes.

On suppose généralement que les contributions du degré de conversion et de la températures sont indépendantes **[YOU 96]**, d'où la forme :

$$\boxed{\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \sum K_i(T) \cdot f_i(\alpha)} \quad \text{Équation 27}$$

Où : Les  $f_i(\alpha)$  sont appelées des fonctions cinétiques correspondant chacune à une réaction ou un ensemble de réactions et  $K_i(T)$  sont des constantes d'Arrhenius :

$$\boxed{K_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)} \quad \text{Équation 28}$$

Où :  $E_i$  est l'énergie d'activation et  $A_i$  le facteur de fréquence de la réaction ou du groupe de réactions.

## 2.2.2 Exemples de modèles cinétiques

Les modèles cinétiques phénoménologiques peuvent reposer sur des considérations théoriques sur le mécanisme réactionnel, ou bien être de nature totalement empirique. Dans ce second cas, le sens physique des paramètres du modèle sera plus ambigu et il sera plus hasardeux d'utiliser le modèle de façon prédictive pour des conditions de température et de conversion éloignées de celles qui auront servi à la détermination des paramètres. Nous citerons deux exemples :

### 2.2.2.A Modèle de KAMAL et SOUROUR

Ce modèle a été établi pour les systèmes époxyde avec durcisseur amine en considérant directement les réactions mises en jeu [KAM 73] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_1(1-\alpha)^2 + K_2(\alpha+a)(1-\alpha)^2 \quad \text{Équation 29}$$

Où :  $a$  est un paramètre proportionnel à la quantité initiale de catalyseur.

Néanmoins, il est aussi utilisé sous une forme étendue (équation 30), de manière totalement empirique cette fois, pour décrire d'autres réactions de réticulation, notamment dans le cas de polyesters insaturés [GUY 95] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_1(1-\alpha)^n + K_2(\alpha+a)^m(1-\alpha)^n \quad \text{Équation 30}$$

Où :  $m$  et  $n$  sont des exposants ajustables.

### 2.2.2.B Modèle de BAILLEUL et al.

Par opposition au premier, ce modèle illustre le cas d'une description totalement empirique de la réaction [BAI 97] :

$$\frac{\partial\alpha}{\partial t} = K_{\text{ref}} \cdot \exp\left(-A \cdot \left(\frac{T_{\text{ref}}}{T} - 1\right)\right) \cdot \sum_{i=0}^7 a_i \cdot \alpha^i \quad \text{Équation 31}$$

Son avantage est de permettre la description d'un nombre important de réactions, néanmoins sa plage de fiabilité sera limitée à des températures voisines de la température de référence  $T_{\text{ref}}$  choisie.

### 2.2.3 Modélisation de la chaleur de réaction

En supposant que le mécanisme réactionnel est le même tout au long de la réticulation, la chaleur de réaction doit être indépendante de la conversion. Par contre, d'après la thermodynamique, on doit tenir compte de sa variation avec la température, décrite par la loi de Kirchhoff [GUY 95] :

$$\Delta H_r(T) = \Delta_r H(T_0) + \int_{T_0}^T (C_{p1}(T) - C_{p0}(T)) dT \quad \text{Équation 32}$$

Où :  $C_{p0}(T)$  et  $C_{p1}(T)$  sont respectivement les capacités calorifiques de la matrice initiale et après réaction totale à l'état caoutchoutique (c'est à dire en l'absence de vitrification) ; et  $\Delta_r H(T_0)$  est la valeur de la chaleur de réaction à une température de référence  $T_0$ .

On remarque que la plupart des auteurs négligent cette variation avec la température et considèrent une valeur constante de la chaleur de réaction [YOU 96].

## 2.3 Transferts Thermiques

Dans cette section, nous considérerons le cas simplifié de la phase de réaction (après la fin du remplissage), le principe de conservation de l'énergie est alors décrit par l'équation de la chaleur sans transferts de masse [ADV 94] :

$$\underbrace{\nabla \left( \overline{\lambda}_{\text{composite}} \nabla T \right)}_{\text{conductivité}} - \underbrace{[\rho C_p]_{\text{composite}}}_{\text{capacité}} \frac{\partial T}{\partial t} + \underbrace{\rho_{\text{matrice}(1-V_f)} \Delta H_r}_{\text{source}} \frac{\partial \alpha}{\partial t} = 0 \quad \text{Équation 33}$$

Où :

- $\rho_{\text{matrice}}$  est la masse volumique de la matrice (en  $\text{Kg/m}^3$ )
- $[\rho C_p]_{\text{composite}}$  est la capacité calorifique volumique du composite (en  $\text{J/m}^3$ )
- $V_f$  est le taux volumique de fibres (pourcentage, supposé constant).
- $\overline{\lambda}_{\text{composite}}$  est le tenseur de conductivité thermique du composite.

Tout comme le tenseur de perméabilité, ce tenseur est supposé symétrique [TUC 94]. Dans le cas général, il est donc caractérisé par 6 paramètres : trois conductivités principales  $\lambda_{cX}$ ,  $\lambda_{cY}$  et  $\lambda_{cZ}$  (en  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et trois directions principales X, Y et Z. On notera que l'anisotropie vient de l'orientation des fibres.

$$\bar{\lambda}_{\text{composite}} = \begin{bmatrix} \lambda_{c_{xx}} & \lambda_{c_{xy}} & \lambda_{c_{xz}} \\ \lambda_{c_{xy}} & \lambda_{c_{yy}} & \lambda_{c_{yz}} \\ \lambda_{c_{xz}} & \lambda_{c_{yz}} & \lambda_{c_{zz}} \end{bmatrix}_{x,y,z} = \begin{bmatrix} \lambda_{c_X} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{c_Y} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{c_Z} \end{bmatrix}_{X,Y,Z} \quad \text{Équation 34}$$

Les conditions aux limites employées avec l'équation 33 sont généralement la température ou le flux de chaleur aux parois du moule.

En supposant le composite en formation comme étant un milieu homogène, ce qui implique d'une part que la résistance thermique de contact entre les fibres et la matrice soit nulle et que d'autre part le milieu se comporte effectivement de manière homogène à une échelle suffisamment faible par rapport au volume considéré, les paramètres du modèle dépendent chacun uniquement de l'état de la matrice à travers ses deux variables d'état T et  $\alpha$ , les fibres n'étant supposées subir aucune modification au cours de la réaction.

En chaque point de la pièce de coordonnées (x,y,z) et à chaque instant t, les paramètres du modèle vont dépendre du degré de conversion  $\alpha(x, y, z, t)$  et de la température T (x, y, z, t), il nous faut donc exprimer leur variations avec ces deux variables d'états.

### 2.3.1 Modélisation de la capacité calorifique et de la masse volumique

Le produit de ces deux grandeurs étant une propriété volumique, sa valeur pour le composite est obtenue par une loi de mélange entre le renfort et la matrice en tenant compte de la fraction volumique de chaque composant [BAI 97] :

$$\rho C_p \Big|_{\text{composite}} = V_f \cdot \rho_{\text{renfort}} \cdot C_{p_{\text{renfort}}} + (1 - V_f) \cdot \rho_{\text{matrice}} \cdot C_{p_{\text{matrice}}} \quad \text{Équation 35}$$

Notons que cela suppose que l'effet des interactions fibre/matrice sur la capacité calorifique soient négligeables, ce qui semble réaliste.

#### 2.3.1.A Capacité calorifique de la matrice

A partir de considération thermodynamiques, on obtient l'équation suivante décrivant l'évolution de la capacité calorifique de la matrice avec le degré de conversion et la température [BAI 97] :

$$C_p(\alpha, T) = \alpha \cdot C_{p_1}(T) + (1 - \alpha) \cdot C_{p_0}(T) \quad \text{Équation 36}$$

Où :  $C_{p_0}$  et  $C_{p_1}$  sont respectivement les capacités calorifiques de la matrice avant réaction et après réaction totale cette fois encore dans l'état caoutchoutique.

On remarquera néanmoins que l'application de cette équation pose en pratique un important problème d'extrapolation,  $C_{p_0}$  ne pouvant être mesurée expérimentalement qu'à basse température (avant le début de la réaction) et  $C_{p_1}$  uniquement à haute température (au dessus de la température de transition vitreuse du réseau thermodurcis)

### 2.3.1.B Masse volumique de la matrice

La modélisation de la masse volumique de la matrice est plus complexe. Elle est souvent considérée comme constante bien que sa variation soit importante pour la plupart des matrices. MIJOVIC et WANG [MIJ 88] proposent un modèle empirique :

$$\rho_{\text{matrice}} = \rho_0(T) + B \cdot \alpha \quad \text{si } \alpha < \alpha_{\text{gel}} \quad \text{Équation 37}$$

$$\rho_{\text{matrice}} = \rho_1(T) \quad \text{si } \alpha > \alpha_{\text{gel}} \quad \text{Équation 38}$$

Où :  $\alpha_{\text{gel}}$  est le degré de conversion lors de la gélification,  $\rho_1$  et  $\rho_0$  sont respectivement les masses volumiques avant et après la gélification et B est une constante.

Les propriétés du renfort étant indépendantes de la conversion, il suffira de déterminer expérimentalement les variations avec la température des 7 paramètres :  $C_{p0}$ ,  $C_{p1}$ ,  $\rho_1$ ,  $\rho_0$ , B,  $\rho_{\text{renfort}}$ ,  $C_{p\text{renfort}}$ . Ces variations sont ensuite décrites par des polynômes ajustés aux mesures expérimentales.

### 2.3.2 Modélisation de la conductivité thermique

Cette grandeur est sans doute la propriété thermophysique la plus complexe à modéliser du fait de sa nature tensorielle. Il n'existe pas de loi générale permettant d'exprimer les conductivités thermiques principales  $\lambda_{cX}$ ,  $\lambda_{cY}$  et  $\lambda_{cZ}$  du composite en fonction des contributions des fibres et de la matrice.

Considérons dans un premier temps la matrice seule, dont le comportement est isotrope. La mesure étant particulièrement difficile pendant la réaction, on utilise généralement une loi empirique inspirée de la variation de la capacité calorifique de la matrice avec la conversion [BAI 97] [GUY 95]. On a donc :

$$\lambda(\alpha, T) = \alpha \cdot \lambda_1(T) + (1 - \alpha) \cdot \lambda_0(T) \quad \text{Équation 39}$$

Où :  $\lambda_0$ ,  $\lambda$ , et  $\lambda_1$  sont respectivement les conductivités de la matrice (isotrope) avant, pendant et après réaction.

Pour le composite, le problème est encore plus complexe [BAI 97]. Il faut en effet tenir compte de deux contributions : celle de la matrice et celle du renfort. Les modèles proposés dans la littérature permettent d'exprimer la conductivité thermique résultante dans une direction donnée en fonction de conductivités des deux constituants, de la géométrie (arrangement des phases) et de la composition (fractions volumiques), en considérant un contact thermique parfait entre les phases.

Même si cette modélisation est possible dans le cas de tissus simples [BAI 97], elle reste un problème complexe dans le cas général.



Nous avons donc décidé d'effectuer une approximation qui consiste à exprimer la conductivité dans une direction I de manière empirique, en fonction des conductivités thermique du composite mesurées expérimentalement avant réaction et après réaction totale :

$$\lambda_{c_1}(\alpha, T) = \alpha \cdot \lambda_{c_1_1}(T) + (1 - \alpha) \cdot \lambda_{c_1_0}(T) \quad \text{Équation 40}$$

Où :  $\lambda_{c_{10}}$ ,  $\lambda_c$ , et  $\lambda_{c_{11}}$  sont respectivement les conductivités du composite dans la direction I (I = X, Y, Z) avant, pendant et après réaction

Il nous suffira donc finalement de mesurer expérimentalement les conductivités thermiques avant et après réaction et comme pour la capacité calorifique et la masse volumique, de décrire leur variations avec la température par des polynômes ajustés aux mesures expérimentales.

## 2.4 Couplage des modèles

### 2.4.1 Phase de réaction

Lors de la phase de réaction, il suffit de coupler l'équation de la chaleur au modèle cinétique, ce qui ne présente pas de difficultés théoriques majeures.

### 2.4.2 Phase d'injection

Au cours du remplissage, un problème vient compliquer la procédure de couplage des trois modèles : le milieu n'est en effet plus homogène. On a concrètement deux phases : l'une solide et poreuse constituée par le renfort et l'autre liquide constituée par la matrice. Le couplage des équations pour ce milieu hétérogène devient alors très complexe.

Une solution rigoureuse consiste à utiliser des méthodes d'homogénéisation permettant de calculer en chaque région du moule matérialisée par un volume élémentaire, les valeurs moyennes des paramètres nécessaires à l'application des trois modèles afin de permettre leur couplage lors de la simulation.

Une telle démarche a été appliquée par TUCKER et DESSENBERGER [TUC 94] et aboutit à un système complexe de trois équations couplées. Bien que n'ayant pas l'intention d'étudier ce problème particulier au cours de la thèse, il nous a néanmoins semblé opportun de présenter ces équations dans l'**annexe 1**, dans le but d'offrir au lecteur une vision globale du problème de la modélisation du procédé RTM.

D'une manière générale, on retiendra que les modifications des modèles thermique et cinétique, dues au couplage avec le modèle de l'écoulement nécessite l'introduction de paramètres pour rendre compte des effets de transport de chaleur et de matière (**figure 4**). Ces paramètres propres au procédé, qui dépendent à la fois des matériaux et des conditions d'injection, sont encore peu modélisés [HSI 99] [TUC 94] [ADV 94] et ne seront pas étudiés ici.

### **3 Conclusion du chapitre : Application à la simulation du procédé**

Ici, notre but n'est pas d'exposer en détail l'état de l'art de la simulation. Il existe à l'heure actuelle un nombre important de codes de calcul par éléments finis, aussi bien commerciaux ou en cours de développement, développés par des industriels ou des universités [GUY 95].

La grande majorité permettent une prédiction fiable de l'écoulement en l'absence de transferts thermiques et de réaction chimique moyennant l'introduction des bonnes valeurs de perméabilité et de viscosité. La phase de réaction, après la fin du remplissage, ne pose guère de problèmes non plus.

Par opposition, la simulation du remplissage avec prise en compte des transferts thermiques et de la réaction, qui réellement constituerait un outil précieux pour l'optimisation du procédé, reste beaucoup plus rare. Les seuls codes semblant donner des prédictions satisfaisantes sont limités à des cas industriels simples [ADV 94] [CAB 98] .

Face à cela deux raisons peuvent être évoquées. Tous d'abord, dans les paragraphes précédents, on aura remarqué que la description rigoureuse de l'étape d'injection du RTM est particulièrement complexe ce qui rend son implémentation numérique particulièrement lourde [ADV 94] et nécessite des moyens de calcul puissants [KAN 99]. Une autre réside dans le nombre important de paramètres à déterminer, la plupart de ces paramètres étant caractéristiques des matériaux utilisés.

# Conclusion de la première partie

## **Pistes de travail pour le spécialiste des matériaux polymères**

Cet examen détaillé des avancées actuelles de la modélisation du RTM met en avant deux conclusions :

D'une part, les modèles sont de plus en plus complexes. Il en découle que leur fiabilité dépend de la détermination expérimentale des paramètres. Ces paramètres étant liés à l'évolution des propriétés des matériaux pendant le procédé, il est donc nécessaire d'étudier plus en profondeur ces propriétés afin de garantir la fiabilité des paramètres déterminés.

D'autre part, certains phénomènes restent encore peu modélisés (imprégnation, effet de la surface), cette remarque étant aussi valable pour certains paramètres des matériaux (perméabilité, viscosité).

Le travail du spécialiste des matériaux doit donc s'orienter selon ces deux directions dans le but double d'aider à la détermination des paramètres nécessaires à la simulation du procédé et d'aller plus loin dans la maîtrise des propriétés finales du composite.

## **Objectifs du travail expérimental**

Suite à cette conclusion, nous avons orienté notre travail expérimental selon deux thématiques principales qui seront présentées séparément au cours des parties suivantes de la thèse.

La deuxième partie portera sur l'étude de la cinétique de réaction et les transferts thermiques durant la phase de réaction. Pour cela, nous nous intéresserons particulièrement aux méthodes calorimétriques inverses.

La troisième partie sera quant à elle concentrée sur les problèmes liés à la modélisation de l'écoulement. Elle comprendra notamment une étude des méthodes de mesure de perméabilité, qu'il nous semble essentiel de maîtriser avant de chercher à aller plus loin dans la compréhension des effets des interactions entre la surface des fibres et la matrice sur l'écoulement, une étude de la rhéologie de la matrice, et enfin, une étude des propriétés diélectriques appliquée au suivi in situ de la rhéologie.

Afin de servir de support à ce travail, nous avons été amenés à utiliser des systèmes composite modèles (réactif et non réactifs). Les motivations de leurs choix et leurs caractéristiques sont décrites au début de chacune des parties.

## Bibliographie de la première partie

- [ADV 94] **ADVANI S.G., BRUSCHKE M. V., PARNAS R.S.** Resin transfer molding flow phenomena in polymeric composites. *Flow and Rheology in Polymer Composites Manufacturing*. Edited by S.G. Advani. Amsterdam : Elsevier, 1994, p. 465-515.
- [AHN 91] **AHN K.J., SEFERIS J.C., BERG J.C.** Simultaneous Measurements of permeability and capillary pressure of thermosetting matrices in woven fabric reinforcement. *Polymer Composites*, 1991, Vol 12, n° 3, p. 619-621.
- [BAI 97] **BAILLEUL J-L.** *Optimisation du cycle de cuisson de pièces épaisses en matériau composite. Application à un préimprégné résine époxyde / fibres de verre*. Thèse de Doctorat : Université de Nantes, 1997, 165 p.
- [CAB 98] **CABA A.C., LOOS A.C.** *Verification of a Three-Dimensional Resin Film Infusion Process Simulation Model*. Center For Composite Materials and Structures : Virginia Tech, Blacksburg, Virginia (USA), 1998, 153 p. Report n° 24061
- [CAR 96] **CARRONIER D., GAY D.** *Approche intégrée du RTM (Resin Transfer Moulding)*. Paris : Hermes, 1996, 100 p.
- [CHA 93] **CHAN A.W., MORGAN R.J.** Tow impregnation during resin transfer molding of bi-directional non woven fabrics. *Polymer Composites*, 1993, Vol 14, n° 4, p. 335-340.
- [CHE 93] **CHEN Y.-T.** *Resin Transfer Molding of Polycyanate: chemoreology, molding experiments and wetting visualization*. Ph.D. Thesis: University of Minnesota, Minneapolis, 1993, 200 p.
- [DAR 1856] **DARCY H.** *Les fontaines publiques de la ville de Dijon* Paris : Delmont, 1856, 647 p.
- [FON 98] **FONTANA Q.P.V.** Viscosity: Thermal history treatment in resin transfer molding process molding. *Composites: Part A*, 1998, Vol 29A, p. 153-158.
- [GOU 95] **GOULEY G.** *Etude des écoulements dans les procédés d'injection de résine sur renfort*. Thèse de Doctorat : Université des Sciences et Technologies de Lille Flandres Artois, 1995, 170 p.
- [GUY 95] **GUYONVARCH G.** *Analyse et optimisation des transferts thermiques couplés lors du moulage de matériaux composites par transfert de résine (Procédé RTM)*. Thèse de Doctorat : Université de Nantes, 1995, 211 p.
- [HAL 96] **HALLEY P.J., MACKAY M.E.** Chemorheology of thermosets: An overview. *Polymer Engineering and Science*, 1996, Vol 36, N° 5, p. 593-609.
- [HAW 99] **HAWLEY M.** *Tutorial on Polymer Composite Molding*. [On-line]. USA : Intelligent Systems Laboratory, Michigan State University, 1999. TRP Project. Available from internet : <URL : <http://isl.cps.msu.edu/trp/index.html> >
- [HSI 99] **HSIAO K.T., ADVANI S.G.** A theory to describe heat transfer during laminar incompressible flow of a fluid in periodic porous media. *Physics of Fluids*, 1999, Vol 11, N° 7, p. 1738-1748.

- [KAM 73] **KAMAL M.R., SOUROUR S.** Kinetic modelling of of Epoxy-amine cure process. *Polymer Engineering and Science*, 1973, Vol. 13, p. 59-64.
- [KAN 99] **KANAPADY R., TAMMA K.K., MARK A.** Highly scalable parallel computational models for large-scale RTM process modeling simulations, part 1: theoretical formulations and generic design. *Numerical Heat Transfer, Part B*, 1999, Vol 36, p. 265-285.
- [KAR 97] **KARBHARI V.M., PALMESE G.R.** Sizing related kinetic and flow considerations in the resin infusion of composites. *Journal of Material Science*, 1997, Vol 32, p. 5761-5774.
- [LAN 86] **LANE J.W., SEFERIS J.C., BACHMANN M.A.** Dielectric modeling of the curing process. *Polymer Engineering and Science*, 1986, Vol 26, n° 5, p. 346-353.
- [LAR 94] **LARSON B.K., DRZAL L.T.** Glass fibre sizing/matrix interphase formation in liquid composite moulding: effects on fibre/matrix adhesion and mechanical properties. *Composites*, 1994, Vol 25, n° 7, p. 711-721.
- [MIJ 88] **MIJOVIC J., WANG H.T.** Modeling of processing of composites, part II- Temperature distribution during cure. *SAMPE Journal*, 1988, Vol Mars-Avril, p. 42-55.
- [PAR 94] **PARNAS R.S., SALEM A.J., SADIQ T.A.K., WANG H.-P., ADVANI S.G.** The interaction between micro- and macro-scopic flow in RTM preforms. *Composite Structures*, 1994, Vol 27, p. 93-107.
- [POT 99] **POTTER K.D.** The early history of the resin transfer moulding process for aerospace applications. *Composites: Part A*, 1999, Vol 30, p. 619-621.
- [TUC 94] **TUCKER III C.L., DESSENBERGER R.B.** Governing equations for flow and heat transfer in stationnary fiber beds. *Flow and Rheology in Polymer Composites Manufacturing*. Edited by S.G. Advani. Amsterdam : Elsevier, 1994, p. 257-323.
- [VEL 98] **VELTEN K.** Inverse problems in Resin Tranfer Molding. *Journal of CompositesMaterials*, 1998, Vol 32, n°24, p. 2178-2202.
- [WEI 98 A] **WEITZENBOCK J.R., SHENOI R.A., WILSON P.A.** Measurement of principal permeability with the channel flow experiment. *Polymer Composites*, 1998, Vol 20, n° 2, p. 321-335.
- [WEI 98 B] **WEITZENBOCK J.R., SHENOI R.A., WILSON P.A.** Measurement of three-dimensional permeability. *Composites : Part A*, 1998, Vol 29A, p. 159-169.
- [YOU 96] **YOUSEFI A., LAFLEUR P.G., GAUVIN R.** Kinetic studies of thermoset cure reactions : A review. *Polymer Composites*, 1996, Vol 18, N°2, p. 157-168.

## **Deuxième partie :**

### **Etude de la cinétique de réaction en calorimétrie**

# Sommaire

Introduction	50
Chapitre I : Choix d'une méthode de caractérisation cinétique et définition du plan de travail	51
<b>1 Présentation des différentes méthodes     expérimentales utilisées dans la littérature</b>	<b>51</b>
1.1 Méthodes par suivi des espèces chimiques	51
1.2 Méthodes calorimétriques inverses	52
1.2.1 <i>Principe de base et applications</i>	52
1.2.1.A Calorimétrie différentielle à Balayage (DSC)	53
1.2.1.B Macro Calorimétrie avec transferts thermiques 1D	53
1.2.2 <i>Avantages et inconvénients</i>	53
1.3 Méthodes basée sur le suivi de la mobilité des espèces présentes	54
<b>2 Conclusion du chapitre : Définition d'un plan de travail</b>	<b>55</b>
Chapitre II : Présentation du système composite modèle utilisé	56
<b>1 La matrice</b>	<b>56</b>
1.1 Les dicyanates ester	56
1.2 Mécanisme réactionnel et Modélisation cinétique	57
1.2.1 <i>Modèle de SIMON</i>	57
1.2.1.A Modèle mécanistique complet	57
1.2.1.B Modèle Simplifié utilisable pour la modélisation du procédé	59
1.2.1.C Validité du modèle simplifié	60
1.2.2 <i>Comportement thermochimique</i>	61
1.2.3 <i>Evaluation du degré de conversion initial</i>	62
<b>2 Le renfort</b>	<b>62</b>
Chapitre III : Etude bibliographique des problèmes liés à la caractérisation de cinétiques de réticulation par DSC en balayage de température	63
<b>1 Problèmes théoriques</b>	<b>63</b>
<b>2 Problèmes expérimentaux</b>	<b>64</b>
2.1 DSC classique	64
2.2 DSC à Modulation de Température	66
<b>3 Problèmes liés à l'estimation des paramètres du modèle cinétique</b>	<b>67</b>
3.1 Introduction	67

3.2	Choix de la méthode de minimisation du critère d'écart	68
3.2.1	<i>Méthodes basées sur un calcul de gradient</i>	68
3.2.1.A	Notion de coefficient de sensibilité	69
3.2.1.B	Notion d'identifiabilité des paramètres	69
3.2.1.C	Application à l'optimisation de l'estimation	70
3.2.2	<i>Méthodes probabilistes</i>	70
3.3	Choix du modèle cinétique	71
3.3.1	<i>Approche empirique</i>	71
3.3.2	<i>Utilisation de l'analyse isoconversionnelle</i>	71
3.3.2.A	Principe de l'analyse isoconversionnelle	71
3.3.2.B	Application au choix du modèle cinétique	72
3.4	Choix des variables expérimentales et des expériences à utiliser pour l'estimation	72
3.4.1	<i>Estimation à partir du degré de conversion et/ou de la vitesse de réaction</i>	73
3.4.1.A	Expériences DSC Isothermes	73
3.4.1.B	Expériences DSC en balayage de température	73
3.4.2	<i>Estimation en utilisant l'énergie d'activation apparente</i>	73
<b>4</b>	<b>Conclusion du chapitre</b>	<b>74</b>

Chapitre IV : Etude théorique en simulation des problèmes liés à l'analyse des thermogrammes DSC en balayage de température et de l'utilisation de l'énergie d'activation pour l'estimation de paramètres		75
<b>1</b>	<b>Objectifs du chapitre et méthodologie utilisée</b>	<b>75</b>
<b>2</b>	<b>Etude des méthodes d'analyse isoconversionnelle</b>	<b>76</b>
2.1	Etude bibliographique	76
2.1.1	<i>Méthode de FRIEDMAN</i>	76
2.1.2	<i>Méthodes intégrales</i>	77
2.1.2.A	Méthodes Intégrales Linéaires	78
	i) Méthode de OZAWA-FLYNN-WALL	78
	ii) Méthode de KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE	78
2.1.2.B	Méthode intégrale non linéaire de VYAZOVKIN	79
2.2	Etude en simulation	80
2.2.1	<i>Méthodologie</i>	80
2.2.2	<i>Application</i>	80
2.2.2.A	Présentation du système thermodurcissable virtuel	80
2.2.2.B	Simulation des données cinétiques	81
2.2.2.C	Analyse isoconversionnelle	82
2.2.3	<i>Résultats obtenus</i>	82
2.2.3.A	Evolution de l'énergie d'activation apparente théorique	82



2.2.3.B Comparaison avec les énergies d'activation apparentes expérimentales	83
2.3 Conclusion	83
<b>3 Etude du problème de l'analyse des thermogrammes DSC</b>	<b>84</b>
3.1 Problèmes étudiés et Méthodologie	84
3.2 Application	84
3.2.1 <i>Simulation des thermogrammes DSC</i>	86
3.2.1.A Caractéristiques du système virtuel n°1	86
3.2.1.B Caractéristiques du système virtuel n°2	86
3.2.1.C Simulations réalisées et Méthode de calcul	86
3.2.3 <i>Procédure d'analyse des thermogrammes simulés</i>	87
3.2.4 <i>Méthodes d'analyse des données cinétiques obtenues</i>	87
3.3 Résultats obtenus	88
3.3.1 <i>Chaleur de réaction</i>	88
3.3.2 <i>Degré de conversion et Vitesse de réaction</i>	89
3.3.3 <i>Energies d'activation et Facteur de fréquence estimés</i>	89
3.3.3.A Méthode de KISSINGER	89
3.3.3.B Méthode de BARRET	89
3.3.3.C Analyse Isoconversionnelle	90
3.4 Conclusion	91
<b>4 Etude de la sensibilité de l'énergie d'activation apparente aux paramètres cinétiques</b>	<b>92</b>
4.1 Calcul des coefficients de sensibilité	92
4.2 Analyse des résultats obtenus	92
4.3 Proposition d'une méthode d'estimation	93
4.4 Application aux données simulées	93
<b>5 Conclusion du chapitre et proposition d'une procédure de caractérisation cinétique</b>	<b>94</b>
Chapitre V : Etude expérimentale de la cinétique de réaction du monomère dicyanate ester en DSC	95
<b>1 Objectifs et plan de travail</b>	<b>95</b>
<b>2 Expériences réalisées</b>	<b>95</b>
<b>3 Etude et modélisation de la cinétique de réaction à partir des thermogrammes TM-DSC anisothermes</b>	<b>96</b>
3.1 Analyse des thermogrammes TM-DSC	96
3.1.1 <i>Analyse qualitative</i>	96
3.1.2 <i>Analyse quantitative</i>	98
3.1.2.A Détermination de la chaleur de réaction	98
3.1.2.B Détermination des évolutions du degré de conversion et de la vitesse de réaction	98
3.1.2.C Analyse de l'évolution de la capacité calorifique	98
3.2 Analyse isoconversionnelle	99

3.3	Estimation du modèle cinétique et simulation	101
3.4	Discussion et conclusion	103
<b>4</b>	<b>Etude et simulation des mesures isothermes</b>	<b>103</b>
<b>5</b>	<b>Conclusion du chapitre</b>	<b>106</b>
Chapitre VI : Mesures de propriétés thermophysiques		107
<b>1</b>	<b>Introduction. Objectifs et travail effectué</b>	<b>107</b>
<b>2</b>	<b>Mesures de masse volumique</b>	<b>107</b>
<b>3</b>	<b>Mesures de Capacité Calorifique</b>	<b>108</b>
3.1	Mesures effectuées	108
3.2	Résultats obtenus	109
3.2.1	<i>Etude de la capacité calorifique de la matrice</i>	<i>109</i>
3.2.2	<i>Capacité calorifique des fibres</i>	<i>109</i>
3.2.3	<i>Capacité calorifique du composite après réaction</i>	<i>110</i>
<b>4</b>	<b>Mesures de conductivités thermiques</b>	<b>111</b>
4.1	Synthèse des résultats obtenus	111
4.2.1	<i>Conductivité de la matrice avant réaction</i>	<i>111</i>
4.2.2	<i>Conductivité transverse du composite avant réaction</i>	<i>112</i>
4.2.3	<i>Thermodurcissable après réaction</i>	<i>112</i>
4.2.4	<i>Composite après réaction</i>	<i>112</i>
<b>5</b>	<b>Conclusion du chapitre</b>	<b>113</b>
Chapitre VII : Etude de la réaction en macro calorimétrie		114
<b>1</b>	<b>Situation de l'étude et travail réalisé</b>	<b>114</b>
<b>2</b>	<b>Mise au point du moule</b>	<b>114</b>
<b>3</b>	<b>Expériences réalisées</b>	<b>115</b>
<b>4</b>	<b>Résultats obtenus et simulation</b>	<b>116</b>
<b>5</b>	<b>Conclusion du chapitre</b>	<b>122</b>
Conclusion de la deuxième partie		123
Bibliographie de la deuxième partie		125

## Introduction

L'étude bibliographique menée dans la première partie a permis de montrer que dans le cadre de la modélisation du procédé RTM, l'étude de la cinétique de réaction chimique de la matrice thermodurcissable a pour finalité l'établissement d'un modèle cinétique permettant la prévision de l'évolution du degré de conversion et du flux de chaleur dégagé par la réaction en fonction de l'histoire thermique.

Le couplage de ce modèle cinétique avec l'équation de la chaleur doit ensuite permettre la prédiction de l'évolution des champs de conversion et de température qui définissent les propriétés du système réactif lors du procédé (si l'on fait abstraction de la pression).

Il convient alors d'adopter une approche de l'étude de la cinétique de réaction comportant les objectifs suivants :

- L'établissement d'un modèle capable de décrire globalement la réaction. Comme nous l'avons vu dans la première partie, ce modèle se présente généralement sous la forme d'une équation différentielle et d'une condition initiale :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = F[\alpha(t), T(t), \beta_1, \beta_1, \dots, \beta_n] \quad \text{Équation 41}$$

$$\alpha(t=0) = \alpha_0 \quad \text{Équation 42}$$

Où :  $\alpha_0$  est le degré de conversion initial,  $\alpha(t)$  et  $T(t)$  sont respectivement le degré de conversion et la température au temps  $t$  et  $\beta_i$  sont les paramètres cinétiques du modèle (Energies d'activation, Facteurs de fréquence, Ordres de réaction ...).

- L'estimation de la valeur de ces paramètres  $\beta_i$  et du degré de conversion initial  $\alpha_0$ .
- Enfin, il est nécessaire d'estimer la plage de validité (domaines de degré de conversion et de température) du modèle ainsi obtenu et la vérification de sa fiabilité à travers la comparaison de ses prévisions à des mesures expérimentales in situ.

La meilleure manière d'atteindre ce dernier objectif est de chercher à simuler l'évolution des champs de température et de conversion en cours de réaction dans une pièce par couplage du modèle cinétique avec l'équation de la chaleur.

Une telle démarche implique néanmoins l'étude et la modélisation des propriétés thermophysiques du matériau au cours de la réaction (masse volumique, capacité calorifique et conductivité thermique) et thermochimiques (enthalpie de réaction).

Cette seconde partie aborde par conséquent à la fois les problèmes liés à la caractérisation de la cinétique de réaction, des propriétés thermophysiques et thermochimiques.

# Chapitre I :

## Choix d'une méthode de caractérisation cinétique et définition du plan de travail

### 1 Présentation des différentes méthodes expérimentales utilisées dans la littérature

Les moyens expérimentaux permettant le suivi des cinétiques de réaction des thermodurcissables peuvent être séparés en trois groupes complémentaires permettant chacun de répondre à un ou plusieurs des objectifs cités au paragraphe précédent.

#### 1.1 Méthodes par suivi des espèces chimiques

Ce sont les plus adaptées à l'étude des mécanismes de réaction de polymérisation. Elles sont sensibles soit aux fonctions chimiques présentes (Spectrométrie Infra Rouge ou Résonance Magnétique Nucléaire), soit à la taille des molécules (Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)), voire aux deux (HPLC). Dans chaque cas, le signal détecté pour chaque espèce est corrélé à sa concentration.

Potentiellement, ces méthodes donnent donc accès directement à l'évolution des concentrations des différentes espèces  $\mu_i$  présentes au cours de la réaction, ce qui permet au chimiste de déterminer la (les) réaction(s) conduisant à la formation du réseau polymère.

Une fois le mécanisme réactionnel établi, il est théoriquement possible de modéliser la cinétique de réaction quantitativement par un système d'équations différentielles faisant intervenir les concentrations des différentes espèces  $\mu_i$  présentes avant et après la réaction, et la température.

$$\begin{cases} \frac{\partial[\mu_1]}{\partial t} = f_1([\mu_1], [\mu_2], \dots, [\mu_n], T) \\ \frac{\partial[\mu_2]}{\partial t} = f_2([\mu_1], [\mu_2], \dots, [\mu_n], T) \\ \dots \\ \frac{\partial[\mu_n]}{\partial t} = f_n([\mu_1], [\mu_2], \dots, [\mu_n], T) \end{cases} \quad \text{Équation 43}$$

La modélisation peut ensuite être simplifiée en considérant uniquement la réaction principale, c'est à dire celle conduisant à la formation du réseau polymère. Cette simplification conduit au modèle différentiel simple recherché. On remarque alors que le degré de conversion global  $\alpha$  est en quelque sorte analogue à une « concentration » en réseau polymère formé.

Ces méthodes « chimiques » sont donc particulièrement utiles à l'étape d'établissement du modèle cinétique. Parallèlement, à travers les simplifications introduites lors du passage du modèle complet (**équation 43**) au modèle réduit (**équation 41**) (négligence de réactions secondaires ...), elles nous renseignent sur les limites de validité de ce dernier.

Elles sont aussi très utiles pour la détermination du degré de conversion initial  $\alpha_0$ . Par contre, elles ne permettent bien sûr pas la détermination de la chaleur de réaction.

Quant à leur utilisation pour l'estimation des paramètres ou le suivi in situ, elle reste peu développée. En effet, les mesures « en ligne » sont relativement difficiles (IRTF), voire impossibles (RMN, SEC, HPLC) à mettre en œuvre aussi bien dans le cas du procédé qu'à l'échelle du laboratoire, ce qui implique en général un échantillonnage par prélèvement.

Dans la pratique, cela consiste à soumettre un certain nombre d'échantillons à un cycle thermique (isotherme la plupart du temps). Ces échantillons sont généralement de faible taille (masse < 1 gramme) pour éviter les gradients thermiques internes qui conduiraient à une réaction non uniforme. La réaction est ensuite stoppée par trempe thermique des échantillons à différents temps de réaction, après les échantillons sont analysés individuellement ex-situ de manière à déterminer l'évolution du degré de conversion. Par conséquent, le nombre de points de mesure reste limité, ce qui est préjudiciable pour la précision de l'estimation des paramètres du modèle.

Enfin, ces méthodes ne sont pas sensibles aux transformations structurales subies par la matrice au cours de la réaction. Cela ne pose guère de problème pour la gélification qui n'a théoriquement aucun effet sur la cinétique de réaction, par contre le fait de ne pas pouvoir détecter le début de la vitrification est plus problématique. Cette deuxième transformation ayant pour conséquence le passage à une cinétique de réaction contrôlée par la diffusion, l'impossibilité de la détecter introduit une erreur supplémentaire, certains points de mesure pour lesquels les effets de diffusion interviennent pouvant être utilisés à tort lors de l'estimation des paramètres du modèle cinétique (supposé sans diffusion).

## 1.2 Méthodes calorimétriques inverses

### 1.2.1 Principe de base et applications

Basées sur la résolution de l'équation de la chaleur dans des conditions simples, ces méthodes permettent à la fois la détermination du flux de chaleur dégagé par la réaction et des propriétés thermophysiques de la matrice.

On peut citer deux applications particulièrement intéressantes, ces exemples nous permettant par ailleurs d'introduire la notion de méthode inverse.

### 1.2.1.A Calorimétrie différentielle à Balayage (DSC)

Cette technique très répandue (décrite dans l'**annexe 2**), permet de suivre l'évolution du flux de chaleur échangé par un échantillon microscopique avec son environnement lorsqu'on le soumet à une évolution de température.

Dans le cas d'un thermodurcissable, le signal obtenu  $w$  (en Watts / gramme de matrice) est théoriquement égal à :

$$w = C_P(\alpha, T) \cdot \frac{dT}{dt} - \Delta H_r(T) \frac{d\alpha}{dt}(\alpha, T, \beta_i) \quad \text{Équation 44}$$

Connaissant la valeur des différents paramètres cinétiques et thermophysiques de cette équation et l'évolution de la température dans le temps, il est possible de simuler le signal DSC expérimental  $W$  par résolution numérique de l'équation différentielle du modèle cinétique : C'est ce qu'on appelle le **problème direct**.

Par analogie, il est possible d'estimer ces paramètres en les ajustant de manière à réduire au minimum un critère d'écart entre les prévisions du modèle et les valeurs expérimentales de flux : c'est ce qu'on appelle le **problème inverse**.

### 1.2.1.B Macro Calorimétrie avec transferts thermiques 1D

Dans cette technique beaucoup moins répandue [BOU 97], qui sera décrite plus en détail au chapitre VII, la démarche conduisant à l'estimation des paramètres est la même, à ceci près que l'on utilise un échantillon macroscopique.

Celui-ci est placé dans un moule conçu dans le but de favoriser la conduction thermique uniquement à travers son épaisseur, et instrumenté de thermocouples. En chauffant les faces extérieures de l'échantillon, on peut alors suivre l'évolution du champ de température 1D dans l'épaisseur.

Connaissant les conditions aux limites de flux de chaleur ou de température sur les faces de l'échantillon, on peut chercher à estimer les paramètres de l'équation de la chaleur et du modèle cinétique permettant la simulation du champ de température 1D obtenu et/ou des flux de chaleurs sur les faces de l'échantillon.

### 1.2.2 Avantages et inconvénients

On peut d'ores et déjà remarquer que ces deux méthodes calorimétriques se distinguent par rapport aux méthodes « chimiques » par deux points fondamentaux :

D'une part, elles ne permettent plus la séparation des réactions individuelles, ce qui constituera un handicap si elles sont utilisées seules pour l'établissement du modèle cinétique, qui devient ainsi plus empirique.

D'autre part, elles sont beaucoup plus proches de la finalité de l'étude cinétique qui est la modélisation du procédé et en particulier des transferts thermiques. Elles donnent accès directement au terme source de chaleur et fournissent des informations supplémentaires sur les paramètres thermophysiques (capacité calorifique, conductivité thermique, masse volumique).

L'accès à la capacité calorifique est particulièrement intéressant car cette grandeur est liée à la mobilité moléculaire. On pourra donc détecter une éventuelle vitrification.

Un autre avantage certain de ces méthodes est que les mesures ont lieu en ligne et en régime transitoire. En comparaison avec les méthodes « chimiques », le nombre de points de mesure est donc beaucoup plus important pour un nombre d'échantillons identique.

Dans le cas de la Macro Calorimétrie, l'intérêt principal par rapport aux autres méthodes (DSC y compris) est d'utiliser des échantillons macroscopiques. Cela limite les éventuels effets de surface (dus aux capsules métalliques dans le cas de la DSC) et par ailleurs, il devient possible d'utiliser soit la matrice seule, soit directement le composite. On peut donc étudier l'effet du renfort sur la cinétique de réaction de la matrice. Bien entendu, il est aussi possible d'introduire des fibres dans les capsules DSC, mais la surface de contact fibre/matrice par unité de volume obtenue est alors à la fois différente de celle du composite réel et difficile à reproduire.

Tous ces avantages des méthodes calorimétriques inverses sont néanmoins à mettre en rapport avec la complexité de leurs applications pratiques. La résolution du problème inverse peut en effet se révéler très complexe du point de vue mathématique et doit être abordée avec une grande prudence de manière à ce que les valeurs des paramètres estimés gardent un sens physique et ne deviennent pas de simples paramètres ajustables.

### 1.3 Méthodes basées sur le suivi de la mobilité des espèces présentes

Par opposition aux deux premières, ces méthodes ne permettent pas le suivi de la réaction proprement dite (de manière détaillée ou globale), mais des propriétés rhéologiques du matériau en formation qui elles sont particulièrement sensibles à l'avancement de la réaction et aux transformations structurales subies par la matrice. De telles mesures seront donc utiles tout d'abord pour la détermination de la gélification (indétectable en cinétique) et de la vitrification.

Par ailleurs, certaines de ces techniques, comme la spectrométrie diélectrique, permettent le suivi de la réaction in-situ. Elles seront donc particulièrement utiles au contrôle du procédé. Néanmoins, il sera alors nécessaire de corrélérer les mesures effectuées (signal diélectrique) aux propriétés de la matrice (viscosité, degré de conversion).

Ces méthodes seront étudiées dans la troisième partie.

## **2 Conclusion du chapitre : Définition d'un plan de travail**

Les méthodes calorimétriques inverses semblent ouvrir les perspectives les plus intéressantes pour la modélisation du procédé RTM. Celles-ci apparaissent en effet comme un pivot entre l'étude de la chimie de la réticulation des matrices thermodurcissables et son application à la maîtrise du procédé.

Néanmoins, leur utilisation apparaît comme indissociable d'une étude préliminaire du mécanisme réactionnel à l'aide de méthodes « chimiques ».

L'étude des deux méthodes calorimétriques décrites précédemment, sera donc illustrée par la caractérisation de la cinétique de réaction d'un système composite modèle de type cyanate ester/ fibres de verres adapté au procédé RTM et dont le mécanisme de réaction a déjà été largement étudié au laboratoire comme nous allons le voir dans le **chapitre II**.

La majeure partie des chapitres suivants sera consacrée à l'étude de la DSC qui fera tout d'abord l'objet d'une étude bibliographique détaillée (**chapitre III**) au terme de laquelle des objectifs plus précis seront définis.

Le **chapitre IV** consistera ensuite en une étude théorique en simulation de l'analyse d'expériences DSC en balayage de température qui permettra d'étudier les principaux problèmes liés à cette méthode et d'y remédier en proposant une procédure de mesure et de caractérisation de la cinétique. Enfin, la procédure proposée sera appliquée à l'étude de la cinétique du système thermodurcissable cyanate ester au **chapitre V**.

Les **chapitres VI et VII** seront quant à eux centrés sur l'étude de la calorimétrie inverse avec transferts thermiques 1D. Le premier consistera à effectuer la caractérisation des propriétés thermophysiques du système cyanate ester et du composite cyanate ester / mat de verre qui seront utilisés conjointement au modèle cinétique établi au **chapitre V** afin d'étudier de manière qualitative l'effet des fibres sur la réaction en macro calorimétrie au **chapitre VII**.

Enfin, nous concluons cette partie en rappelant les contributions apportées et en présentant les perspectives de travail futures.



# Chapitre II :

## Présentation du système composite modèle utilisé

### 1 La matrice

#### 1.1 Les dicyanates ester

Les dicyanates ester [SNO 94] forment une famille de polymères thermodurcissables donnant lieu à la formation de réseaux à haute température de transition vitreuse (de l'ordre de 250 à 300 °C). Caractérisés par la présence de deux fonctions cyanate (R-O-C≡N), ils ne doivent pas être confondus avec leurs isomères les isocyanates (R-N=C=O) au demeurant bien plus répandus.

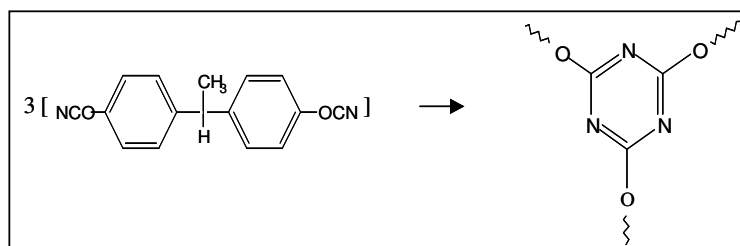
La réaction de polymérisation est une cyclotrimérisation thermiquement activée : il s'agit d'une polycondensation faisant intervenir trois fonctions cyanate qui donnent naissance à un cycle triazine (ou cyanurate). Ces cycles constituent alors des nœuds chimiques de réticulation aboutissant à la formation d'un réseau polycyanurate thermodurci.

Du point de vue des applications dans les matériaux composites, les dicyanates ester sont intéressants pour le secteur aérospatial de part leurs propriétés thermomécaniques et leur faible constante diélectrique due à la non polarité de cycles triazine. Ces propriétés en font par ailleurs des matériaux de choix en électronique.

Le monomère utilisé dans notre étude est le 1,1 – bis (4-cyanatophenol) ethane (**figure 6**), vendu par Ciba Geigy sous le nom commercial LECY. Il contient environ 1% d'impuretés (monophénol, monocyanate et isomères ortho-para substitués). Adapté à la mise en œuvre par le procédé RTM, il se présente sous la forme d'un liquide de faible viscosité (température de transition vitreuse initiale  $T_g \approx -50^\circ\text{C}$ ) qui réagit plus ou moins rapidement moyennant l'utilisation d'un catalyseur adapté.

Dans cette étude, il s'agira d'acetylacetonate de cuivre (AcAcCu, Jansen Chemica) dissout dans du nonyl phenol (Aldrich). Cette solution catalytique est préparée en dissolvant 4.118 g de poudre d'AcAcCu dans 100g de nonylphenol à 60°C pendant 4 heures. Cette solution est ensuite ajoutée au monomère LECY à température ambiante à raison de 2 pcr, ce qui correspond à une concentration en ions cuivre ( $\text{Cu}^{++}$ ) de 200 ppm. Comme nous le verrons, ce sont ces ions métalliques qui jouent le rôle de catalyseur. La concentration en ions cuivre choisie permet d'obtenir des temps de réaction raisonnables pour une utilisation en RTM [TEX 97].

Très schématiquement, la réaction de polymérisation peut être décrite de la manière suivante :



**Figure 6** : Réaction de formation des nœuds du réseau polycyanurate.

## 1.2 Mécanisme réactionnel et Modélisation cinétique

Le mécanisme réactionnel détaillé est très complexe et peut faire intervenir des réactions secondaires [SNO 94], certaines espèces intermédiaires étant par ailleurs encore mal définies [MIR 95]. Néanmoins, il est admis que les réactions intervenant sont influencées par certaines des impuretés présentes dans le monomère, en particulier l'eau, les phénols et les ions métalliques, ces derniers ayant un effet particulièrement important sur la cinétique et étant utilisés comme catalyseur pour les applications industrielles.

### 1.2.1 Modèle de SIMON

Parmi les différents modèles mécanistiques issus du suivi cinétique par les méthodes « chimiques » décrites précédemment, le modèle de SIMON et GILHAM [SIM 92] est sans doute le plus adapté à notre étude. Il permet en effet de décrire assez précisément le mécanisme réactionnel tout en se réduisant à une simple équation différentielle utilisable en calorimétrie, si on néglige certaines contributions.

#### 1.2.1.A Modèle mécanistique complet

Ce modèle considère un ensemble de neuf réactions décrites par la **figure 7**. De ce mécanisme réactionnel, il est important de retenir que la formation des cycles triazine a lieu en deux temps :

Il y a tout d'abord formation d'une espèce intermédiaire (Imido carbonate) par réaction d'une fonction cyanate avec une molécule d'aryl phénol ou d'eau (**réactions I, IV et V**). Dans le cas des aryl phénol, la réaction peut être catalysée soit par les ions métalliques ce qui conduit à la formation d'un imidocarbonate complexé, soit par les cycles triazine déjà présents (autocatalyse).



Dans un deuxième temps, les espèces intermédiaires imido carbonate réagissent successivement avec deux fonctions cyanates pour aboutir à la formation des cycles triazine (**réactions III, VI, VII, VIII et IX**). Dans le cas des imidocarbonates issus de la réaction avec l'eau, il peut aussi y avoir formation d'une espèce secondaire (carbamate) (**réaction II**).

La mise en équation de ces neuf réactions conduit à un système de deux équations différentielles :

$$-\frac{dC}{dt} = k_{w1} \cdot C \cdot W_a + 3 \cdot k_{w2} \cdot C \cdot W_a + \frac{2 \cdot k_2 \cdot K_1 \cdot H_0 \cdot C^2 \cdot T_r}{1 + K_1 \cdot C \cdot T_r + K_1^* \cdot C \cdot M} + \frac{2 \cdot k_2^* \cdot K_1 \cdot H_0 \cdot C^2 \cdot T_r}{1 + K_1 \cdot C \cdot T_r + K_1^* \cdot C \cdot M}$$

**Équation 45**

$$-\frac{dW_a}{dt} = k_{w1} \cdot C \cdot [H_2O]$$

**Équation 46**

Où :

- C, W<sub>a</sub>, H, T<sub>r</sub>, et M sont respectivement les concentrations en fonctions cyanate ester, en eau, en aryl phénols (H<sub>0</sub> étant la concentration initiale), en cycles triazine et en ions métalliques.
- W<sub>a</sub>, k<sub>w1</sub>, k<sub>w2</sub>, (k<sub>2</sub>·H<sub>0</sub>), (k<sub>2</sub><sup>\*</sup>·H<sub>0</sub>), (k<sub>2</sub><sup>\*</sup>·M), K<sub>1</sub> et (K<sub>1</sub><sup>\*</sup>·M) sont les huit paramètres du modèle, chaque terme K<sub>i</sub> étant en fait une constante d'Arrhenius variable avec la température.

$$K_1 = \frac{k_1}{k_1'}$$

**Équation 47**

$$K_1^* = \frac{k_1^*}{k_1^{*}}$$

**Équation 48**

### 1.2.1.B Modèle Simplifié utilisable pour la modélisation du procédé

Afin de simplifier la modélisation, il est possible d'effectuer deux hypothèses. D'une part on peut négliger l'effet de l'eau, ce qui réduit le système à une seule équation et réduit le nombre de paramètres à cinq ; d'autre part, on peut supposer que les **réactions IV et V** sont équilibrées, ce qui réduit finalement le nombre de paramètres à deux.

On obtient donc le modèle simplifié :

$$-\frac{dC}{dt} = 2 \cdot k_2 \cdot K_1 \cdot H_0 \cdot C^2 \cdot T_r + 2 \cdot k_2^* \cdot K_1^* \cdot H_0 \cdot M C^2$$

**Équation 49**

Soit, en définissant le degré de conversion  $\alpha$  comme le taux de fonctions cyanate consommées :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(1-\alpha)^2 + K'\alpha(1-\alpha)^2 \quad \text{Équation 50}$$

$$K = \frac{2}{3} \cdot k_2 \cdot K_1 \cdot H_O \cdot C_O \quad \text{Équation 51}$$

$$K' = 2 \cdot k_2^* \cdot K_1^* \cdot H_O \cdot C_O \cdot M \quad \text{Équation 52}$$

Où :  $C_0$  est la concentration initiale en fonctions cyanate.

Dans la pratique,  $K$  et  $K'$  sont des constantes d'Arrhenius apparentes, reliées au mécanisme réactionnel et décrivant respectivement la catalyse par les ions métalliques et l'autocatalyse par les cycles triazine.

$$K = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \text{Équation 53}$$

$$K' = A' \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right) \quad \text{Équation 54}$$

Finalement, la modélisation de la cinétique de réaction pour le procédé RTM nécessite donc la détermination de cinq paramètres : le degré de conversion initial  $\alpha_0$ , les deux énergies d'activation  $E$ ,  $E'$  et les deux facteurs de fréquence  $A$  et  $A'$ .

On remarque que le modèle obtenu correspond au modèle de KAMAL et SOUROUR (**équation 29**) présenté dans la première partie. Le problème de l'estimation de ses paramètres revêt donc un aspect qui dépasse le simple cadre des cyanates, ce qui justifie leur choix comme système réactif modèle pour notre étude.

### 1.2.1.C Validité du modèle simplifié

Les études expérimentales effectuées avec différents monomères cyanate ester semblent montrer que le modèle de type KAMAL SOUROUR obtenu permet de décrire le comportement cinétique global avec suffisamment de précision. Les énergies d'activation identifiées sont toujours telles que  $E < E'$ , ce qui est cohérent avec l'idée que la réaction est favorisée par les ions métalliques [SNO 94] [SIM 92].

De plus, lorsque un catalyseur efficace à base d'ions métalliques est utilisé en concentration suffisante, ou que la température de réaction est suffisamment haute, les auteurs observent que le terme  $K'$  devient négligeable, conduisant à un modèle cinétique encore plus simple [SNO 94].

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(1-\alpha)^2$$

Équation 55

Cependant, le fait de négliger l'influence possible de l'eau sur la réaction entraîne une incertitude sur la fiabilité de la modélisation pour les faibles degrés de conversion. Théoriquement, la vitesse de réaction aura tendance à être sous estimée par le modèle en début de réaction bien que l'erreur introduite dépende des concentrations en catalyseur et en eau [SIM 92].

Différents auteurs observent une différence du comportement cinétique pour des systèmes non catalysés, suivant que la réaction a lieu sous air ou sous atmosphère inerte, ce qui tend à mettre en évidence l'influence de l'eau dans ce cas [MIR 95].

Dans le cas du monomère cyanate ester que nous utiliserons, une étude antérieure menée par TEXIER et al. [TEX 97] tend à montrer que l'équation 55 suffit à décrire la réaction de polymérisation lorsque le système est catalysé par 200 ppm d'ions  $\text{Cu}^{++}$  jusqu'à l'approche de la vitrification. L'utilisation d'une catalyse identique dans notre cas nous permettra de comparer nos résultats aux leurs.

### 1.2.2 Comportement thermochimique

Aucune étude de la cinétique de réaction des cyanates ester par calorimétrie inverse n'est décrite dans la littérature. Cependant, de nombreux auteurs utilisent la DSC comme outil complémentaire lors de l'étude de la cinétique par des méthodes « chimiques » telles que l'IRTF ou la SEC.

Les échantillons issus des prélèvements sont soumis à un balayage de température de manière à suivre l'évolution de la chaleur de réaction résiduelle et de la température de transition vitreuse au cours de la réaction. La chaleur de réaction supposée indépendante de la température est obtenue par intégration du pic exothermique en négligeant la contribution de la capacité calorifique au signal DSC. Le degré de conversion peut alors être calculé par comparaison de la chaleur résiduelle  $\Delta H_{\text{résiduelle}}$  avec la chaleur de réaction totale  $\Delta H_{\text{totale}}$ , obtenue de la même manière pour un échantillon non réagi :

$$\alpha = 1 - \frac{\Delta H_{\text{résiduelle}}}{\Delta H_{\text{totale}}}$$

Équation 56

Parallèlement, le suivi de la température de transition vitreuse permet d'anticiper l'effet de la vitrification sur la cinétique lorsque  $T_g$  devient proche de la température de réaction.

Dans le cas de notre monomère, TEXIER et al. [TEX 97] effectuent des balayages de  $-100^\circ\text{C}$  à  $350^\circ\text{C}$  à une vitesse de  $10^\circ\text{C}/\text{minute}$ . Ils mesurent une chaleur de réaction totale moyenne de l'ordre de  $750\text{ J/g}$  et obtiennent une évolution du degré de conversion identique à celle mesurée en IRTF et en SEC.

### 1.2.3 Evaluation du degré de conversion initial

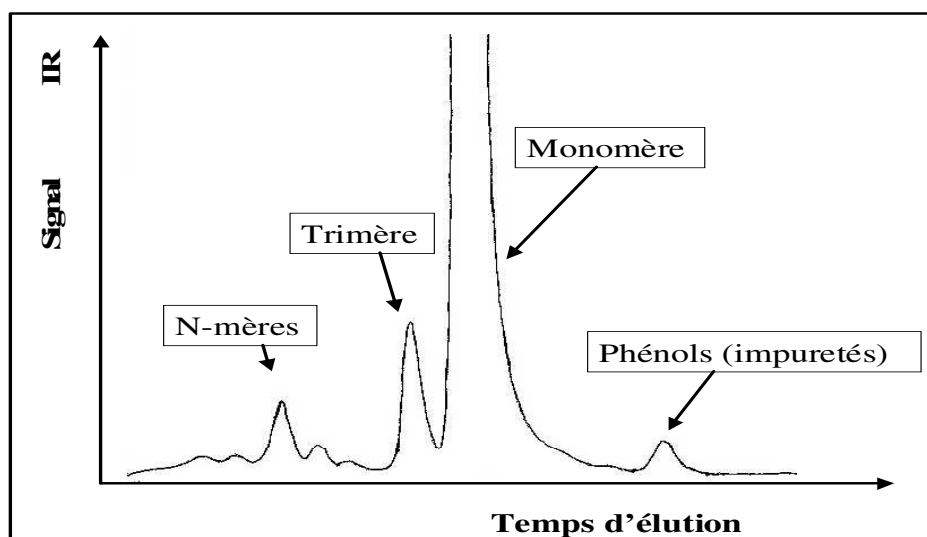
On attribue la conversion initiale des cyanates ester à des réactions induites par les impuretés phénoliques. La valeur du degré de conversion initial  $\alpha_o$  peut être déterminée avec une précision raisonnable [MIR 95] en Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC) à partir de l'analyse du chromatogramme obtenu pour le monomère dicyanate ester.

Sur ce chromatogramme (**figure 8**), on observe plusieurs pics. Le plus important est celui du monomère, suivi par celui des impuretés (dimères, trimères, phénols ...). D'après les travaux de MIRCO [MIR 95],  $\alpha_o$  est donné par la relation :

$$\alpha_o = 1 - \frac{A_o}{A_{\text{totale}}} \quad \text{Équation 57}$$

Où :  $A_{\text{totale}}$  et  $A_o$  sont respectivement l'aire totale et l'aire du pic attribué au monomère.

Pour notre lot de LECY, on trouve ainsi un degré de conversion initial de 5 %.



**Figure 7 :** Chromatogramme du lot de monomère LECY utilisé.

## 2 Le renfort

Contrairement à celui de la matrice, le choix du renfort est ici guidé par un seul critère : son influence éventuelle sur la réaction. Celle-ci étant apparemment sensible à l'eau, nous avons donc choisi des fibres de verres, connues pour leur faculté à absorber de l'eau de manière à exacerber ce problème pour pouvoir l'étudier. Pour des raisons de disponibilité et de facilité de manipulation, nous avons choisi un mat de verre de 450 g/m<sup>2</sup> fourni par la société Vetrotex sous le nom commercial Unifillo U750. Son emploi à raison d'un pli par millimètre d'épaisseur permet d'obtenir un taux de fibre de l'ordre de 20 % ce qui sera suffisant pour détecter l'éventuel effet des fibres sur la réaction en macrocalorimétrie si celui-ci est significatif.

## Chapitre III :

# Etude bibliographique des problèmes liés à la caractérisation de cinétiques de réticulation par DSC en balayage de température

L'étude bibliographique de l'utilisation de la calorimétrie inverse en DSC en balayage de température (appelée aussi DSC anisotherme) pour l'estimation des paramètres cinétiques des thermodurcissables fait apparaître des problèmes aussi bien au niveau théorique, que sur le plan expérimental et au niveau de la méthode d'estimation. L'objectif de ce chapitre est d'exposer ces problèmes et de définir plus précisément les objectifs de la thèse dans ce domaine.

### 1 Problèmes théoriques

L'utilisation de la DSC anisotherme pour l'étude de la cinétique de réaction a long-temps fait l'objet de polémiques, de nombreuses études conduisant à l'estimation de paramètres cinétiques différents de ceux estimés à partir d'études en isotherme.

Ces différences ont entraîné une vive discussion à la suite d'un article publié par MAC CALLUM et TANNER [MAC 70] dans lequel ces auteurs considèrent que le degré d'avancement en conditions anisothermes est fonction du temps et de la température (équation 58). Pour une variation linéaire de la température avec le temps (équation 59), par dérivation ils obtiennent l'équation 60 qui indique que la vitesse de réaction anisotherme à une température donnée serait différente de la vitesse de réaction en isotherme à cette température.

$$\alpha = \alpha(t, T) \quad \text{Équation 58}$$

$$T = T_0 + \beta t \quad \text{Équation 59}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left( \frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)_T + \beta \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_t \quad \text{Équation 60}$$

Le sens physique du terme supplémentaire de dérivée partielle par rapport à la température, sensé expliquer la différence des comportements cinétiques observés en conditions isotherme et anisotherme, et son importance relative par rapport à la vitesse de réaction isotherme ont été largement discutés [YOU 97]. A l'heure actuelle, il semble que l'argument de MAC CALLUM et TANNER ait été totalement abandonné par les spécialistes et on ne considère aucune différence fondamentale entre les vitesses de réaction en condition isotherme ou anisotherme.



Une explication plus rationnelle des différences entre les paramètres cinétiques déterminés pour ces deux types de conditions thermiques est la mise en jeu de mécanismes réactionnels différents. En effet, dans le cas où plusieurs réactions interviennent, certaines d'entre elles seront favorisées dans un cas et non dans l'autre. Ainsi, les valeurs apparentes des paramètres cinétiques, qui prennent généralement en compte plusieurs réactions de manière empirique, peuvent effectivement être différentes [RIC 99].

Néanmoins, certains articles récents évoquent encore l'équation 60 pour expliquer des différences isotherme/balayage de température [ATA 2000]. Pour cette raison il nous semble important de mettre à profit cette étude pour mettre en évidence les éventuelles sources d'écart entre les paramètres cinétiques estimés par ces deux types d'expériences.

## 2 Problèmes expérimentaux

### 2.1 DSC classique

Comme nous l'avons décrit précédemment, le signal obtenu en DSC pour un échantillon de matrice thermodurcissable en cours de réaction est donné par l'équation 44. Lors d'une expérience classique en balayage de température, l'échantillon est soumis à une rampe de température avec une vitesse de montée  $q$  :

$$\boxed{T(t) = T_0 + q t} \quad \text{Équation 61}$$

Afin de pouvoir procéder à l'estimation des paramètres du modèle cinétique, il est nécessaire d'une part de pouvoir séparer la contribution du terme source due à la réaction exothermique de celle de la contribution de la capacité calorifique, généralement qualifiée de ligne de base et d'autre part de connaître les variations de la chaleur de réaction avec la température.

Lors d'une expérience en DSC Isotherme, la contribution de  $C_p$  devient nulle et le problème de la déconvolution ne se pose pas, le signal obtenu étant directement proportionnel à la puissance dégagée par la réaction. Néanmoins, la mesure de la chaleur de réaction isotherme totale par intégration du pic d'exothermie n'est généralement pas possible du fait de la vitrification. Il est alors de toute manière nécessaire d'effectuer des mesures en balayage de température afin d'évaluer la chaleur de réaction nécessaire au calcul des évolutions du degré de conversion et de la vitesse de réaction.

Par ailleurs, les expériences en balayage de température sont potentiellement plus intéressantes, car plus faciles à mettre en œuvre et moins longues.

Il est donc nécessaire de pouvoir déterminer la variation de la capacité calorifique au cours de l'expérience. D'après l'étude bibliographique présentée dans la première partie, elle varie avec le degré de conversion et la température (équation 36)

$$C_p(\alpha, T) = \alpha \cdot C_{p_1}(T) + (1 - \alpha) \cdot C_{p_0}(T)$$

Où :  $C_{p_0}$  et  $C_{p_1}$  sont respectivement les capacités calorifiques de la matrice avant réaction et après réaction totale dans l'état caoutchoutique.

La connaissance de ces deux grandeurs permet par la même occasion d'exprimer la variation de la chaleur de réaction en utilisant la loi de Kirchhoff (**équation 32**) :

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(T_0) + \int_{T_0}^T (C_{p_1}(T) - C_{p_0}(T)) dT$$

Lors d'une expérience de DSC en balayage de température, les variations de  $C_{p_0}$  et  $C_{p_1}$  avec la température peuvent être déterminées respectivement à basse température avant le début de la réaction et à haute température, après réaction totale. Néanmoins, au cours de la réaction, le problème de l'interpolation se pose toujours.

Pour cette raison, dans la majorité des études publiées, la ligne de base utilisée est une simple droite entre deux points du thermogramme définissant arbitrairement le début et la fin de la réaction. Parallèlement, la chaleur de réaction est considérée comme constante, ce qui permet d'obtenir sa valeur par simple intégration du pic exothermique [YOU 97].

Il est ensuite possible de calculer l'évolution du degré de conversion  $\alpha$ , défini comme la fraction de l'aire du pic exothermique et de la vitesse de réaction en normant le signal par la chaleur de réaction totale.

Une autre démarche plus rigoureuse [HEM 91][BAI 97] consiste à déterminer la ligne de base par extrapolation des variations de  $C_{p_0}$  et  $C_{p_1}$  dans la zone de températures où la réaction a lieu. On procède alors de manière itérative. Le pic d'exothermie est tout d'abord intégré en utilisant une ligne de base droite et en supposant la chaleur de réaction constante. Puis la ligne de base théorique est calculée à partir de l'évolution du degré de conversion obtenu, après quoi le pic d'exothermie est à nouveau intégré. Et ainsi de suite, jusqu'à l'obtention d'une ligne de base stable.

Néanmoins, cette méthode n'est pas totalement satisfaisante car elle nécessite une extrapolation sur des plages de température importantes et ne permet pas de prévoir une éventuelle vitrification de l'échantillon qui influencerait sur la capacité calorifique.

## 2.2 DSC à Modulation de Température

La solution du problème de la séparation des contributions capacitive et cinétique au flux de chaleur est en fait fournie par la DSC à modulation de température (TM-DSC), une amélioration récente des appareils DSC [VAN 95].

Dans cette nouvelle technique, une modulation de température est additionnée à la rampe de température habituelle. Cette modulation est caractérisée par son amplitude  $A$ , sa fréquence  $f$  et sa forme. En général, il s'agit d'une sinusoïde ou d'un signal en dent de scie. Dans le cas d'une sinusoïde par exemple, le programme de température à la forme suivante :

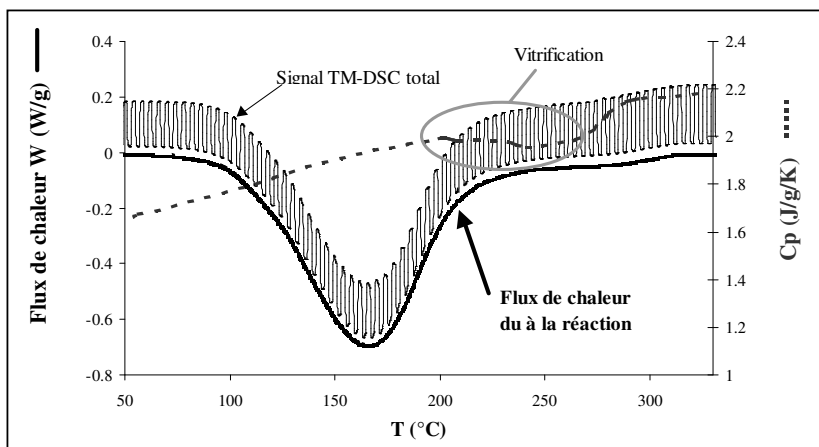
$$T(t) = T_0 + qt + A \cdot \sin(2\pi f t) \quad \text{Équation 62}$$

En supposant que la cinétique de réaction n'est pas influencée par la modulation de température, ce qui est vraisemblable vu les faibles amplitudes utilisées ( $A < 1K$ ), le couplage des équations 44 et 62 conduit à l'expression du signal obtenu dans le cas d'un thermodurcissable :

$$W = \underbrace{C_p q - \Delta_r H \frac{d\alpha}{dt}}_{\text{partie monotone}} + \underbrace{C_p \cdot 2\pi f A \cos(2\pi f t)}_{\text{partie oscillante}} \quad \text{Équation 63}$$

Un filtrage par transformée de Fourier permet de séparer ces deux contributions. La capacité calorifique peut alors être extraite de la partie oscillante, puis être utilisée pour calculer la ligne de base  $\{C_p \cdot q\}$  de la partie monotone. Enfin, par soustraction, on obtient le flux de chaleur dégagé par la réaction.

Cette démarche est illustrée par la **figure 9** dans le cas du monomère cyanate ester catalysé par 200ppm d'ions  $\text{Cu}^{++}$  choisi pour une vitesse de montée en température moyenne de 4 K/min et une modulation d'amplitude 0,5 K et de période 1 min.



**Figure 8 :** Séparation de la capacité calorifique et du flux de chaleur dû à la réaction en TM-DSC.

Outre l'amélioration certaine de la précision sur cette dernière grandeur, l'accès direct à l'évolution de la capacité calorifique facilite sa modélisation et nous renseigne sur la possibilité d'une vitrification au cours de l'expérience qui se manifeste par une chute de  $C_p$  [VAN 95]. Dans un tel cas de figure, il est alors possible d'éliminer les points de mesure correspondant à une cinétique diffusionnelle lors de l'estimation des paramètres du modèle cinétique [VAN 96].

En parallèle, l'estimation de  $C_{p0}$  et  $C_{p1}$  permet de calculer la variation de la chaleur de réaction au cours de la réaction et de vérifier s'il est raisonnable de la considérer comme constante pour l'intégration du pic exothermique.

L'utilisation de la TM-DSC permet donc de résoudre les problèmes expérimentaux liés à la mesure des données nécessaires à la modélisation de la cinétique de réaction. Néanmoins, il est important de remarquer que cette technique reste peu utilisée à l'heure actuelle par rapport à la DSC classique.

### 3 Problèmes liés à l'estimation des paramètres du modèle cinétique

#### 3.1 Introduction

A l'issue de l'exploitation des thermogrammes DSC (ou TM-DSC), on dispose pour chaque expérience réalisée (isotherme ou en balayage de température) d'une série de données exprimant l'évolution de la température, du degré de conversion et de la vitesse de réaction en fonction du temps.

Dans le cas d'un système thermodurcissable quelconque, la résolution du Problème Cinétique Inverse (*Inverse Kinetic Problem* : IKP) consiste maintenant d'une part à choisir un modèle cinétique approprié pour décrire ce comportement thermocinétique et d'autre part à en déterminer les paramètres par méthode inverse.

L'atteinte de ce double objectif implique une démarche rigoureuse afin que le modèle soit exploitable par la suite pour la simulation du procédé et que les valeurs des paramètres obtenus aient un sens physique.

Comme nous l'avons écrit précédemment, l'estimation des paramètres a lieu par une méthode inverse. Concrètement, on cherche à ajuster les paramètres du modèle cinétique de manière à minimiser un critère d'écart (*Objective function*) entre les mesures expérimentales et les valeurs prédites par le modèle. Il faut donc effectuer des choix à différents niveaux :

- Choix du modèle (empirique ou reposant sur une base théorique)
- Choix de la ou des variables expérimentales à utiliser pour l'estimation (degré de conversion, vitesse de réaction ...).

- Choix des conditions expérimentales à utiliser (réaction isotherme ou en balayage de température)
- Choix du critère d'écart qui peut être plus ou moins complexe, la forme la plus simple étant le critère des moindres carrés ordinaires (*Ordinary Least Squares* :OLS) :

$$\text{OLS} = \sum_i [(données \text{ expérimentales}) - (\text{prédictions du modèle})]_i^2$$

**Équation 64**

- Enfin, le choix de la méthode mathématique d'optimisation qui comme nous allons le voir, revêt une importance considérable.

### 3.2 Choix de la méthode de minimisation du critère d'écart

Théoriquement, la minimisation du critère d'écart peut être réalisée par n'importe quelle technique mathématique d'optimisation. Cependant, la très grande majorité des auteurs utilisent des méthodes basées sur un calcul de gradient (*gradient based techniques*).

#### 3.2.1 Méthodes basées sur un calcul de gradient

Ces méthodes de minimisation, qui peuvent être plus ou moins sophistiquées, utilisent toutes la même démarche qui consiste à calculer la différentielle du critère d'écart par rapport aux paramètres à estimer. Puis on résout l'équation obtenue en posant que cette différentielle est égale à zéro de manière à déterminer chaque paramètre. La résolution a lieu de manière itérative en utilisant la série de Taylor au premier ordre pour linéariser l'équation (pour plus de détail, on pourra se référer à l'ouvrage de BECK et ARNOLD [BEC 77]).

Une conséquence de cette démarche est que la rencontre d'un minimum local du critère d'écart entraîne la fin des itérations. Ces méthodes seront donc très efficaces lorsque la valeur initiale du critère sera proche du minimum absolu, c'est à dire quand les valeurs initiales des paramètres utilisées seront proches des valeurs réelles.

Cela pose problème dans le cas du problème cinétique inverse où le critère d'écart présente généralement un très grand nombre de minimums locaux.

### 3.2.1.A Notion de coefficient de sensibilité

Par ailleurs, l'utilisation de la linéarisation entraîne d'autres problèmes. Celle-ci revient en effet à calculer ce qu'on appelle les coefficients de sensibilité du modèle par rapport à chaque paramètre.

Considérons un modèle  $M$  utilisé pour décrire une variable expérimentale, comprenant  $n$  paramètres ajustables  $\beta_i$ . Le coefficient de sensibilité  $X_i$  du modèle  $M$  au paramètre  $\beta_i$  au temps  $t$  est donné par :

$$X_i(t, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n) = \frac{\partial M}{\partial \beta_i}(t, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n) \quad \text{Équation 65}$$

Ce coefficient  $X_i$  quantifie la variation de la prédiction du modèle au temps  $t$  lorsqu'on fait varier le paramètre  $\beta_i$ . Par conséquent, l'estimation de ce paramètre sera d'autant plus facile que la valeur de son coefficient de sensibilité sera grande.

### 3.2.1.B Notion d'identifiabilité des paramètres

Le calcul des coefficients de sensibilité nous renseigne donc sur la fiabilité de la méthode d'estimation. En pratique, il est plus intéressant de calculer les coefficients de sensibilité réduits qui expriment directement la variation induite dans l'unité de la variable modélisée :

$$\overline{X}_i(t, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n) = \beta_i \frac{\partial M}{\partial \beta_i}(t, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n) \quad \text{Équation 66}$$

On peut alors définir la notion d'identifiabilité des paramètres. Pour cela, considérons tout d'abord les paramètres individuellement :

Une condition nécessaire pour qu'un paramètre soit identifiable, est que son coefficient de sensibilité soit différent de zéro pour une partie au moins des points de mesure. De plus, on admet généralement que l'estimation se fera dans de bonnes conditions si le coefficient de sensibilité réduit vérifie l'inéquation suivante :

$$\overline{X}_i(t, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n) > 0.01 \cdot M(t, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n) \quad \text{Équation 67}$$

Cela revient à dire qu'il faut que la sensibilité du modèle au paramètre soit suffisamment importante pour permettre une convergence de la procédure d'estimation itérative dans un délai raisonnable.

Considérons maintenant l'ensemble des paramètres. Leur estimation simultanée sera possible si deux conditions sont respectées :

Premièrement, leurs coefficients de sensibilité réduits doivent être d'ordres de grandeurs proches car dans le cas contraire, la sensibilité du modèle aux paramètres ayant les coefficients de sensibilité les plus forts masquerait l'effet des autres.

Deuxièmement, les paramètres ne doivent pas être corrélés. La corrélation entre deux paramètres  $\beta_i$  et  $\beta_j$  se manifeste par une relation de proportionnalité entre leurs coefficients de sensibilité réduits :

$$\overline{X_i}(t, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n) = C \cdot \overline{X_j}(t, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n) \quad \text{Équation 68}$$

Où : C est une constante

Dans une telle situation, une modification de l'un ou l'autre des paramètres  $\beta_i$  ou  $\beta_j$  entraîne la même variation de la prévision du modèle. Il devient alors impossible d'estimer les deux paramètres simultanément.

### 3.2.1.C Application à l'optimisation de l'estimation

En résumé, le calcul et l'étude des coefficients de sensibilité permettent de savoir si les paramètres du modèle choisi sont identifiables par une méthode basée sur un calcul de gradient à partir des points expérimentaux disponibles.

En pratique, on effectuera la démarche inverse qui consiste à déterminer dans quelles conditions la sensibilité du modèle aux paramètres sera la plus favorable à l'identifiabilité de ces derniers.

### 3.2.2 Méthodes probabilistes

Certaines méthodes probabilistes telles que les Algorithmes Génétiques permettent d'éviter les problèmes d'identifiabilité. Leur principe consiste à définir un ensemble de valeurs possibles pour chaque paramètre sous la forme d'une population de vecteurs ( $\beta_1, \beta_2 \dots \beta_n$ ).

L'algorithme fait ensuite évoluer cette population de manière itérative en sélectionnant les vecteurs de paramètres pour lesquels le critère d'écart est minimum, en créant ainsi une nouvelle population à chaque itération, pour aboutir finalement à la détermination du ou des vecteurs de paramètres pour le(s)quel(s) le critère d'écart présente un minimum.

L'intérêt d'une telle méthode est que d'une part elle permet de déterminer plus facilement le minimum absolu du critère d'écart et que d'autre part elle n'est pas sensible aux éventuels problèmes de corrélation entre les paramètres. Elle est par ailleurs beaucoup moins sensible aux valeurs initiales des paramètres, celles-ci n'étant pas uniques.

Leur utilisation pour l'estimation des paramètres cinétiques d'un modèle de type KAMAL et SOUROUR appliqué à différents systèmes réactif donne des résultats tout à fait satisfaisants [GAR 99]. Néanmoins, leur utilisation dans le cas du problème cinétique inverse reste marginale et requiert un savoir faire technique ainsi que des temps de calcul numérique beaucoup plus importants que dans le cas des méthodes traditionnelles.

En conclusion, ces méthodes probabilistes devront être utilisées non pas systématiquement, mais plutôt lorsque celles basées sur des calculs de gradient se révéleront incapables de permettre l'estimation des paramètres [GAR 99].

### 3.3 Choix du modèle cinétique

Les auteurs opposent généralement deux approches de ce problème [VYA 96a] : l'une empirique qui consiste à choisir un modèle a priori et à l'ajuster à l'expérience et l'autre plus physique, basée sur l'analyse isoconversionnelle :

#### 3.3.1 Approche empirique

Appelée aussi Méthode par ajustement à un modèle (*Model fitting technique*), c'est l'approche la plus répandue. Son principal défaut est que bien souvent, des modèles empiriques très différents peuvent être ajustés aux mesures avec des valeurs du critère d'écart du même ordre de grandeur. Dans un tel cas, les valeurs des paramètres d'Arrhenius estimés dépendent du modèle. Elles peuvent de ce fait être très différentes et présentent rarement un sens physique [VYA 96a] .

#### 3.3.2 Utilisation de l'analyse isoconversionnelle

Par opposition, cette méthode n'est pas dépendante du choix d'un modèle cinétique particulier (*model free*).

##### 3.3.2.A Principe de l'analyse isoconversionnelle

En supposant l'indépendance des variables température et degré de conversion, le comportement cinétique peut être décrit de manière empirique par un modèle de la forme :

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

Où :  $f(\alpha)$  est une fonction cinétique et  $A_{\alpha}$ ,  $E_{\alpha}$  sont des paramètres d'Arrhénius apparents qui varient avec le degré de conversion.

Par définition, l'analyse isoconversionnelle des données cinétiques (température, degré de conversion et/ou vitesse de réaction) consiste à calculer, l'évolution de la valeur de l'énergie d'activation apparente  $E_{\alpha}$  en fonction de la conversion [SBI 97], sans faire d'hypothèse sur  $A_{\alpha}$  et  $f(\alpha)$ .

Comme nous le verrons au chapitre suivant, il existe plusieurs méthodes d'analyse isoconversionnelle permettant le calcul de  $E_{\alpha}$  à partir des données cinétiques [SBI 97][VYA 96a].



### 3.3.2.B Application au choix du modèle cinétique

L'évolution de l'énergie d'activation apparente ainsi obtenue peut être interprétée en terme de mécanisme réactionnel [VYA 96b], permettant ainsi de choisir le modèle cinétique à appliquer de manière moins empirique.

Par exemple, une énergie d'activation apparente  $E_\alpha$  constante au cours de la réaction indiquera un mécanisme réactionnel global simple, pouvant être décrit par un modèle cinétique à une seule énergie d'activation. De même, une variation de  $E_\alpha$  au cours de la réaction indiquera un mécanisme réactionnel plus complexe, nécessitant un modèle cinétique à plusieurs énergies d'activation.

Inversement, lorsque le modèle cinétique est déjà connu, l'analyse isoconversionnelle donne des informations sur la validité du modèle.

Prenons le cas de la poly-cyclotrimérisation des cyanates ester. Dans le cas d'une réaction catalysée, on doit théoriquement obtenir une énergie d'activation constante, le modèle cinétique décrit dans la littérature ne comportant qu'une seule énergie d'activation. Par opposition, la réaction non catalysée étant supposée suivre une modèle cinétique de type KAMAL & SOUROUR, on peut montrer que l'évolution de l'énergie d'activation apparente doit dans ce cas suivre l'équation suivante [VYA 96b]:

$$E_\alpha = \frac{K \cdot E + \alpha K' \cdot E'}{K + \alpha K'} \quad \text{Équation 70}$$

Où : K et K' sont les valeurs des constantes d'Arrhenius du modèle au degré de conversion  $\alpha$  et E et E' sont leurs énergies d'activation respectives.

## 3.4 Choix des variables expérimentales et des expériences à utiliser pour l'estimation

Une fois le modèle cinétique choisi, l'étude des coefficients de sensibilité permet de déterminer l'identifiabilité des paramètres cinétiques suivant la variable expérimentale utilisée pour l'estimation (degré de conversion, vitesse de réaction ...) et les conditions expérimentales (DSC isotherme à différentes températures ou DSC anisotherme à différentes vitesses de balayage de température).

### 3.4.1 Estimation à partir du degré de conversion et/ou de la vitesse de réaction

#### 3.4.1.A Expériences DSC Isothermes

Prenons le cas type du modèle de KAMAL et SOUROUR. Lors d'une réaction isotherme, le nombre de paramètres est réduit à deux ( $K$  et  $K'$ ). L'étude des coefficients de sensibilité montre que ces deux paramètres sont identifiables si les termes  $K$  et  $(K'\alpha)$  sont du même ordre (c'est à dire quand l'effet de l'un ne masque pas celui de l'autre) [SCO 93a].

Par ailleurs, SCOTT et SAAD [SCO 93a][SCO 93b] montrent que l'utilisation du degré de conversion comme variable expérimentale offre de meilleures conditions d'estimation que l'utilisation de la vitesse de réaction dans ce cas.

En effectuant des isothermes à différentes températures, on peut donc déterminer la variation de  $K$  et  $K'$  avec la température, puis estimer les paramètres  $A$ ,  $A'$ ,  $E$  et  $E'$  par régression linéaire en traçant les logarithmes népériens de  $K$  et  $K'$  en fonction de l'inverse de la température [SCO 93b] [GUY 95].

#### 3.4.1.B Expériences DSC en balayage de température

Par opposition, dans le cas d'un cycle thermique anisotherme, que la variable expérimentale modélisée soit le degré de conversion ou la vitesse de réaction, l'étude des coefficients de sensibilité montre une forte corrélation entre le facteur de fréquence et l'énergie d'activation de chaque constante d'Arrhenius ( corrélation entre  $A$  et  $E$  d'une part et entre  $A'$  et  $E'$  d'autre part) [SCO 93a].

La détermination de ces paramètres à partir d'expériences en balayage de température nécessite donc des informations supplémentaires.

### 3.4.2 Estimation en utilisant l'énergie d'activation apparente

Un autre intérêt de l'analyse isoconversionnelle introduite plus haut, est de fournir une variable expérimentale supplémentaire utilisable pour l'estimation : l'énergie d'activation apparente  $E_\alpha$ .

Dans le cas d'un modèle à une seule énergie d'activation (Cyanate ester avec catalyseur par exemple), Malek propose d'utiliser l'analyse isoconversionnelle pour déterminer l'énergie d'activation  $E$  à priori [SBI 97]. Connaissant sa valeur, il est ensuite possible d'estimer le facteur de fréquence  $A$  et la fonction cinétique  $f(\alpha)$  à partir des mesures de degré de conversion ou de vitesse de réaction.

L'intérêt d'une telle méthode est que si la forme du modèle cinétique est connue, elle permet d'estimer à la fois  $E$  et  $A$  de manière précise, à partir d'une série d'expériences DSC anisothermes.

De la même manière, dans le cas d'un modèle à plusieurs énergies d'activation, il est possible d'imaginer une estimation des paramètres cinétiques à partir de la modélisation de l'énergie d'activation apparente d'une part et du degré de conversion ou de la vitesse de réaction d'autre part. Si on prend le cas d'un modèle de type KAMAL et SOUROUR par exemple, il est en effet possible de modéliser l'évolution de  $E_\alpha$  par l'équation 70 .

Néanmoins, cette possibilité d'une nouvelle méthode d'estimation des paramètres cinétiques à partir de données DSC en balayage de température dans le cas de modèles complexes n'a fait l'objet d'aucune étude publiée.

#### **4 Conclusion du chapitre**

Cette étude bibliographique des problèmes liés à l'utilisation de la DSC en balayage de température pour l'étude de la cinétique de réticulation des thermodurcissables fait apparaître trois pistes de travail intéressantes.

En effet, il semble important d'étudier les causes possibles des différences parfois observées entre les paramètres cinétiques estimés en DSC isotherme et en balayage de température. Une grande partie de ces différences étant vraisemblablement due à la difficulté d'analyse des thermogrammes DSC anisothermes et d'estimation des paramètres cinétiques pour ce type de sollicitation thermique, il apparaît donc intéressant d'étudier plus précisément ces deux problèmes.

Pour cela, le chapitre suivant sera consacré à une étude théorique d'une part de l'effet des méthodes d'analyse courantes en DSC classique (utilisation répandue d'une ligne de base droite et d'une chaleur de réaction indépendante de la température) et d'autre part de la possibilité d'utiliser l'énergie d'activation apparente issue de l'analyse isoconversionnelle pour l'estimation des paramètres cinétiques.

Ce deuxième objectif nécessitera en particulier une étude plus poussée des méthodes d'analyse isoconversionnelle afin d'évaluer leur fiabilité, après quoi une procédure d'estimation de paramètres cinétiques sera proposée dans le cas d'un modèle de type KAMAL-SOUROUR.

Les résultats de cette étude théorique seront ensuite regroupés afin de proposer une procédure de caractérisation cinétique, qui sera illustrée par une application à l'étude de la cinétique du système cyanate ester catalysé.

Cette étude permettra par ailleurs d'éclairer un peu plus les causes des différences entre les résultats d'études cinétiques isothermes et anisothermes, tout en mettant en évidence les avantages de la DSC anisotherme.

# Chapitre IV :

## Etude théorique en simulation des problèmes liés à l'analyse des thermogrammes DSC en balayage de température et de l'utilisation de l'énergie d'activation pour l'estimation de paramètres

### 1 Objectifs du chapitre et méthodologie utilisée

On s'intéresse ici en premier lieu aux problèmes expérimentaux liés au calcul des données cinétiques (chaleur de réaction, degré de conversion, vitesse de réaction et énergie d'activation apparente) à partir de thermogrammes DSC bruts. Nous proposons d'étudier trois problèmes particuliers :

- L'erreur introduite par l'hypothèse d'une chaleur de réaction indépendante de la température.
- L'effet de l'utilisation d'une ligne de base droite sur les données cinétiques obtenues lors d'expériences DSC classique en balayage de température.
- L'influence de la méthode de calcul de l'énergie d'activation apparente sur la précision de sa détermination.

Il apparaît clairement que ces trois problèmes concernent uniquement l'analyse des données expérimentales : thermogrammes DSC bruts pour les deux premiers et données cinétiques issues de ces thermogrammes ( $T$ ,  $\alpha$ ,  $d\alpha/dt$ ) pour le troisième.

Aussi, afin de pouvoir les étudier de manière rigoureuse, il est intéressant de travailler avec des données créées artificiellement par simulation, à partir d'un système thermodurcissable virtuel de modèle cinétique et de propriétés thermophysiques connus. En effet, de telles données expérimentales virtuelles ne dépendent pas des erreurs de mesure expérimentales (bruit, reproductibilité, défauts de l'appareillage) pouvant biaiser l'étude des méthodes d'analyse.

Par ailleurs, la simulation permettant de calculer de manière indépendante les données cinétiques ( $T$ ,  $\alpha$ ,  $d\alpha/dt$  et  $E_\alpha$ ), la comparaison de ces données théoriques avec les données « expérimentales » issues de l'analyse des thermogrammes simulés (ou des données  $T$ ,  $\alpha$ ,  $d\alpha/dt$  simulées pour l'énergie d'activation apparente) permettra de quantifier l'influence des méthodes d'analyse.

Enfin, les données simulées lors de l'étude des méthodes isoconversionnelles seront utilisées afin d'étudier la sensibilité de l'équation 70 aux paramètres cinétiques ce qui nous permettra de conclure sur son utilité pour leur estimation. Une procédure d'estimation sera ensuite proposée et testée sur les données simulées.

## 2 Etude des méthodes d'analyse isoconversionnelle

Ce premier sous chapitre se concentre sur l'effet de la méthode d'analyse isoconversionnelle sur la précision du calcul de l'évolution de l'énergie d'activation apparente à partir de données cinétiques ( $T$ ,  $\alpha$ ,  $d\alpha/dt$ ) obtenues en balayage de température.

L'intérêt d'une telle étude est justifié par l'existence d'un nombre important de méthodes d'analyse isoconversionnelle, plus ou moins sophistiquées, ce qui rend difficile le choix d'une méthode en particulier. Aussi, après avoir présenté les principales méthodes isoconversionnelles décrites dans la littérature, nous utiliserons la simulation afin de déterminer la plus précise d'entre elles. On notera au passage que cette approche est fortement inspirée par le travail de SBIRRAZZUOLI et al. [SBI 97].

### 2.1 Etude bibliographique

Les méthodes d'analyse isoconversionnelle peuvent être classées en deux groupes : d'un côté la méthode différentielle de FRIEDMAN et de l'autre les méthodes intégrales [SBI 97][VYA 96a].

#### 2.1.1 Méthode de FRIEDMAN

Cette méthode utilise directement l'équation différentielle du modèle cinétique apparent (**équation 69**). En effet, en prenant le logarithme de cette équation, on obtient pour chaque degré de conversion :

$$\ln\left(\frac{\partial\alpha}{\partial t}\right)_\alpha = \ln[A_\alpha \cdot f(\alpha)] - \frac{E_\alpha}{R T_\alpha} \quad \text{Équation 71}$$

Pour une série d'expérience DSC non isothermes, généralement des balayages de température à différentes vitesses (entre 3 et 5 typiquement), la valeur de l'énergie d'activation apparente peut alors être déterminée pour chaque degré de conversion en calculant la pente de la droite obtenue en traçant le logarithme de la vitesse de réaction en fonction de l'inverse de la température, ces deux valeurs étant différentes suivant le cycle thermique subit par l'échantillon.

La méthode de FRIEDMAN a le double avantage d'être simple à utiliser et de ne nécessiter aucune approximation. Néanmoins, elle est sensible au bruit de mesure expérimental [SBI 97]. Aussi, lors de sa création en 1963, de nombreux auteurs lui préférèrent les méthodes intégrales, moins influencées par la précision de mesure des calorimètres de l'époque.

### 2.1.2 Méthodes intégrales

Par opposition avec la précédente, ces méthodes de calcul utilisent la forme intégrale de l'équation 71. En effet, si on prend le cas d'une réaction isotherme, l'intégration de cette équation conduit, après réarrangement à :

$$\boxed{-\ln(t_{\alpha,i}) = \ln\left[\frac{A_\alpha}{g(\alpha)}\right] - \frac{E_\alpha}{RT_i}} \quad \text{Équation 72}$$

Où :  $t_{\alpha,i}$  est le temps mis pour atteindre le degré de conversion  $\alpha$  pour une réaction isotherme à la température  $T_i$  et  $g(\alpha)$  est la forme intégrale de l'équation cinétique  $f(\alpha)$  :

$$\boxed{g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha} \quad \text{Équation 73}$$

Grâce à l'équation 72, il est possible d'obtenir  $E_\alpha$  à partir d'une série d'expériences isothermes, en traçant le logarithme du temps  $t_{\alpha,i}$  en fonction de l'inverse de la température  $T_i$ .

Dans le cas d'expériences non isothermes, le problème est plus complexe. Aucune équation intégrale rigoureuse permettant le calcul de  $E_\alpha$  ne peut plus être dérivée. Il est cependant possible d'obtenir des expressions moyennant certaines approximations, dans le cas d'expériences en balayage de température à vitesse constante  $q$  (K/min). Pour cela, les auteurs considèrent une forme modifiée de l'équation 69 :

$$\boxed{\frac{\partial \alpha}{\partial T} = \frac{A_\alpha}{q} \cdot \exp\left(\frac{-E_\alpha}{RT}\right) f(\alpha)} \quad \text{Équation 74}$$

Avec :  $q = \frac{dT}{dt}$

Considérant l'équation 74, la forme intégrale de l'équation 71 est alors donnée par :

$$\boxed{g(\alpha) = \frac{A_\alpha E_\alpha}{Rq} \cdot P(x)} \quad \text{Équation 75}$$

Avec : 
$$\boxed{P(x) = \frac{e^{-x}}{Rq} - \int_0^\infty \left(\frac{e^{-x}}{x}\right) dx}$$
 Equation 76

Et : 
$$\boxed{x = \frac{E_\alpha}{RT}}$$
 Équation 77

L'intégrale  $P(x)$  est appelée intégrale de température (*Temperature Integral*). Le problème principal du calcul de  $E_\alpha$  est qu'il n'existe pas de forme analytique rigoureuse permettant de calculer cette intégrale.

### 2.1.2.A Méthodes Intégrales Linéaires

Les auteurs proposent donc d'utiliser une forme approchée de  $P(x)$  pour pouvoir obtenir une équation linéaire dont la pente donne accès simplement de l'énergie d'activation apparente [SBI 97]. Les différentes méthodes intégrales linéaires proposées se distinguent alors par la forme approchée de  $P(x)$  utilisée.

#### i) Méthode de OZAWA-FLYNN-WALL

Cette méthode repose sur l'approximation suivante, valable pour  $20 < x < 60$  :

$$\ln P(x) \cong -5,3305 - 1,052 x \quad \text{Équation 78}$$

On a alors, l'expression linéaire suivante, permettant de calculer  $E_\alpha$  pour une série d'expériences en balayage de température :

$$\ln q \cong \ln \left( \frac{A_\alpha E_\alpha}{R} \right) - \ln g(\alpha) - 5,3305 - 1,052 \left( \frac{A_\alpha E_\alpha}{R} \right) \quad \text{Équation 79}$$

#### ii) Méthode de KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE

Cette méthode utilise l'approximation de  $P(x)$  suivante, valable pour  $20 < x < 50$  :

$$P(x) = (e^{-x})/x^2 \quad \text{Équation 80}$$

On obtient alors l'équation de KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE qui permet le calcul de l'évolution de l'énergie d'activation apparente en fonction de la conversion, par un tracé similaire au précédent:

$$\ln \left( \frac{q}{T_\alpha^2} \right) \cong \ln \left( \frac{A_\alpha R}{E_\alpha} \right) - \ln g(\alpha) - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad \text{Équation 81}$$

En fait, cette méthode constitue une extension de la méthode de KISSINGER [SBI 97], très répandue, qui permet de calculer l'énergie d'activation d'un système à partir de l'évolution de la température  $T_m$  du maximum du pic exothermique en balayage de température, en fonction de la vitesse  $q$ , grâce à la relation suivante :

$$\ln \left( \frac{q}{T_m^2} \right) = C - \frac{E}{RT_m} \quad \text{Équation 82}$$

Où :  $E$  est l'énergie d'activation de la réaction, supposée unique, et  $C$  une constante.

2.1.2.B Méthode intégrale non linéaire de VYAZOVKIN

Contrairement aux autres auteurs, VYAZOVKIN et al. [VYA 96a] proposent une méthode de calcul non linéaire de l'énergie d'activation, l'objectif étant de limiter les erreurs dues à l'approximation de P(x).

Cette méthode est basée sur l'égalité suivante, valable pour une série d'expériences en balayage de température à différentes vitesses  $q_i$  :

$$\left( \frac{A_\alpha E_\alpha}{q_1 R} \right) \cdot P\left( \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,1}} \right) = \left( \frac{A_\alpha E_\alpha}{q_2 R} \right) \cdot P\left( \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,2}} \right) = \dots = \left( \frac{A_\alpha E_\alpha}{q_n R} \right) \cdot P\left( \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,n}} \right) \quad \text{Équation 83}$$

Où :  $T_{\alpha,i}$  est la température au degré de conversion  $\alpha$  pour l'expérience à la vitesse de montée en température  $q_i$  .

Pour chaque valeur de  $\alpha$ , on peut alors montrer que l'énergie d'activation apparente peut être estimée par méthode inverse en minimisant le critère S suivant:

$$S = \left| n(n-1) - \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \left[ \frac{(q_j) P\left( \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \right)}{(q_i) P\left( \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,j}} \right)} \right] \right| \quad \text{Equation 84}$$

Techniquement, la minimisation du critère S peut être effectuée par n'importe quelle méthode numérique. Selon, VYAZOVKIN et al. il est raisonnable d'utiliser l'approximation de P(x) suivante :

$$P(x) \cong \frac{e^{-x}}{x} \cdot \frac{(x^2 + 10x + 18)}{(x^3 + 12x^2 + 36x + 24)} \quad \text{Équation 85}$$



## 2.2 Etude en simulation

### 2.2.1 Méthodologie

L'étude est réalisée à partir de données simulées pour un système thermodurcissable imaginaire obéissant à un modèle cinétique de type KAMAL-SOUROUR :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot (1-\alpha)^2 + A' \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right) \cdot \alpha(1-\alpha)^2 \quad \text{Équation 86}$$

Où : Les paramètres cinétiques E, E', A et A' sont connus.

L'intérêt d'utiliser un tel système modèle est qu'il est possible d'exprimer son énergie d'activation apparente théorique par la formule suivante [VYA 96b] :

$$E_{\alpha} = \frac{E \cdot A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) + \alpha \cdot E' \cdot A' \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right)}{A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) + \alpha \cdot A' \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right)} \quad \text{Équation 87}$$

L'effet de la méthode d'analyse isoconversionnelle sur la détermination expérimentale de  $E_{\alpha}$  peut alors être étudié en suivant la procédure illustrée par la **figure 10**.

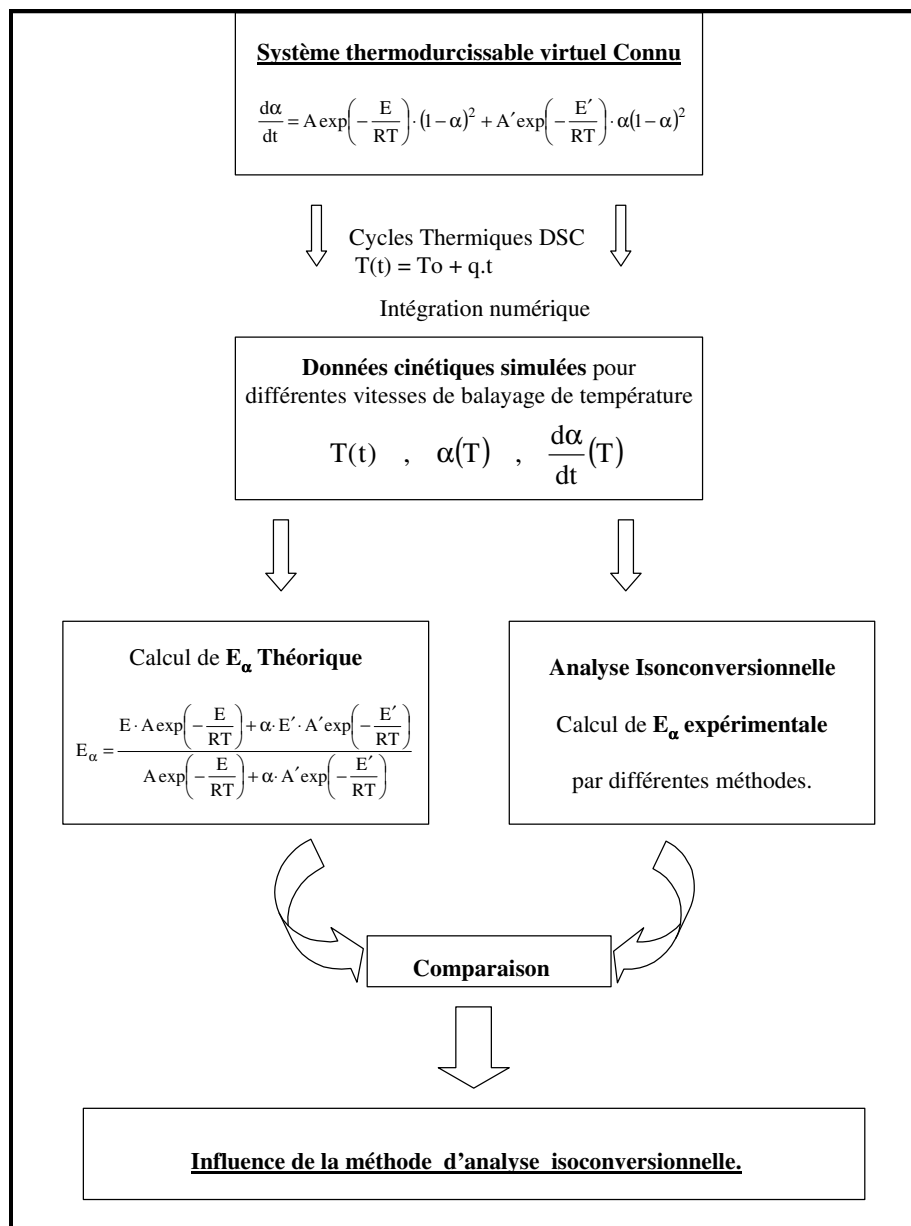
- Des données cinétiques sont tout d'abord simulées par intégration numérique du modèle cinétique pour trois montées linéaires en température à différentes vitesses.
- Ces données virtuelles sont ensuite utilisées pour calculer l'évolution de l'énergie d'activation apparente théorique d'une part, à l'aide de l'**équation 87** et expérimentales d'autre part à l'aide de différentes méthodes d'analyse isoconversionnelle.
- Enfin la comparaison des valeurs de  $E_{\alpha}$  ainsi obtenues permet de déterminer la méthode d'analyse la plus précise.

### 2.2.2 Application

#### 2.2.2.A Présentation du système thermodurcissable virtuel.

Les paramètres cinétique utilisés ne correspondent pas à un système thermodurcissable réel particulier néanmoins ils sont représentatifs des paramètres généralement obtenus pour des systèmes de type époxyde/amine [GRI 89] :

$$\begin{array}{ll} E = 60 & \text{kJ/mol} & E' = 80 & \text{kJ/mol} \\ A = 2 \cdot 10^6 & \text{s}^{-1} & A = 6,5 \cdot 10^8 & \text{s}^{-1} \end{array}$$



**Figure 9 :** Procédure d'étude de l'influence de la méthode d'analyse isoconversionnelle sur le calcul de l'énergie d'activation apparente.

### 2.2.2.B Simulation des données cinétiques

Les données cinétiques simulées correspondent à l'évolution de la vitesse de réaction et du degré de conversion en fonction du temps et de la température pour trois montées en température de l'ambiante à 350 °C à des vitesses de 1,2 et 4 K/min. Elles sont obtenues par intégration numérique (Runge-Kutta d'ordre 4 ; pas d'intégration de 5 secondes) du modèle cinétique de type KAMAL-SOUROUR en supposant un degré de conversion initial nul.

Les données obtenues sont ensuite utilisées en premier lieu pour le calcul de l'évolution théorique de l'énergie d'activation apparente avec le degré de conversion.

### 2.2.2.C Analyse isoconversionnelle

D'un point de vue pratique, l'analyse des données cinétiques par les méthodes isoconversionnelles décrites plus haut, nécessite une interpolation des données de manière à obtenir les vitesses de réaction et les températures aux mêmes degrés de conversion pour les différentes vitesses de balayage de température, sans quoi des erreurs importantes peuvent être observées [SBI 97].

SBIRRAZZUOLI et al. obtiennent de bon résultats avec une interpolation polynomiale du second ordre. Cependant, compte tenu des faibles pas d'intégration utilisés pour le calcul des données cinétiques, nous avons choisi d'utiliser une simple interpolation linéaire.

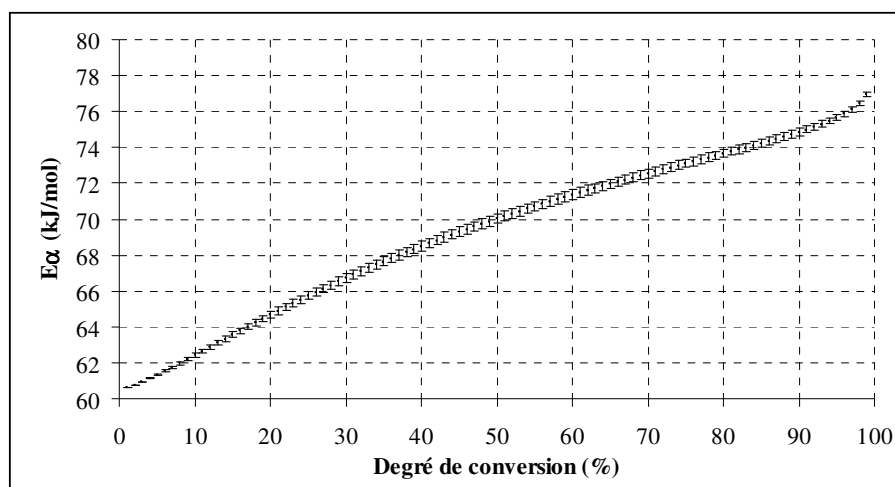
Une fois cette interpolation réalisée, les données cinétiques sont analysées par les méthodes de FRIEDMAN, OZAWA-FLYNN-WALL, KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE et VYAZOVKIN.

### 2.2.3 Résultats obtenus

#### 2.2.3.A Evolution de l'énergie d'activation apparente théorique

La **figure 11** montre l'évolution théorique de  $E_{\alpha}$  calculée pour l'expérience virtuelle à la vitesse de montée en température de 2 °C/min, les barres d'erreur indiquant l'écart par rapport aux valeurs calculées pour les deux autres expériences à 1 et 4 °C/min.

En effet, l'**équation 87** faisant intervenir la température à chaque degré de conversion, l'énergie d'activation apparente prédite varie avec l'histoire thermique. Néanmoins, on remarque que la précision est tout à fait satisfaisante (inférieure à 0,5 kJ/mol).



**Figure 10 :** Evolution de l'énergie d'activation apparente théorique.

### 2.2.3.B Comparaison avec les énergies d'activation apparentes expérimentales

Le **figure 12** montre que les évolutions de l'énergie d'activation apparente expérimentale sont plus ou moins éloignées de l'évolution théorique, suivant la méthode d'analyse isoconversionnelle utilisée.

La méthode de FRIEDMAN est sans conteste la plus précise, l'écart observé étant inférieur à la précision de calcul de la valeur théorique de  $E_\alpha$ . Cela vient probablement du fait que cette méthode ne repose sur aucune approximation mathématique, contrairement aux autres.

Malgré sa simplicité, la méthode d'OZAWA-FLYNN-WALL donne elle aussi de bonnes prédictions excepté pour les valeurs extrêmes de conversion.

Enfin, les méthodes de KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE et de VYAZOVKIN donnent sensiblement les mêmes prédictions. Leur précision est beaucoup moins bonne que celle des deux premières méthodes.

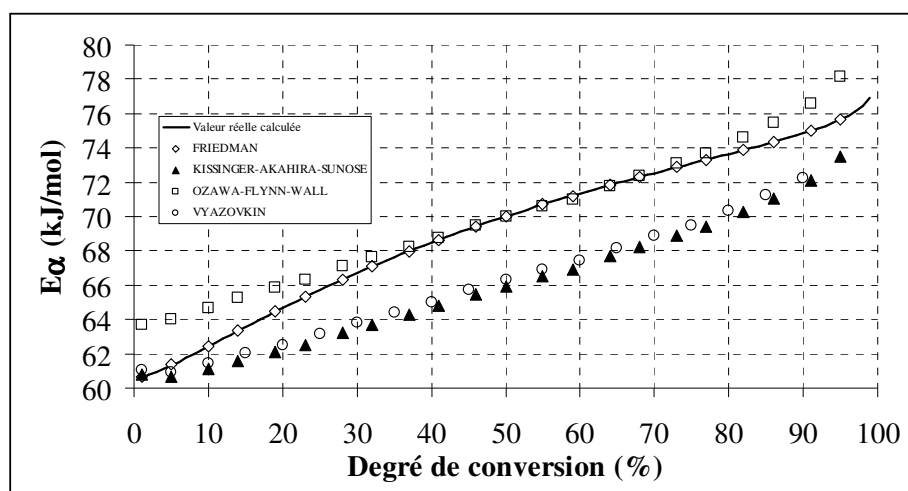


Figure 11 : Comparaison des différentes méthodes d'analyse isoconversionnelle.

## 2.3 Conclusion

Au vu des résultats obtenus, il semble logique d'utiliser la méthode d'analyse isoconversionnelle de FRIEDMAN si l'on souhaite ensuite exploiter les valeurs de  $E_\alpha$  prédites pour l'identification d'un modèle cinétique.

Néanmoins, cette méthode étant connue pour être sensible au bruit de mesure dans le cas de données cinétiques réelles, nous proposons d'utiliser en parallèle une autre méthode moins sensible au bruit de mesure, telle que la méthode de KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE. Une influence du bruit de mesure sur la méthode de FRIEDMAN pourra alors être détectée si des écarts très importants entre les valeurs de  $E_\alpha$  calculées ( $\Delta E_\alpha > 10$  kJ/mol) sont observés.

### 3 Etude du problème de l'analyse des thermogrammes DSC

#### 3.1 Problèmes étudiés et Méthodologie

Dans ce second sous chapitre, nous étudierons simultanément les problèmes liés à l'estimation de la chaleur de réaction à partir de thermogrammes DSC en balayage de température et à l'utilisation d'une ligne de base droite en DSC classique. La procédure d'étude, décrite par la **figure 13**, est similaire à celle employée au sous chapitre précédent, quoique légèrement plus complexe.

On utilise cette fois un système thermodurcissable virtuel de paramètres cinétiques et thermophysiques connus (chaleur de réaction, modèle cinétique et capacité calorifique). L'intégration numérique du modèle cinétique pour des montées de température à différentes vitesses permet dans un premier temps de calculer l'évolution théorique de la température, du degré de conversion et de la vitesse de réaction en fonction du temps lors des expériences DSC associées. Puis, les calculs de l'évolution de la chaleur de réaction avec la température et de la capacité calorifique en fonction de la température et de la conversion permettent de simuler la puissance dégagée par la réaction et la ligne de base réelle. Finalement, le signal DSC simulé est obtenu en additionnant ces deux contributions.

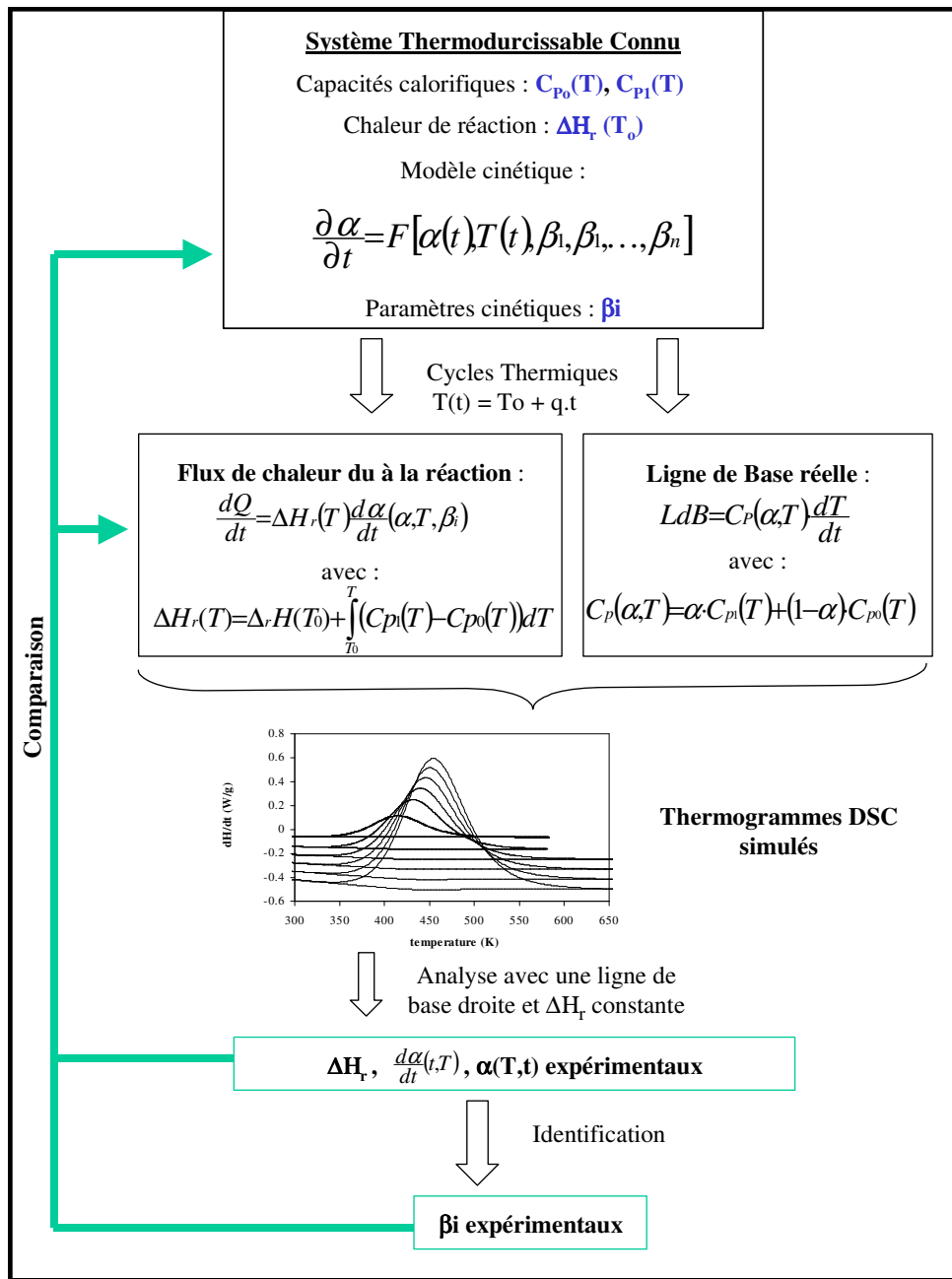
On obtient ainsi d'une part une série de thermogrammes « parfaits » qui peuvent être analysés avec une ligne de base droite et d'autre part une série de signaux donnant l'évolution de la puissance dégagée par la réaction qui peuvent être intégrés en considérant une chaleur de réaction indépendante de la température.

Cela permet donc premièrement d'étudier les effets de ces hypothèses d'analyse sur la précision des données cinétiques (évolutions de  $\alpha$  et  $d\alpha/dt$ ) et la chaleur de réaction déterminées en DSC en comparant les valeurs calculées à partir de l'intégration des thermogrammes ou de la puissance dégagée aux valeurs simulées précédemment.

De plus, l'utilisation des données cinétiques ainsi obtenues pour l'estimation des paramètres cinétiques par différentes méthodes permet ensuite d'observer la répercussion d'éventuelles erreurs d'interprétation des thermogrammes sur les résultats d'une étude cinétique.

#### 3.2 Application

Cette procédure d'étude a été appliquée à deux systèmes thermodurcissables virtuels, dont les modèles cinétiques et les paramètres thermophysiques sont représentatifs des systèmes thermodurcissables de type époxyde avec durcisseur amine étudiés au laboratoire ou décrits dans la littérature.



**Figure 12 :** Procédure d'étude des problèmes de la ligne de base et de l'estimation de la chaleur de réaction en DSC.

### 3.2.1 Simulation des thermogrammes DSC

#### 3.2.1.A Caractéristiques du système virtuel n°1

Il s'agit un système époxyde avec durcisseur amine dont le modèle cinétique, la chaleur de réaction et les propriétés thermophysiques ont été déterminées au laboratoire par une méthode calorimétrique inverse [BOU 98]. Il obéit à un modèle cinétique empirique de type autocatalytique :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot (\alpha + 0.07)^{0.65} \cdot (1 - \alpha)^2 \quad \text{Équation 88}$$

avec:  $A_{\text{vrai}} = 9.3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$   $E_{\text{vrai}} = 67.6 \text{ kJ/mol}$

Sa capacité calorifique est donnée par:

$$Cp_0(T) = 0.9 + 0.0026 \cdot T \quad (\text{J/g/K}) \quad \text{à l'état liquide (avant réaction)}$$

$$Cp_1(T) = 1.8 + 0.0003 \cdot T \quad (\text{J/g/K}) \quad \text{à l'état caoutchoutique (après réaction)}$$

Enfin, sa chaleur de réaction isotherme, n'ayant pu être mesurée expérimentalement, est estimée à  $\Delta H_{\text{vrai}}(T_0) = 440 \text{ J/g}$  à  $T_0 = 400 \text{ K}$ , ce qui correspond à des valeurs de chaleur de réaction variant de 420 à 460 J/g sur un domaine de 300 à 600 K.

#### 3.2.1.B Caractéristiques du système virtuel n°2

Contrairement au premier, ce système est totalement virtuel, en ce sens qu'il ne correspond à aucun système thermodurcissable réel particulier. Néanmoins, ses propriétés sont typiques de différents systèmes réels [TEX 97][BOU 98][GRI 89]. Son modèle cinétique est de type catalytique (caractéristique des cyanates esters catalysés et de certains systèmes époxydes) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot (1 - \alpha)^2 \quad \text{Équation 89}$$

avec:  $A_{\text{vrai}} = 10^6 \text{ s}^{-1}$  et  $E_{\text{vrai}} = 70 \text{ kJ/mol}$

Sa capacité calorifique est prise égale à celle du système n°1, quant à la chaleur de réaction isotherme, elle est prise égale à  $\Delta H_{\text{vrai}}(T_0) = 400 \text{ J/g}$  pour  $T_0 = 400 \text{ K}$ , ce qui correspond à une variation de 360 à 410 J/g pour un domaine de température de 300 à 600 K.

#### 3.2.1.C Simulations réalisées et Méthode de calcul

Pour chaque système, des thermogrammes en balayage de température de 27 à 327°C (300 à 600 K) à différentes vitesses de balayage (2 à 15 K/min) sont simulés par intégration numérique du modèle cinétique en supposant un degré de conversion initial nul. Cette intégra-

tion, réalisée à l'aide de la méthode de Runge et Kutta d'ordre 4 avec un pas de temps de 5 secondes, conduit dans un premier temps à l'évolution de la vitesse de réaction et du degré de conversion au cours du balayage de température, qui permettent ensuite de calculer les contributions de la capacité calorifique et de la réaction exothermique au signal DSC.

### 3.2.3 Procédure d'analyse des thermogrammes simulés

Les thermogrammes sont intégrés en utilisant une ligne de base droite entre les deux points choisis arbitrairement au voisinage des températures extrêmes (27 °C et 327 °C) pour lesquelles le degré de conversion calculé est respectivement nul et proche de l'unité. On obtient ainsi la valeur de la chaleur de réaction expérimentale,  $\Delta H_{r \text{ exp}}$  supposée indépendante de la température :

$$\Delta H_{r \text{ exp}} = \int [W(t,T) - LdB(t,T)] dt \quad \text{Équation 90}$$

Où : W et LdB sont respectivement les valeurs du signal DSC et de la ligne de base droite en chaque point du thermogramme.

A partir de cette valeur, on calcule l'évolution du degré de conversion et de la vitesse de réaction expérimentaux :

$$\alpha_{\text{exp}}(t,T) = \frac{1}{\Delta H_{r \text{ exp } 0}} \int_0^t [W(t,T) - LdB(t,T)] dt \quad \text{Équation 91}$$

$$\left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\text{exp}}(t,T) = \frac{[W(t,T) - LdB(t,T)]}{\Delta H_{r \text{ exp}}} \quad \text{Équation 92}$$

Parallèlement, nous avons intégré le flux de chaleur simulé de manière à pouvoir étudier de plus près le problème de la mesure de la chaleur de réaction. On mesure ainsi la chaleur Q effectivement dégagée durant l'expérience DSC.

$$Q = \int \left[ \Delta H_r(T) \frac{d\alpha}{dt}(\alpha, T, \beta_i) \right] dt \quad \text{Équation 93}$$

### 3.2.4 Méthodes d'analyse des données cinétiques obtenues

Les évolutions expérimentales du degré de conversion et de la vitesse de réaction ainsi obtenues sont utilisées pour l'estimation des paramètres cinétiques par trois méthodes largement utilisées dans la littérature. On suppose ici que le modèle cinétique est connu a priori. Aussi, pour chaque système, les seuls paramètres à estimer sont l'énergie d'activation E et le facteur de fréquence A.

La première méthode utilisée est celle de KISSINGER, déjà décrite au sous chapitre précédent. Vient ensuite la méthode de BARRET [RIC 84]. Très utilisée aussi, celle-ci consiste



à déterminer A et E par régression linéaire en traçant la droite suivantes dont la pente et l'ordonnée à l'origine sont théoriquement égales à  $-E/R$  et  $\ln(A)$  :

$$\boxed{\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}/F(\alpha)\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)} \quad \text{Équation 94}$$

Où : F est la fonction cinétique, supposée connue.

Enfin, afin d'étudier plus avant les méthodes isoconversionnelles, les méthodes de FRIEDMAN et KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE ont été appliquées.

### 3.3 Résultats obtenus

#### 3.3.1 Chaleur de réaction

Les valeurs de la chaleur de réaction expérimentale ( $\Delta H_{r \text{ exp}}$ ) et de chaleur effectivement dégagée (Q) obtenues par intégration sont données par le **tableau 1**. On remarque que  $\Delta H_{r \text{ exp}}$  est à peu près constante pour chacun des systèmes, bien qu'elle diminue légèrement avec la vitesse de réaction. Le choix des bornes d'intégration ne modifie par ailleurs pas de manière significative les valeurs obtenues.

Ces résultats, en accord avec la littérature illustre l'argument avancé par la majorité des auteurs pour justifier l'utilisation d'une chaleur de réaction constante : l'indépendance de  $\Delta H_{r \text{ exp}}$  par rapport à la vitesse de balayage.

Néanmoins, on voit ici clairement que cet argument n'est pas valable, la variation de  $\Delta H_{r \text{ exp}}$  avec q étant faible, même si  $\Delta H_{r \text{ vrai}}$  est effectivement fonction de la température. En fait, un examen des valeurs de Q indique que la chaleur dégagée par la réaction correspond à peu près à la chaleur de réaction isotherme théorique  $\Delta H_{r \text{ vrai}}(T_m)$  à la température  $T_m$  du maximum du pic exothermique (**tableau 1**). Ce résultat semble logique étant donné que la majorité de la chaleur de réaction est dégagée au moment du pic.

Cependant, on remarque aussi que les valeurs de Q sont en moyenne 10% supérieures à celles de  $\Delta H_{r \text{ exp}}$  ce qui montre que l'utilisation d'une ligne de base droite a tendance à sous estimer la chaleur dégagée par la réaction.

En conclusion,  $\Delta H_{r \text{ exp}}$  abusivement appelée « enthalpie de réaction » par de nombreux auteurs, ne correspond en réalité ni à une enthalpie de réaction réelle (isotherme) ni exactement à la chaleur dégagée par la réaction pendant l'expérience de DSC.

Néanmoins, il faut garder à l'esprit que dans le cas d'une expérience réelle, les variations de  $\Delta H_{r \text{ vrai}}$  au cours du balayage en température étant de l'ordre de la reproductibilité des mesures de  $\Delta H_{r \text{ exp}}$  (environ 7 à 10 %), il semble justifié de les négliger, bien que cela introduise une légère erreur dans le calcul du degré de conversion et de la vitesse de réaction.

Vitesse $q$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	2	5	7.5	10	12.5	15
<i>Système virtuel n°1</i>						
$\Delta H_r \text{ exp}$ (J/g)	427	425	422	417	414	411
$T_m$ □	360	380	396	409	411	415
$\Delta H_r \text{ vrai}$ ( $T_m$ ) (J/g)	451	453	454	454	454	454
$Q$ (J/g)	450	448	446	444	441	439
<i>Système virtuel n°2</i>						
$\Delta H_r \text{ exp}$ (J/g)	368	368	368	366	362	359
$T_m$ □	414	432	440	446	451	455
$\Delta H_r \text{ vrai}$ ( $T_m$ ) (J/g)	409	408	407	406	405	405
$Q$ (J/g)	405	401	399	396	394	392

**Tableau 1** : Etude de l'estimation de la chaleur de réaction en DSC anisotherme.

### 3.3.2 Degré de conversion et Vitesse de réaction

Les différences entre les valeurs réelles obtenues par intégration du modèle cinétique et les valeurs expérimentales sont inférieures à 10 % pour la vitesse de réaction (l'erreur maximale étant observée au maximum du pic exothermique) et à 3 % pour le degré de conversion. Ces différences peuvent sembler très faibles au regard de la reproductibilité des mesures lors d'expériences DSC réelles. Nous allons cependant voir qu'elles peuvent entraîner des erreurs non négligeables lors de l'estimation des paramètres cinétiques.

### 3.3.3 Energies d'activation et Facteur de fréquence estimés

#### 3.3.3.A Méthode de KISSINGER

Pour cette première méthode, l'erreur sur l'énergie d'activation est très faible. On trouve en effet pour le système n°1 :  $E_{\text{exp}} = 68$  kJ/mol (pour  $E_{\text{vrai}} = 67,6$  kJ/mol) et pour le système n°2 :  $E_{\text{exp}} = 70,5$  (pour  $E_{\text{vrai}} = 70$  kJ/mol). Ce résultat est assez logique puisque la méthode de KISSINGER dépend essentiellement de la mesure de la température  $T_m$ , pratiquement insensible à la ligne de base utilisée.

#### 3.3.3.B Méthode de BARRET

La **figure 14** montre le tracé de BARRET pour le système virtuel n°2. La droite en train épais représente le résultat qui devrait être obtenu théoriquement, alors que les traits fins représentent les résultats obtenus pour les différentes vitesses de balayage de température.

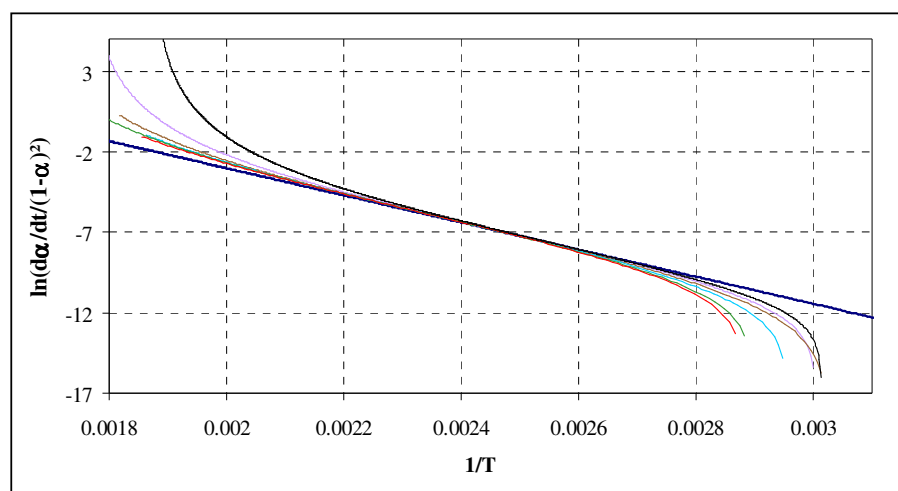
Généralement, on considère que la méthode de BARRET est valable lorsque les droites obtenues pour différentes vitesses de réaction sont confondues. On remarque que l'hypothèse de superposition des droites obtenues pour différentes vitesses de balayage semble vérifiée sur une gamme assez large de température (110 à 200  $^{\circ}\text{C}$ ), les divergences aux extrêmes pouvant être expliquées par le fait que la grandeur dont on calcule le logarithme tend vers zéro. Des observations semblables ont été faites dans le cas du système virtuel n°1 (non représentées).

Néanmoins, les valeurs des paramètres cinétiques déterminés à partir de ces tracés diffèrent sensiblement des valeurs réelles, comme le montre le **tableau 2**.

Ces résultats mettent donc en évidence le peu de fiabilité de cette méthode lorsqu'une ligne de base droite est utilisée, les paramètres estimés étant de toute évidence peu représentatifs du comportement cinétique.

	$E_{exp}$	$E_{vrai}$	$A_{exp}$	$A_{vrai}$
Système n°1	76	67,6	$2 * 10^8$	$9,3 * 10^6$
Système n°2	75,5	70	$5 * 10^6$	$10^6$

**Tableau 2 :** Comparaison des paramètres cinétiques déterminés pas la méthode de BARRET aux paramètres réels utilisée pour la simulation

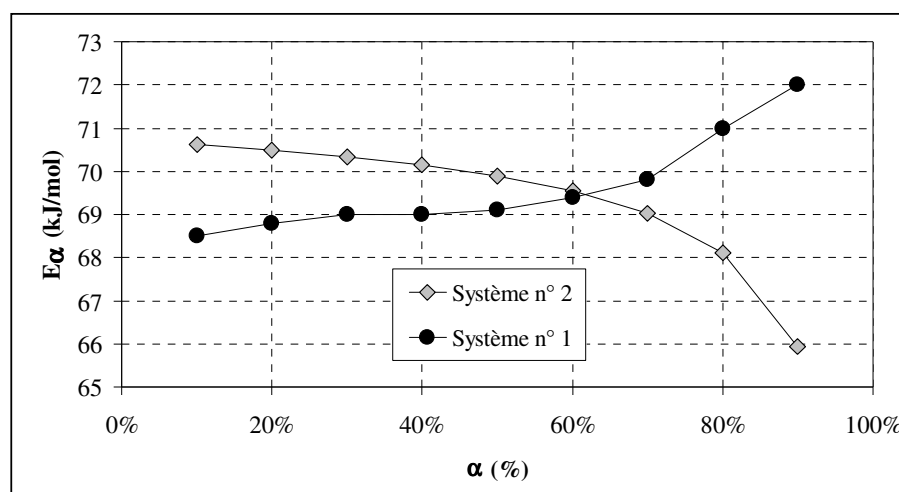


**Figure 13 :** Tracé relatif à la méthode de BARRET (système virtuel n°2).

### 3.3.3.C Analyse Isoconversionnelle

Bien que pour les deux systèmes étudiés, l'énergie d'activation apparente soit sensée être constante, l'analyse isoconversionnelle par la méthode de FRIEDMAN (**figure 15**) conduit à une évolution de  $E_{\alpha}$  avec la conversion pour chacun des systèmes virtuels étudiés. L'analyse par la méthode de KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE donne des résultats équivalents (non représentés).

Ces résultats montrent clairement que l'utilisation des méthodes isoconversionnelles dans le but d'obtenir des informations sur le mécanisme réactionnel à partir de thermogrammes obtenus en DSC classique peut se révéler très hasardeuse du fait de leur grande sensibilité à la ligne de base utilisée.



**Figure 14** : Analyse isoconversionnelle.

### 3.4 Conclusion

Cette étude montre que deux des hypothèses (ligne de base droite et chaleur de réaction constante) très largement utilisées dans la littérature pour l'analyse des thermogrammes en DSC classique peuvent conduire à des erreurs non négligeables sur les données cinétiques déterminées.

L'utilisation de ces mêmes données peut par ailleurs induire par la suite une mauvaise estimation des paramètres cinétiques suivant la méthode utilisée. On retiendra en particulier que les méthodes d'analyse isoconversionnelle ne semblent pas pouvoir être utilisées de manière fiable lorsque la ligne de base est mal définie.

Ces résultats permettent déjà d'expliquer en partie les différences observées par de nombreux auteurs entre les paramètres cinétiques déterminés en balayage de température et en isotherme.

Par ailleurs, nous avons pu observer que la détermination de la chaleur de réaction par intégration du pic exothermique bien que ne donnant qu'une évaluation très approximative de la chaleur de réaction réelle, peut être considérée comme acceptable en pratique. L'ordre de grandeur des variations de la chaleur de réaction isotherme est en effet assez faible par rapport à la reproductibilité des mesures réelles.

## 4 Etude de la sensibilité de l'énergie d'activation apparente aux paramètres cinétiques

### 4.1 Calcul des coefficients de sensibilité

Ces derniers sont obtenus par différences finies, à partir de l'expérience simulée à 2 K/min (sous-chapitre 1) et de l'équation 95 :

$$X_i(t, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n) = \frac{E_\alpha(t, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_i + \Delta\beta_i, \dots, \beta_n) - E_\alpha(t, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_i, \dots, \beta_n)}{\Delta\beta_i} \quad \text{Équation 95}$$

Où :  $\Delta\beta_i = 0,01 \cdot \beta_i$

### 4.2 Analyse des résultats obtenus

L'évolution des coefficients de sensibilité réduits obtenue (figure 16) montre que l'ensemble des coefficients de sensibilité réduits sont tous toujours supérieurs au critère d'identifiabilité habituel (équation 67), ce qui pourrait permettre leur estimation directe, par minimisation du critère suivant :

$$OLS_2 = \sum_i \left[ (E_\alpha)_{\text{exp}} - (E_\alpha)_{\text{modèle}} \right]_{t_i}^2 \quad \text{Équation 96}$$

Néanmoins, on observe aussi que d'une part, les coefficients de sensibilité  $X_E$  et  $X_{E'}$  sont beaucoup plus forts que  $X_A$  et  $X_{A'}$ , et que d'autre part les coefficients  $X_A$  et  $X_{A'}$  sont proportionnels, ce qui empêche la détermination simultanée des quatre paramètres cinétiques à l'aide de ce seul critère.

Par contre on remarque que les couples de paramètres  $(E, E')$  ;  $(A, E)$  et  $(A', E')$  ne sont pas corrélés, le critère  $OLS_2$  peut donc a priori être utilisé pour déterminer  $E$  et  $E'$ .

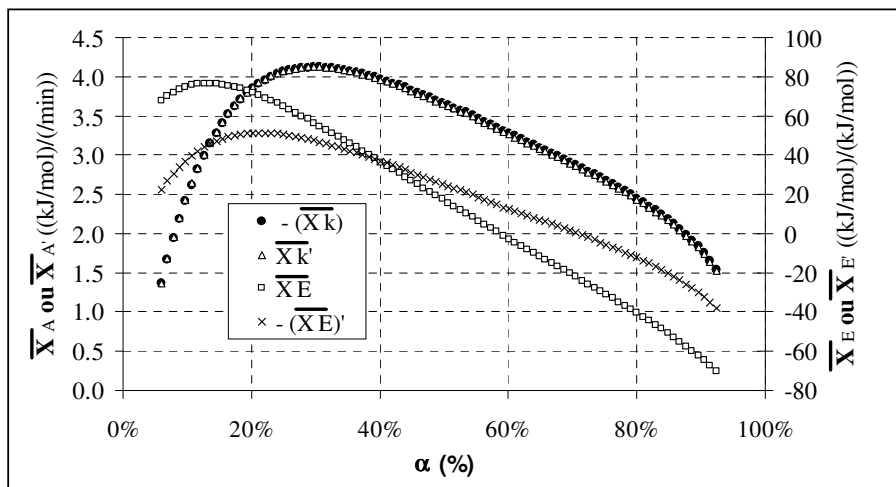


Figure 15 : Etude de sensibilité de l'énergie d'activation apparente.

### 4.3 Proposition d'une méthode d'estimation

Nous proposons donc d'essayer d'utiliser non pas un seul critère d'écart, mais deux : l'un sur l'énergie d'activation et l'autre sur la vitesse de réaction :

$$\text{OLS}_1 = \sum_i \left[ \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\text{exp}} - \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\text{modèle}} \right]_{t_i}^2 \quad \text{Équation 97}$$

Une étude de sensibilité semblable à celle décrite au Chapitre III, Paragraphe 3.4.1, montre la possibilité d'utiliser ce critère pour estimer A et A', si E et E' sont connus (et inversement).

La procédure d'estimation la plus logique consiste alors à commencer par minimiser le critère OLS<sub>2</sub>, ce qui doit permettre d'estimer les énergies d'activation E et E', puis de les introduire comme valeurs a priori dans le modèle cinétique, et enfin d'estimer les valeurs de A et A' en minimisant le critère OLS<sub>1</sub>.

### 4.4 Application aux données simulées

Cette procédure a été appliquée aux évolutions de la vitesse de réaction simulée et de l'énergie d'activation apparente calculée par la méthode de FRIEDMAN.

Compte tenu de l'évolution de cette dernière, nous avons utilisé sa valeur moyenne de 70 kJ/mol comme valeur initiale de E et E'. La minimisation de OLS<sub>2</sub> à l'aide du solveur du logiciel EXCEL (basé sur la méthode des gradients conjugués), conduit alors exactement aux valeurs réelles de E et E'.

Comme on pouvait s'y attendre, les valeurs ainsi estimées de A et A' n'ont aucun rapport avec les valeurs réelles. Néanmoins, la minimisation postérieure de OLS<sub>1</sub> permet ensuite de les estimer parfaitement.

## **5 Conclusion du chapitre et proposition d'une procédure de caractérisation cinétique**

L'étude en simulation réalisée a permis de mettre en évidence les limitations de la DSC classique pour la caractérisation de cinétiques de réaction, ces limitations étant principalement liées au problème de l'interpolation de la ligne de base.

Il a pu être montré que l'utilisation, très répandue, d'une ligne de base droite peut influencer de manière cruciale sur les données cinétiques et les paramètres cinétiques obtenus. Ces résultats expliquent en partie les différences rapportées par différents auteurs entre les cinétiques isothermes et en balayage de température. Par conséquent, il semble préférable d'utiliser la TM-DSC pour une caractérisation cinétique anisotherme précise, en particulier si l'on souhaite utiliser l'analyse isoconversionnelle.

En ce qui concerne l'exploitation du flux de chaleur dégagé par la réaction, il semble raisonnable de déterminer la chaleur de réaction par intégration du pic exothermique en négligeant ses variations avec la température. En effet, bien que conduisant théoriquement à une estimation très imprécise de la chaleur de réaction réelle, ces hypothèses sont justifiées par le fait qu'en pratique la reproductibilité des mesures est du même ordre que la variation de la chaleur de réaction isotherme sur le domaine de température balayé en DSC anisotherme.

Parallèlement, il semble que l'utilisation de l'énergie d'activation apparente pour l'estimation de paramètres soit effectivement très intéressante. Nous avons en effet pu mettre au point une procédure d'estimation a priori performante pour estimer les paramètres cinétiques d'un système thermodurcissable obéissant à un modèle de type KAMAL-SOUROUR. Celle-ci sera utilisée dans le chapitre suivant pour la caractérisation de la cinétique du système cyanate ester catalysé.

Enfin, du point de vue de la détermination expérimentale de l'évolution de  $E_\alpha$  méthode de FRIEDMAN est apparue comme la plus précise.

# Chapitre V :

## Etude expérimentale de la cinétique de réaction du monomère dicyanate ester en DSC

### 1 Objectifs et plan de travail

Nous proposons ici d'appliquer la méthode de caractérisation cinétique proposée au chapitre précédent à l'étude de la cinétique de réaction du système cyanate ester catalysé.

Celui-ci présente le double intérêt de n'avoir jamais ou très peu été étudié en DSC en balayage de température et d'obéir théoriquement à un modèle de type KAMAL-SOUROUR, ce qui d'une part facilite la modélisation de  $E_a$  et d'autre part donne une portée plus universelle à la méthode, ce modèle étant utilisé pour décrire la cinétique de nombreux systèmes thermodurcissables.

Un autre objectif du chapitre étant de continuer l'étude des causes possibles de différences entre les données cinétiques obtenues en balayage de température et conditions isothermes, des expériences DSC ont été effectuées dans ces deux conditions.

Les thermogrammes obtenus en balayage de température en TM-DSC sont ensuite analysés afin de déterminer l'ensemble des propriétés cinétiques (énergie d'activation apparente, modèle cinétique, paramètres, chaleur de réaction).

Enfin, les expériences isothermes sont analysées à leur tour et l'évolution des données cinétiques obtenues simulée à l'aide du modèle identifié précédemment.

### 2 Expériences réalisées

Les conditions expérimentales utilisées (programmes de température, masse d'échantillon, atmosphère) ont fait l'objet d'une étude poussée et sont décrites de manière détaillée dans l'**annexe 2**.

Les expériences en balayage de température sont effectuées en TM-DSC pour des vitesses moyennes de 1 à 6 °C/min, avec une modulation de type dent de scie d'amplitude 0,75 °C et de période 60 s. Chaque expérience a été réalisée avec des échantillons de cyanate ester catalysés et non catalysés.

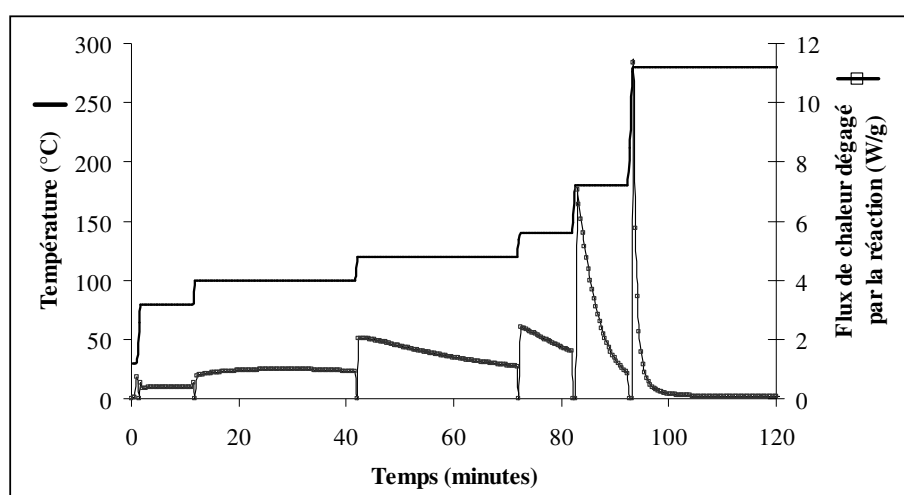
Par opposition, les expériences isothermes ont été effectuées uniquement avec le système catalysé et en DSC classique. Deux types d'expériences ont été réalisées :



- Des expériences isothermes classiques où les échantillon initialement à la température ambiante sont ensuite très rapidement amenés à la température de réaction choisie entre 110 et 160 °C. Ce domaine de température correspond en effet à celui utilisé par d'autres auteurs pour l'étude du même système catalysé.

Une fois la vitrification atteinte, l'échantillon est refroidi, puis soumis à un balayage de température de l'ambiante à 340 °C, à la vitesse de 10 °C/min afin de mesurer la chaleur de réaction résiduelle.

- Cette série d'expériences est complétée par une expérience plus originale consistant à soumettre l'échantillon à une suite de paliers isothermes (**figure 17**) entre la température ambiante et 280°C, ce qui permet d'étudier le comportement cinétique isotherme sur une gamme de température plus importante.



**Figure 16** : Suite de paliers isothermes.

### 3 Etude et modélisation de la cinétique de réaction à partir des thermogrammes TM-DSC anisothermes

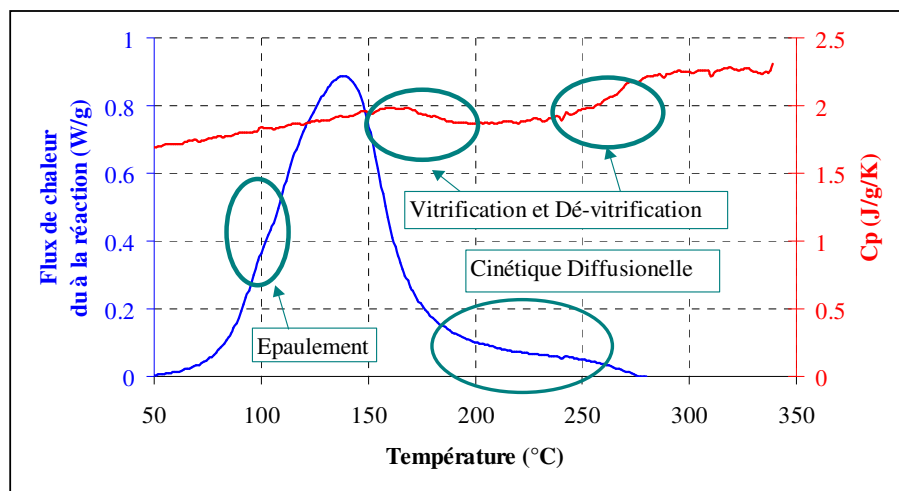
#### 3.1 Analyse des thermogrammes TM-DSC

##### 3.1.1 Analyse qualitative

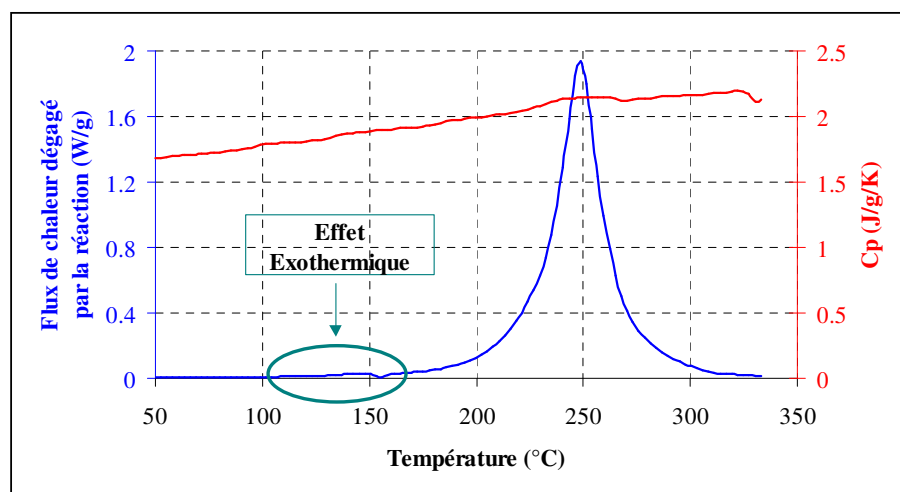
Les **figures 18 et 19** montrent deux thermogrammes obtenus pour le système catalysé à 1 °C/min. et non catalysé à 4 °C/min, respectivement. Ces résultats illustrent très bien l'ensemble des comportements observés.

Dans le cas du système catalysé à faible vitesse de balayage de température, la courbe de la capacité calorifique met en évidence une vitrification au cours de la réaction, suivie d'une dévitrification (*devitrification* [ASS 96]). Par opposition, dans le cas du système non catalysé, avec une vitesse de balayage relativement élevée, on n'observe quasiment pas de vitrification.

Pour les raisons exposées au **chapitre III**, les points expérimentaux dans l'état vitreux ne seront pas pris en compte lors de la détermination des paramètres cinétiques, notre but étant de modéliser uniquement la cinétique chimique (importante pour la simulation du RTM) et non les effets de diffusion introduits par la vitrification.



**Figure 17 :** Exemple de thermogramme pour le système cyanate ester catalysé.



**Figure 18 :** Exemple de thermogramme pour le système cyanate ester non catalysé.

Parallèlement, l'examen du flux de chaleur du à la réaction, obtenu par soustraction de la contribution de la capacité calorifique au signal total, met en évidence la présence d'un effet exothermique aux alentours de 100 à 150 °C, juste avant le début du pic principal de réaction pour le système non catalysé.

Dans le cas du système catalysé, on observe un épaulement sur le pic principal qui semble indiquer la présence du même phénomène bien que celui-ci soit masqué par la réaction principale, déjà très significative à 100 °C.

Par ailleurs, on remarque que pour chacun des systèmes, le flux de chaleur est nul avant et après réaction, ce qui confirme l'élimination du problème de la ligne de base lorsque la TM-DSC est utilisée.

### 3.1.2 Analyse quantitative

#### 3.1.2.A Détermination de la chaleur de réaction

La chaleur de réaction, considérée comme constante sur le domaine de température balayé, est obtenue par intégration du pic exothermique du signal correspondant au flux de chaleur dégagé par la réaction. L'intégration par la méthode des trapèzes avec un pas de une seconde de l'ensemble des thermogrammes obtenus pour le thermodurcissable cyanate ester avec et sans catalyseur conduit à une chaleur de réaction de  $(800 \pm 50)$  J/g .

Les très faibles variations de cette chaleur dégagée avec l'évolution de la température au maximum du pic principal  $T_m$  , notamment entre les expériences avec ( $T_m \cong 180$  °C) et sans catalyseur ( $T_m \cong 250$  °C), comparée à la reproductibilité des mesures (environ 7%) semblent justifier l'hypothèse d'une chaleur de réaction constante.

Par ailleurs, nous verrons lors de l'exploitation du signal donnant l'évolution de la capacité calorifique que l'ordre de grandeur des variations théoriques de la chaleur de réaction isotherme est faible.

#### 3.1.2.B Détermination des évolutions du degré de conversion et de la vitesse de réaction

Pour chaque expérience, les évolutions de la vitesse de réaction et du degré de conversion sont obtenues en normalisant le pic exothermique par la chaleur de réaction obtenue par intégration, en considérant l'avancement initial de 5 % déterminé en SEC. Grâce à cette procédure, la reproductibilité de l'évolution de données cinétiques pour un même expérience est inférieure à 3%.

#### 3.1.2.C Analyse de l'évolution de la capacité calorifique

Les capacités calorifiques  $C_{p0}$  et  $C_{p1}$  du système cyanate ester avant et après réaction sont estimées de manière inverse en modélisant l'évolution de la capacité calorifique obtenues expérimentalement (hors vitrification) à l'aide de l'équation 36. On suppose une variation linéaire  $C_{p0}$  et  $C_{p1}$  avec la température, ce qui revient à estimer quatre paramètres ( $C_0$ ,  $C_{0'}$ ,  $C_1$  et  $C_{1'}$ ) en minimisant le critère S suivant :

$$S = \sum_i \left[ C_{p_{exp}} - \left[ \alpha \cdot (C_1 + C_{1'} \cdot T) + (1 - \alpha) \cdot (C_0 + C_{0'} \cdot T) \right] \right]_{t_i}^2$$

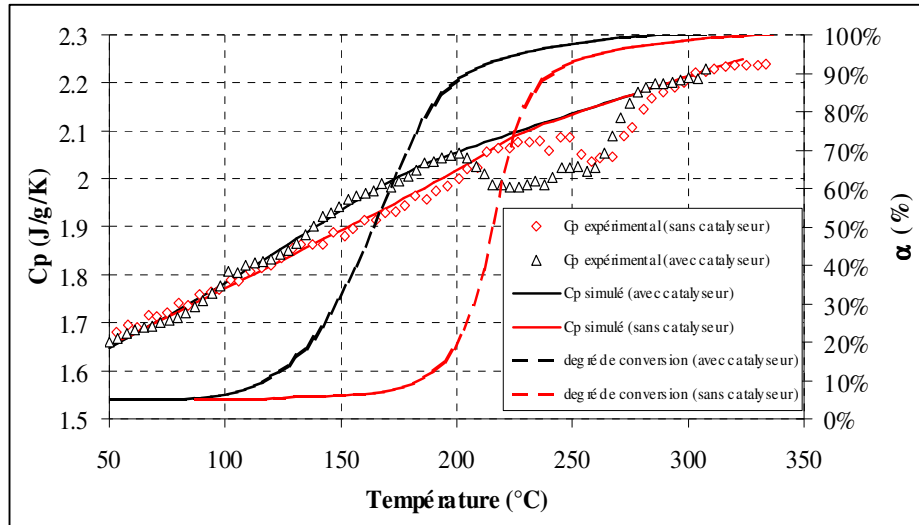
**Équation 98**

L'utilisation d'une méthode de minimisation de type simplex (solveur d'EXCEL), permet alors d'obtenir facilement l'évolution de  $C_{p0}$  et  $C_{p1}$  (état caoutchoutique) :

$$C_{p0} = 1.5784 + 0.0021 * T \text{ (}^\circ\text{C)} \text{ J/kg/K}$$

$$C_{p1} = 1.8335 + 0.0012 * T \text{ (}^\circ\text{C)} \text{ J/g/K}$$

La **figure 20** donne une idée de la précision de la modélisation de  $C_p$  obtenue, aussi bien avec que sans catalyseur.



**Figure 19** : Modélisation de la capacité calorifique.

Les valeurs de  $C_{p0}$  et  $C_{p1}$  estimées ont ensuite été utilisées pour calculer la variation théorique de la chaleur de réaction isotherme à l'aide de la loi de Kirchhoff. On obtient une variation de 30 J/g entre l'ambiante et 350°C. La dispersion des chaleur de réactions mesurées par intégration étant de  $\pm 50$  J/g, cela confirme notre hypothèse comme quoi il est raisonnable de considérer une chaleur de réaction constante pour l'étude de ce système.

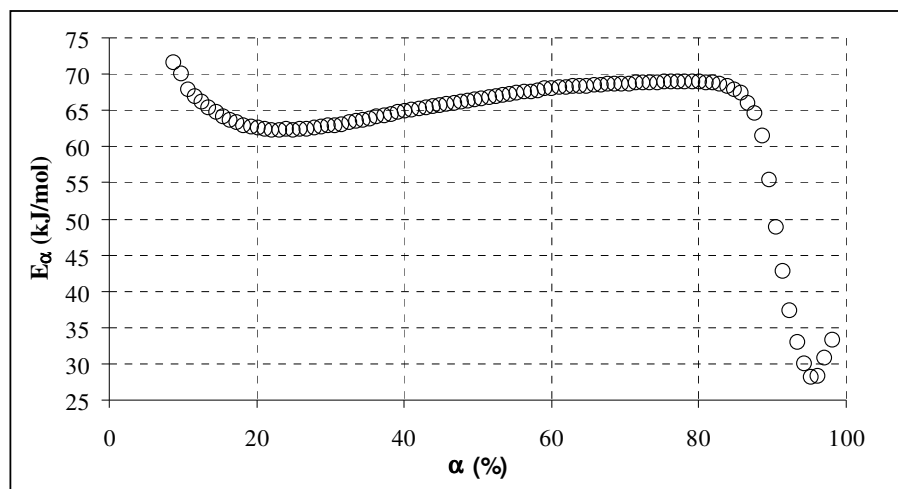
### 3.2 Analyse isoconversionnelle

L'évolution de l'énergie d'activation apparente a été calculée pour le système catalysé à l'aide des méthodes de FRIEDMAN et KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE.

Les résultats obtenus étant très proches, seule l'évolution obtenue par la méthode FRIEDMAN est représentée (**figure 21**).

Contrairement au comportement attendu (Energie d'activation apparente constante, égale à E), l'évolution de  $E_\alpha$  est relativement complexe. Sa valeur moyenne reste cependant proche de celles des valeurs trouvées dans la littérature [SNO 94].

On peut dès lors supposer que contrairement à ce qui est admis généralement, il n'est pas possible de négliger la contribution autocatalytique du modèle cinétique. Néanmoins, la prise en compte des paramètres  $A'$  et  $E'$  impliquerait encore une variation simple de  $E_\alpha$ . Il est donc nécessaire d'essayer d'analyser plus précisément le comportement observé.



**Figure 20** : Evolution de l'énergie d'activation apparente.

L'analyse de l'évolution observée permet de distinguer trois zones :

- Aux faibles degrés de conversion,  $E_\alpha$  décroît rapidement depuis une énergie d'activation élevée jusqu'à environ 60 kJ/mol. Cette première zone peut être interprétée comme une étape transitoire, non prise en compte par le modèle de type KAMAL-SOUROUR que l'on souhaite appliquer. Etant donné la complexité de la réaction de réticulation des cyanate ester, cela n'est guère surprenant. Sans chercher à le modéliser, on peut attribuer cet effet aux réactions avec l'eau (éventuellement présente dans le monomère), non prise en compte par le modèle. Ceci expliquerait peut être par la même occasion l'épaulement observé sur les thermogrammes en début de réaction.
- Entre 20 et 80 % de conversion,  $E_\alpha$  croît régulièrement avec la conversion, entre 60 et 65 kJ/mol. Ce comportement est par contre beaucoup plus proche de celui prédit par l'équation 70 pour un système suivant un modèle de type KAMAL-SOUROUR. Celle-ci implique en effet une augmentation régulière de  $E_\alpha$  lorsque  $E$  est inférieure à  $E'$ , ce qui se trouve être le cas pour de nombreux systèmes cyanate ester d'après la littérature [SNO 94]. Il semble donc que le modèle de type KAMAL-SOUROUR permette de simuler le comportement cinétique sur cette plage de conversion ( $20 < \alpha < 80$  %).
- Enfin, pour des conversions supérieures à 80 %, on observe une forte décroissance de  $E_\alpha$  qui correspond sans aucun doute à la vitrification. Un tel phénomène en accord avec la chute de la capacité calorifique observée sur la figure 18, a par ailleurs déjà été décrit dans la littérature dans le cas de systèmes époxyde/amine [VYA 96b].

### 3.3 Estimation du modèle cinétique et simulation

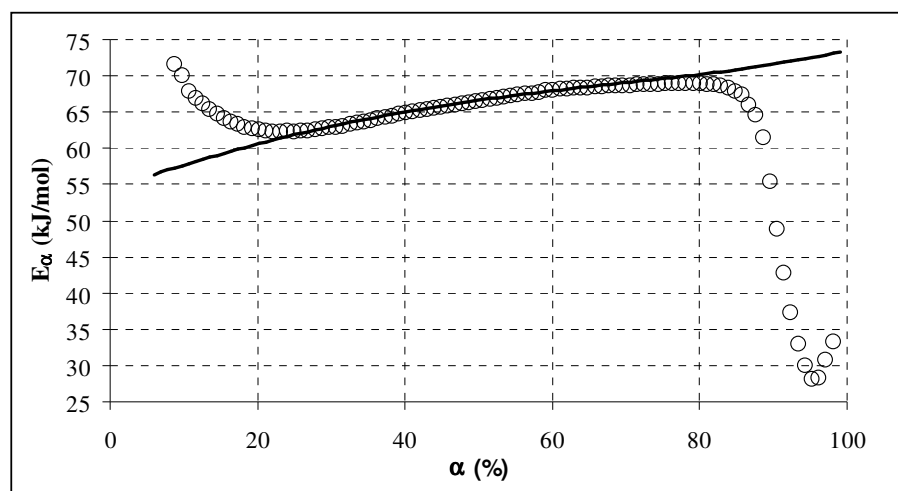
Forts des informations fournies par l'analyse isoconversionnelle, nous proposons donc d'essayer de simuler le comportement cinétique entre 20 et 80 % de conversion en estimant les quatre paramètres ( $A$ ,  $A'$ ,  $E$  et  $E'$ ) du modèle de type KAMAL-SOUROUR, à partir de l'évolution de la vitesse de réaction et de l'énergie d'activation sur cette plage.

Nous utilisons donc la procédure d'estimation mise au point au chapitre IV, en fixant les valeurs initiales de  $E$  et  $E'$  à 65 kJ/mol. Au bout de quelques itérations, on obtient les paramètres suivants :

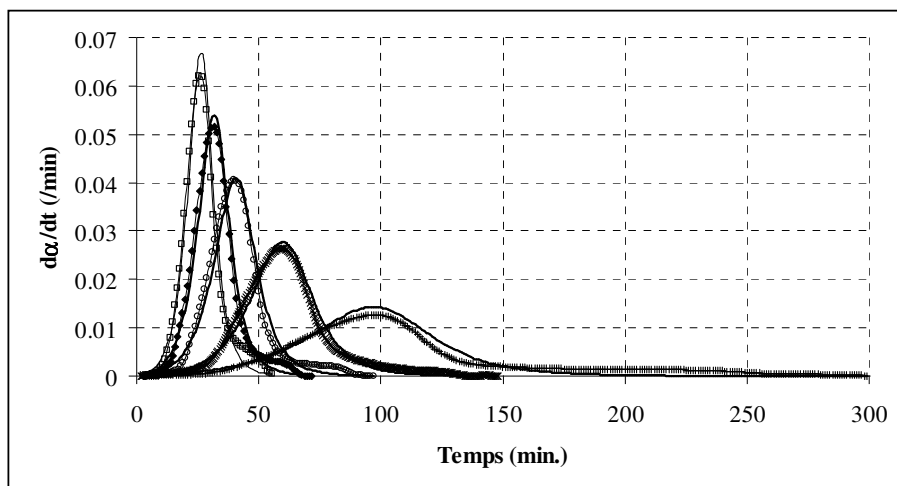
$$A = 5.05 \times 10^3 \text{ s}^{-1} \quad A' = 9.96 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$$

$$E = 54 \text{ kJ/mol} \quad E' = 71 \text{ kJ/mol}$$

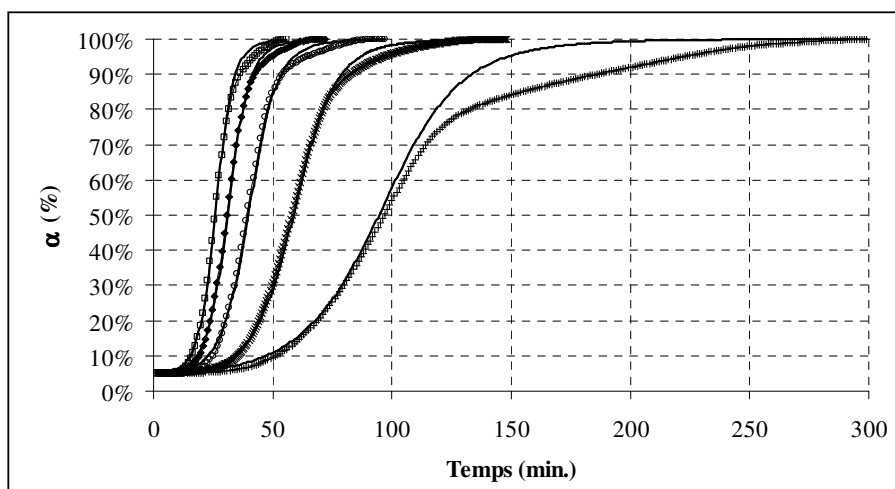
Les **figures 22, 23 et 24** montrent les simulations correspondantes de l'énergie d'activation apparente, de la vitesse de réaction et du degré de conversion. Comme prévu, la précision de la simulation est parfaite entre 20 et 80 % de conversion.



**Figure 21** : Etude cinétique en DSC anisotherme : Energie d'activation apparente expérimentale (O) et simulation (—).



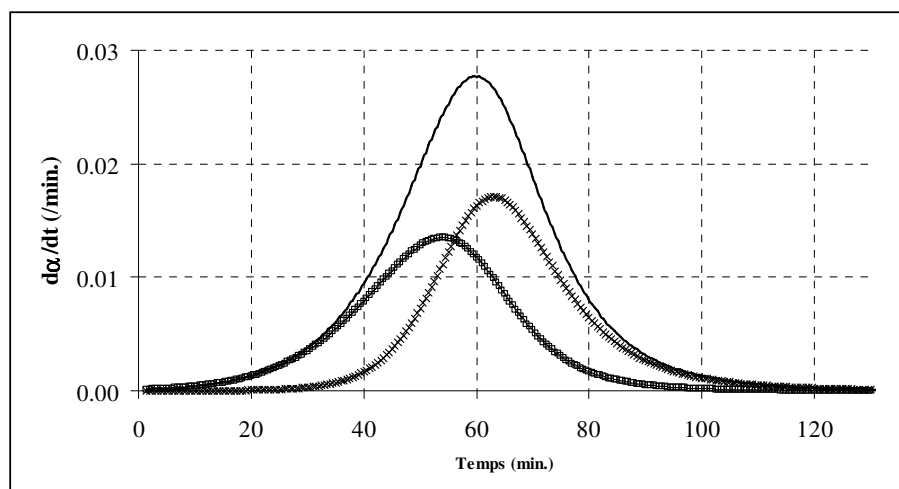
**Figure 22 :** Etude cinétique en DSC anisotherme : Vitesse de réaction expérimentale à différentes vitesse de balayage (+ 1 °C/min ; × 2 °C/min ; o 3 °C/min ; ◆ 4 °C/min ; □ 5 °C/min -) et simulations (—).



**Figure 23 :** Etude cinétique en DSC anisotherme : Degré de conversion expérimental à différentes vitesses de balayage (+ 1 °C/min ; × 2 °C/min ; o 3 °C/min ; ◆ 4 °C/min ; □ 5 °C/min -) et simulations (—).

### 3.4 Discussion et conclusion.

Par opposition avec les résultats de la littérature, nous trouvons ici que le terme autocatalytique du modèle cinétique n'est pas négligeable en dépit de la présence de catalyseur. En fait, ce résultat peut être expliqué en traçant séparément les deux contributions (termes catalytique et autocatalytique) à la vitesse de réaction (**figure 25**).



**Figure 24 :** Simulation d'une expérience DSC anisotherme à 2 °C/min : (—) vitesse de réaction totale ; (□) contribution du terme catalytique; (×) contribution du terme autocatalytique.

On observe alors que l'influence du terme autocatalytique devient importante uniquement pour des températures ou des conversions élevées. Par conséquent, il est normal que les études en conditions isothermes publiées dans la littérature n'aient pu la détecter, ceci pour deux raisons : tout d'abord le fait que la réaction est trop rapide au dessus de 160°C pour pouvoir être étudié en isotherme (par prélèvements ou en DSC), mais aussi car le problème de la vitrification rend difficile l'étude du comportement cinétique aux conversions supérieures à 70% en isotherme.

Finalement, cette étude montre clairement l'utilité de la DSC en balayage de température, qui permet la caractérisation de la cinétique de réaction sur une gamme beaucoup plus large de température et de conversion. Cette particularité explique par ailleurs nombre de divergences observées entre les paramètres cinétiques estimés en conditions isotherme ou anisotherme.

## 4 Etude et simulation des mesures isothermes

Les thermogrammes obtenus sont analysés de manière classique. La chaleur de réaction, supposée constante est tout d'abord donnée par la somme des chaleurs obtenues par intégration du flux de chaleur pour les deux expériences réalisées (isotherme et balayage après vitrification), puis les évolutions de la vitesse de réaction et du degré de conversion pour chaque température de réaction isotherme sont calculées à l'aide des **équation 91 et 92**.



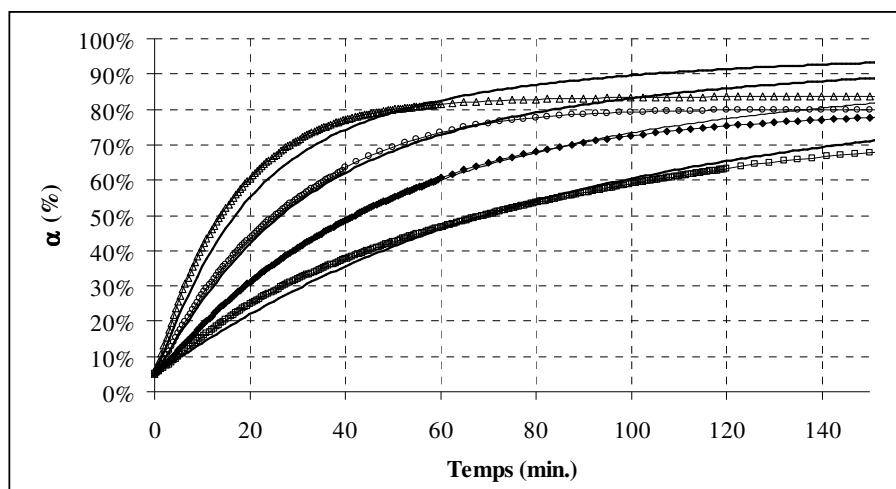
De manière à valider le modèle cinétique obtenu en conditions anisothermes, celui-ci a été utilisé pour simuler les expériences DSC isothermes réalisées. Les résultats obtenus pour les expériences isothermes classiques à 110, 120, 130 et 140 °C sont représentés sur les **figures 26 et 27**.

Les simulations du degré de conversion sont relativement proches des valeurs expérimentales en dessous de 70% de conversion, après quoi la cinétique est ralentie par la vitrification.

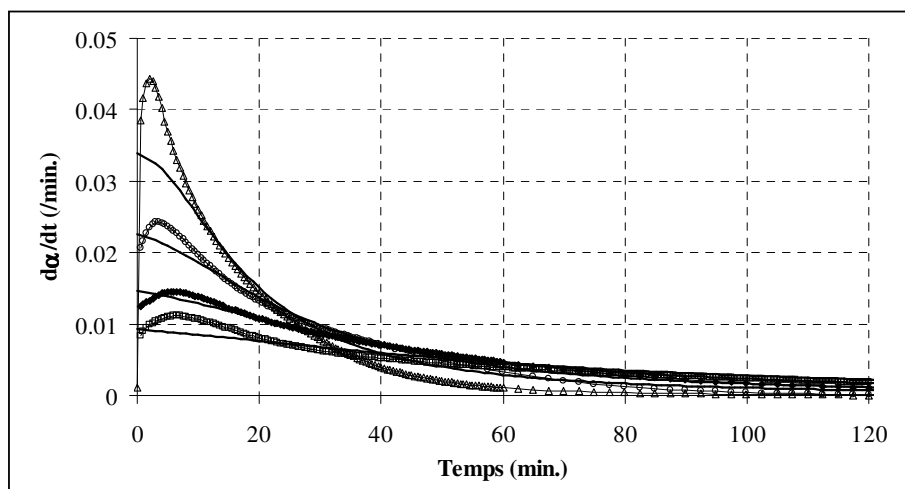
La précision de la simulation n'est par contre pas aussi bonne pour la vitesse de réaction. Les données expérimentales montrent un comportement autocatalytique (augmentation de la vitesse de réaction avec la conversion) en début de réaction, qui n'est pas pris en compte par le modèle cinétique. Ce phénomène correspond en fait au comportement observé en dessous de 20 % de conversion lors de l'analyse isoconversionnelle, ce qui peut être démontré en traçant l'évolution de la vitesse de réaction en fonction de la conversion (**figure 28**).

Ces résultats mettent en évidence un autre avantage de la DSC (isotherme ou anisotherme cette fois), par rapport aux techniques de suivi cinétique par prélèvement. Le fait que la DSC donne accès directement à la vitesse de réaction, permet en effet de détecter des comportements cinétiques imperceptibles si on dispose uniquement de l'évolution du degré de conversion, et ceci particulièrement en début de réaction.

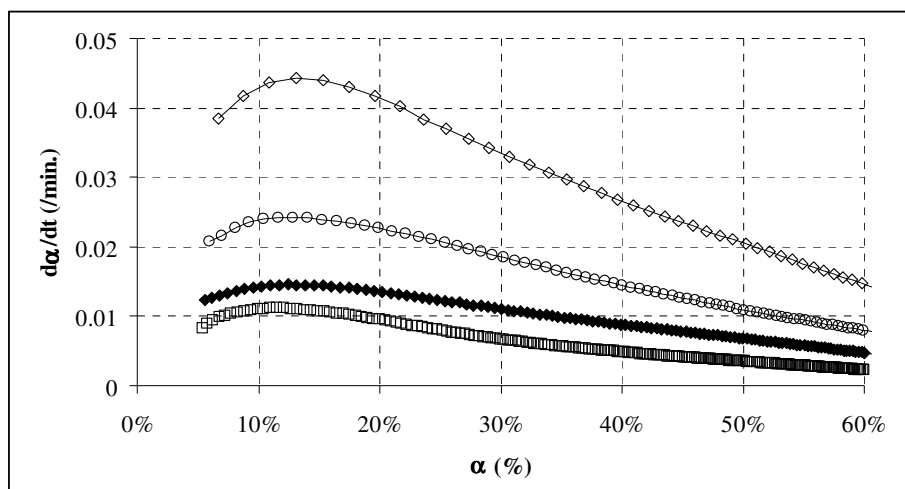
Pour terminer la validation de notre modèle cinétique, nous avons simulé l'expérience DSC consistant en une suite de paliers isothermes. Le résultat obtenu (**figure 29**) montre que l'évolution de la vitesse de réaction est très bien simulée.



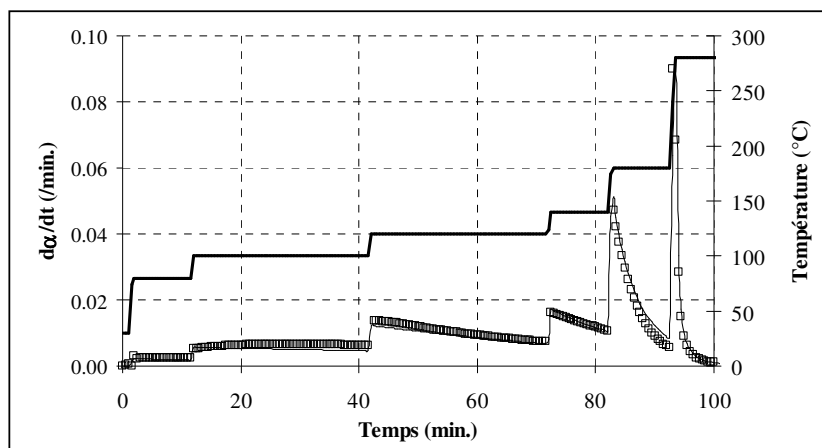
**Figure 25 :** Simulation des expériences DSC isothermes : Degré de conversion expérimental à différentes températures de réaction (□ 110 °C ; ◆ 120 °C ; ○ 130 °C ; △ 140 °C) et simulations respectives (—).



**Figure 26 :** Simulation des expériences DSC isothermes : Vitesse de réaction expérimentale à différentes températures de réaction ( □ 110 °C ; ◆ 120 °C ; ○ 130 °C ; Δ 140 °C) et simulations respectives (—).



**Figure 27 :** Evolution de la vitesse de réaction en fonction de la conversion pour différentes températures de réaction isotherme ( □ 110 °C ; ◆ 120 °C ; ○ 130 °C ; Δ 140 °C) .



**Figure 28 :** Evolution de la vitesse de réaction pour une suite de paliers isothermes : Expérience (□) et simulation (—) ; Température (—).

## 5 Conclusion du chapitre

Cette étude de la cinétique de réaction du système cyanate ester catalysé, en balayage de température et en isotherme nous a permis de mettre en évidence différents avantages de l'utilisation de la DSC pour la caractérisation cinétique. Les données obtenues en TM-DSC en balayage de température sont en particulier apparues beaucoup plus riches en information sur la cinétique de réaction car elles permettent l'étude du comportement cinétique sur un domaine de température et de conversion très large.

De plus, l'analyse isoconversionnelle nous a permis de mettre en évidence le manque de précision du modèle à une seule énergie d'activation généralement utilisé pour décrire la cinétique de réaction du système cyanate ester catalysé, mais aussi du modèle de type KAMAL-SOUROUR complet.

Néanmoins, les paramètres de ce modèle à deux énergies d'activation ont pu être estimés à l'aide de la méthode proposée au chapitre IV, permettant ainsi la simulation du comportement cinétique entre 20 et 80 % de conversion, aussi bien pour les expériences anisothermes qu'isothermes.

Dans une optique de simulation du procédé RTM, ces résultats font apparaître le manque de précision du modèle cinétique utilisé, en particulier si l'on souhaite modéliser le comportement du système réactif au cours de l'étape de remplissage où la conversion est faible.

Lors d'études ultérieures, il serait donc intéressant de chercher à identifier plus précisément le mécanisme réactionnel complexe mis en jeu en début de réaction afin de permettre une modélisation plus précise.

Néanmoins, si l'objectif est d'optimiser l'accord entre les mesures et la simulation, une autre solution serait d'établir un modèle empirique, rendant compte du comportement aux faibles conversions.

# Chapitre VI :

## Mesures de propriétés thermophysiques

### 1 Introduction.

#### Objectifs et travail effectué

L'objectif de ce chapitre est la caractérisation des propriétés thermophysiques (capacité calorifique, masse volumique et conductivité thermique) du système cyanate ester et du composite cyanate ester / mat de verre, dans le but de les utiliser comme valeurs a priori lors de l'étude de la réaction en macro-calorimétrie inverse 1D au chapitre suivant.

### 2 Mesures de masse volumique

La masse volumique de la matrice liquide avant réaction et à température ambiante a été obtenue par simple pesée à l'aide d'une fiole jaugée de 50 cm<sup>3</sup>. L'évolution de la masse volumique avec la température a ensuite pu être caractérisée de manière très approximative en chauffant l'ensemble de 20 à 70 °C. En supposant que le volume de la fiole reste constant sur ce domaine de température, le suivi de la hauteur de liquide dans le cou de la fiole permet de calculer approximativement la variation de la masse volumique du liquide, qui semble décroître linéairement avec la température :

$$\rho_0 = 1190 - 0,79 T(^{\circ}\text{C})$$

Parallèlement, des mesures ont été effectuées sur la matrice totalement réticulée par la méthode d'Archimède [CAS 98]. On observe alors que la masse volumique à température ambiante est quasiment égale à celle du liquide initial.

L'évolution avec la température n'a pas été étudiée, cependant les résultats obtenus sur d'autres systèmes cyanate ester lors d'une étude antérieure [GEO 94] ont fait apparaître des coefficients d'expansion volumique de l'ordre de  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ .

Néanmoins, pour la simulation, nous supposerons dans un premier temps une masse volumique constante, égale à la masse volumique à 20 °C, tout en étant conscient de l'erreur introduite par cette approximation :  $\rho (20^{\circ}\text{C}) = 1170 \text{ Kg/m}^3$

La masse volumique des fibres de verre, obtenue à partir de tables est elle aussi considérée comme constante :  $\rho_f = 2450 \text{ Kg/m}^3$

### 3 Mesures de capacité calorifique

La capacité calorifique de la matrice ayant déjà été mesurée et modélisée ultérieurement à partir de mesures en TM-DSC, nous nous intéressons ici plus particulièrement à la caractérisation et la modélisation de la capacité calorifique du composite. Néanmoins, des mesures ont aussi été effectuées sur la matrice seule, à titre de confirmation.

#### 3.1 Mesures effectuées

Un des problèmes des mesures de capacité calorifique en DSC est que les échantillons utilisés sont de très faible masse. La mesure de  $C_p$  avec une précision raisonnable est alors possible uniquement pour la matrice seule. En effet, dans le cas du composite, la présence de deux phases rend particulièrement difficile, voire impossible, la préparation d'un échantillon microscopique de quelques milligrammes, représentatif de la capacité calorifique du matériau massif.

Pour remédier à ce problème, nous avons utilisé un macro-calorimètre à flux de type Calvet C80, permettant l'utilisation d'échantillons de masse plus importante (environ 5 grammes) garantissant une meilleure homogénéité de la capacité calorifique.

L'ensemble des mesures a été réalisé au Laboratoire de Thermodynamique Appliquée (LTA) de l'INSA de Lyon, en collaboration avec Jean Marie LETOFFE, Directeur de Recherche CNRS.

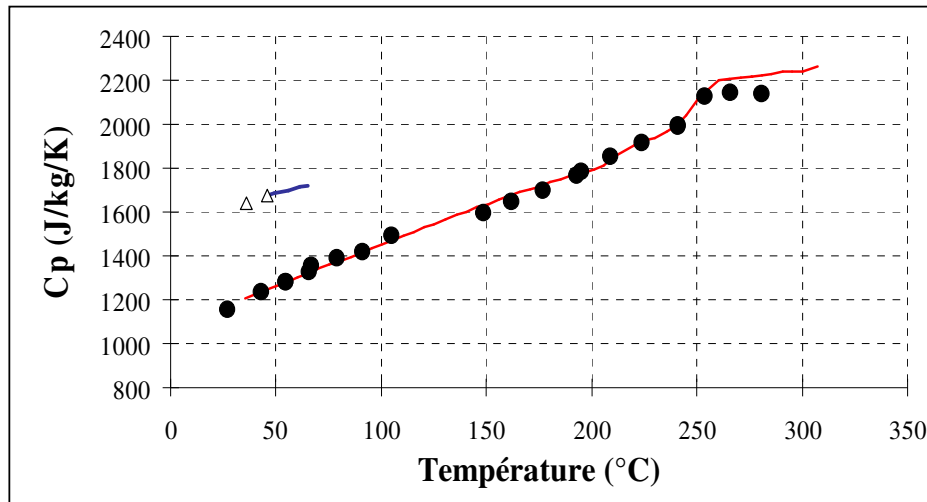
Comme il a été dit, la majorité de ces mesures concerne le composite. Pour des raisons pratiques, celui-ci a été étudié après réaction totale. Sa capacité calorifique a été mesurée entre l'ambiante et 280 °C.

Parallèlement, des mesures ont été effectuées sur la matrice avant et après réaction ainsi que sur les fibres seules. L'intérêt de ces mesures supplémentaires est de permettre de vérifier la validité d'une part, des mesures effectuées sur la matrice en TM-DSC, et d'autre part, de la loi de mélange permettant le calcul de la capacité calorifique du composite connaissant celles de ses composants.

## 3.2 Résultats obtenus

### 3.2.1 Etude de la capacité calorifique de la matrice

La **figure 30** montre les points de mesure effectués à l'aide du C80, comparés aux capacités calorifiques mesurées en TM-DSC. On observe une très bonne concordance des valeurs obtenues par les deux méthodes.



**Figure 29 :** Capacité calorifique de la matrice cyanate ester ( $\Delta$  : mesures C80 avant réaction. ; - : mesures TM-DSC avant réaction ; • : mesures C80 après réaction ; - : mesures TM-DSC après réaction)

En conséquence, il semble que la TM-DSC soit un moyen particulièrement efficace et relativement rapide pour caractériser la capacité calorifique d'échantillons microscopiques.

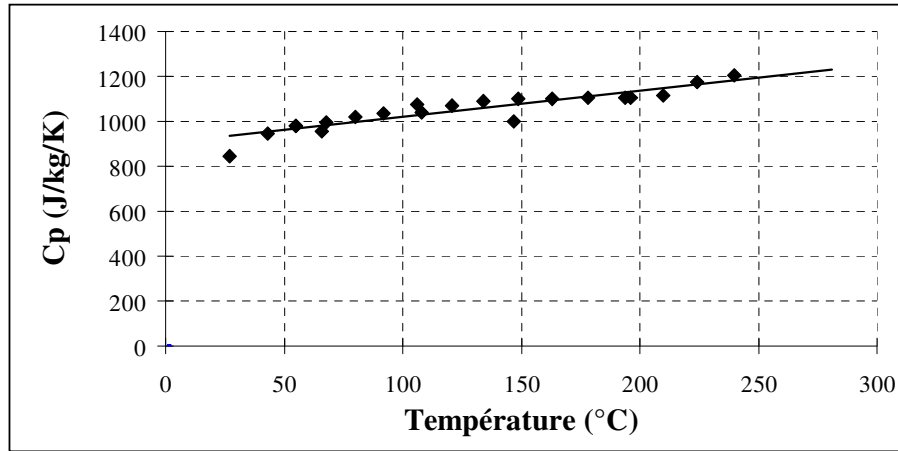
Par ailleurs, le nombre de points expérimentaux obtenus, plus important pour cette méthode, nous conduit à retenir les valeurs de capacité calorifique obtenues en TM-DSC pour la modélisation des transferts thermiques.

### 3.2.2 Capacité calorifique des fibres

Comme le montre la **figure 31**, celle-ci varie linéairement avec la température entre la température ambiante et 200 °C :

$$C_{pf} = 0.901 + 0.00118 * T \text{ (}^\circ\text{C)} \quad \text{J/kg/K}$$

A environ 220 °C, on observe une légère augmentation qui correspond probablement à la fusion du liant thermoplastique. Il s'agit en effet d'un polyester thermoplastique dont la température de fusion se situe aux alentours de cette température.



**Figure 30 :** Capacité calorifique des fibres.

### 3.2.3 Capacité calorifique du composite après réaction

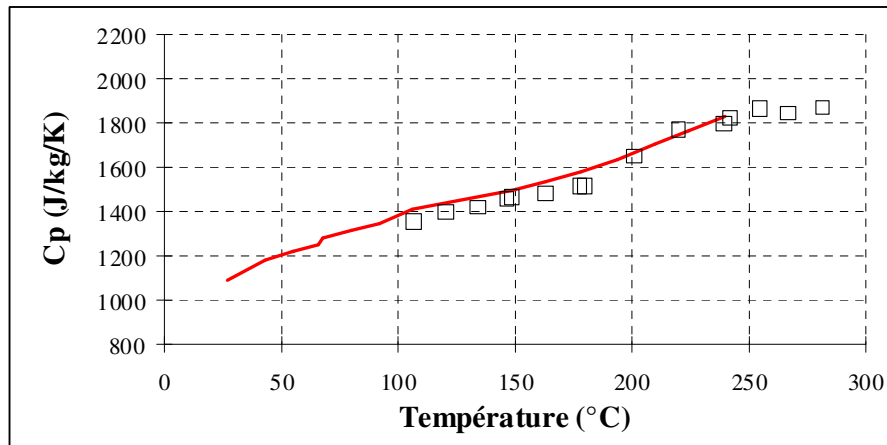
Sur la **figure 32** sont reportées les mesures effectuées ainsi que les valeurs calculées à l'aide de la loi de mélange suivante :

$$C_{P_{\text{composite}}} = \frac{V_f \cdot \rho_{\text{renfort}} \cdot C_{P_{\text{renfort}}} + (1 - V_f) \cdot \rho_{\text{matrice}} \cdot C_{P_{\text{matrice}}}}{V_f \cdot \rho_{\text{renfort}} + (1 - V_f) \cdot \rho_{\text{matrice}}}$$

**Équation 99**

On remarque une bonne concordance entre les prévisions de l'**équation 99** et les mesures. Ces résultats tendent à démontrer que la loi de mélange proposée dans la littérature est vérifiée en pratique.

Bien qu'aucune mesure n'ait été effectuée sur le composite avant réaction, nous pouvons supposer que la loi de mélange est aussi vérifiée dans ce cas. Il sera donc possible de calculer la capacité calorifique du composite en cours de réaction à l'aide de cette équation, connaissant les capacités calorifiques des fibres et de la matrice.



**Figure 31 :** Capacité calorifique du composite après réaction (- : prévision de l'**équation 99** ; □ : mesure C80).

## 4 Mesures de conductivités thermiques

Nous avons effectué la mesure avant et après réaction de la conductivité thermique de la matrice seule (isotrope) et de la conductivité transverse du composite cyanate ester/mat de verre (c'est à dire dans la direction perpendiculaire au plan des plis de renfort).

L'ensemble des mesures a été effectué par méthode inverse de conduction de la chaleur au Laboratoire de Thermocinétique de l'ISITEM (LTI) à Nantes, en collaboration avec le Dr. Jean-Luc BAILLEUL alors ATER à l'ISITEM. Les procédures expérimentales sont décrites en détail dans l'**annexe 3**.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'une presse expérimentale développée au LTI [BAI 97]. A l'aide du système de régulation des plateaux de la presse, on crée un gradient thermique unidirectionnel dans la direction perpendiculaire au plan de l'échantillon placé entre les plateaux. On réalise ainsi des expériences de chauffage et de refroidissement au cours desquelles on enregistre simultanément les températures de part et d'autre de l'échantillon (température des plateaux de la presse ou du moule suivant le cas) ainsi qu'au cœur de l'échantillon instrumenté de micro thermocouples de diamètre 80  $\mu\text{m}$ .

Ces mesures de température en régime transitoire sont ensuite utilisées pour l'identification de la conductivité thermique transverse par méthode inverse de conduction de la chaleur mise au point au LTI [JUR 93]. Dans cette méthode, les températures sur les faces de l'échantillon sont utilisées comme conditions aux limites, ce qui permet de simuler la température à cœur connaissant les propriétés thermophysiques du matériau. La conductivité thermique est ensuite identifiée en minimisant l'écart entre la prévision et la mesure à cœur.

Une particularité de cette méthode est qu'elle suppose d'une part qu'aucune réaction n'a lieu, et que d'autre part que les autres propriétés thermophysiques (capacité calorifique, masse volumique) sont déjà connues. Nous avons donc utilisé les valeurs déterminées précédemment pour ces deux grandeurs. La masse volumique a été considérée comme constante, ce qui entraîne nécessairement une légère erreur sur les conductivités thermiques déterminées.

### 4.1 Synthèse des résultats obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est récapitulé sur les **figures 33 et 34**, représentant respectivement la conductivité thermique de la matrice et la conductivité thermique transverse du composite.

#### 4.2.1 Conductivité de la matrice avant réaction

Les mesures effectuées conduisent à une conductivité du monomère dicyanate ester quasiment constante dans le domaine de température étudié (30 à 80 °C), la dispersion étant par ailleurs assez faible (< 7 %) :

$$\lambda_{\text{monomère}} = 0,155 \text{ W/m.K}$$



#### 4.2.2 Conductivité transverse du composite avant réaction

Malgré une bonne reproductibilité des mesures, la dispersion (<10 %) est un peu plus importante que pour le monomère seul. On observe une conductivité thermique constante entre 30 et 80 °C :  $\lambda_{\perp \text{ composite avant réaction}} = 0,283 \text{ W/m.K}$

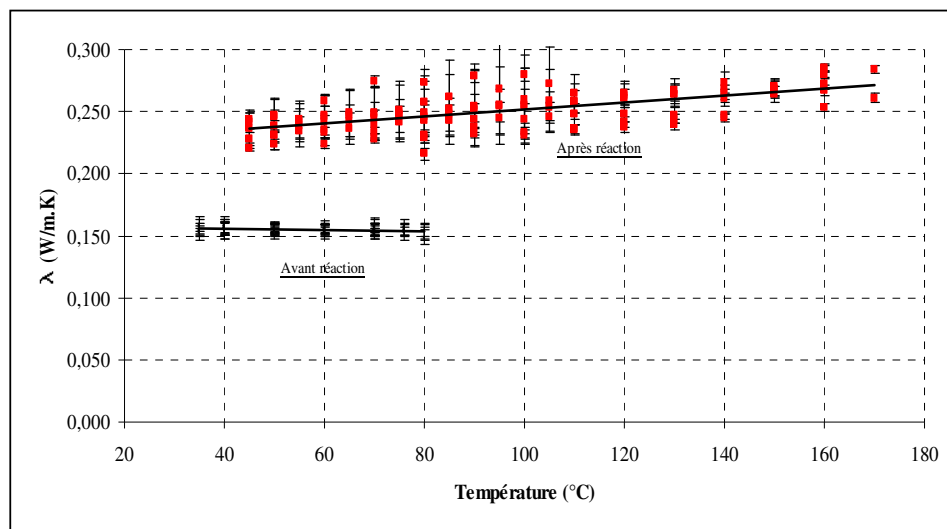
Néanmoins, ces mesures sont peut être entachées d'erreur car nous avons observé la formation de bulles d'air au sein de l'échantillon, pouvant influencer sur les transferts thermiques unidirectionnels.

#### 4.2.3 Thermodurcissable après réaction

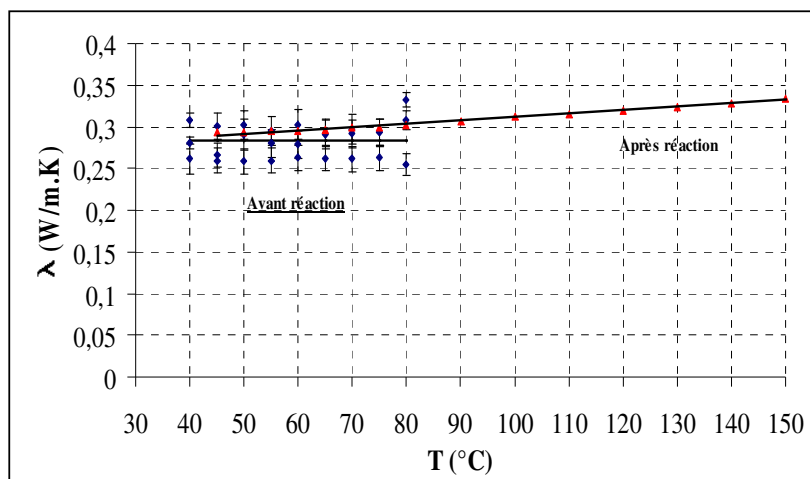
On observe un léger décalage entre les valeurs de conductivité identifiées en montée de température et en descente. Cet écart est probablement dû à des effets de dilation entraînant des variations de contacts thermiques. La dispersion des mesures (12 %) est plus importante que lors des mesures précédentes. On observe une variation linéaire de la conductivité thermique entre 30 et 180 °C :  $\lambda_{\text{TD réagit}} = 0,0003 * T + 0,2236 \text{ W/m.K}$

#### 4.2.4 Composite après réaction

Le même problème de décalage entre les résultats en montée et en descente de température a été observé. Ici encore, on observe une variation linéaire de la conductivité avec la température :  $\lambda_{\perp \text{ composite réagit}} = 0,0004 * T + 0,2705 \text{ W/m.K}$



**Figure 32 :** Conductivité Thermique de la matrice Cyanate ester.



**Figure 33 :** Conductivité Thermique du composite Cyanate ester / mat de verre.

## 5 Conclusion du chapitre

Nous disposons à présent de l'ensemble des propriétés thermophysiques et cinétiques nécessaires à la simulation des transferts thermiques unidirectionnels dans le composite ou la matrice.

La masse volumique est apparue comme la propriété la plus difficile à caractériser, elle est donc considérée comme constante en première approximation.

L'utilisation de différentes méthodes de mesures de capacité calorifique a fait apparaître les avantages certains de la TM-DSC, permettant une mesure rapide et fiable de cette grandeur, y compris en cours de réaction. Par ailleurs, nous avons montré la validité de la loi de mélange permettant le calcul de la capacité calorifique du composite à partir des capacités calorifiques et des masses volumiques respectives de la matrice et du renfort.

Enfin, les mesures de conductivité thermique effectuées à l'ISITEM ont été l'occasion de nous familiariser avec les aspects pratiques de l'utilisation des méthodes inverses de conduction de la chaleur.

# Chapitre VII :

## Etude de la réaction en macro calorimétrie

### 1 Situation de l'étude et travail réalisé

Ce chapitre s'inscrit dans un programme de recherche à long terme entre le LMM et le Centre d'Etude Thermique de l'INSA de Lyon (CETHIL), visant à développer un dispositif expérimental permettant l'étude de la cinétique de réaction de polymères thermodurcissables ou de composites en Calorimétrie inverse avec transferts thermiques 1D.

Ce projet, commencé en 96, a tout d'abord consisté à développer d'une part un dispositif expérimental permettant l'obtention et le suivi des transferts thermiques unidirectionnel à travers l'épaisseur d'un échantillon de matrice ou de composite, et d'autre part une procédure d'estimation inverse permettant de déterminer les propriétés thermophysiques et cinétiques de l'échantillon à partir des mesures expérimentales.

Un moule expérimental et un code de calcul ont été réalisés [BOU 97]. Ils permettent le suivi du champ de température à l'aide de thermocouples tendus au sein de l'échantillon et la résolution des problèmes direct et inverse. Néanmoins, la méthode d'estimation basée sur la simulation du champ de température ne permet pas l'estimation de l'ensemble des paramètres, notamment l'estimation simultanée des couples (A,E), (A',E') et l'estimation des variations de masse volumique.

Une nouvelle méthode d'estimation, basée sur la simulation du champ de température et des flux de chaleur sur les faces de l'échantillon a été proposée et validée théoriquement [BLA 98].

Notre contribution au projet a consisté à modifier le moule déjà existant en y ajoutant des capteurs de flux. Des expériences avec le système cyanate ester catalysé et le composite cyanate ester / mat de verre ont ensuite été réalisées puis simulées à l'aide des paramètres estimés précédemment, de manière à résoudre dans un premier temps le problème direct.

### 2 Mise au point du moule

Le moule préexistant est cylindrique en dural et possède une circulation d'huile externe (**figure 35**) destinée à réguler la température des faces planes de l'échantillon. Ce dernier, est placé dans l'enceinte du moule, d'une épaisseur de 6 mm et de diamètre 100 mm. Cette configuration grand diamètre / faible épaisseur autorise l'hypothèse de transfert de chaleur par diffusion unidimensionnel, la convection pouvant être négligée [BOU 97].

De plus, la surface latérale du moule est calfeutrée par de la laine de roche de manière à limiter les échanges thermiques dans la direction radiale, et de ce fait à favoriser une situation de transferts thermiques 1D selon la direction perpendiculaire au plan de l'échantillon.

Les principales modifications concernent l'instrumentation et l'épaisseur de la cavité recevant l'échantillon qui a été réduite de 11 mm à 6 mm de manière à éliminer les effets de convection détectés lors des études antérieures [BOU 97].

Une instrumentation composée de cinq thermocouples de diamètre 80  $\mu\text{m}$  (un collé sur chacune des faces du moule et trois tendus à cœur de l'échantillon) et de deux flux mètres d'épaisseur 40  $\mu\text{m}$  collé sur les parois du moule (RdF Corp.) permet alors de suivre l'évolution du gradient de température à travers l'épaisseur de l'échantillon et des flux de chaleur traversant ses deux surfaces planes.

La répartition des thermocouples dans l'épaisseur du matériau est matérialisée sur la **figure 35**. Ils ne sont pas placés à la verticale les uns des autres afin de limiter les perturbations du flux de chaleur dans la direction z. De plus il faut noter que dans la pratique ils ne sont pas équidistants. L'épaisseur de résine les séparant est mesurée après le démoulage.

On remarquera, qu'afin de limiter la résistance thermique de contact entre l'échantillon et les surfaces du moule, celles-ci sont recouvertes d'un film adhésif de 20  $\mu\text{m}$  présentant une surface téflonée à l'échantillon. Les propriétés thermophysiques proches de celles du système réactif et la faible épaisseur de ces films, permettent à la fois de négliger leur influence sur le gradient thermique et d'obtenir une bonne continuité thermique aux surfaces de contact moule échantillon. En outre, ces films permettent de protéger les flux mètres et de faciliter le démoulage.

Bien que cela ne soit pas représenté sur la **figure 35**, les deux parties du moule sont légèrement asymétriques de manière à obtenir des flux de chaleurs différents à travers les surfaces inférieure et supérieure. D'après les résultats théoriques obtenus par BLANC et MESCHIA [BLA 98], cette configuration permet de faciliter l'estimation des paramètres lors de la résolution du problème inverse.

Afin de garantir l'étanchéité en cours de réaction, les thermocouples et les plis de renfort (pour l'étude du composite) sont tout d'abord mis en place, après quoi on vient déposer une couche de joint silicone sur le pourtour du moule qui est ensuite fermé. La matrice liquide est alors injectée environ cinq minutes avant le début de l'expérience à l'aide des deux événements (non représentés) situés sur la partie supérieure du moule qui serviront par la suite à évacuer le trop plein.

### 3 Expériences réalisées

Par manque de temps, une seule expérience a pu être réalisée pour chacun des systèmes (matrice cyanate ester catalysé seule et composite cyanate ester / mat de verre) pour lesquels le même cycle de température a été employé. Les parois inférieure et supérieure du moule, initialement à température ambiante, sont chauffées jusqu'à 130°C (en 30 minutes environ), à l'aide de la circulation d'huile pilotée par une chaudière thermorégulée. Elles sont ensuite maintenues

à cette température durant 2 heures, temps au bout duquel la réaction est déjà considérablement ralentie du fait de la vitrification.

Parallèlement, les tensions aux bornes des thermocouples et des flux- mètres sont enregistrées à raison d'une mesure par seconde à l'aide d'une chaîne d'acquisition KEITHLEY et converties respectivement en °C et en  $W/m^2$ .

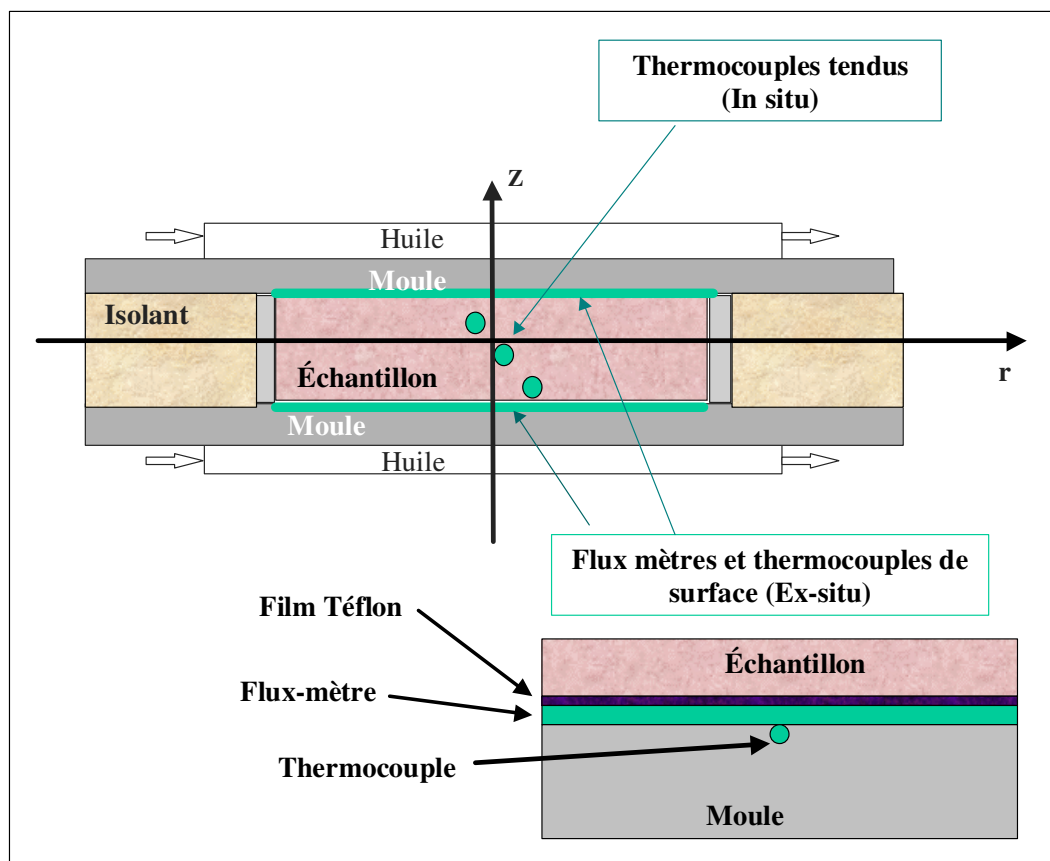


Figure 34 : Moule cylindrique modifié.

#### 4 Résultats obtenus et simulation

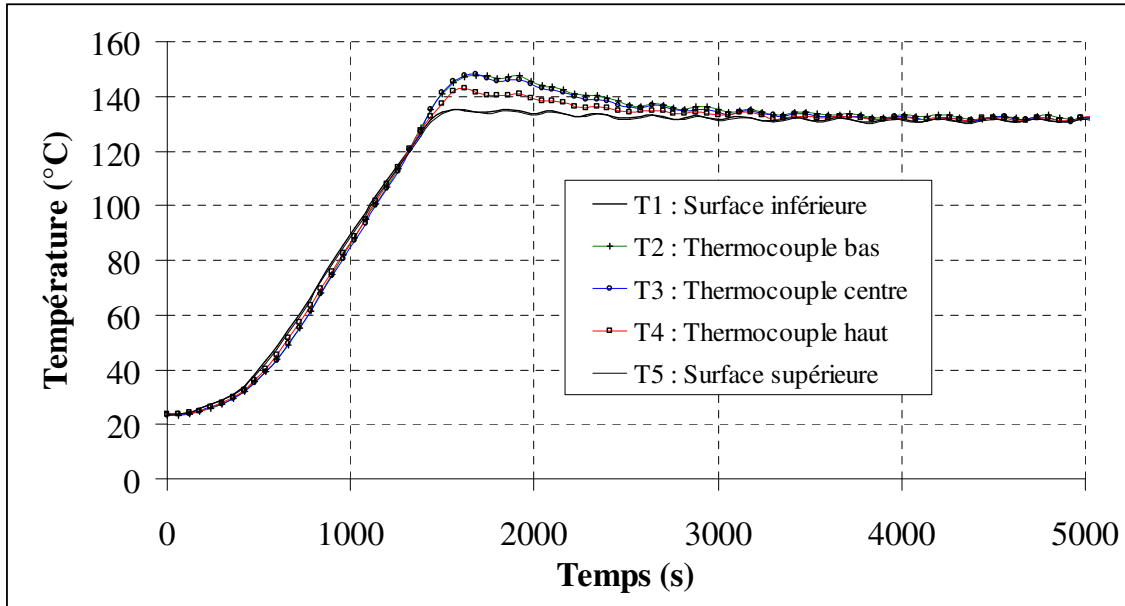
L'évolution des températures et des flux de chaleur obtenus pour le système cyanate ester catalysé est donnée par les figures 36 et 37 :

Les signaux présentés ont été préalablement filtrés, le bruit étant de l'ordre de plus ou moins  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour les thermocouples et de plus ou moins  $20\text{ }W/m^2$  pour les flux de chaleur. Néanmoins, même après filtrage, un pic parasite subsiste sur le signal fourni par le capteur placé sur la face supérieure au maximum de l'exotherme.

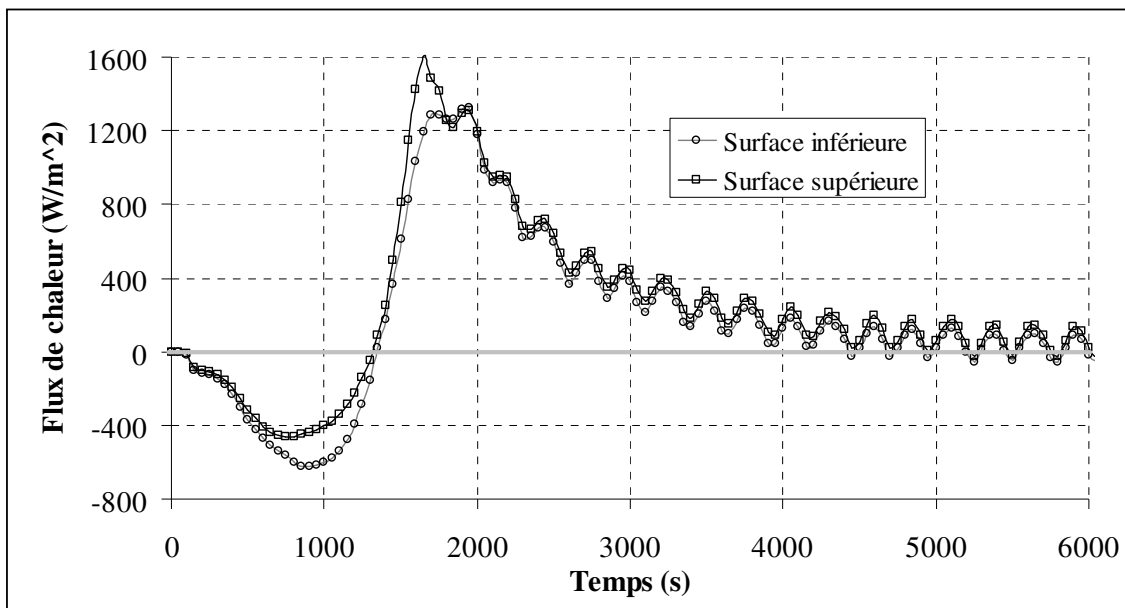
Lors du chauffage, on observe un écart entre les flux de chaleur sur les faces inférieure et supérieure dues à l'asymétrie du moule. Une observation minutieuse montre que la réaction

début aux alentours de 80 °C, bien avant que la température de consigne soit atteinte. On peut ensuite observer un gradient de température d'environ 15 °C entre la température imposée sur les bords de l'échantillon et la température à cœur, du fait de l'exothermie de la réaction, par ailleurs bien mise en évidence par les flux surfaciques.

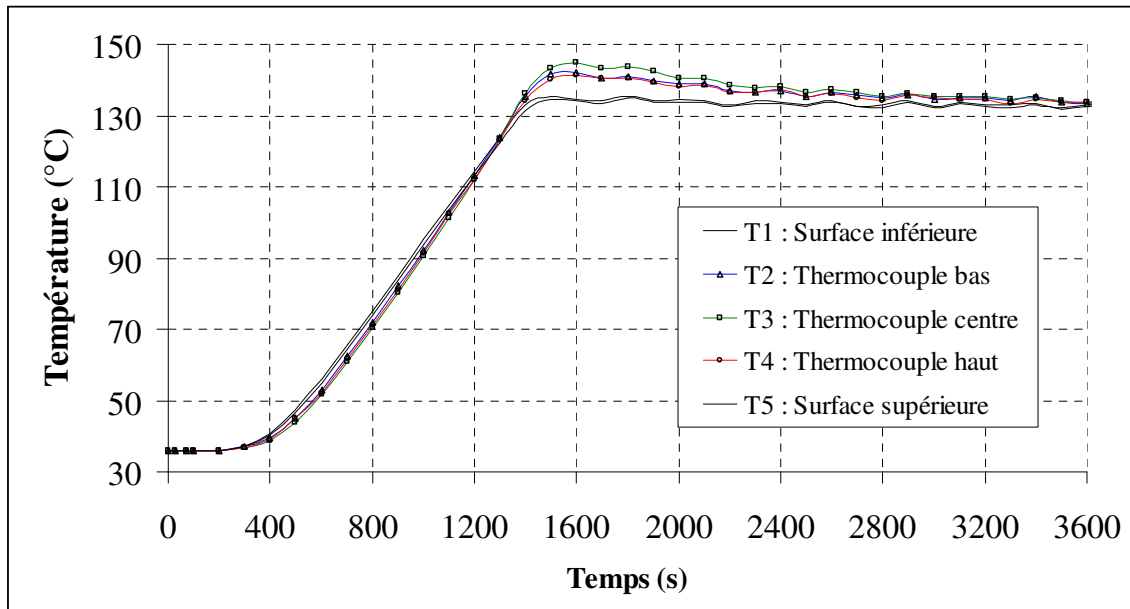
Des résultats similaires sont obtenus pour le composite (**figures 38 et 39**), ce qui permet déjà de penser que les fibres ont un effet très faible sur la réaction, contrairement à ce que nous pensions. Il semble donc que l'effet du renfort sur la réaction soit négligeable.



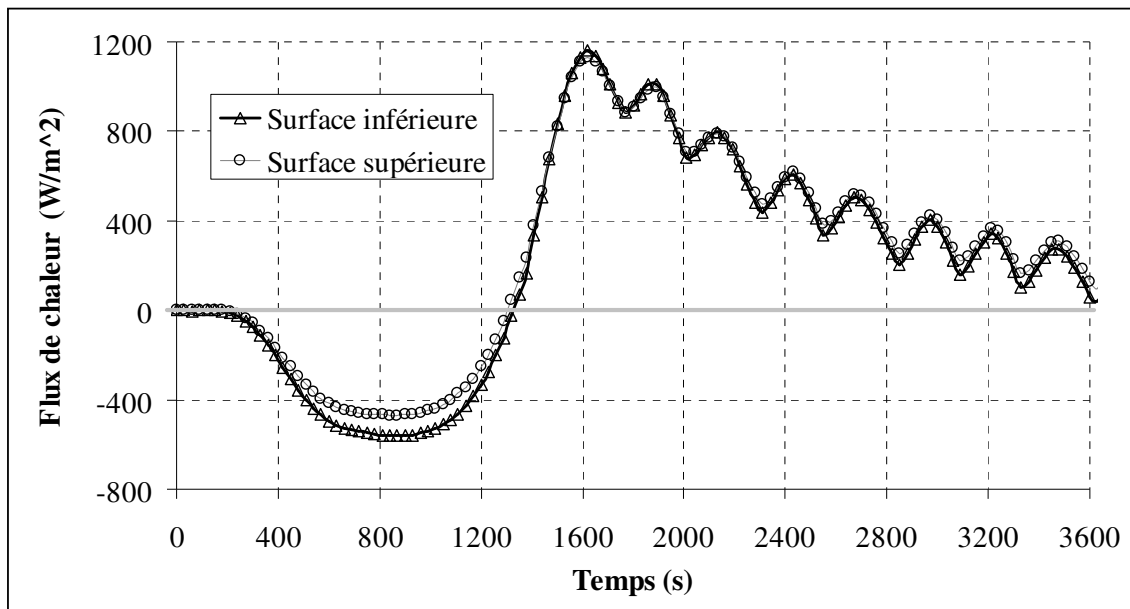
**Figure 35 :** Evolution des températures mesurées pour la matrice cyanate ester seule.



**Figure 36 :** Evolution des flux surfaciques mesurés pour la matrice cyanate ester seule.



**Figure 37 :** Evolution du champ de température expérimental pour le composite.



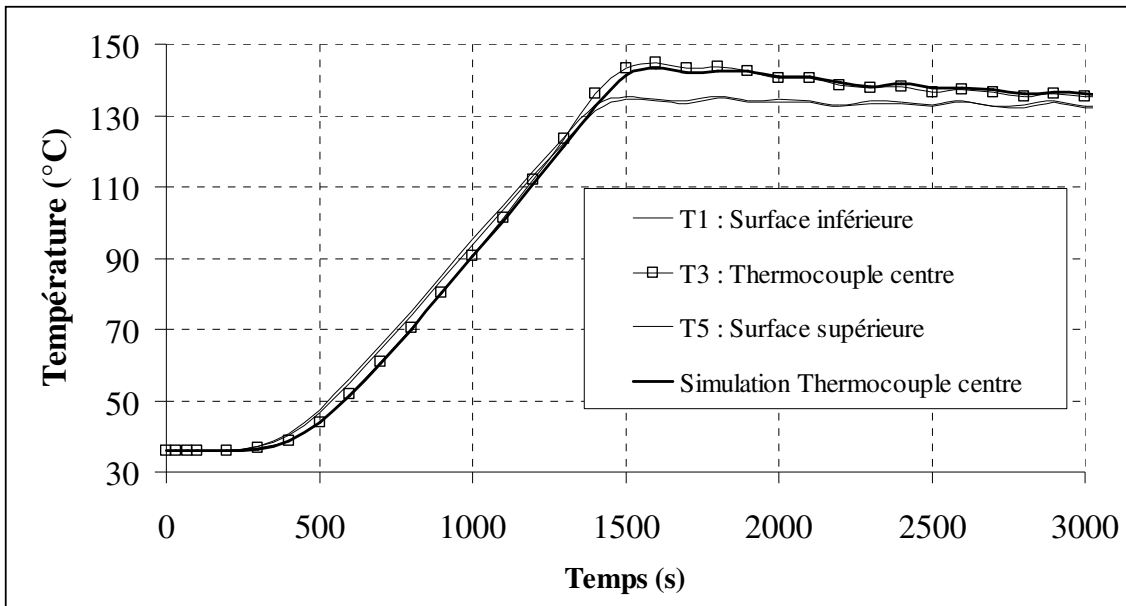
**Figure 38 :** Evolution des flux de chaleur expérimentaux pour le composite.

Pour la simulation nous avons utilisé le code de calcul mis au point par BOURNEZ [BOU 97]. Basée sur les différences finies et un schéma de Crank Nicholson, celui-ci permet la simulation à la fois du champ de température 1D dans l'épaisseur de la pièce et des flux surfaciques. Ces derniers sont calculés par méthode inverse en utilisant la méthode de retour vers la surface développée par RAYNAUD et BRANSIER [RAY 95].

On observe un accord satisfaisant entre les simulations et les mesures expérimentales aussi bien pour le composite que pour la matrice seule:

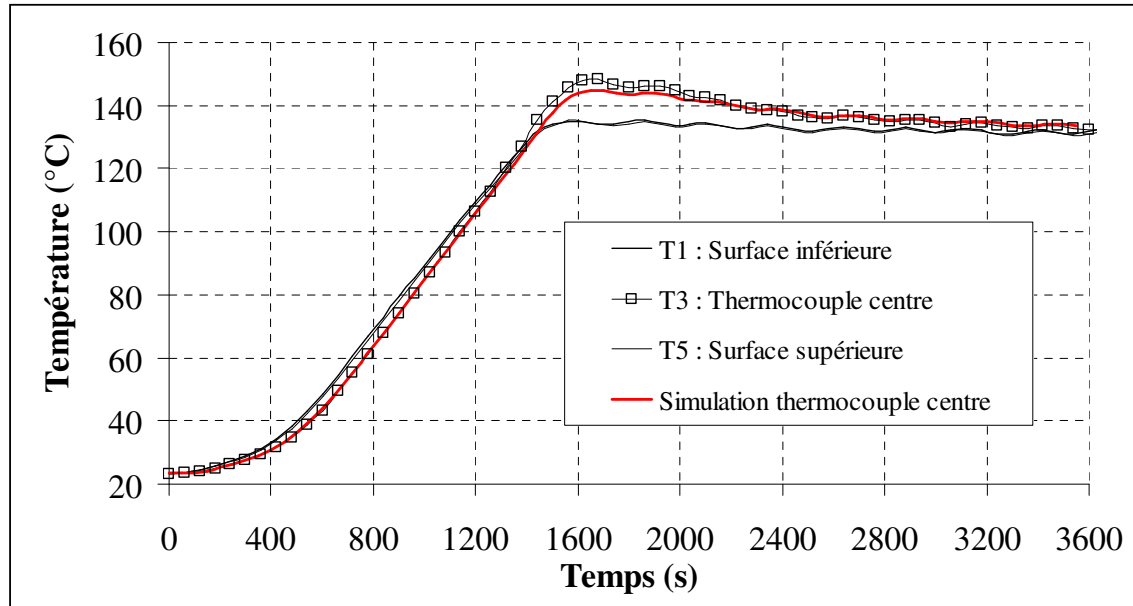
Les champs de température sont illustrés par les **figures 40 et 41**, pour chacun des échantillons. Pour plus de clarté, seule la température du thermocouple situé au centre de l'échantillon a été représenté. Les écarts entre températures expérimentale et simulée les plus importants ( $\approx 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) se situent au début de la réaction, ce qui est cohérent avec la plage de validité du modèle cinétique déterminée au chapitre V.

Globalement, la précision de la simulation des flux de chaleur (**figures 42, 43, 44 et 45**) est satisfaisante. L'écart entre expériences et simulation lors du chauffage est explicable par le fait que nous avons utilisé une masse volumique initiale constante en première approximation et une conductivité thermique déterminée à partir de cette hypothèse. La valeur algébrique de l'écart observé est cohérente avec la diminution de masse volumique avec la température observée au **chapitre VI**.

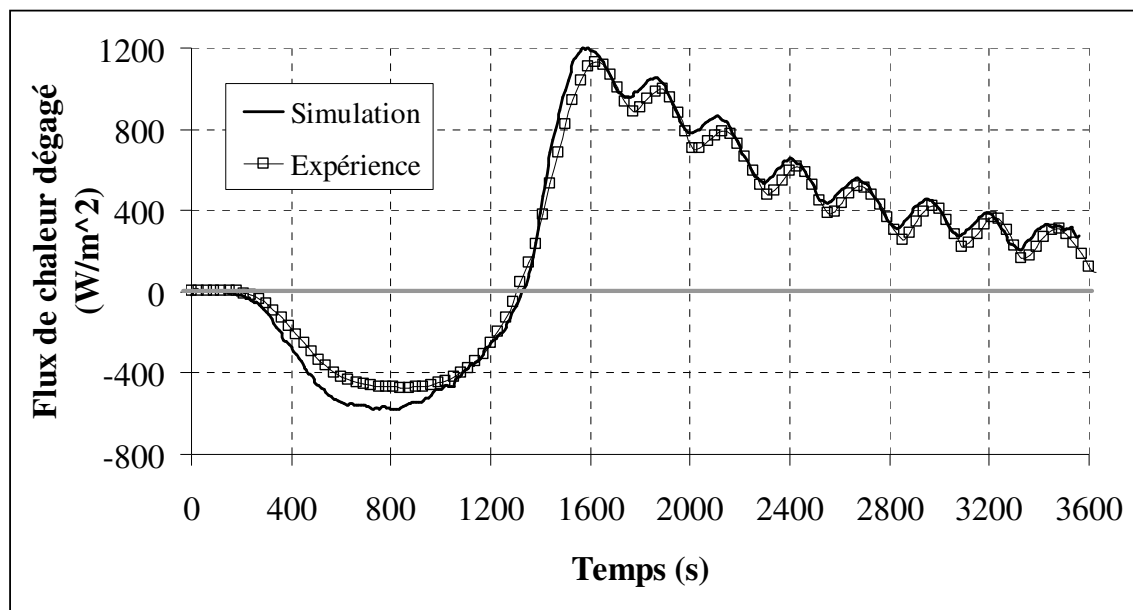


**Figure 39** : Simulation du champ de température pour le composite.

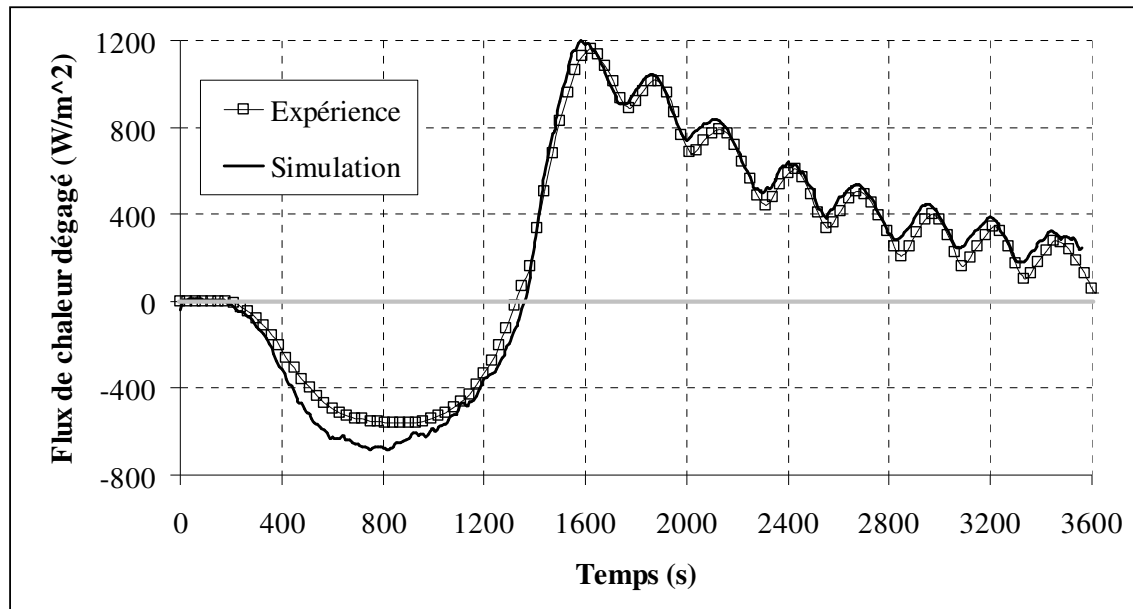




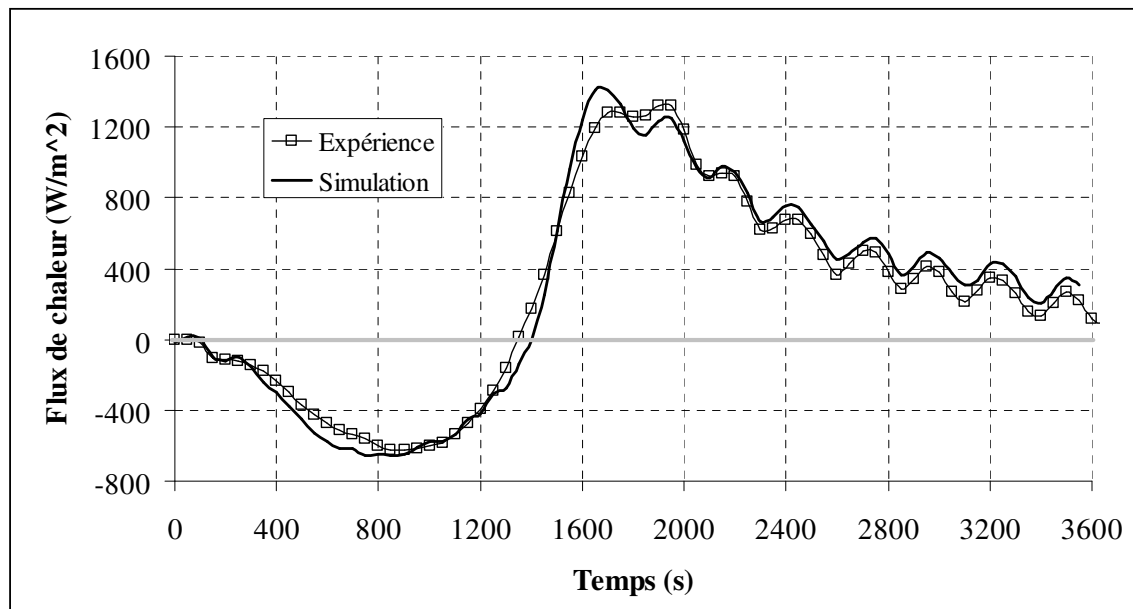
**Figure 40 :** Simulation du champ de température pour la matrice seule.



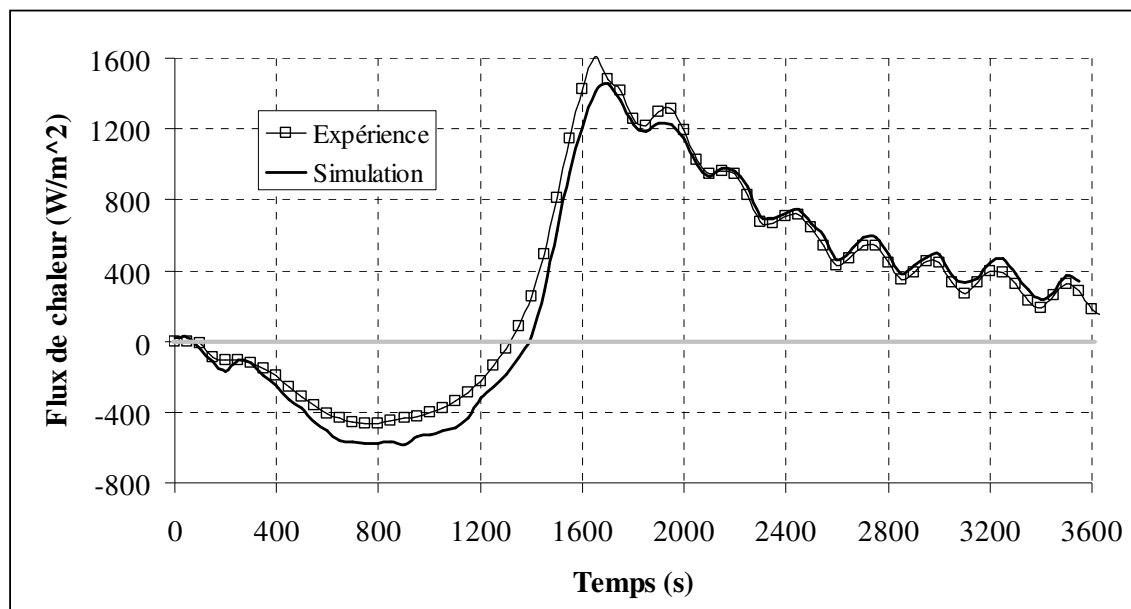
**Figure 41 :** Simulation du flux à travers la surface inférieure pour le composite.



**Figure 42 :** Simulation du flux à travers la surface supérieure pour le composite.



**Figure 43 :** Simulation du flux à travers la surface inférieure pour la matrice.



**Figure 44 :** Simulation du flux à travers la surface supérieure pour la matrice.

## 5 Conclusion du chapitre

Les résultats obtenus valident l'ensemble des paramètres cinétiques et thermophysiques déterminés au cours des chapitres précédents.

Parallèlement, nous pouvons conclure à un effet négligeable des fibres sur la réaction.

Enfin, concernant l'étude de la macrocalorimétrie avec transferts thermique 1D, nous avons résolu le problème direct.

## Conclusion de la deuxième partie

Cette deuxième partie nous a permis d'établir une méthodologie d'étude de la cinétique de réaction et des propriétés thermophysiques des systèmes réactifs thermodurcissables, adaptée à la modélisation et à la simulation du procédé RTM.

Après une réflexion sur l'approche nécessaire au transfert du savoir faire du chimiste, spécialiste des matériaux polymères au génie des procédés au Chapitre I, nous avons été amenés à nous intéresser aux méthodes d'étude cinétiques en calorimétrie inverse et en particulier à la DSC anisotherme.

Une étude poussée de l'utilisation de cette technique pour la caractérisation des cinétiques de réaction a été développée dans les chapitres III et IV. Celle-ci a permis de mettre en évidence l'intérêt majeur de la DSC pour la modélisation tout en cernant les problèmes liés à son utilisation, et a abouti à la mise au point d'une procédure d'estimation originale et performante des paramètres cinétiques des systèmes thermodurcissables obéissant à un modèle de type KAMAL-SOUROUR, ce dernier présentant la particularité d'être très fréquemment utilisé pour la modélisation du procédé RTM.

Parallèlement, cette étude de la DSC a été l'occasion de mettre en œuvre certaines méthodes d'étude (méthodes inverses, études de sensibilité, études théoriques en simulation, méthodes isoconversionnelles...), primordiales pour la modélisation et restées jusque là inédites au LMM.

Le chapitre V a été l'occasion d'illustrer et de valider la procédure de caractérisation cinétique mise au point à travers l'étude et la modélisation de la cinétique de réaction d'un système thermodurcissable de type cyanate ester.

Parallèlement, l'utilisation de techniques nouvelles au LMM (TM-DSC et analyse isoconversionnelle) a permis d'une part, une observation plus précise du comportement cinétique des cyanates ester qu'avec les techniques utilisées dans les études antérieures (DSC classiques et méthodes « chimiques »). D'autre part, l'analyse isoconversionnelle, s'est révélée être un bon indicateur de la plage de validité (domaines de degré de conversion et de température) de la modélisation cinétique.

Enfin, l'ensemble des chapitres III, IV et V a mis en avant un certain nombre de causes possibles des écart observés dans la littérature entre les résultats des études cinétiques menées en DSC isotherme et anisotherme. A ce sujet, la perspective d'appliquer la méthodologie de caractérisation mise au point à d'autres systèmes réactifs semble particulièrement intéressante.

Néanmoins, concernant l'étude de la cinétique de réaction du système cyanate ester, il est apparu que le modèle cinétique de type KAMAL-SOUROUR proposé dans la littérature ne permettait pas une prédiction satisfaisante du comportement cinétique en début de réaction.

Dans une optique de simulation du procédé RTM, il serait donc nécessaire soit de chercher à identifier plus précisément le mécanisme réactionnel mis en jeu en début de réaction, ou bien d'utiliser un modèle cinétique plus phénoménologique, de manière à améliorer l'accord entre les prédictions du modèle cinétique et les mesures expérimentales de vitesse de réaction.

Au cours du chapitre VI, nous avons pu mettre en évidence le savoir faire acquis au cours de la thèse dans le domaine de la caractérisation des propriétés thermophysiques, notamment pour la capacité calorifique dont la TM-DSC, permet une mesure rapide et fiable. Parallèlement, l'ensemble des propriétés thermophysiques du système modèle cyanate ester / mat de verre décrit au chapitre II ont été déterminées.

Aboutissement des travaux décrits dans cette seconde partie, le chapitre VII a consisté dans un premier temps à l'amélioration d'un dispositif de macro-calorimétrie avec transferts thermiques 1D, issus d'études antérieures.

Ce dispositif et le code de calcul lui étant associé nous ont ensuite permis d'effectuer, en parallèle, la mesure et la simulation de l'évolution du champ de température et du flux de chaleur dégagé par la réaction dans des échantillons macroscopiques de matrice cyanate ester seule et de composite cyanate ester / mat de verre, ceci à l'aide du modèle cinétique et de propriétés thermophysiques préalablement déterminées.

Les faibles écarts observés entre simulations et expériences pour chacun des systèmes nous ont permis de confirmer la fiabilité du modèle cinétique établi en DSC et de mettre en évidence l'effet négligeable des fibres de verre sur la réaction de réticulation.

Parallèlement, cette résolution avec succès du problème direct de macrocalorimétrie ouvre la perspective de la résolution du problème inverse consistant à déterminer les paramètres cinétiques et les propriétés thermophysiques à partir des expériences réalisées.

## Bibliographie de la deuxième partie

- [ATA 2000] **ATARSIA A., BOUKHILI R.** Relationship between isothermal and dynamic cure of thermosets via the isoconversion representation. *Polymer Engineering and Science*, 2000, Vol 40, N° 3, p. 607-620.
- [BAI 97] **BAILLEUL J.-L.** *Optimisation du cycle de cuisson de pièces épaisses en matériau composite. Application à un préimprégné résine époxyde / fibres de verre.* Thèse de Doctorat : Université de Nantes, 1997, 165 p.
- [BEC 77] **BECK J. V., ARNOLD K.J.** *Parameter Estimation in Engineering and Science.* New York : John Wiley & sons, 1977. 450 p.
- [BLA 98] **BLANC A., MESCHIA F.** *Etude thermique et cinétique de résines thermodurcissables.* Projet de Fin d'Etudes : INSA de Lyon, Département Génie Energétique, 1998, 58 p.
- [BOU 97] **BOURNEZ E.** *Etude cinétique et thermique d'une résine thermodurcissable.* DEA Thermique et Energétique : INSA de Lyon, 1997, 97 p.
- [BOU 98] **BOURNEZ E., RAYNAUD M., DUPUY J., NICOLLE P.** Experimental determination of properties of a thermoset resin, *Thermal Conductivity*, 1998, Vol. 24, p. 695-702.
- [CAS 98] **CASSAR L.** *Etude cinétique in situ de la réticulation de cyanates par transferts thermiques.* Projet de Fin d'Etudes : INSA de Lyon, Département Génie Physique des Matériaux , 1998, 31 p.
- [GAR 99] **GARCIA S.** *Experimental design optimization and thermophysical parameter estimation of composite materials using genetic algorithms.* Thèse de Doctorat : Université de Nantes, 1999. 210 p.
- [GEO 94] **GEORJON O.** *Relations entre la structure et les propriétés de réseaux polymères synthétisés à partir d'un monomère cyanate.* Thèse de Doctorat : INSA de Lyon, 1994, 255 p.
- [GRI 89] **GRILLET A.C., GALY J., PASCAULT J.P., BARDIN I.** Reaction kinetics of an epoxy monomer cured with different diamines , *Polymer*, 1989, Vol 30, p. 2094- 2103.
- [GUY 95] **GUYONVARCH G.** *Analyse et optimisation des transferts thermiques couplés lors du moulage de matériaux composites par transfert de résine (Procédé RTM).* Thèse de Doctorat : Université de Nantes, 1995, 211 p.
- [HEM 91] **HEMMINGER W.F., SARGE S.M.** The baseline construction and its influence on the measurement of heat with differential scanning calorimeters, *Journal of Thermal Analysis*, 1991, Vol 37, p. 1455- 1477.
- [JUR 93] **JURKOWSKI T.** *Mise en œuvre d'une méthode et réalisation d'un appareillage de mesure de la conductivité thermique d'un polymère.* Thèse de Doctorat : Université de Nantes, 1993, 150 p.
- [KAM 73] **KAMAL M.R., SOUROUR S.** Kinetic modelling of of Epoxy-amine cure process. *Polymer Engineering and Science*, 1973, Vol 13, p. 59-64.
- [MAC 70] **MAC CALLUM J.R. , TANNER J.** Derivation of rate equations used in thermogravimetry, *Nature*, 1970, Vol 225, p. 1127-1128.
- [MIJ 88] **MIJOVIC J., WANG H.T.** Modeling of processing of composites, part II- Temperature distribution during cure. *SAMPE Journal*, 1988 , Vol Mars-Avril, p. 42-55.
- [MIR 95] **MIRCO V.** *Etude de la réaction de polycondensation de dicyanates aromatiques seuls ou en présence d'additifs fonctionnels.* Thèse de Doctorat : INSA de Lyon, 1995, 229 p.
- [RAY 95] **RAYNAUD, M.** Le problème inverse de conduction thermique. *Problème inverses en mécanique des solides.* Paris : Institut pour la Promotion des Sciences de l'Ingénieur, 1995, 63 p.

- [RIC 84] **RICCARDI C.C., ADABBO H.E., WILLIAMS R.J.J.** Curing reaction of epoxy resins with diamines. *Journal of Applied Polymer Science*, 1984, Vol 29, n° 8, p. 2480-2492.
- [RIC 99] **RICCARDI C.C., DUPUY J., WILLIAMS R.J.J.** A simple model to explain the complex kinetic behavior of epoxy/anhydride systems. *Journal of Polymer Science*, 1999, Vol 37, p. 2799-2805.
- [SBI 97] **SBIRRAZZUOLI N., GIRAULT Y., ELÉGANT L.** Simulations for evaluation of kinetic methods in differential scanning calorimetry. Part 3 – Peak maximum evolution methods and isoconversional methods. *Thermochimica Acta*, 1997, Vol 293, p. 25-37.
- [SCO 93a] **SCOTT E. P., SAAD Z.** Estimation of kinetic parameters associated with the curing of thermosets resins. Part I : Theoretical investigation. *Polymer Engineering and Science*, 1993, Vol 33, N° 18, p. 1157-1164.
- [SCO 93b] **SCOTT E. P., SAAD Z.** Estimation of kinetic parameters associated with the curing of thermosets resins. Part II : Experimental results, *Polymer Engineering and Science*, 1993, Vol 33, N° 18, p. 1165-1169.
- [SIM 92] **SIMON S.L.** *Cure and Properties of thermosetting polymeric systems : High-Tg Epoxy/Amine and Dicyanate ester/polycyanurate Materials*. Ph.D. Thesis : Princeton University, New Jersey, 1992, 292 p.
- [SNO 94] **SNOW A.W.** *Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins*. London : I.Hamerton Eds. 1994. 357 p.
- [TEX 97] **TEXIER C., TAHA M., MAAZOUZ A. PASCAULT J.P.** Kinetic and rheological relationships of dicyanate ester polycondensation for the resin transfer molding process. *Polymer Engineering and Science*, 1997, Vol 37, N° 7, p. 1238-1245.
- [VAN 95] **VAN ASSCHE G., VAN HEMELRIJCK A., RAHIER H., VAN MELEN B.** Modulated differential scanning calorimetry : isothermal cure and vitrification of thermosetting systems. *Thermochimica Acta*, 1995, Vol 268, p. 121-142.
- [VAN 96] **VAN ASSCHE G., VAN HEMELRIJCK A., RAHIER H., VAN MELEN B.** Modulated differential scanning calorimetry : non-isothermal cure, vitrification and devitrification of thermosetting systems. *Thermochimica Acta*, 1996, Vol 286, p. 209-225.
- [VYA 96a] **VYAZOVKIN S., DOLLIMORE D.** Linear and nonlinear procedures in isoconversional computations of the activation energy of nonisothermal reactions in solids. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1996, Vol 36, p. 42-45.
- [VYA 96b] **VYAZOVKIN S., SBIRRAZZUOLI N.** Mechanism and kinetics of epoxy-amine cure studied by differential scanning calorimetry. *Macromolecules*, 1996, Vol 29, p. 1867-1873.
- [YOU 97] **YOUSEFI A., LAFLEUR P.G., GAUVIN R.** Kinetic studies of thermoset cure reactions : A review. *Polymer Composites*, 1996, Vol 18, N° 2, p. 157-168.

## **Troisième partie :**

# **Etude des écoulements et de la rhéologie**





3.2.1.A Renforts isotropes	152
3.1.1.B Renforts anisotropes	154
3.1.2 Mesures de perméabilité transversale	155
<b>4 Conclusion du chapitre</b>	<b>156</b>
Chapitre II : Etude de la rhéologie du système cyanate ester catalysé	157
<b>1 Introduction Etude succincte de la bibliographie</b>	<b>157</b>
1.1 Formation du réseau et transformations structurales	157
1.2 Modélisation de l'évolution de la viscosité	158
1.3 Objectifs du chapitre	159
<b>2 Etablissement d'un diagramme de moulabilité</b>	<b>160</b>
2.1 Expériences réalisées	160
2.1.1 Analyse d'échantillons réagis en bain d'huile	160
2.1.2 Etude de la gélification en Rhéométrie Dynamique	160
2.1.3 Etude de la vitrification en TM-DSC	161
2.2 Résultats obtenus	161
2.2.1 Evolution de la viscosité dynamique et gélification	161
2.2.2 Etude de la température de transition vitreuse et de la vitrification	163
2.3 Conclusion	164
<b>3 Modélisation de l'évolution de la viscosité aux faibles conversions</b>	<b>165</b>
3.1 Expériences réalisées	165
3.2 Analyse des résultats obtenus	166
3.3 Parallèle avec les mesures de masse volumique	168
<b>4 Suivi in situ par spectrométrie diélectrique</b>	<b>169</b>
4.1 Intérêt de la spectroscopie diélectrique	169
4.1.1 Principe de fonctionnement	169
4.1.2 Application au suivi rhéologique in situ	170
4.1.3 Cas particulier des systèmes cyanate ester	171
4.2 Expériences réalisées	171
4.3 Synthèse des résultats obtenus	172
4.3.1 Analyse qualitative	172
4.3.2 Relation conductivité ionique- viscosité	175
4.3.2.A Variation de la conductivité initiale avec la température	175
4.3.2.B Comparaison avec la viscosité	176
<b>5 Conclusion du chapitre</b>	<b>177</b>
Conclusion de la troisième partie	178
Bibliographie de la troisième partie	180

## Introduction

Comme nous l'avons vu dans la première partie, la maîtrise de la simulation des écoulements durant le procédé RTM passe par la détermination d'une part du tenseur de perméabilité du renfort et d'autre part de la viscosité du système réactif thermodurcissable.

En 1994, ADVANI et al. [ADV 94] faisaient remarquer que l'état de l'art de la simulation numérique de l'écoulement basé sur la loi de DARCY était beaucoup plus avancé que les capacités à prédire et à mesurer la perméabilité des renforts utilisés.

La prédiction du tenseur de perméabilité reste difficile à l'heure actuelle. Des avancées importantes sont par contre constatables dans le domaine des mesures qui reste le moyen d'accès à la perméabilité le plus répandu et le plus fiable.

Par conséquent, le but des travaux qui seront présentés au cours du **chapitre I** a été la mise en œuvre de méthodes expérimentales permettant une caractérisation fine et complète du tenseur de perméabilité.

Après une étude extensive de la bibliographie, deux bancs de mesure expérimentaux ont été réalisés et testés dans le cas de renforts simples.

Objet du **chapitre II**, l'étude de la rhéologie a eu pour support le système cyanate ester catalysé déjà employé dans la deuxième partie.

Après un bref résumé de la bibliographie concernant l'étude de la rhéologie des cyanates, nous commencerons par étudier le comportement rhéologique de manière globale, de l'état initial liquide à la gélification et la vitrification, afin d'établir un diagramme de moulabilité du système.

Nous étudierons ensuite de plus près la modélisation de la viscosité en début de réaction, puis la possibilité de suivre l'évolution de la viscosité in situ par spectrométrie diélectrique.

Enfin, nous conclurons cette troisième et dernière partie en insistant sur les points bloquants rencontrés et les perspectives de travaux futurs dans les domaines de la rhéologie et des écoulements.

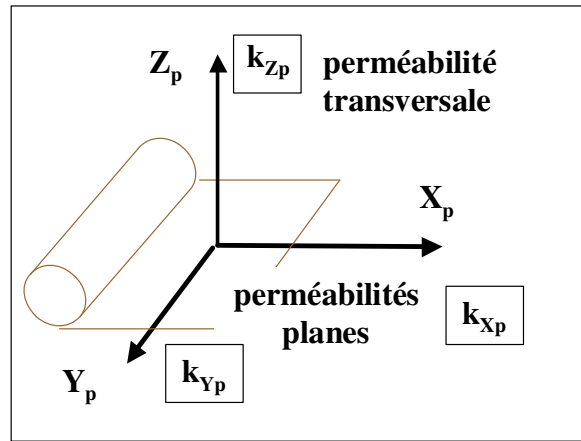
# Chapitre I :

## Caractérisation expérimentale du tenseur de perméabilité

### 1 Introduction

Comme nous l'avons vu dans la première partie, la caractérisation complète du tenseur de perméabilité passe théoriquement par la détermination de six paramètres indépendants : l'orientation des trois directions principales  $X_p$ ,  $Y_p$ ,  $Z_p$  et les valeurs des perméabilités principales associées  $k_{X_p}$ ,  $k_{Y_p}$  et  $k_{Z_p}$ .

Cependant, dans la majorité des applications, les renforts utilisés en RTM sont de type bidimensionnels (mats, tissus), les directions principales  $X_p$  et  $Y_p$ , sont alors supposées être dans le plan des plis de renfort et la direction  $Z_p$  perpendiculaire à celui-ci (**figure 46**).



**Figure 45 :** Composantes du tenseur de perméabilité.

Par conséquent, les techniques de mesure de perméabilité développées visent généralement à déterminer soit les directions ( $X_p$ ,  $Y_p$ ) et les valeurs des perméabilités principales associées ( $k_{X_p}$ ,  $k_{Y_p}$ ) qualifiées de perméabilités planes ; soit la valeur  $k_{Z_p}$ , appelée perméabilité transversale, par opposition aux deux premières.

Pour les tissus 3D, ces hypothèses peuvent être remises en cause. Néanmoins, il n'existe à l'heure actuelle aucune méthode fiable permettant de déterminer la direction  $Z_p$  dans un tel cas.

Nous avons donc concentré nos efforts sur l'étude bibliographique des méthodes traditionnelles de mesure, après quoi nous avons conçu deux dispositifs permettant respectivement la caractérisation des perméabilités planes et de la perméabilité transversale.

## 2 Etude bibliographique

### 2.1 Principe général des mesures de perméabilité

L'ensemble des techniques décrites dans la littérature reposent sur l'étude de l'écoulement d'un fluide non réactif de viscosité connue au sein du renfort à caractériser dans des conditions définies, pour lesquelles l'utilisation de la loi de DARCY permet d'exprimer les variables caractérisant l'écoulement (vitesse, pression) en fonction de la (des) perméabilité(s), de la viscosité du fluide et, dans certains cas, du temps. Les perméabilités sont ensuite déterminées en ajustant les prédictions du modèle à des mesures expérimentales de pression et de vitesse.

Dès lors, on peut classer les différentes méthodes de mesure selon trois critères : Le type de perméabilité caractérisée (perméabilités planes et/ou perméabilité transversale), le type de géométrie (écoulement 1D, 2D ou 3D) et le régime de l'écoulement.

On peut en effet se placer dans le cadre strict d'application de la loi de DARCY, où le renfort est totalement saturé en fluide, ou bien suivre la progression du front de fluide imprégnant le renfort. Néanmoins, dans ce second cas de figure, la validité des mesures effectuées dépendra de l'influence des phénomènes non pris en compte par la loi de DARCY sur l'écoulement au voisinage du front de matière. Ce problème devra donc faire l'objet d'une grande attention.

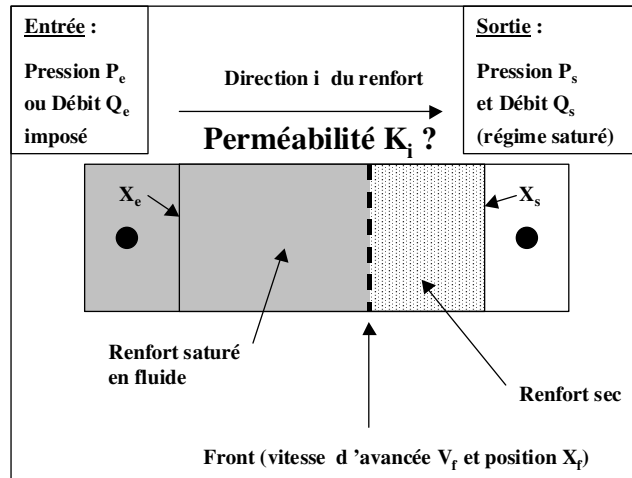
### 2.2 Caractérisation des perméabilités planes

Deux méthodes sont utilisées : l'une basée sur l'étude d'un écoulement unidirectionnel et l'autre sur un écoulement radial (2D).

#### 2.2.1 Méthode de l'écoulement unidirectionnel (1D)

Cette technique est la seule permettant de mesurer la perméabilité en régime saturé ce qui explique le fait qu'elle soit généralement considérée comme la plus fiable.

Il en existe cependant plusieurs variantes en régime saturé ou insaturé [WEI 98A]. Toutes consistent à créer un écoulement unidirectionnel (**figure 47**) à travers le renfort placé à l'intérieur d'un moule de section A et orienté selon une direction  $i$  du plan, dans laquelle on désire déterminer la perméabilité effective  $K_i$ , en imposant soit le débit, soit la pression d'entrée.



**Figure 46 :** Méthode de l'écoulement 1D.

### 2.2.1.A Mesures à débit constant

Si le débit  $Q = Q_e = Q_s$  est imposé, il suffit de mesurer la chute de pression  $\Delta P$ , obtenue pour une longueur d'écoulement  $\Delta x$ . La perméabilité  $K_i$  est alors obtenue par simple application de la loi de DARCY, connaissant la section du moule  $A$ , la porosité du renfort  $\epsilon$  et la viscosité  $\eta$  du fluide.

$$K_i = \frac{\eta Q}{A \epsilon} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta P}$$

**Équation 100**

En régime saturé, la chute de pression  $\Delta P$  est déterminée en mesurant les pressions en deux points (ou plus) dont on connaît les positions. Généralement, il s'agit de l'entrée et de la sortie et on a alors  $\Delta P$  qui est égale à la différence  $(P_s - P_e)$  et  $\Delta x$  à la longueur de renfort traversée  $(X_f - X_e)$ .

Dans le cas d'une mesure en cours de remplissage, on considère que la pression en avant du front de matière est constamment égale à la pression atmosphérique. La chute de pression à l'instant  $t$ ,  $\Delta P(t)$  est alors donnée par la différence  $(P_c(t) - P_{atm})$  et la longueur de l'écoulement  $\Delta x(t)$  par la différence  $(X_f(t) - X_e)$ .

### 2.2.1.B Mesures à pression d'entrée constante

Cette deuxième application est généralement utilisée pour mesurer la perméabilité en cours de remplissage en régime transitoire. On peut cependant l'utiliser aussi en régime saturé. Il suffit alors simplement de mesurer le débit en sortie pour avoir accès à la perméabilité.

En régime transitoire, la manière la plus simple d'accéder à la perméabilité est de suivre le déplacement de la position  $X_f$  du front de matière dans le temps et d'utiliser l'équation suivante, obtenue par intégration de la loi de DARCY.

$$K_i = \frac{\eta \varepsilon}{2(P_e - P_{atm})} \cdot \frac{X_f^2}{t}$$

Équation 101

### 2.2.1.C Détermination des directions et des valeurs de perméabilité principales

Comme nous l'avons vu, la méthode de l'écoulement 1D permet de mesurer la perméabilité dans la direction de l'écoulement choisie. La détermination des perméabilités principales  $k_{Xp}$ ,  $k_{Yp}$  et de leur directions  $Xp$ ,  $Yp$  (non connues a priori) peut alors être effectuée à partir de mesures dans trois directions de mesure particulières, choisies selon la procédure suivante : une première mesure est effectuée selon une direction arbitraire dont on suppose qu'elle fasse un angle  $\varphi$  avec la direction principale  $Xp$ . Cette direction arbitraire est ensuite prise comme référence ( $0^\circ$ ), les deux autres mesures étant réalisées selon des directions respectivement à  $45^\circ$  et  $90^\circ$ .

Différentes équations permettent alors d'exprimer les perméabilité effectives mesurées en fonction de  $k_{Xp}$ ,  $k_{Yp}$  et  $\varphi$  [WEI 98A], ce qui conduit finalement à un système de trois équations indépendantes dont la résolution donne accès à ces paramètres.

### 2.2.1.D Problèmes liés au mesures par suivi de front

Comme nous l'avons vu dans la première partie, il est évident que le comportement de l'écoulement au voisinage du front de matière ne peut être décrit de manière rigoureuse par la seule loi de DARCY [ADV 94]. Celle-ci ne prend en effet en compte que les forces motrices dues à la pression ou au débit imposés alors qu'au niveau du front, il faut théoriquement tenir compte de la contribution supplémentaire de la pression capillaire. La pression totale exercée sur le fluide est alors donnée par :

$$P_{totale} = P_{appliquée} + P_{capillaire}$$

Équation 102

Afin de quantifier l'influence de la pression capillaire, WONG [WON 94] propose de définir une longueur critique d'écoulement (*Cross-over length*)  $L_{cv}$  :

$$L_{cv} = D_f \frac{P_c}{\Delta P}$$

Équation 103

Où :  $\Delta P$  est la chute de pression appliquée à travers un pore ou une fibre de diamètre  $D_f$  au niveau du front de matière et  $P_c$  est la pression capillaire.

Ainsi, la minimisation des effets de la pression capillaire sur la précision des mesures de perméabilité nécessitera l'emploi d'échantillon de renfort de longueur supérieure à  $L_{cv}$ .

Cette approche, initialement développée dans le cas d'expériences à débit constant par WONG, est reprise par WEITZENBÖCK et al. [WEI 98B] pour des expériences à pression d'injection constante en exprimant la pression capillaire d'après les travaux de AHN et al. [AHN 91] :

$$P_c = \frac{4\sigma \cos \theta}{D_e}$$

Équation 104

Où :  $\sigma$  est la tension de surface du fluide (en Pa.m),  $\theta$  est l'angle de contact liquide-solide et  $D_e$  est le diamètre équivalent d'un pore.

L'avantage de cette formulation est qu'elle permet de tenir compte d'une éventuelle affinité entre les fibres et le fluide utilisé pour les mesures de perméabilité à travers l'angle de contact.

Lorsque cette affinité est faible, les auteurs montrent que la pression capillaire a une influence négligeable sur la validité des mesures de perméabilité pour la majorité des renforts lorsque des échantillons de taille supérieure à quelques dizaines de centimètres.

En pratique, des comportements divers sont rapportés. Certains auteurs observent une influence du régime de saturation, alors que d'autres ne voient aucune différence entre les mesures en régime transitoire et permanent [LUN 2000].

Un autre problème des mesures par suivi de front réside dans la définition de ce dernier. Il existe en effet toujours une zone en amont du front où le renfort n'est que partiellement saturé. L'effet sur les mesures de perméabilité déterminées est cependant difficile à quantifier.

WEITZENBÖCK et al. [WEI 98B] proposent d'utiliser des thermistances pour détecter l'avancée du front. Le principe de détection consiste à préchauffer les thermistances par un courant électrique avant le début de l'expérience. Leur refroidissement au passage du fluide est ensuite observé en suivant l'évolution de leurs résistances. Cette méthode, bien qu'ayant le désavantage d'être intrusive, leur permet de mettre en évidence la nature diffuse du front (lorsque celle-ci est significative) et les phénomènes de capillarités caractérisés par une variation progressive de la température au passage du front.

### 2.2.1.E Autres problèmes expérimentaux

L'application pratique de la méthode de l'écoulement 1D donne lieu à un certain nombre de problèmes susceptibles de perturber les mesures et de limiter la précision de la perméabilité déterminée. Ils sont liés à la validité de la méthode qui suppose un écoulement parfaitement unidirectionnel et aux erreurs de mesure sur les différents paramètres expérimentaux : position du front de matière, viscosité, porosité, section du moule, pression et longueur de l'écoulement.

#### i) Unidirectionnalité de l'écoulement

La forme de l'écoulement peut être perturbée par deux phénomènes : La formation de canaux (*channel effects*) le long des bords du moule si le contour du renfort n'est pas parfaitement ajusté aux parois et l'anisotropie de l'écoulement pour les directions différentes des directions principales.



Ce deuxième phénomène devient négligeable lorsque le rapport (longueur de l'écoulement / largeur du moule) est supérieur au degré d'anisotropie [LUN 99]. Par contre, la formation de canaux est beaucoup plus difficile à contrôler et peut générer jusqu'à 100% d'erreur sur la perméabilité mesurée [PAR 97]. Aussi, il est nécessaire d'apporter le plus grand soin au découpage et à la mise en place des échantillons de renfort et d'éliminer les expériences pour lesquelles des effets de bord sont observés [LUN 99]. Toutefois, cela suppose que l'on puisse détecter la formation de canaux. A priori, ceci n'est possible que par un suivi précis du front de matière pendant le remplissage. Pour cela, il faut d'une part que la longueur d'écoulement soit suffisamment longue et d'autre part que le suivi du front de matière soit suffisamment précis. Par ailleurs, la détection de canaux en régime saturé semble impossible.

En pratique, il est donc intéressant d'effectuer des mesures à la fois par suivi du front lors du remplissage afin de détecter la formation éventuelle de canaux et une fois le renfort totalement saturé, afin de mettre en évidence l'effet éventuel du front sur les mesures [LUN 99].

#### *ii) Suivi du front et stabilité des dimensions du moule*

La précision de mesure sur la position du front de matière lors du remplissage du moule dépend principalement de la méthode de suivi du front. Deux approches sont possibles : Le suivi par caméra vidéo qui nécessite l'emploi d'un moule transparent ou le suivi in situ, par introduction de capteurs dans le moule.

La vidéo a l'avantage d'être non intrusive et de permettre un nombre très élevé de points de mesure, avec une bonne précision. Cependant, l'utilisation d'un moule transparent (plexiglass, verre) entraîne des problèmes de déformation lorsqu'on augmente le taux de fibres et/ou la pression de fermeture (*clamping pressure*), ce qui se traduit par une erreur sur la section du moule mais aussi sur la porosité qui est calculée à partir de la masse de renfort introduite par unité de volume. Il devient alors nécessaire de surveiller et de quantifier ces déformations et leur influence sur la perméabilité mesurée qui peut atteindre 50 % d'erreur [PAR 97].

L'utilisation d'un moule métallique, beaucoup plus rigide par nature, évite les déformations. Néanmoins, le suivi du front de matière pendant le remplissage devient plus complexe, ce qui explique que les mesures effectuées sur ce type de moule soient généralement réalisées en régime saturé [ADV 94]. Certains auteurs utilisent néanmoins des capteurs électriques linéaires pour suivre l'avancée du front [BER 98A] et déterminer l'évolution de la perméabilité durant l'injection par une méthode d'identification adaptée [BER 98B].

#### *iii) mesures de pression et viscosité*

Les incertitudes sur la viscosité du fluide et sur les mesures de la chute de pression influent aussi largement sur la valeur de la perméabilité. Une solution intéressante à ce problème, proposée par LUNDSTÖM et al. [LUN 99], consiste à effectuer des mesures différentielles.

Pour cela, ils utilisent un moule comportant quatre cavités dont l'une contient un échantillon de référence de perméabilité connue  $K_{re}$  et les autres trois échantillons de renforts

orientés selon les trois directions à tester ( $0^\circ$ ,  $45^\circ$  et  $90^\circ$ ). Lors d'une injection, toutes les cavités sont soumises à la même pression constante (ou le même débit constant) en entrée et sont pénétrées par le même fluide, de telle sorte que la perméabilité des échantillons est calculée à partir de la perméabilité de référence, sans avoir à mesurer ni la pression, ni la viscosité du fluide. Cette méthode a été appliquée avec succès à la détermination des perméabilités planes et de leur orientation en une seule expérience, la perméabilité de référence étant obtenue à l'aide de tubes capillaires de précision.

### 2.2.2 Méthode de l'écoulement radial (2D)

Dans cette seconde méthode, le renfort est placé dans un moule carré ou rectangulaire, et le fluide est injecté au centre du moule à l'aide d'un seuil d'injection circulaire. On observe alors un écoulement radial (**figure 48**). Du fait de l'anisotropie de la perméabilité dans le plan des plis ( $k_{x_p} \neq k_{y_p}$ ), le front de matière observé est maintenant de type elliptique. Dans le cas d'un renfort isotrope ( $k_{x_p} = k_{y_p}$ ), le front de matière devient circulaire.

L'équation de l'écoulement est obtenue à partir de la loi de DARCY [ADA 88] :

$$\nabla \cdot (\overline{\mathbf{K}} \cdot \nabla P) = 0 \quad \text{Équation 105}$$

Cette équation peut ensuite être exprimée dans le système d'axes correspondant aux directions principales de perméabilité plane :

$$k_{x_p} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + k_{y_p} \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} = 0 \quad \text{Équation 106}$$

Comme précédemment, il est possible d'effectuer l'injection soit à débit constant ou soit à pression d'entrée constante, cette deuxième solution étant la plus prisée. Dans chacun des cas, des expressions analytiques de l'évolution de l'écoulement peuvent être dérivées, conduisant à des procédures d'identification des perméabilités planes et de leurs orientations.

Le développement de la méthode de l'écoulement radial et sa popularité sont surtout dus au fait qu'elle fut pendant longtemps la seule méthode permettant de donner accès en une seule expérience à la fois aux valeurs des perméabilités planes principales et à leurs directions, celles-ci étant nécessairement confondues avec les axes de l'ellipse observée. Bien que ce monopole soit devenu obsolète aujourd'hui [LUN 99], elle reste intéressante car elle évite les problèmes d'effets de bords rencontrés dans la méthode de l'écoulement unidirectionnel et offre la possibilité d'utiliser de grands échantillons, ce qui la rend moins sensible à d'éventuelles variations locales de perméabilités inhérentes à la fabrication des renforts [GOU 95] (variation de densité pouvant atteindre 10 %).

Comparée à la méthode de l'écoulement unidirectionnel, la méthode de l'écoulement radial ne permet que des mesures par suivi de front. Il convient donc de faire particulièrement attention à l'effet de la pression capillaire sur les mesures. Une étude en simulation montre que

moyennant des conditions expérimentales adaptées (pression ou débit d'injection suffisamment élevés), l'influence de la pression capillaire sur les mesures peut être négligée [WEI 98B].

Néanmoins, certains résultats tendent à montrer des écarts par rapport à la loi de DARCY dans le cas de tissus sergés [WEI 99B].

L'application pratique de cette méthode donne lieu par ailleurs à différents problèmes expérimentaux plus difficiles à maîtriser que dans le cas de la méthode de l'écoulement unidirectionnel. Ces problèmes sont dus en particulier aux méthodes d'identification des perméabilités planes employées qui sont par ailleurs beaucoup plus complexes que pour la méthode de l'écoulement unidirectionnel.

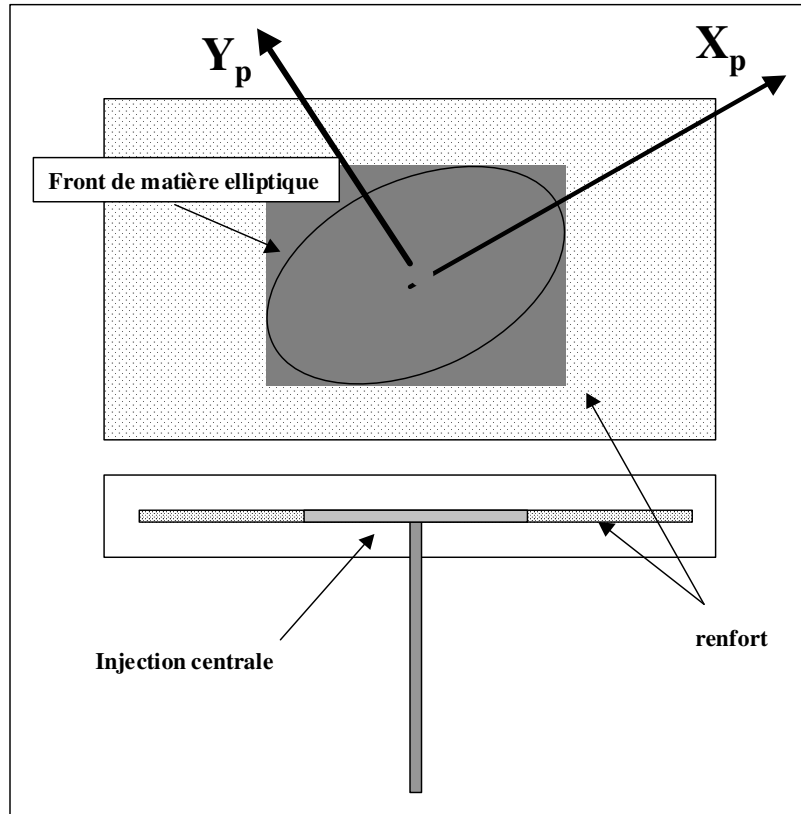


Figure 47 : Méthode de l'écoulement Radial.

### 2.2.2.A Identification de la perméabilité dans le cas d'un renfort isotrope

Dans cette configuration particulière, la perméabilité plane est la même dans toutes les directions du plan, l'équation 106 devient donc l'équation de Laplace, qui peut être exprimée en coordonnées polaires [ADA 88]:

$$k_r \cdot \Delta P = 0$$

Équation 107

Où  $k_r$  est la perméabilité radiale, telle que :  $k_r = k_{Xp} = k_{Yp}$ .

Par intégrations successives, et en appliquant les conditions aux limites suivantes : pour  $r = R_0$  (rayon du seuil d'injection), la pression est égale à la pression d'entrée  $P_e$  ; et pour  $r = R$  (rayon du front de matière), la pression est nulle (pression atmosphérique) ; on obtient finalement l'expression du gradient de pression en fonction du rayon.

$$\frac{\partial P}{\partial r} = - \frac{P_i}{r \cdot \ln\left(\frac{R}{R_0}\right)} \quad \text{Équation 108}$$

Il suffit maintenant d'appliquer les conditions aux limites correspondant aux conditions d'injection voulues :

Pour un débit constant  $Q_e$  on peut exprimer l'évolution de la pression au seuil d'injection en fonction du temps [ADV 94] :

$$P_e = \frac{Q_e \cdot \eta}{4\pi \cdot h \cdot \varepsilon \cdot K_r} \ln \left[ 1 + \frac{Q_e \cdot t}{\pi \cdot h \cdot \varepsilon \cdot R_0^2} \right] \quad \text{Équation 109}$$

L'évolution du rayon du front dans le temps est alors donnée par :

$$\left( \frac{R}{R_0} \right)^2 = 1 + \frac{Q_e \cdot t}{\pi \cdot h \cdot \varepsilon \cdot R_0^2} \quad \text{Équation 110}$$

Par opposition, pour une injection à pression constante, il n'est plus possible d'obtenir une expression analytique du débit en fonction du temps. On obtient cependant l'équation suivante [ADV 94] :

$$R^2 \left[ 2 \ln \left( \frac{R}{R_0} \right) - 1 \right] + R_0^2 = \frac{1}{k_r} \frac{\eta \varepsilon}{4t(P_e - P_{\text{atm}})} \quad \text{Équation 111}$$

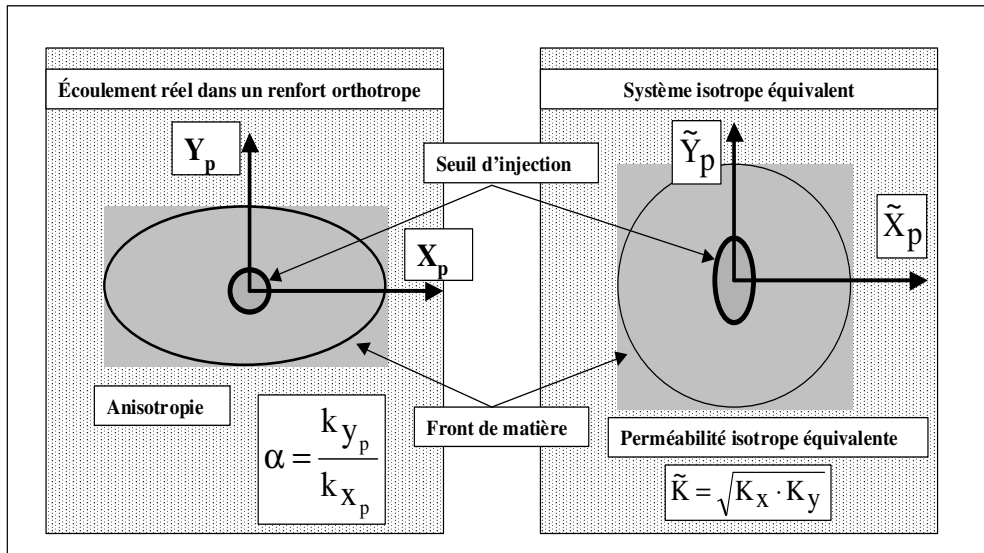
Ainsi, lorsque l'écoulement est isotrope, la perméabilité est obtenue par simple mesure de l'évolution de la pression d'injection et du rayon du front de matière.

### 2.2.2.B Cas d'un renfort orthotrope

#### i) Système isotrope équivalent

Dans le cas général, l'équation 106 n'admet pas de solution analytique. La simulation rigoureuse de l'évolution de l'écoulement dans le temps nécessite l'utilisation d'une résolution par éléments finis. Néanmoins, des expressions approximatives peuvent être dérivées.

Pour cela, les auteurs opèrent une transformation du système de coordonnées [ADV 94], illustrée par la figure 49 :



**Figure 48 :** Système Isotrope équivalent.

Physiquement, cette transformation a pour effet de transférer l’anisotropie du problème d’écoulement à la géométrie du seuil d’injection [ADA 88]. On passe ainsi de l’écoulement dans un milieu anisotrope à partir d’un seuil d’injection circulaire à un écoulement dans un milieu isotrope mais cette fois à partir d’un seuil d’injection elliptique.

Mathématiquement, le changement de coordonnées opéré est généralement le suivant :

$$\tilde{x} = \theta^{1/4} \cdot x \quad \text{Équation 112}$$

$$\tilde{y} = \theta^{-1/4} \cdot y \quad \text{Equation 113}$$

Où  $\theta$  définit l’anisotropie du renfort :  $\theta = k_{y_p} / k_{x_p}$  Équation 114

On aboutit alors à l’équation de l’écoulement pour le système isotrope équivalent (équation 115), dont la perméabilité radiale est donnée par l’équation 116.

$$\frac{\partial^2 P}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial \tilde{y}^2} = 0 \quad \text{Équation 115}$$

$$\tilde{k} = \sqrt{k_{x_p} \cdot K_{y_p}} \quad \text{Équation 116}$$

Plusieurs méthodes, plus ou moins rigoureuses, permettent ensuite de déterminer  $\theta$ ,  $k_{x_p}$  et  $k_{y_p}$ , à partir d’expression analytique décrivant l’écoulement dans le système isotrope équivalent. La majorité d’entre elles [ADA 88][CHA 91][ADV 94][CAR 96][UM 99] nécessite la visualisation de l’écoulement afin de déterminer a priori les directions principales d’écoulement, après quoi les perméabilités principales sont identifiées à partir de l’évolution des rayons  $R_{X_p}$  et  $R_{Y_p}$ . Cela nécessite l’utilisation d’un moule transparent et entraîne des problèmes de déformation pour des fractions volumiques élevées.

ii) Méthode de ADAMS et Al

Constatant que la limite intérieure de l'écoulement est elliptique, ADAMS et al. [ADA 88] sont les premiers à proposer une résolution de l'équation 106, en utilisant un système de coordonnées elliptiques.

Ils parviennent à obtenir une solution approximative montrant très peu d'écart avec une simulation de l'écoulement par éléments finis :

$$F(\xi_f, w) = (\xi_f - \xi_o) \left[ \frac{\sinh(2\xi_f)}{4} + \frac{\xi_f}{2} \right] - \frac{\cos^2(w) \cdot (\xi_f - \xi_o)^2}{2} + \frac{[\cosh(2\xi_o) - \cosh(2\xi_f)]}{8} + \frac{(\xi_f^2 - \xi_o^2)}{4} = \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) \frac{k \Delta P}{\varepsilon \eta R_o^2} \cdot t$$

**Équation 117**

Où :

- $\xi_f$  et  $w$  sont les coordonnées elliptiques du front de matière

- $\xi_o = \ln \left( \frac{1 + \sqrt{\theta}}{\sqrt{1-\theta}} \right)$  est l'équivalent elliptique du rayon du seuil

- $\xi_{f1}$  et  $\xi_{f2}$  sont respectivement les équivalents elliptique des rayons du front  $R_{f1}$  et  $R_{f2}$  dans les directions principales de perméabilité.

- pour  $w = \pi/2$  :  $\xi_{f1} = \sinh^{-1} \left[ \frac{R_{f1}}{R_o} \left( \frac{1}{\theta} - 1 \right)^{-\frac{1}{2}} \right]$ .

- pour  $w = 0$  :  $\xi_{f2} = \cosh^{-1} \left[ \frac{R_{f2}}{R_o} (1-\theta)^{-\frac{1}{2}} \right]$

A partir de cette solution, ils proposent une détermination itérative de la perméabilité. La première étape consiste à mesurer expérimentalement les rayons  $R_{fx}$  et  $R_{fy}$  dans les deux directions principales de l'écoulement en fonction du temps. Puis, en prenant une valeur arbitraire de l'anisotropie  $\theta$ , on calcule  $\xi_{f1}$  et  $\xi_{f2}$  qui sont tracés en fonction du temps.

Pour la bonne valeur de l'anisotropie  $\theta$ , on doit obtenir deux droites confondues, de pente  $\tilde{k}$ . On procède donc par itérations pour trouver  $\theta$ , puis  $\tilde{k}$ . Une fois ces deux grandeurs déterminées il ne reste plus qu'à calculer :

$$k_{yp} = \sqrt{\theta} \cdot \tilde{k}$$

**Équation 118**

$$k_{xp} = \frac{\tilde{k}}{\sqrt{\theta}}$$

**Équation 119**

## iii) Méthodes dérivées de l'analyse d'ADAMS et al.

Un autre résultat important de l'étude d'ADAMS et al. est que la solution proposée admet une asymptote lorsque  $\xi_0$  devient négligeable devant  $\xi_f$  :

$$\lim_{\xi_f \gg \xi_0} F(\xi_f, w) = \frac{\xi_f \cdot \sinh(2\xi_f)}{4} = \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) \frac{k \Delta P}{\varepsilon \eta R_o^2} \cdot t \quad \text{Équation 120}$$

Cela montre que pour des rayons importants (soit des temps d'écoulement suffisamment longs), le front de matière est bien elliptique et ne dépend pas de la forme du seuil d'injection.

Dans ces conditions, après transformation du système de coordonnées, il devient possible de décrire le comportement du système isotrope équivalent à l'aide des expressions dérivées dans le cas d'un système isotrope réel (équations 109 et 111).

De plus, on peut montrer que le rapport des axes de l'ellipse obtenue est fonction de l'anisotropie :

$$R_{fx} / R_{fy} = \sqrt{K_{xp} / K_{yp}} \quad \text{Équation 121}$$

Cette relation a été très largement utilisée par différents auteurs car elle permet une détermination rapide de l'anisotropie par le tracé de  $R_{fy}$  en fonction de  $R_{fx}$ .

En utilisant en parallèle l'équation 109 (dans le cas d'une injection à débit constant [ADV 94] ) ou l'équation 111 (dans le cas d'une injection à pression constante [CHA 91] [CAR 96] [UM 99]) appliquées au système isotrope équivalent, on obtient d'une part  $\sqrt{\theta}$  et d'autre part la perméabilité radiale du système isotrope équivalent  $\tilde{k}$ , ce qui permet de calculer les perméabilités principales de la même manière que pour la méthode d'ADAMS et al.

Néanmoins, le temps nécessaire pour atteindre la forme elliptique parfaite est d'autant plus long que l'anisotropie du renfort et le rayon du seuil d'injection sont importants [UM 99] [WEI 99A]. Par ailleurs, certaines méthodes comportent des erreurs [CHA 91] [CAR 96] qui si elles ne sont pas corrigées conduisent à une mauvaise estimation des perméabilités [WEI 99B].

Concernant l'utilisation de l'équation 121, une étude en simulation réalisée par UM et LEE [UM 99] montre d'une part que suivant l'anisotropie, on peut observer jusqu'à 30 % d'écart entre la valeur déterminée par cette méthode et la valeur réelle durant la période d'établissement du régime elliptique, et d'autre part que cet écart devient négligeable pour un rapport ( $R_{Xf} / R_o$ ) supérieur à 10 quelles que soit l'anisotropie et les conditions d'injection (débit ou pression imposés).

Ces auteurs proposent alors une correction empirique de l'anisotropie pour rayons plus faibles en fonction du rayon du front du système isotrope équivalent et de l'anisotropie, déterminée à partir de simulations pour différents degrés d'anisotropie.

D'un point de vue pratique, il semble plus intéressant de chercher à se placer dans des conditions pour lesquelles le régime elliptique s'établit rapidement au cours de l'expérience. On cherchera donc à obtenir des rayons de front important tout en minimisant le rayon du seuil d'injection ce qui implique une conception adaptée du moule, et en particulier du seuil d'injection, comme nous le verrons plus loin.

*iii) Méthode de WEITZENBÖCK et al.*

Contrairement aux précédentes, cette méthode [WEI 99A] est la seule permettant la détermination simultanée des directions principales de perméabilité et de valeurs de  $k_{xp}$ ,  $k_{yp}$ .

Pour cela les auteurs utilisent le changement de repère habituel (équations 112-116) et l'équation 111 établie dans le cas isotrope, pour exprimer la perméabilité effective dans une direction  $i$  quelconque du plan et proposent une détermination itérative de la perméabilité des perméabilités principales et de leur orientation à partir du suivi de l'évolution du rayon  $R_{fi}$  du front dans trois directions  $i$  particulières :

- $i = I$  : direction arbitraire repérée par un angle  $\varphi$  avec la direction  $x_p$ .
- $i = II$  : direction à  $45^\circ$  de  $I$
- $i = III$  : direction à  $90^\circ$  de  $I$

En pratique, un tel suivi peut être effectué par des thermistances ou d'autres types de capteurs intrusifs [WEI 99B] ou non intrusifs [DAN 2000]. On peut alors travailler avec un moule métallique rigide, ce qui est un avantage certain par rapport aux autres méthodes.

L'analyse des données est ensuite basée sur les techniques d'identification des perméabilités principales utilisées dans la méthode de l'écoulement unidirectionnel. Le lecteur intéressé par le détail de la procédure d'identification des perméabilités principales et de l'angle  $\varphi$  définissant leur orientation par rapport aux directions de mesure  $I$  et  $III$ , pourra consulter l'annexe 4.

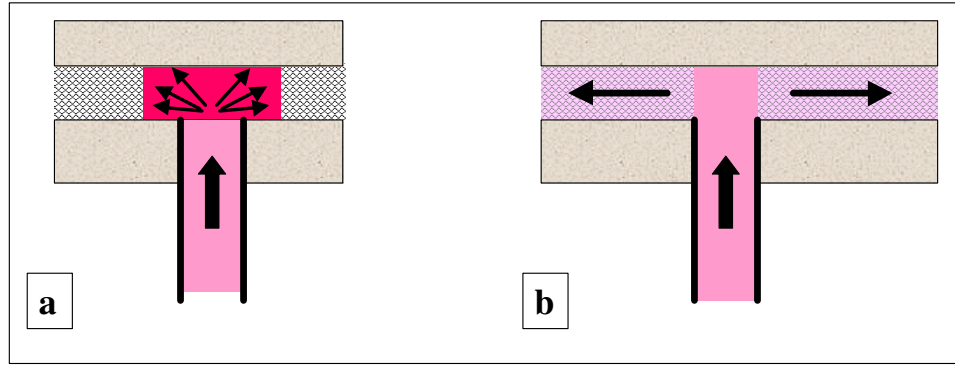
### 2.2.2.C Problèmes expérimentaux

Outre les problèmes de déformation du moule et de l'effet de la pression capillaire, plusieurs phénomènes sont particulièrement susceptibles de perturber les mesures [LUN 2000]. La plupart se situent au niveau du seuil d'injection et sont dus d'une part aux conditions d'injection (niveaux de pression ou débit imposés) et aux dispositifs d'injections employés.

Ces derniers sont de deux types :

- soit l'injection est réalisée à travers le renfort (**figure 50 a**)
- soit le renfort est préalablement percé d'une ouverture circulaire dans laquelle est réalisée l'injection (**figure 50 b**).





**Figure 49 :** Dispositifs d'injection employés dans la littérature.

Chacune de ces configurations conduit alors à des problèmes spécifiques :

Dans le cas d'une injection à travers le renfort, certains auteurs observent un écoulement tridimensionnel du à l'effet de la perméabilité transversale [GOU 95]. De plus si des pressions importantes sont utilisées, le renfort a tendance à se tasser au droit du seuil, entraînant un écoulement préférentiel à la surface de la paroi du moule [GOU 95].

De la même manière, lorsque l'injection a lieu dans une ouverture circulaire, l'utilisation d'une pression d'injection trop élevée conduit à une déformation locale du renfort dans les premiers instants de l'écoulement (*plug flow*). Cela a pour effet de modifier localement la perméabilité et peut influencer de manière importante sur les mesures [UM 99].

Une solution à ce problème consiste alors à imposer une augmentation progressive de la pression par paliers [UM 99]. Néanmoins, cela nécessite d'employer une expression modifiée de l'équation 111 afin de prendre en compte l'évolution de la pression dans les calculs de l'écoulement :

$$R^2 \left[ 2 \ln \left( \frac{R}{R_0} \right) - 1 \right] + R_0^2 = \frac{1}{k_r} \frac{\eta \varepsilon}{4} \cdot \frac{1}{\int_0^t P_c dt} \quad \text{Équation 122}$$

Un autre problème de l'injection dans une ouverture circulaire est que cette géométrie entraîne un écoulement singulier au voisinage du seuil d'injection.

Une étude en simulation (**non référencée pour cause de confidentialité**) met en évidence que le champ de pression montre des écarts importants avec la loi de DARCY dans un rayon de 25 mm autour de l'axe du seuil, ce qui rend impossible des mesures de pression à une distance plus proche.

Cette mesure de pression définissant le rayon effectif  $R_0$  du seuil, celui-ci se trouve alors augmenté, ce qui a pour effet d'augmenter le rayon du front minimal, à partir duquel le régime elliptique est établi.

Pour remédier à ce problème de nombreux auteurs [CAR 96][WEI 99B] mesurent la pression en amont de l'injection, à l'aide d'un capteur placé sur la paroi du tube véhiculant le fluide. Cependant une telle configuration introduit nécessairement des erreurs car le gradient de pression au niveau du seuil est très important. Elle n'est donc pas satisfaisante.

## 2.3 Caractérisation de la perméabilité transversale

A l'instar des perméabilités planes, deux méthodes sont proposées pour la détermination de la perméabilité transversale : La méthode de l'écoulement unidirectionnel et la méthode de l'écoulement hémisphérique ou 3D.

### 2.3.1 Méthode de l'écoulement 1D

Le principe de mesure et les problèmes rencontrés sont identiques à ceux décrits dans le cas des perméabilités planes. Néanmoins, la configuration est relativement différente et rend les mesures plus difficiles.

Les échantillons sont en effet réalisés par un empilement de plis de renfort, à travers lequel le fluide est poussé à débit constant pendant que la chute de pression induite est enregistrée à l'aide d'un capteur. La perméabilité transversale est alors obtenue par application de la loi de DARCY dans la direction de l'écoulement [GOU 95] [MIL 78] [TRE 91].

L'utilisation d'échantillons découpés dans un empilement de plis, rend d'une part difficile une découpe parfaite permettant aux bords de l'échantillon d'épouser convenablement les bords du moule et d'autre part limite l'épaisseur de renfort traversée par le fluide. Les mesures sont alors possibles uniquement en régime saturé et les risques de formation de canaux préférentiels le long des parois à la fois exacerbés et indétectables [BAL 99].

Certains auteurs ont observé que les valeurs des perméabilités transversales déterminées par cette méthode conduisent à des résultats erronés lorsqu'elles sont utilisées pour la simulation des effets tridimensionnels observés lors du remplissage de moules RTM [WEI 98B].

### 2.3.2 Méthode de l'écoulement hémisphérique (3D)

Conçue dans le but de pallier aux imperfections de la méthode de l'écoulement unidirectionnel, cette deuxième méthode, reste cependant très peu utilisée et difficilement applicable pour la majorité des renforts.

Son principe consiste à réaliser une injection dans un empilement de plis à partir d'une demi sphère située sur la face inférieure de l'empilement. Celui-ci se comporte alors comme un milieu semi-infini et le front de matière observé doit théoriquement prendre la forme d'un demi ellipsoïde avec pour axes les trois directions principales de perméabilité.

De la même manière que pour la méthode de l'écoulement radial, des équations permettant de décrire l'évolution des rayons dans les trois directions principales en fonction de la

pression d'injection et du temps peuvent être dérivées. Il est alors possible théoriquement de déterminer les valeurs des perméabilités principales, plusieurs méthodes d'estimation étant proposées dans la littérature [WEI 98B] [BRE 98] [BAL 99] [AHN 91]. Cependant, dans la pratique, l'expérimentateur se heurte à différents problèmes expérimentaux, le principal étant l'importance de l'influence de la pression capillaire sur l'écoulement.

WEITZENBÖCK et al. [WEI 98B] montrent en effet que pour ce type de géométrie, la longueur d'écoulement critique  $L_{cv}$  est beaucoup plus importante que dans les cas des écoulement unidirectionnel et radial, c'est qui empêche l'utilisation de la simple loi de DARCY pour décrire l'évolution du front de matière excepté dans le cas de renfort pour lesquels  $D_e$  est suffisamment important. Dans la pratique, cela ne concerne que les mats de verre, soit une infime partie des renforts utilisés en RTM.

Ce résultat, obtenu à partir de simulations, est confortée par l'analyse des publications concernant la méthode de l'écoulement sphérique. On observe en effet que la plupart des études utilisent des mats de verre [BAL 99][BRE 98][WEI 95] [AHN 95] et que les rares tentatives avec d'autres renforts conduisent à des mesures inexploitable [WEI 98B].

## 2.4 Conclusion

A travers cette brève étude de la bibliographie, on s'aperçoit qu'en dépit des nombreuses méthodes de mesures de perméabilité décrites dans la littérature, seule la méthode de l'écoulement unidirectionnel en régime saturé repose sur une base théorique solide, les autres méthodes mettant en jeu un écoulement en régime partiellement saturé, non pris en compte par la loi de DARCY.

Pour cette raison il semble intéressant de pouvoir comparer les valeurs de perméabilité obtenues pour un même renfort par différentes équipes et par différentes méthodes.

C'est d'ailleurs dans cette optique, qu'une base de données [PAR 97], consultable en ligne [PAR 99], a été développée aux Etats-Unis par le NIST (*National Institute of Standards and Technology*). L'ensemble des données disponibles pour chaque renfort y sont compilées, les valeurs de perméabilités étant accompagnée d'un bref descriptif des conditions de mesure. Par ailleurs, un tissu de référence a été proposé dans le but de tester les différentes méthodes de mesure de perméabilité [PAR 95]

En ce qui concerne le choix de la méthode de mesure à privilégier, la méthode de l'écoulement unidirectionnel apparaît comme la plus fiable pour la caractérisation aussi bien des perméabilités planes que de la perméabilité transversale.

Néanmoins, un montage de ce type étant déjà été développé au laboratoire pour la caractérisation de la perméabilité plane [CHA 96], nous avons choisi de concevoir un dispositif utilisant la méthode de l'écoulement radial, avec pour objectif principal d'améliorer le dispositif

d'injection. Les perméabilités mesurées à l'aide de ce nouveau dispositif pourront par ailleurs être comparées à celle obtenues à l'aide du dispositif préexistant.

D'autre part, il semble intéressant de développer un dispositif de mesure de la perméabilité transversale basé sur un système différentiel semblable à celui développé par LUNDSTÖM et al. [LUN 99] dans le cas de la perméabilité plane.

### 3 Présentation du travail réalisé

Dans ce sous chapitre, nous commencerons par présenter brièvement à la fois les deux dispositifs de mesures conçus en fonction des conclusions de l'étude bibliographique et le dispositif de mesure de perméabilités planes par la méthode de l'écoulement unidirectionnel déjà présent au laboratoire. Puis nous ferons une brève synthèse des tests effectués afin d'évaluer et de comparer leurs efficacités.

#### 3.1 Description des dispositifs de mesure

##### 3.1.1 Mesures de perméabilités planes

###### 3.1.1.A Méthode de l'écoulement unidirectionnel

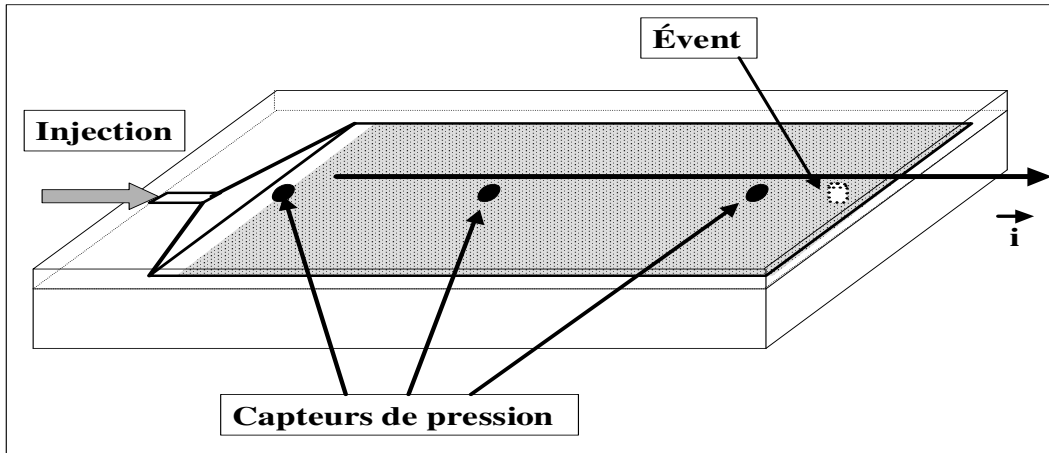
Le dispositif disponible au laboratoire est en fait un moule RTM modèle. Il est composé d'une partie inférieure en acier pouvant recevoir différentes empreintes et séparée d'une partie supérieure par un joint plat. Deux parties supérieures sont disponibles : l'une en acier et l'autre en plexi-glass. Dans ce second cas, une plaque de plexi-glass d'épaisseur 40 mm est utilisée de manière à réduire les problèmes de déformation.

Les empreintes disponibles permettent d'obtenir des cavités parallélépipédiques de longueur et de largeur fixe (400\*120 mm) et d'épaisseur variable (3, 6 ou 10 mm). Elles peuvent être équipées de trois capteurs de pression.

L'injection a lieu à l'aide d'une queue de carpe à l'une des extrémités du moule. Le fluide vient alors remplir un réservoir, après quoi il imprègne le renfort placé à l'intérieur de la cavité selon un écoulement unidirectionnel avant d'être évacué à l'autre extrémité du moule, par un évent placé sur la partie supérieure.

En utilisant la partie supérieure en plexiglas (**figure 51**), on peut ainsi suivre simultanément la progression du front de matière et l'évolution du champ de pression 1D dans la direction de l'écoulement au cours du remplissage, puis la chute de pression entre deux capteurs en fonction du débit en sortie (mesuré par pesée) après que le renfort ait été totalement saturé par le fluide. On obtient alors facilement la perméabilité dans la direction  $i$  du renfort considérée à l'aide des équations décrites lors de l'étude bibliographique.

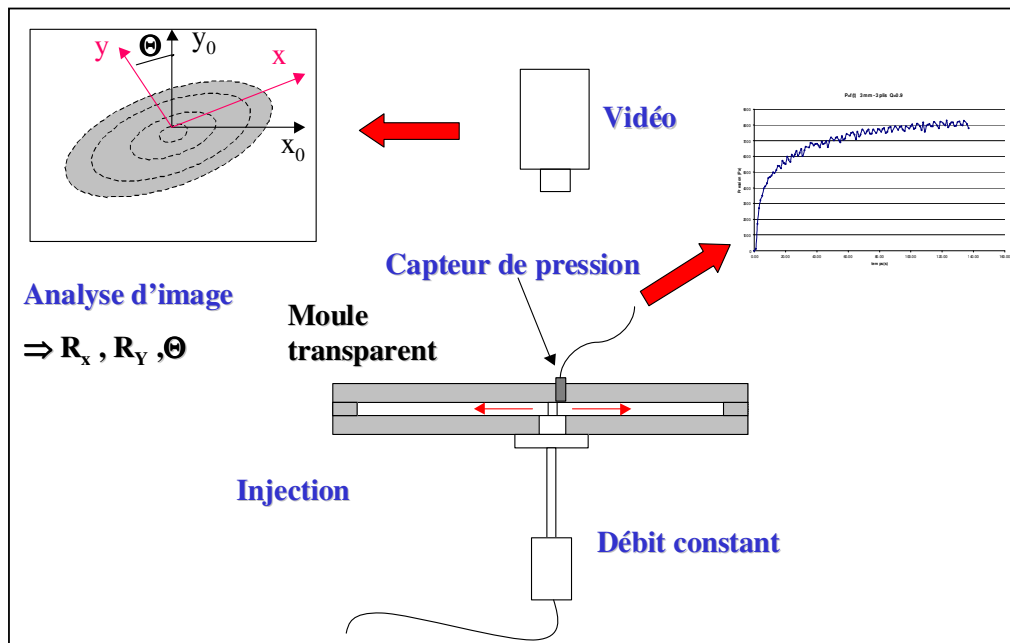
Des mesures en régime permanent sont aussi possibles en utilisant la partie supérieure en acier. Néanmoins, on ne dispose alors d'aucun moyen permettant de détecter la formation éventuelle de canaux d'écoulements préférentiels le long des parois latérales.



**Figure 50** : Dispositif de mesure de perméabilités planes par la méthode de l'écoulement unidirectionnel.

### 3.1.1.B Méthode de l'écoulement radial

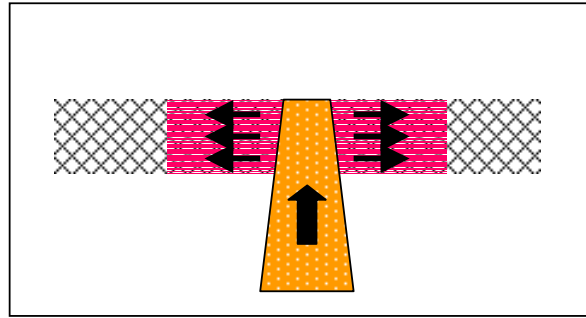
L'ensemble du dispositif réalisé est représenté sur la **figure 52**. Nous avons opté pour un suivi du front de matière par vidéo. Un moule transparent a donc été fabriqué. Il est constitué de deux plaques en plexiglas de dimensions (800\*800\*30 mm), séparées par des entretoises d'épaisseur variables (3,5,6 et 10mm). L'épaisseur des plaques les rend théoriquement suffisamment rigides pour empêcher leur déformation pour des taux de fibres inférieurs à 60 %. La fermeture du moule est assurée par 12 vis réparties à la périphérie.



**Figure 51** : Dispositif de mesure par la méthode de l'écoulement radial.

La particularité du dispositif réalisé se situe essentiellement au niveau du seuil d'injection. Afin d'éviter les divers problèmes présentés au chapitre précédent, un buse d'injection a été conçue (**figure 53**) : Elle est constituée d'un cône poreux en bronze fritté de très forte perméabilité ( $10^{-7} \text{ m}^2$ ) qui joue le rôle de milieu diffuseur, à la manière du procédé SCRIMP.

Le flux est ainsi canalisé en douceur et pénètre uniformément dans toute l'épaisseur du renfort ce qui permet de s'affranchir des problèmes de perturbation de l'écoulement au voisinage du seuil généralement observés avec les systèmes d'injection classiques.



**Figure 52** : Buse d'injection.

Il est alors possible de positionner un capteur de pression très près de l'axe du seuil sans risquer des erreurs de mesure importantes. On obtient ainsi un seuil de rayon effectif  $R_0$  de seulement 10 mm, ce qui facilitera l'estimation des perméabilités. Le capteur de pression (modèle PE102 commercialisé par la société TME) est placé sur la plaque supérieure. L'injection a donc lieu à travers la plaque inférieure, le suivi vidéo étant réalisée à l'aide d'une caméra CCD-V200E (Sony), ou d'un appareil photo numérique installé au dessus du moule.

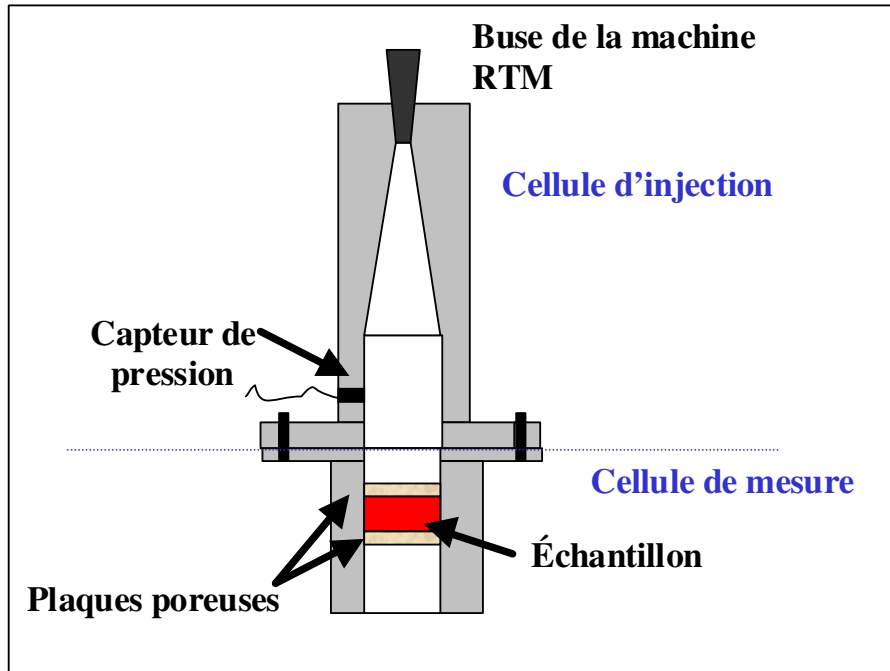
Les images sont ensuite analysées à l'aide d'un programme de reconnaissance de forme permettant ainsi de déterminer l'orientation des axes principaux et l'évolution des rayons de front  $R_{Xf}$  et  $R_{Yf}$ .

### 3.1.2 Mesures de perméabilité transversale

Nous avons opté pour un montage modulaire pouvant être utilisé pour une mesure absolue (méthode de l'écoulement 1D classique) ou une mesure relative (montage différentiel) de la perméabilité transversale.

Un dispositif utilisant des échantillons cylindriques ( $\varnothing=46 \text{ mm}$ ), semblable à celui décrit par GOULLEY [GOU 95] a tout d'abord été développé. Il est composé de deux parties amovibles (**figure 54**) : Une cellule d'injection adaptée à la buse de la machine RTM disponible au laboratoire et sur laquelle est implanté un capteur de pression et une cellule porte échantillon, celui-ci étant maintenu entre deux plaques poreuses.

Pour les mesures de perméabilité absolue, les deux cellules sont reliées directement entre elles (**figure 54**). En injectant à débit constant et en mesurant la pression en amont de l'échantillon, on peut en déduire la perméabilité de ce dernier, après un étalonnage à vide.



**Figure 53** : Mesure absolue de la perméabilité transversale.

Parallèlement, une troisième cellule est réalisée pour les mesures différentielles (**figure 55**). Le principe consiste alors à appliquer la loi de DARCY dans les deux branches du dispositif : l'une débouchant sur le porte échantillon et l'autre sur une vanne jouant le rôle de perte de charge réglable et pouvant être assimilée à un échantillon de référence de perméabilité  $K_{ref}$ . On a alors :

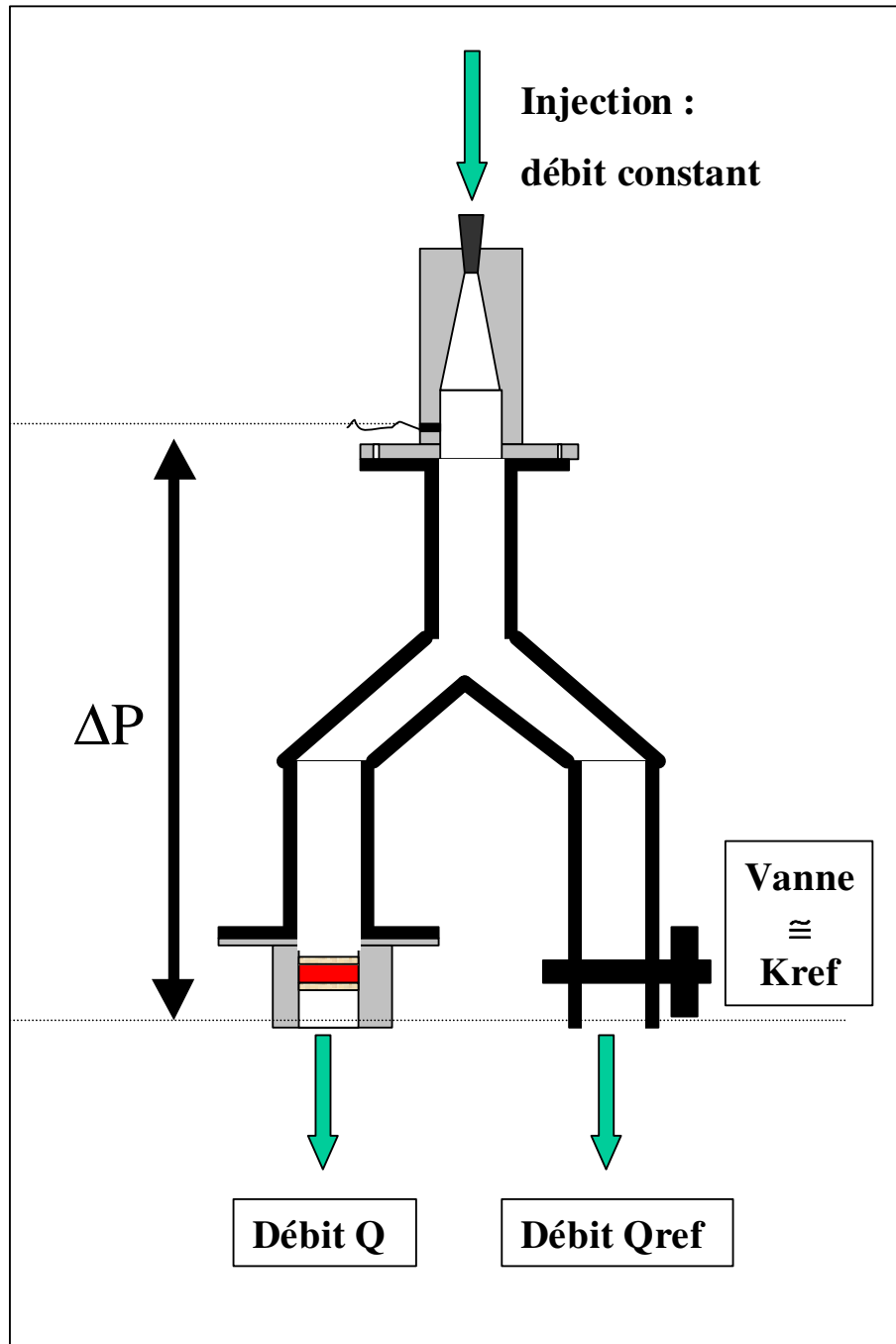
$$Q = K \cdot \frac{A\varepsilon}{\eta} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta L} \quad \text{et} \quad Q_{ref} = K_{ref} \cdot \frac{A\varepsilon_{ref}}{\eta} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta L}$$

Les valeur de la section  $A$  et de la perte de charge  $\Delta P/\Delta L$  étant les même dans les deux branches, on obtient finalement :

$$\frac{Q}{Q_{ref}} = \frac{K}{K_{ref}} \cdot \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{ref}}$$

**Équation 123**

Ainsi, connaissant la porosité  $\varepsilon$  de l'échantillon testé, on peut calculer sa perméabilité par simple comparaison des débits  $Q$  et  $Q_{ref}$ . Il est cependant nécessaire de calibrer l'appareil au préalable. Pour cela, il suffit de placer un échantillon de référence de perméabilité et de porosité connues dans le porte échantillon et de régler la vanne de manière à obtenir le même débit dans chaque branche.



**Figure 54 :** Mesure différentielle de la perméabilité transversale.



## 3.2 Synthèse des tests effectués

Les deux dispositifs réalisés ont été utilisés pour la caractérisation de quelques renforts. Cependant, le but n'étant pas ici de caractériser ces renforts, mais plutôt de tester le bon fonctionnement des dispositifs, nous nous intéresserons plus à la reproductibilité des mesures et à l'ordre de grandeur des perméabilités obtenus qu'aux valeurs déterminées exactement. Par ailleurs, peu de tests ont pu être réalisés faute de temps.

Parallèlement, quelques mesures de perméabilité plane ont été réalisées à l'aide du dispositif unidirectionnel déjà présent au laboratoire afin de valider les mesures obtenues avec le nouveau dispositif utilisant la méthode de l'écoulement radial.

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un fluide non réactif, le dioctyl-phtalate (DOP), dont la viscosité (mesurée en rhéométrie cône-plan) est de 0,065 Pa.s à température ambiante, ce qui est proche des viscosités des systèmes habituellement rencontrés dans la mise en œuvre du procédé RTM. D'après l'étude de la littérature, son utilisation pour la caractérisation des renforts à base de fibres de verre que nous avons étudiés n'influence pas les mesures de perméabilités [LUN 2000]

### 3.2.1 Mesures de perméabilités planes

Du fait de problèmes de temps et de disponibilité d'échantillons de tissus anisotropes au laboratoire, la majorité des mesures ont été réalisées sur des renforts isotropes. Les mesures sont effectuées à débit constant.

#### 3.2.1.A Renforts isotropes

Lors des tests effectués sur le dispositif à écoulement radial, les deux types de renfort utilisés (mat de verre et tissus sergé équilibré) ont donné lieu à un front de matière parfaitement circulaire, conformément à la théorie. Le fait de varier le débit d'injection ne semble pas influencer les mesures si l'on reste dans une plage raisonnable ( $0,5 < Q < 3$  l/min.)

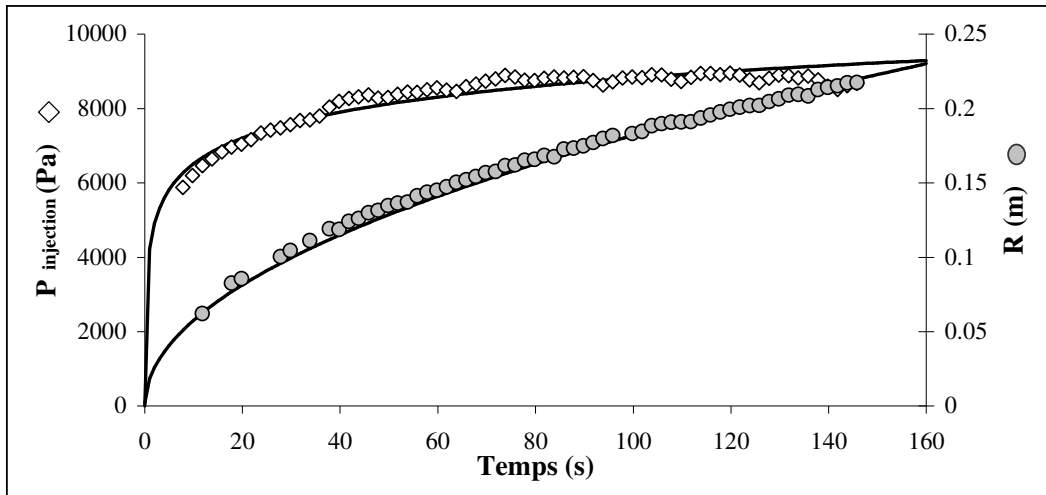
Les **équation 109 et 110** peuvent donc être utilisées pour simuler l'évolution du rayon du front et de la pression au seuil au cours du temps. La perméabilité est alors déterminée par ajustement des prévisions aux mesures expérimentales.

La **figure 56** montre le résultat typique des simulations obtenues par ajustement de la perméabilité radiale. L'ordre de grandeur des valeurs de perméabilités obtenues (**tableau 3**) pour des taux de fibres variant de 10 à 40 % sont en accord avec la littérature [PAR 99]. Par ailleurs, on observe une reproductibilité de l'ordre de 10 % ce qui est tout à fait satisfaisant.

Contrairement à certains auteurs [WEI 99B], nous n'observons pas d'écart à la loi de DARCY dans le cas du tissu sergé ce qui semble exclure un effet de la pression capillaire sur les mesures.

Mat de verre					
Epaisseur (mm)	6	10	6	3	3
Nbre de plis	4	8	5	3	4
Taux de fibres (%)	13	15	16	19	25
Perméabilité ( $10^{-9}m^2$ )	6	4,5	3,3	2,8	2,5
Tissus sergé équilibré					
Epaisseur (mm)	3	3	3	3	3
Nbre de plis	2	3	4	5	6
Taux de fibres (%)	13	20	27	33	39
Perméabilité ( $10^{-9}m^2$ )	3,8	2,8	2,5	1	0,6

**Tableau 3** : Valeurs de perméabilité plane obtenues (renforts isotropes).



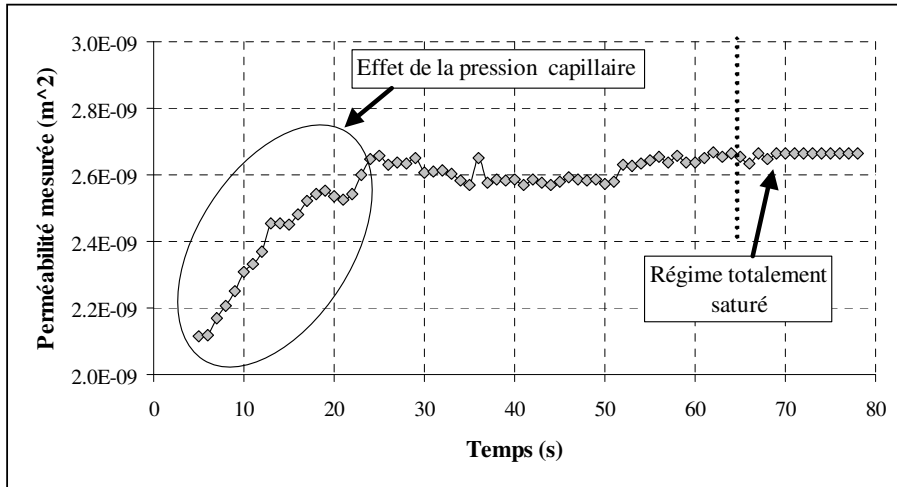
**Figure 55** : Simulation de l'écoulement radial (renfort isotrope).

Dans le cas du mat de verre, des expériences ont été effectuées à l'aide du dispositif de mesure unidirectionnel pour un taux de fibres de 20 %. La **figure 57** montre l'allure typique de l'évolution de la perméabilité apparente au cours du remplissage et en régime permanent.

On observe un comportement transitoire au début du remplissage, en accord avec les observations faites dans la littérature [WEI 98A] et pouvant être expliqué par un effet de la pression capillaire sur l'écoulement pour des longueurs d'écoulement aussi faibles (inférieures à 100 mm).

Par opposition, une fois qu'une longueur d'écoulement suffisamment importante est atteinte, la valeur de la perméabilité mesurée se stabilise et ne montre aucune différence notable par rapport au régime totalement saturé.

Enfin, la valeur de la perméabilité plane ainsi obtenue est de  $2,63 \cdot 10^{-9} m^2$ , ce qui est très proche de la valeur de  $2,8 \cdot 10^{-9} m^2$  obtenue pour le même taux de fibre, à l'aide du dispositif à écoulement radial.



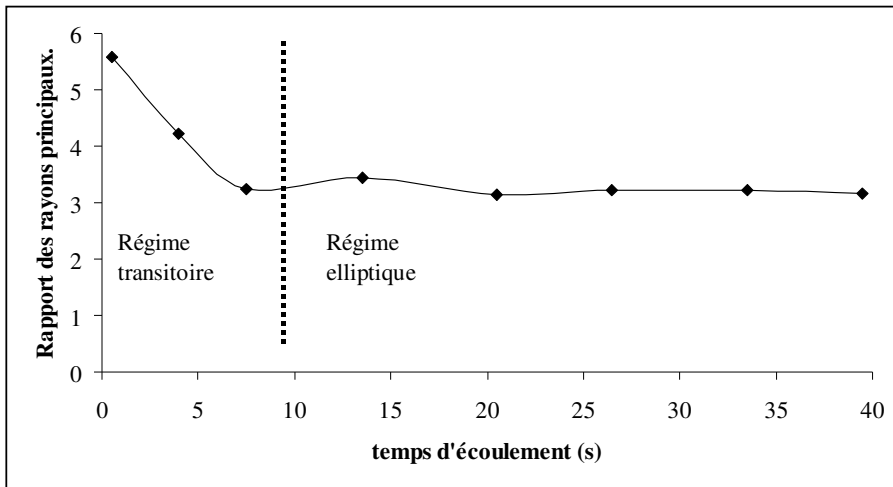
**Figure 56 :** Mesure de perméabilité par la méthode de l'écoulement unidirectionnel.

### 3.1.1.B Renforts anisotropes

Seule une expérience a pu être menée sur un renfort tissé unidirectionnel, à l'aide du dispositif à écoulement radial.

Néanmoins, compte tenu de la forte anisotropie de ce renfort qui en fait un cas test, son utilisation nous a permis de proposer une procédure d'identification des perméabilités principales qui sera utilisée lors des test ultérieurs.

Nous avons commencé par tracer l'évolution du rapport  $R_{f_x}/R_{f_y}$  en fonction du temps (**figure 58**). On observe alors que le régime elliptique parfait s'établit très rapidement.



**Figure 57 :** Etablissement du régime elliptique.

Ce résultat obtenu pour un renfort d'anisotropie élevée laisse penser que l'on pourra utiliser l'équation 121 pour déterminer facilement l'anisotropie en utilisant les points de mesure pour lesquels le régime elliptique est établi.

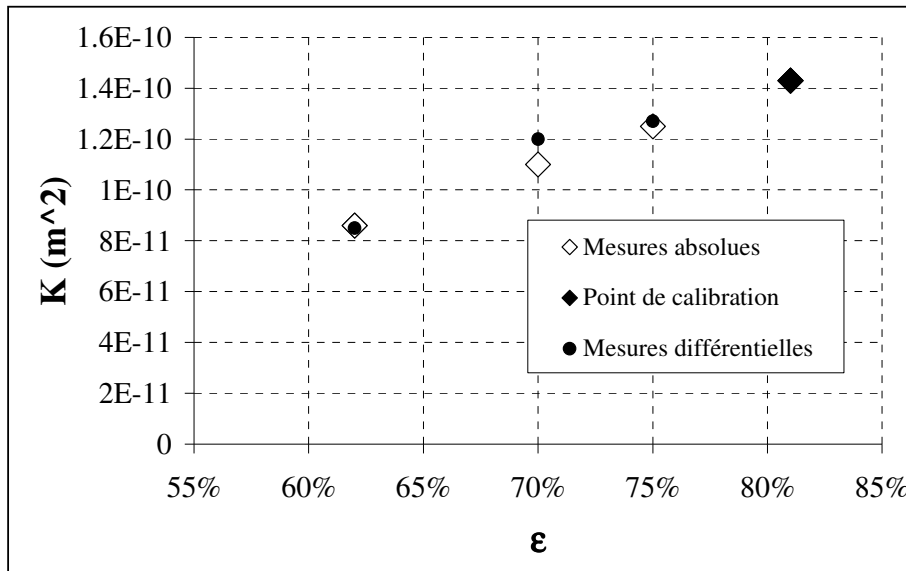
Disposant de  $\theta$ , il suffira alors de transformer les mesures en un système isotrope équivalent. Une procédure identique à celle employée pour les renforts isotrope permettant alors d'identifier  $\tilde{k}$ , les perméabilités principales seront finalement obtenues de la même manière que pour la méthode d'ADAMS et al.

Cependant, cette procédure devra être testée avec différents renforts anisotropes.

### 3.1.2 Mesures de perméabilité transversale

Là encore, peu de tests ont pu être réalisés, faute de temps. Nous avons cependant pu tester l'efficacité du montage différentiel. Pour cela, nous avons étudié l'évolution de la perméabilité transversale d'un mat de verre dont nous avons fait varier la porosité à l'aide des deux méthodes : absolue et différentielle. Pour cette deuxième, un échantillon de porosité 80 % dont la perméabilité a été mesurée par la méthode absolue est pris comme référence pour l'étalonnage.

On observe alors que les résultats obtenus pour les deux méthodes pour des porosités inférieures concordent très bien (**figure 59**). Par contre la méthode différentielle semble offrir une meilleure reproductibilité.



**Figure 58** : Validité du montage différentiel.

#### **4 Conclusion du chapitre**

L'étude bibliographique nous ayant permis de présenter l'état actuel des méthodes de caractérisation du tenseur de perméabilité, nous avons ensuite pu concevoir et réaliser deux dispositifs de mesure permettant respectivement la caractérisation des perméabilités planes et de la perméabilité transversale.

D'après les premiers tests effectués, ces dispositifs semblent permettre une caractérisation fiable et rapide du tenseur de perméabilité pour des renforts présentant des taux de fibres peu élevés.

Néanmoins, de nombreux autres tests restent nécessaires notamment pour la caractérisation des perméabilités planes de tissus anisotropes. A cet effet, le tissu de référence développé par le NIST sera probablement utilisé.

Par ailleurs, il serait intéressant de poursuivre la comparaison des résultats obtenus pour les perméabilités planes à des mesures par la méthode de l'écoulement unidirectionnel, notamment dans le cas de tissus sergés isotropes et anisotropes.

# Chapitre II :

## Etude de la rhéologie du système cyanate ester catalysé

### 1 Introduction

#### Etude succincte de la bibliographie

L'examen de la littérature montre qu'un certain nombre d'études antérieures ont été dédiées à la caractérisation du comportement rhéologique des cyanates ester et en particulier du monomère choisi.

#### 1.1 Formation du réseau et transformations structurales

Les temps de gélification et de vitrification de différents systèmes sont étudiés de manière isotherme en rhéométrie dynamique et par la méthode des insolubles afin d'établir des diagrammes TTT [SIM 92] [TEX 98].

Dans le cas du système cyanate ester catalysé que nous étudierons, des temps de gélification de 5 minutes à une heure trente sont obtenus pour des températures de réaction comprises entre 110 et 160 °C, ce qui montrent l'intérêt du système pour le procédé RTM.

Différents auteurs [SIM 92] [CHE 93] [TEX 98] [GEO 94] observent que l'évolution de la température de transition vitreuse avec le degré de conversion suit la Loi de DiBenedetto modifiée par PASCAULT et WILLIAMS. [PAS 90] :

$$\frac{T_g - T_{g_0}}{T_{g_\infty} - T_{g_0}} = \frac{(\Delta C_{p_\infty} / \Delta C_{p_0}) \cdot \alpha}{1 - (1 - (\Delta C_{p_\infty} / \Delta C_{p_0})) \cdot \alpha} \quad \text{Équation 124}$$

Où :

- $T_{g_0}$  et  $T_{g_\infty}$  sont respectivement les températures de transition vitreuse avant réaction et après réaction totale.
- $\Delta C_{p_0}$  et  $\Delta C_{p_\infty}$  sont respectivement les variations de la capacité calorifique lors de la transition vitreuse avant réaction et après réaction totale.

La connaissance de l'évolution de  $T_g$  avec la conversion permet par ailleurs ensuite à certains auteurs de modéliser l'effet diffusionnel induit par la vitrification sur la réaction [CHE 93] [GEO 94].

Afin de relier le degré de conversion à l'évolution de la structure du polymère en formation, OWUSU [OWU 92] utilise une approche de champ moyen pour calculer de manière récursive l'évolution théorique de la masse molaire moyenne en poids jusqu'à la gélification :

$$M_w = M_o \left( \frac{1 + 2\alpha}{1 - 2\alpha} \right) \quad \text{Équation 125}$$

Où :  $M_o$  est la masse du monomère.

Cette évolution conduit à un degré de conversion au gel théorique de 50 %. Néanmoins, différents auteurs trouvent une valeur expérimentale proche de 60% [TEX 97]. Cet écart est alors attribué soit à un effet de diffusion à l'approche du gel réduisant la mobilité des espèces les plus grosses et donc leur réactivité, soit à un changement de mécanisme réactionnel du à la présence d'eau dans l'atmosphère ambiante [REF].

Une correction empirique de l'équation 125 est donc proposée afin de mieux rendre compte du comportement réel observé en chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC) [CHE 93] :

$$M_w = M_o \left( \frac{\alpha_{gel} + \alpha}{\alpha_{gel} - \alpha} \right)^x \quad \text{Équation 126}$$

Où :  $x$  est un exposant introduit pour permettre un meilleur ajustement aux données expérimentales.

Ces premiers résultats montrent donc déjà la difficulté de modéliser de manière rigoureuse l'évolution de la structure des cyanates ester en cours de réaction. Il est en est de même pour la modélisation de la viscosité.

## 1.2 Modélisation de l'évolution de la viscosité.

A partir de ses travaux sur l'évolution de la masse molaire, OWUSU est le premier à proposer un modèle théorique [OWU 92] sans toutefois l'appliquer:

$$\eta(\alpha, T) = \zeta_0 \exp \left[ \frac{B}{f_g + \alpha_1 (T - T_g)} \right] \cdot [M_w(\alpha)]^{-n} \quad \text{Équation 127}$$

Où :  $n$  est un exposant théoriquement compris entre 1 et 2,5. Les autres paramètres sont ceux définis dans la **partie 1**.

Cette approche est ensuite reprise par CHEN [CHE 93] qui montre sa validité en l'appliquant à un système réactif identique au notre mais sans catalyse.

Néanmoins, cet auteur (CHEN) préfère finalement utiliser une relation empirique développée par CASTRO et MACOSKO [CAS 80] :

$$\eta(\alpha, T) = A_{\eta} \exp\left(\frac{E_{\eta}}{RT}\right) \cdot \left(\frac{\alpha_{\text{gel}}}{\alpha_{\text{gel}} - \alpha}\right)^{A+B\alpha} \quad \text{Équation 128}$$

Où :  $A_{\eta}$ ,  $E_{\eta}$ ,  $A$ ,  $B$  sont des constantes et  $\alpha_{\text{gel}}$  le degré de conversion au gel.

Cette expression permet à CHEN de décrire l'évolution de la viscosité de l'état initial jusqu'au gel pour des expériences de rhéométrie isothermes. Une étude ultérieure sur le même système en présence de catalyseur aboutit aux mêmes conclusions [TEX 97].

Cependant dans chacun des cas, on remarque que le choix de modéliser la viscosité sur une grande plage de conversion conduit à un accord discutable entre les mesures expérimentales et les simulations, notamment en début de réaction, c'est à dire précisément au moment où l'injection RTM doit avoir lieu.

Par ailleurs, on peut se poser la question de savoir si la viscosité étudiée ex situ et en conditions isothermes reflète correctement le comportement lors du procédé ou la température varie tout au long de l'injection et les interactions avec le renfort peuvent potentiellement modifier la viscosité.

### 1.3 Objectifs du chapitre

Il semble donc intéressant de se concentrer sur la modélisation de l'évolution de la viscosité en début de réaction et son suivi in-situ.

Nous commencerons néanmoins par étudier le comportement rhéologique du système cyanate ester catalysé de manière globale, ce qui nous permettra d'une part d'établir un diagramme de moulabilité et d'autre part de choisir le type de modèle à utiliser pour simuler l'évolution de la viscosité. Nous effectuerons ensuite l'estimation des paramètres du modèle retenu.

Parallèlement, nous étudierons la possibilité de suivre le comportement rhéologique in-situ lors du procédé par spectrométrie diélectrique.



## 2 Etablissement d'un diagramme de moulabilité

Comme nous l'avons vu dans la partie 1, lors d'une réaction en conditions isothermes, le système réactif thermodurcissable part d'un état de faible viscosité. Celle-ci augmente alors progressivement avec la réaction jusqu'à dépasser une certaine valeur au delà de laquelle le système devient trop visqueux pour être mis en œuvre en RTM.

On souhaite donc généralement que la viscosité ne dépasse pas une certaine valeur durant l'injection. Le temps mis pour atteindre cette viscosité limite, constitue alors un critère de moulabilité du système. Bien que le choix de cette valeur limite soit arbitraire, nous avons choisi de la fixer à 0,2 Pa.s, à l'instar de certains auteurs [HAW 99].

La poursuite de la réaction entraîne ensuite l'apparition de la gélification et de la vitrification. Dans ce sous chapitre, nous proposons donc d'établir un diagramme de moulabilité mettant en évidence ces différentes étapes de l'évolution du comportement rhéologique.

### 2.1 Expériences réalisées

#### 2.1.1 Analyse d'échantillons réagis en bain d'huile

Des échantillons d'environ 250 mg, contenus dans des tubes à hémolyse sont plongés dans un bain d'huile thermo-régulé à la température de réaction isotherme souhaitée ( $110 < T < 160$  °C), puis trempés dans un mélange eau/glace fondante pour différents temps de réaction isotherme. Durant la réaction, la température est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé dans un tube contenant un échantillon témoin.

Les échantillons ainsi obtenus sont ensuite analysés par la méthode des insolubles de manière à déterminer le temps de gélification et en DSC classique. Chaque échantillon est soumis à un balayage de température de  $-100$  à  $350$  °C à  $10$  °C/min afin de suivre l'évolution de la température de transition vitreuse du thermodurcissable et de son degré de conversion.

#### 2.1.2 Etude de la gélification en Rhéométrie Dynamique

Dans cette technique, des échantillons de thermodurcissable non réagis sont placés dans un rhéomètre préchauffé à la température de réaction isotherme souhaitée. L'analyse mécanique dynamique est alors effectuée en balayage de fréquence de  $10$  à  $100$  rad/s avec une déformation imposée de  $5\%$ , la géométrie utilisée étant de type plan/plan pour des plateaux de diamètre  $40$  mm.

Les propriétés suivies sont la température, la viscosité dynamique  $\eta^*$ , les modules  $G'$  et  $G''$ , et la tangente de l'angle de perte  $\tan \delta$  définie comme le rapport des modules :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

**Équation 129**

Nous considérerons que la gélification correspond au moment où la tangente de l'angle de perte est indépendante de la fréquence. En fait, il est possible de détecter la gélification plus précisément en appliquant la théorie de la percolation. Néanmoins, ce travail (que nous avons effectué) ayant déjà fait l'objet d'une publication par une équipe du LMM portant sur le même système thermodurcissable, nous n'en présenterons pas les résultats ici.

Parallèlement, on détermine le temps au bout duquel la viscosité dynamique devient supérieure à la valeur critique de moulabilité de 0,2 Pa.s choisie, et l'évolution de la température est utilisée pour simuler l'évolution du degré de conversion au cours de l'expérience, à l'aide du modèle cinétique établi dans la partie 2.

### 2.1.3 Etude de la vitrification en TM-DSC

La procédure d'étude utilisée ici est similaire à celle présentée lors de l'étude de la cinétique en DSC classique isotherme. Des échantillons de thermodurcissable non réagis sont introduits dans la DSC à température ambiante, puis chauffés très rapidement à la température de réaction isotherme voulue. Ils sont ensuite soumis à des programmes de température pseudo isothermes avec une modulation d'amplitude de 0,5 °C et de période 1 minute.

La vitrification est alors détectée par la chute de la capacité calorifique obtenue par déconvolution du signal [LAN 2000]. En pratique, la vitrification est un phénomène diffus qui peut s'étaler sur plusieurs heures. Nous retiendrons donc surtout le temps au bout duquel la capacité calorifique commence à chuter, qui est supposé correspondre au début de la vitrification.

Après vitrification, les échantillons sont refroidis puis soumis à un balayage de température de la température ambiante à 350 °C à la vitesse de 10 °C/minute afin de mesurer la chaleur de réaction résiduelle par intégration du pic exothermique. Parallèlement, l'intégration du flux de chaleur due à la réaction pendant l'expérience pseudo isotherme permet de calculer l'évolution du degré de conversion. On détermine ainsi facilement la valeur du degré de conversion au moment de la vitrification.

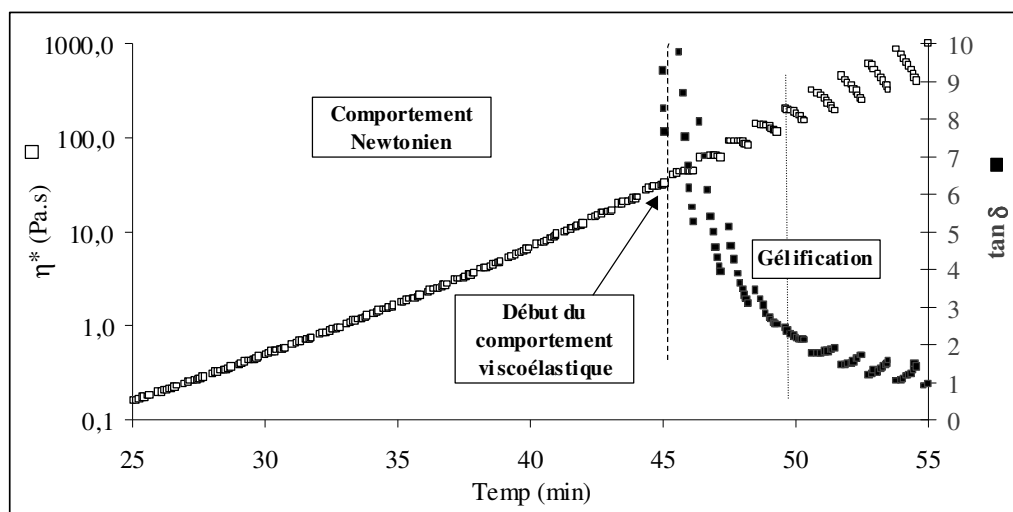
## 2.2 Résultats obtenus

### 2.2.1 Evolution de la viscosité dynamique et gélification

La **figure 60** montre l'évolution typique de  $\eta^*$  et  $\tan \delta$  au cours des expériences réalisées en Rhéométrie Dynamique.

En début de réaction, la viscosité dynamique est trop faible pour être détectée avec la géométrie et les conditions choisies. Les premières valeurs exploitables sont obtenues pour un degré de conversion simulé de l'ordre de 20 %. On observe alors une augmentation de la viscosité de manière exponentielle avec le temps, la viscosité limite de 0,2 Pa.s étant dépassée pour une conversion de l'ordre de 40 %

Jusqu'à un degré de conversion simulé d'environ 45 %, le comportement est de type newtonien ( $\eta^*$  indépendante de la fréquence). A l'approche du gel, le comportement devient viscoélastique.



**Figure 59** : Etude de la gélification en RDA.

Puis la gélification a lieu pour un degré de conversion simulé de l'ordre de 50 % (toujours d'après le modèle cinétique établi précédemment). Cette valeur de la conversion au gel est confirmée par l'analyse DSC des échantillons réagis en bain d'huile (**tableau 4**).

Ce résultat qui correspond à la valeur théorique calculée par OWUSU [OWU 91] est donc en contradiction avec la plupart des études antérieures. Cependant, compte tenu de la grande sensibilité de la réaction de réticulation des cyanates ester aux impuretés présentes dans le monomère, cette différence peut être attribuée au fait que nous utilisons un lot de monomère différent.

La comparaison des temps de gélification obtenus par les deux méthodes utilisées (RDA et insolubles) montre des écarts significatifs (**tableau 4**).

$T_{réaction}$ (°C)	110	120	130	140	150
$T_{gel}$ (min.) (insolubles)	77	44	25	15	8
$\alpha_{gel}$ (%) (DSC)	51	50	50	49	51
$T_{gel}$ (min.) (RDA)	84	46	26	21	15

**Tableau 4** : Etude de la gélification.

On observe de nettes différences entre les temps de gel déterminés par la méthode des insolubles et en RDA pour les températures extrêmes. Ceci s'explique par l'observation de l'évolution de la température en début d'expérience dans les deux cas : Celle-ci montre en effet en temps d'établissement de la température de consigne beaucoup plus long en RDA (jusqu'à 5 minutes) qu'en bain d'huile (inférieur à 1 minute).

Lors des mesures en RDA, cela a pour effet que le début de la réaction a lieu à une température inférieure à la température de consigne et entraîne une surestimation du temps de gélification. Cet effet est particulièrement important vers 110 °C, où le temps de gel varie énormément avec la température, et au dessus de 140 °C, où la réaction est très rapide.

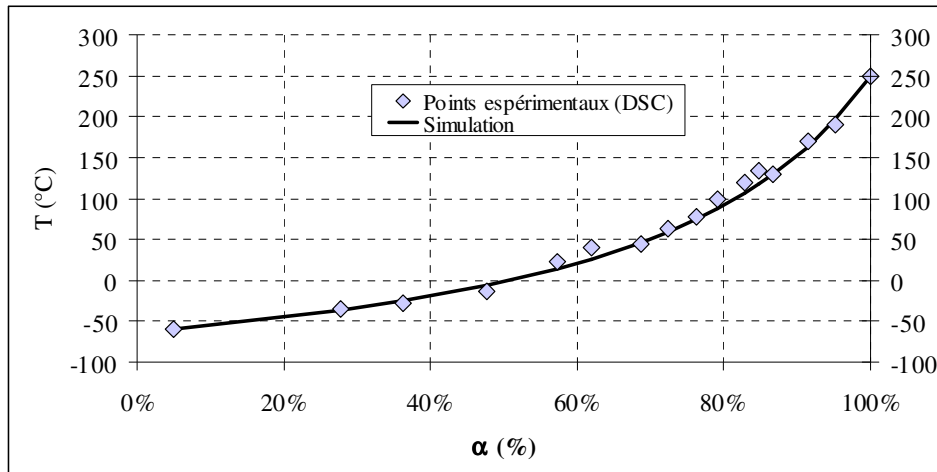
Les temps de gel obtenus par la méthode des insolubles paraissent donc plus fiables. Par ailleurs, contrairement au degré de conversion au gel, les valeurs obtenues sont en accord avec les résultats d'une étude antérieure effectuée au laboratoire [TEX 97].

### 1.3.2 Etude de la température de transition vitreuse et de la vitrification

La **figure 61** montre l'évolution de la température de transition vitreuse  $T_g$  avec le degré de conversion. Conformément aux résultats de la littérature les données expérimentales sont très bien modélisées par la relation de DiBenedetto modifiée, dont les paramètres sont obtenus expérimentalement ( $T_{g0} = -60$  °C ;  $T_{g\infty} = 250$  °C et  $\Delta C_{p0}/\Delta C_{p\infty} = 0,255$ ).

En considérant la conversion au gel de 50 % déterminée, on trouve alors la température de transition vitreuse théorique au gel, qui se situe aux alentours de 0 °C. Tout comme la valeur de  $\alpha_{gel}$  ce résultat est légèrement inférieur à la valeur de 30 °C trouvé par d'autres auteurs [TEX 98].

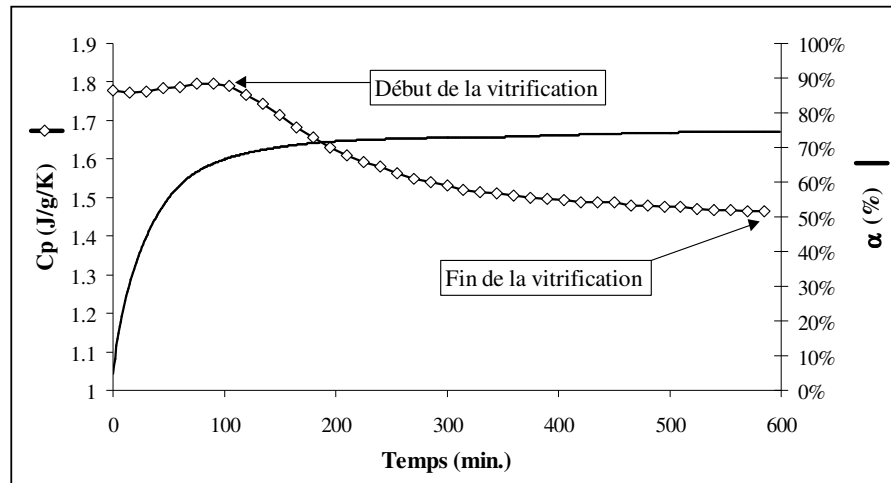
Parallèlement, l'analyse des thermogrammes TM-DSC, dont un exemple est donné par la **figure 62**, permet de déterminer le temps de début de vitrification  $t_{vit}$  et le degré de conversion correspondants. (**Tableau 5**). Comme on pouvait s'y attendre, on observe que la vitrification intervient pour un taux de conversion croissant avec la température de réaction.



**Figure 60** : Evolution de  $T_g$  avec la conversion.

$T_{\text{réaction}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	120	130	140	150	160
$t_{\text{vit}} \text{ (min.)}$	108	39	18	11	8
$\alpha \text{ (\%)}$	60	60	62	67	68

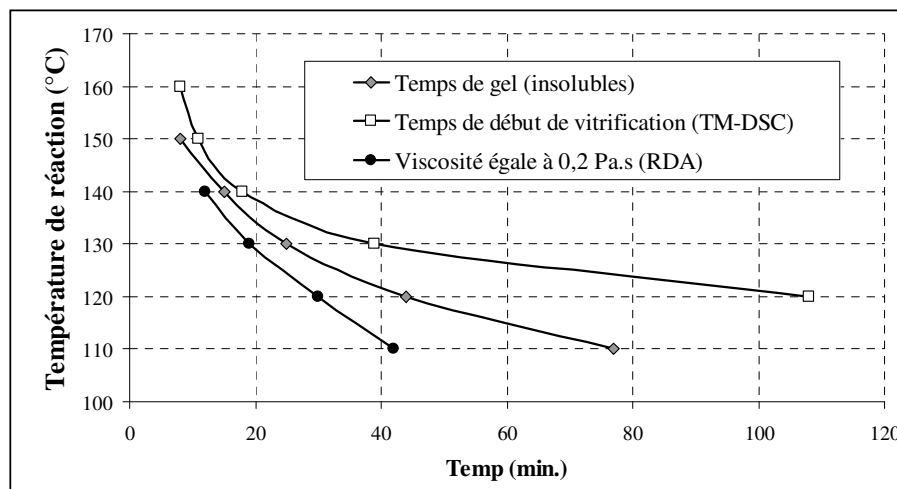
**Tableau 5 :** Etude de la vitrification en TM-DSC.



**Figure 61 :** Détection de la vitrification en TM-DSC (expérience à 120 °C).

### 2.3 Conclusion

L'ensemble de ces résultats nous permet tout d'abord d'établir le diagramme de moulabilité donné par la **figure 63** :



**Figure 62 :** Diagramme de moulabilité.

Du point de vue du procédé RTM, ce diagramme met en évidence à la fois le temps disponible pour l'injection qui en pratique est beaucoup plus court que le temps de gélification et le temps de vitrification nécessaire au démoulage.

Le degré de conversion au gel obtenu, bien qu'en désaccord avec la littérature, laisse penser à la possibilité de décrire l'évolution de la viscosité à l'aide des **équations 125 et 127** proposées par OWUSU.

Néanmoins, une telle modélisation étant de toute manière empirique, nous limiterons l'ajustement du modèle aux viscosités inférieures à 0,2 Pa.s de manière à obtenir des prévisions plus précises sur le domaine de viscosité utile lors du procédé. On notera cependant que cela concerne déjà une plage de conversion conséquente ( $\alpha < 40\%$ ) aux températures utilisables en RTM.

### **3 Modélisation de l'évolution de la viscosité aux faibles conversions**

#### **3.1 Expériences réalisées**

La viscosité initiale et son évolution en cours sont étudiées en rhéométrie mais cette fois-ci en utilisant une géométrie de type cône plan afin d'améliorer la sensibilité.

L'étude de la viscosité initiale du système cyanate ester catalysé est particulièrement difficile du fait de sa forte réactivité. Néanmoins, nous avons pu observer que l'addition de la solution catalytique au monomère augmente légèrement la viscosité de ce dernier.

Nous avons donc choisi d'étudier un mélange constitué du monomère auquel sont ajoutés 2 pcr de nonylphénol. Sa viscosité a été mesurée d'une part en rhéométrie cône-plan en régime permanent (10 à 100 s<sup>-1</sup>) et d'autre part en rhéométrie couette (30 s<sup>-1</sup>), pour des températures comprises entre l'ambiante et 120 °C. Afin d'éviter l'influence de la réaction, le rhéomètre est préchauffé à la température voulue, à laquelle l'échantillon est introduite. La mesure est en suite réalisée en l'espace de 2 à 3 min.

L'évolution de la viscosité du système catalysé est étudiée quant à elle en régime permanent (10 à 100 s<sup>-1</sup>) en début de réaction puis en régime dynamique (10 à 100 rad/s) lorsque la viscosité atteint 0.01 Pa.s, la déformation imposée est alors fixée à 50 % puis diminuée progressivement jusqu'à atteindre 5 % à l'approche du gel. La comparaison des mesures ainsi obtenues avec celles effectuées en géométrie plan montrent que cette application d'une déformation plus importante dans la zone de comportement newtonien ne semble pas influencer la formation du réseau.

Des expériences isothermes sont effectuées dans la zone de température la plus susceptible d'être utilisée en RTM (120 à 140 °C). Un soin particulier est apporté au suivi de la température afin de pouvoir tenir compte de la période d'établissement de la température de consigne dans la modélisation. A cet effet, un thermocouple est collé sur la partie immobile de la cellule de mesure. On a alors une bonne estimation de l'évolution de la température de l'échantillon.

### 3.2 Analyse des résultats obtenus

Contrairement aux conclusions des études antérieures [CHE 93] [TEX 97], les mesures de viscosité initiale effectuées mettent en évidence un comportement non arrhénien, celle-ci suivant l'équation de DOOLITTLE (**figure 64**) :

$$\ln \eta(T) = \ln \eta(T_g) - C_1 * \frac{(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad \text{Équation 130}$$

Avec : -  $\ln \eta(T_g) = 7.9$

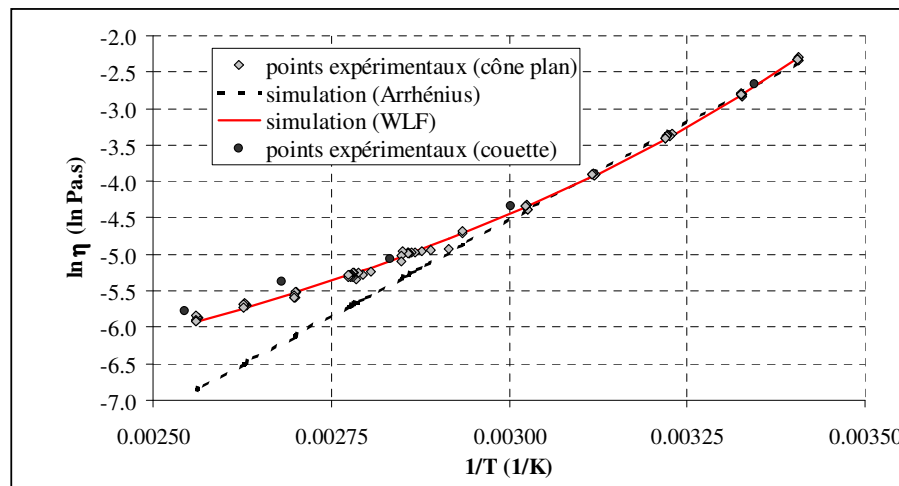
-  $C_1 = 20,34$

-  $C_2 = 79,5$

Ces coefficients de cette équation, obtenus par ajustement aux mesures expérimentales, sont par ailleurs relativement peu éloignés des valeurs théoriques pour un polymère ( $C_1 = 17$  et  $C_2 = 51$  °C).

Néanmoins, pour des températures inférieures à 75 °C, on observe que la diminution de la viscosité peut être modélisée par une loi de type Arrhenius. On obtient alors une énergie d'activation de l'ordre de 44600 J/mol, ce qui est très proche des valeurs obtenues par nos prédécesseurs [CHE 93] [TEX 97] en rhéométrie capillaire.

Nos résultats tendent donc à montrer que l'utilisation d'une loi de type Arrhénus pour décrire l'évolution de la viscosité initiale sur un large domaine de température entraîne une erreur non négligeable (**figure 64**) et que l'équation de DOOLITTLE est donc plus adaptée si l'on souhaite utiliser la modélisation à des fins prédictives.



**Figure 63** : Analyse des mesures de viscosité initiale.

Suite à ces observations, nous avons finalement choisi de modéliser l'évolution de la viscosité en cours de réaction en nous inspirant du formalisme d'OWUSU [OWU 92] :

$$\eta(\alpha, T) = \eta_0 \cdot \left[ \frac{1 + 2\alpha}{1 - 2\alpha} \right]^{-n} \quad \text{Équation 131}$$

Où :  $\eta_0$  est donnée par l'équation de DOOLITTLE :

$$\ln \eta_0(T) = \ln \eta_0(T_{g0}) - C_1 * \frac{(T - T_{g0})}{C_2 + (T - T_{g0})} \quad \text{Équation 132}$$

Par rapport au modèle de CASTRO et MACOSKO (équation 128) employé dans les études antérieures [CHE 93] [TEX 97], cette expression a le double avantage d'offrir une meilleure prédiction de la viscosité initiale et de n'introduire qu'un seul paramètre supplémentaire n identifié par ajustement aux mesures expérimentales.

Comparée à l'expression proposée par OWUSU (équation 127), elle ne sera bien sur pas valable à l'approche du gel du fait de l'augmentation de la température de transition vitreuse. Cependant, elle est tout à fait adaptée à notre objectif de simulation.

Par ajustement aux mesures expérimentales pour des conversions inférieures à 40 % ( $\cong$  viscosités inférieures à 0,2 Pa.s ), on obtient un exposant n de 2,36, ce qui est en accord avec les prévisions d'OWUSU.

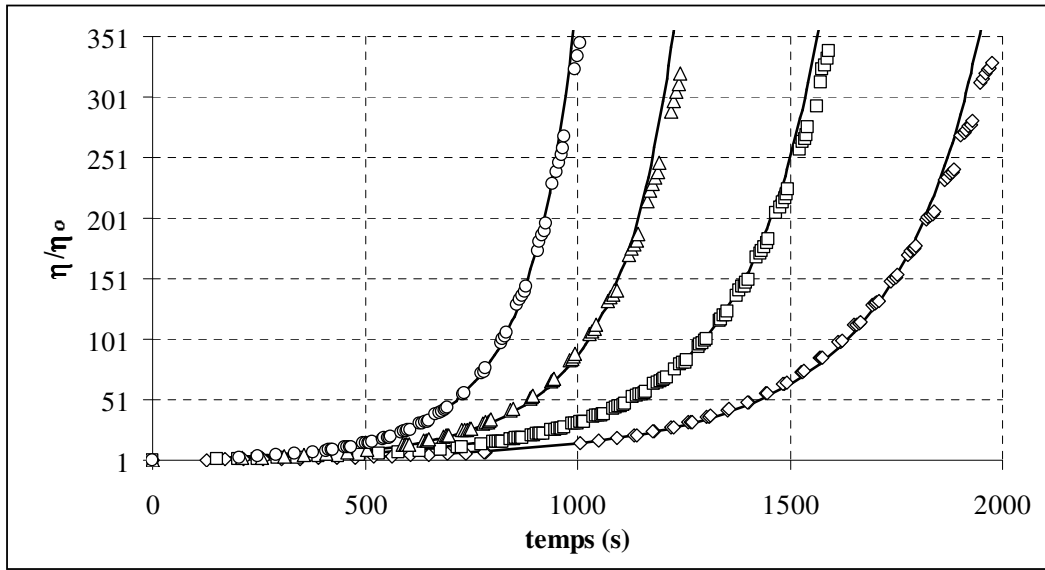
Le modèle permet alors de décrire avec une précision satisfaisante l'évolution du rapport ( $\eta/\eta_0$ ) sur le domaine d'intérêt pour l'injection RTM (figure 65).

Nous avons donc finalement réussi à décrire le comportement de la viscosité dans les conditions du procédé avec seulement un paramètre ajustable.

Parallèlement à la modélisation décrite, nous avons essayé d'utiliser, sans succès, des loi du type  $\eta = \eta(t, T)$ . De même, l'application de la méthode de FONTANA décrite dans la première partie a été rendue impossible du fait du temps non négligeable de mise en température au début des expérience en RDA.

Ces méthodes, qui semblaient intéressantes d'un point de vue théorique à l'issue de l'étude bibliographique menée dans la première partie se sont donc révélées infructueuses en pratique.





**Figure 64 :** Simulation de la viscosité en cours de réaction pour différentes températures : expériences (  $\diamond$ :120 °C ,  $\square$ : 125 °C,  $\Delta$ : 130 °C et  $\circ$  : 135 °C) et — : simulations.

### 3.3 Parallèle avec les mesures de masse volumique

Bien que cela nous éloigne quelque peu du sujet du chapitre, l'évolution de la viscosité initiale avec la température observée nous permet d'établir un parallèle intéressant avec les mesures de masse volumique effectuées au chapitre VI de la deuxième partie.

En effet, les paramètres de l'équation de DOOLITTLE permettant de décrire l'évolution de la viscosité initiale sont théoriquement liés à la fraction de volume libre  $f_g$  à la température  $T_g$  et au coefficient d'expansion thermique de ce volume libre  $\alpha_f$ , à travers les relations suivantes :

$$C_1 = \frac{B}{f_g} \approx \frac{1}{f_g}$$

Équation 133

$$C_2 = \frac{f_{g0}}{\alpha_f}$$

Équation 134

En supposant que l'augmentation du volume total n'est due qu'à l'augmentation du volume libre ( $V_{\text{matière}} = \text{Constante}$ ), on peut alors exprimer l'évolution de la masse volumique (voir la démonstration en **annexe 5**) en fonction de  $C_1$  et  $C_2$  :

$$\rho = \rho_{(T_g)} \left[ 1 - \frac{\alpha_f \cdot (T - T_g)}{1 - f_g} \right] = \rho_{(T_g)} [1 - A \cdot (T - T_g)]$$

Équation 135

avec :

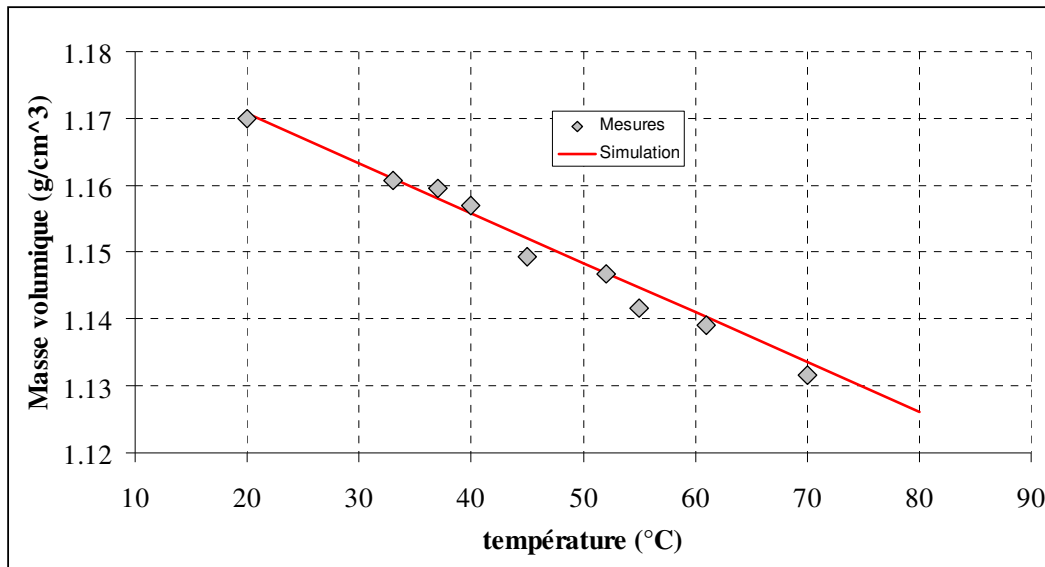
$$\frac{1}{A} = \frac{1}{\alpha_f} - \frac{f_g}{\alpha_f} = (C_1 \cdot C_2) - C_2$$

Équation 136

A l'aide des coefficients trouvés on obtient alors  $1/A = 1537$ .

Puis, sachant que  $\rho(20^\circ\text{C}) = 1.17 \text{ g/cm}^3$  on en déduit :  $\rho_{(T_g)} = 1,141 \text{ g/cm}^3$

On obtient finalement un très bon accord entre les masse volumique initiales mesurées dans la deuxième partie (**Chapitre VI**) et les prévisions de **l'équation 135**, comme le montre la **figure 66**.



**Figure 65** : Prédiction de l'évolution de la masse volumique initiale en température.

## 4 Suivi in situ par spectrométrie diélectrique

### 4.1 Intérêt de la spectroscopie diélectrique

#### 4.1.1 Principe de fonctionnement

Lorsqu'une tension alternative est appliquée à un matériau polymère placé entre les électrodes d'un condensateur, le courant recueilli peut être décomposé en deux contributions : L'une en phase avec la tension, et l'autre en quadrature de phase, ce qui peut être traduit par une permittivité relative complexe du matériau :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i \cdot \varepsilon''$$

**Equation 137**

Où :  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  sont respectivement appelées les composantes capacitive (ou permittivité) et conductrice (ou facteur de perte) du matériau.

On attribue en effet cette observation d'une part à des phénomènes d'orientation dipolaires au sein du matériau et d'autre part à la formation d'un courant de fuite du à un déplacement d'impuretés ioniques présentes dans le matériau polymère (théoriquement isolant).

#### 4.1.2 Application au suivi rhéologique in situ

L'observation de l'évolution de ces propriétés diélectriques permet alors d'obtenir des informations sur la mobilité ionique et par extension sur la rhéologie.

Pour cela, on utilise généralement la conductivité ionique du matériau, définie par :

$$\sigma = \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon'' \quad \text{Équation 138}$$

Où :  $\omega$  est la fréquence de la tension appliquée et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide

Dans le cas d'un thermodurcissable, la conductivité ionique est fonction de la fréquence de sollicitation  $\omega$ , de la température T et du degré de conversion  $\alpha$ . Elle peut cependant être exprimée de la manière suivante :

$$\sigma(\omega, T, \alpha) = \sigma_{DC}(T, \alpha) + \sigma_{AC}(\omega, T, \alpha) \quad \text{Équation 139}$$

Où :  $\sigma_{DC}$  est la contribution des phénomènes de conduction purs (indépendante de la fréquence) et  $\sigma_{AC}$  est la contribution dipolaire.

En réalité, la composante  $\sigma_{DC}$  n'est pas totalement indépendante de la fréquence du fait de la polarisation des électrodes. Néanmoins, si la fréquence est suffisamment élevée, ce phénomène devient négligeable de telle sorte qu'il est toujours possible d'obtenir un domaine de fréquence pour lequel la conductivité ionique mesurée  $\sigma$  est fonction uniquement de la mobilité des impuretés ioniques [KRA 91].

Il est alors possible d'explicitier  $\sigma_{DC}$  en fonction de la viscosité  $\eta$ , à l'aide de la loi de STOKES :

$$\sigma = \frac{Z \cdot q^2 \cdot N}{6\pi \cdot R \cdot \eta} \quad \text{Équation 140}$$

Où : Z, q, N, R sont respectivement le nombre de charges moyen des ions, la charge d'un électron, la concentration en ions et le rayon moyen des ions.

Par conséquent, dans le cas d'un système thermodurcissable, il est théoriquement possible d'utiliser la spectrométrie diélectrique pour suivre l'évolution de la viscosité.

De la même manière, la composante  $\sigma_{AC}$ , sensible aux relaxations dipolaires permet de détecter la vitrification du matériau.

Ces particularités, ajoutées à la possibilité d'utiliser des capteurs miniaturisés directement implantables au sein d'une pièce composite, font de la spectroscopie diélectrique un outil potentiellement très intéressant pour le suivi rhéologique lors d'un procédé de mise en œuvre tel que le RTM.

Différents auteurs ont donc essayé d'établir des lois permettant de corrélérer l'évolution de la conductivité ionique à celle de la viscosité ou du degré de conversion. Néanmoins, ce problème se révèle généralement très complexe et aboutit à des expressions empiriques.

Dans le cas du degré de conversion, de nombreux auteurs [ELO 96] utilisent la relation suivante, établie à partir de l'observation de la similitude observée entre les évolutions du logarithme de la conductivité ionique et du degré de conversion :

$$\alpha_{\sigma} = \frac{\ln \sigma - \ln \sigma_0}{\ln \sigma_{\infty} - \ln \sigma_0} \quad \text{Équation 141}$$

Où :  $\sigma_0$ ,  $\sigma$  et  $\sigma_{\infty}$  sont respectivement les conductivités ioniques à l'état initial avant réaction, en cours de réaction et après réaction totale.

On obtient ainsi un indice de réaction  $\alpha_{\sigma}$  permettant un suivi empirique du degré de conversion à l'aide de mesures diélectriques in situ.

#### 4.1.3 Cas particulier des systèmes cyanate ester

Etrangement, le comportement rhéologique des cyanates ester a très peu été étudié par cette technique [FIT 2000]. Ils présentent pourtant deux particularités qui augmentent l'intérêt de la spectroscopie diélectrique.

Tout d'abord, leur polymérisation se traduit par la transformation des fonctions cyanate polaires en des cycles triazine apolaires. Il devient alors théoriquement possible de suivre l'évolution du degré de conversion à travers celle de la polarité du milieu qui peut elle même être reliée à la permittivité. Cependant, l'application pratique de cette théorie se heurte à divers problèmes de mesure [FIT 2000].

D'autre part, la réaction de polymérisation ne met théoriquement pas en jeu de transferts protoniques. On peut alors supposer que la concentration en ions présents restera constante au cours de la réaction ce qui est particulièrement intéressant pour l'établissement d'une corrélation entre les évolutions de la conductivité ionique et de la viscosité, au moins à l'état initial. Nous avons donc abordé l'étude sous cet aspect.

## 4.2 Expériences réalisées

Afin d'étudier le comportement diélectrique du système cyanate ester avant réaction puis au cours de celle-ci, nous avons réalisé des expériences en balayage de température. Pour cela, nous avons utilisé un spectromètre diélectrique (DEA 2970 - TA-Instruments) permettant l'imposition de rampes de température à vitesse contrôlée.

Les capteurs utilisés sont de type inter digités, ce qui permet d'étudier le matériau sous forme de couche mince et d'éviter ainsi tout problème de gradients thermiques au sein de l'échantillon.

Le suivi de l'évolution de la conductivité ionique du système cyanate ester non catalysé a ainsi pu être effectué pour des balayages de température de la température ambiante à 350 °C à 1, 2 et 4 °C/min. Le domaine de fréquences balayé s'étend de 0,1 Hz à 100 kHz.

Le système cyanate ester catalysé par 200 ppm d'ions  $\text{Cu}^{++}$  a quant à lui été étudié uniquement à 1 °C/min. Cependant, il a été soumis à un balayage de température sur un domaine plus important (de -100 °C à + 340 °C) afin d'étudier plus précisément la conductivité ionique initiale.

Des expériences similaires ayant déjà été effectuées en TM-DSC pour chacun des systèmes (voir le chapitre V de la deuxième partie), on peut alors étudier le comportement diélectrique avant le début de la réaction, puis au cours de celle-ci, l'évolution du degré de conversion au cours du balayage de température ayant été obtenu par l'analyse du thermogramme TM-DSC correspondant.

### 4.3 Synthèse des résultats obtenus

#### 4.3.1 Analyse qualitative

Les **figures 67 et 68** montrent la comparaison de l'évolution de la conductivité ionique obtenue à 1 °C/min, pour le système non catalysé avec celles du degré de conversion et de la capacité calorifique obtenues en TM-DSC dans les mêmes conditions. Des résultats similaires sont obtenus à 2 et 4 °C/min.

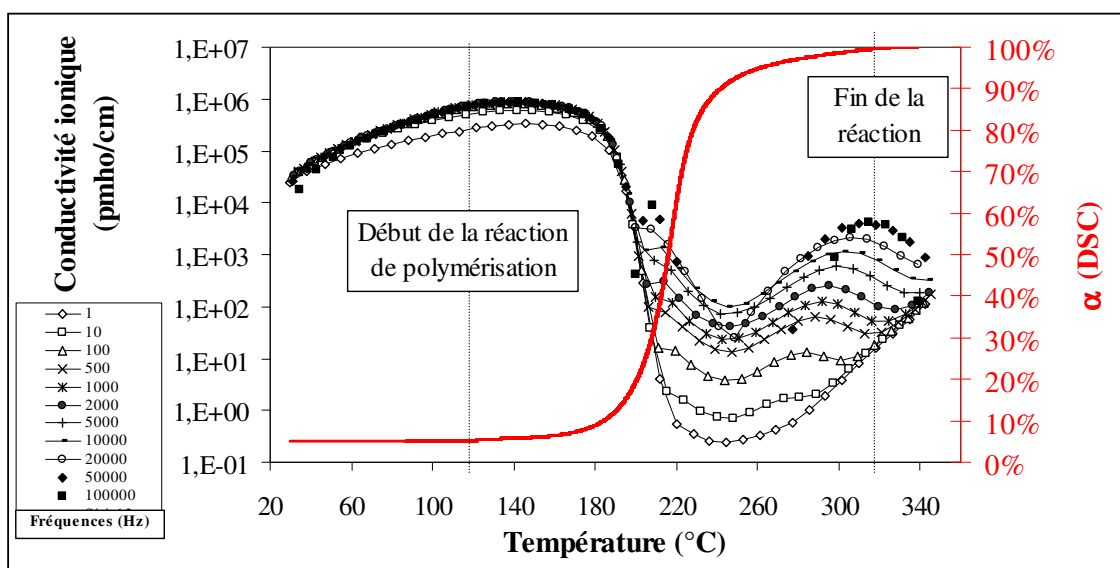
On observe qu'à l'état initial, pour des fréquences suffisamment élevées, la conductivité ionique est indépendante de la fréquence et augmente avec la température jusqu'au début de la réaction où elle décroît fortement du fait de la diminution de mobilité.

Parallèlement, la conductivité devient dépendante de la fréquence et on observe deux pics correspondant aux relaxations mise en évidence par la capacité calorifique en TM-DSC : une vitrification et une dé-vitrification.

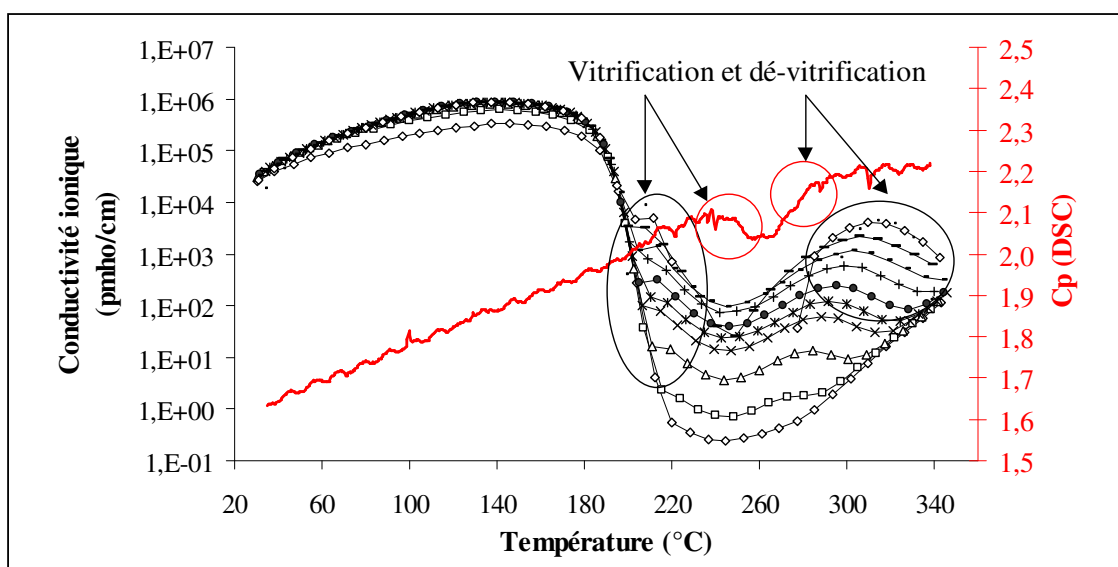
Le pic associé à la vitrification est masqué par l'effet de la réaction qui entraîne une chute importante de la conductivité ionique dans la même zone. Il est néanmoins bien visible pour les hautes fréquences.

Une fois la deuxième relaxation et la réaction terminée, la conductivité ionique redevient indépendante de la fréquence.

Un comportement similaire est observé dans le cas du système catalysé.



**Figure 66 :** Comparaison des évolutions de la conductivité ionique et du degré de conversion lors



d'un balayage de température à 1 °C/min (système non catalysé).

**Figure 67 :** Comparaison des évolutions de la conductivité ionique et de la capacité calorifique lors d'un balayage de température à 1 °C/min (système non catalysé).

Nous avons ensuite extrait l'évolution de la composante continue de la conductivité ionique  $\sigma_{DC}$  pour chaque expérience. La **figure 69** représente les trois expériences réalisées avec le système non catalysé.

Avant réaction, les trois courbes obtenues sont confondues, preuve que  $\sigma_{DC}$  dépend alors uniquement de la température. Les courbes commencent ensuite à décroître l'une après l'autre du fait de la baisse de la conductivité ionique induite par la réaction.

Puis, on observe un plateau correspondant aux relaxations décrites plus haut puis une ré-augmentation avec la température une fois la réaction terminée. Néanmoins, on constate que les courbes ne sont cette fois plus confondues.

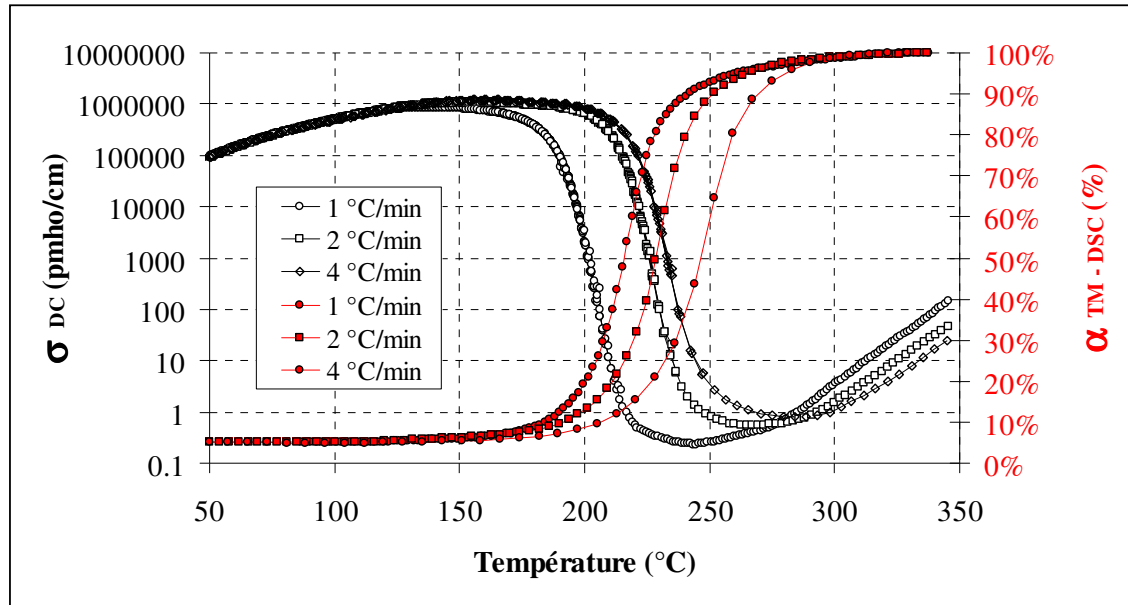
En supposant que la concentration en ions est identique, l'augmentation de la conductivité ionique du réseau final avec la vitesse de balayage laisse supposer une variation similaire de la densité du réseau entraînant une diminution de la mobilité des ions.

Deux explications à ce phénomène peuvent être proposées. On peut premièrement supposer que la vitrification en cours de balayage, plus marquée pour les basses vitesses de montée en température, entraîne une baisse du degré de conversion maximum atteint.

Une autre explication revient à supposer un début de dégradation du réseau par la rupture de certaines liaisons chimiques à haute température, les expériences à faible vitesse de montée en température soumettant les échantillons à des températures élevées durant un temps plus long et conduisant donc à un plus grande dégradation du réseau.

Ces deux scénarios conduisent chacun à un réseau final moins dense pour les faibles vitesses de balayage. Cependant, l'examen des échantillons en fin d'expérience plaide en faveur de la deuxième explication. Leur couleur est en effet plus foncée pour les faibles vitesses de balayage, laissant penser à une dégradation.

Par ailleurs, l'hypothèse d'une légère dégradation n'est pas en désaccord avec l'expérience de TG-DSC réalisée dans l'**annexe 2**, car elle peut avoir lieu sans perte de masse, ce qui explique sa non détection par thermogravimétrie.



**Figure 68** : Evolution de la composante continue de la conductivité ionique pour les trois expériences en balayage de température (système non catalysé).

Quoi qu'il en soit, on constate que la conductivité ionique finale  $\sigma_{\infty}$  est largement dépendante des conditions de formation du réseau.

Ce résultat renforce le caractère empirique de l'équation 141 et rend particulièrement difficile la corrélation de la conductivité ionique à l'évolution du degré de conversion, même si la figure 69 tend à confirmer la corrélation entre les évolutions de  $\ln \sigma$  et  $\alpha$ .

#### 4.3.2 Relation conductivité ionique- viscosité

##### 4.3.2.A Variation de la conductivité initiale avec la température

De la même manière que pour la viscosité initiale on observe qu'il n'est possible de décrire le comportement de la conductivité ionique initiale par un loi de type Arrhenius que pour des températures inférieures à 70 °C, on obtient alors une énergie d'activation apparente de 40 kJ/mol.

La description de l'évolution de  $\sigma$  jusqu'au début de la réaction (pic exothermique observé en TM-DSC) (figure 70) nécessite l'utilisation d'un formalisme empirique de type WLF :

$$\ln \sigma_0(T) = \ln \sigma_0(30^{\circ}\text{C}) + C'_1 * \frac{(T-30)}{C'_2 + (T-30)} \quad \text{Équation 142}$$

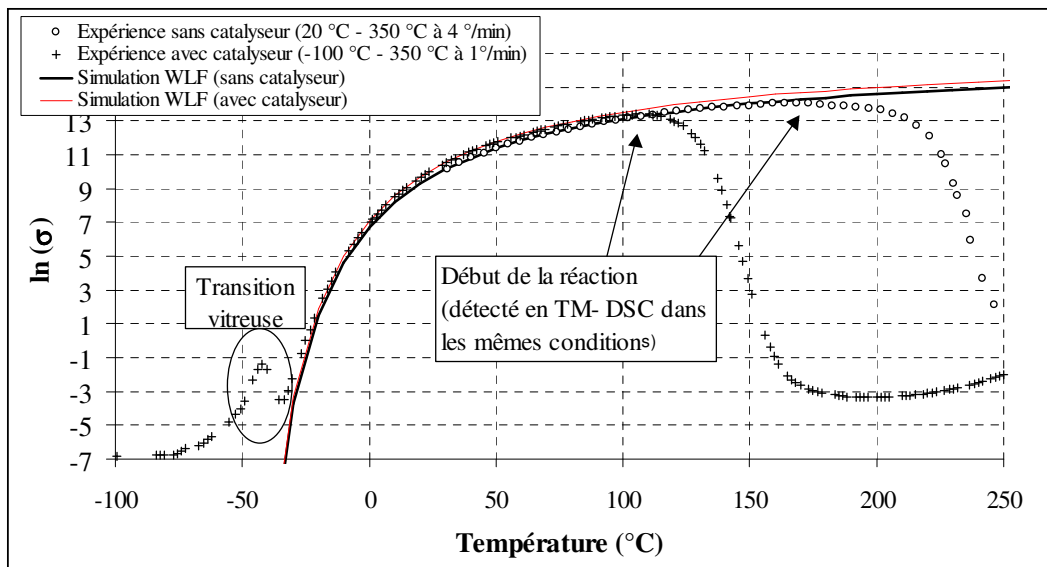
Avec les paramètres suivants, obtenus par ajustement aux mesures expérimentales :

- $C'_1 = 6,80$
- $C'_2 = 89,45$
- $\ln \sigma_0 = 10,17$                     pour le système non catalysé.
- $\ln \sigma_0 = 10,52$                     pour le système catalysé.

Cette valeur de conductivité plus élevée dans le cas du système catalysé s'explique par une augmentation du nombre de porteurs de charges due à l'ajout d'ions cuivres.

Sur la figure 70, on peut observer la très bonne concordance entre les conductivités ioniques initiales mesurées expérimentalement et les prédictions de l'équation 142 au dessus de la température de transition vitreuse. Cette dernière est en effet visible aux alentours de  $-55^{\circ}\text{C}$  sur la courbe expérimentale obtenue pour le système catalysé).



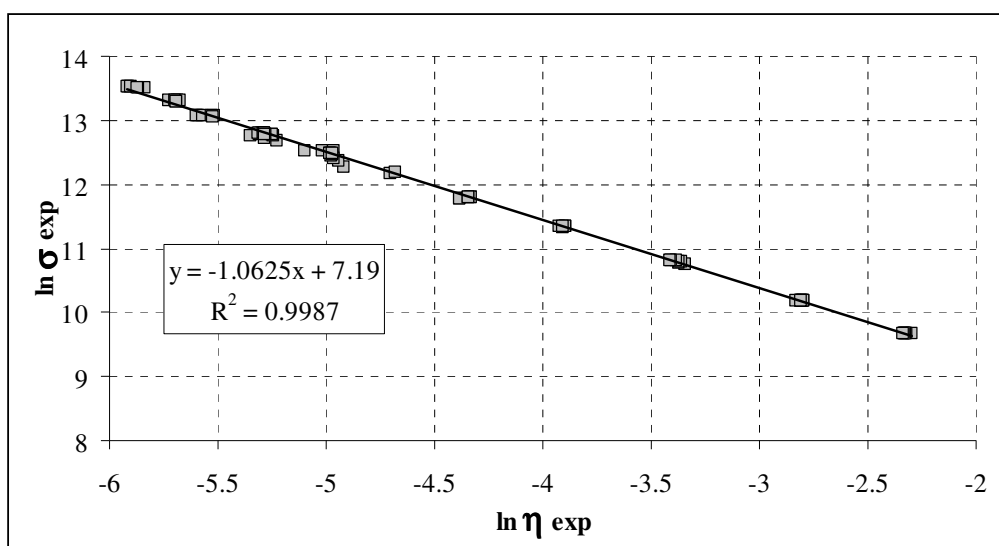


**Figure 69** : Modélisation de la conductivité ionique initiale.

#### 4.3.2.B Comparaison avec la viscosité

Le tracé du logarithme des mesures de viscosité initiale en fonction des mesures de conductivité initiale (ambiante <  $T < 120$  °C) semble montrer que la loi de STOKES est vérifiée (**figure 71**), le coefficient directeur de la droite obtenue étant très proche de -1.

Ce résultat est particulièrement intéressant car il met en évidence l'intérêt d'utiliser les cyanates ester comme systèmes modèles pour l'étude des relations entre conductivité ionique et propriétés rhéologiques. Cependant, faute de moyens expérimentaux nous permettant de mesurer simultanément les évolutions de la viscosité et de la conductivité ionique, nous n'avons pas pu vérifier la validité de la loi de STOKES en cours de réaction.



**Figure 70** : Vérification de la Loi de STOKES à l'état initial.

## 5 Conclusion du chapitre

L'étude des transformations structurales subies par le système cyanate ester en cours de réticulation nous a permis d'établir un diagramme de moulabilité utilisable facilement lors d'applications RTM.

Néanmoins, contrairement aux résultats des études antérieures, nous avons déterminé un degré de conversion au gel de 50 %, conformément aux prévisions théoriques.

Parallèlement, l'étude de l'évolution de la viscosité initiale, puis en cours de réaction nous a amené à utiliser un modèle de la forme suivante :

$$\eta(\alpha, T) = \eta_0 \cdot \left[ \frac{1 + 2\alpha}{1 - 2\alpha} \right]^{-n}$$

Où :  $\eta_0$  est donnée par l'équation de DOOLITTLE :

$$\ln \eta_0(T) = \ln \eta_0(T_{g0}) - C_1 * \frac{(T - T_{g0})}{C_2 + (T - T_{g0})}$$

Par rapport aux modèles employés dans les études antérieures, ce modèle se distingue par deux particularités : l'emploi d'un nombre de paramètres ajustables moins important, ce qui est appréciable pour un modèle empirique, et une description nouvelle de la viscosité initiale.

En effet, l'étude de la viscosité initiale du système cyanate ester tend à montrer que cette dernière ne semble pas pouvoir être modélisée par une simple loi de type Arrhenius, même lorsque la température est très supérieure à  $T_{g0}$ , contrairement à ce qui était admis jusqu'à présent.

Enfin, d'un point de vue expérimental, le contrôle de la température lors des expériences isothermes en RDA est apparu comme un problème crucial.

Concernant l'étude en spectrométrie diélectrique, celle-ci a été menée de manière originale en balayage de température, l'utilisation de thermogrammes TM-DSC obtenus dans les mêmes conditions lors de la deuxième partie permettant de connaître avec précision les évolutions de la réaction et de la mobilité (à travers la capacité calorifique) au cours des expériences réalisées.

Cela nous a permis en particulier d'étudier avec précision la conductivité ionique initiale, qui suit une loi de type WLF-DOOLITTLE, semblable à celle obtenue pour la viscosité initiale.

Enfin, nous avons pu vérifier la validité de la loi de STOKES reliant viscosité et conductivité ionique initiales dans le cas du système cyanate ester étudié.

## Conclusion de la troisième partie

Tout en aboutissant à des conclusions intéressantes, les chapitres de cette dernière partie de la thèse sont ceux qui ouvrent le plus de perspectives.

L'étude des méthodes de caractérisation du tenseur de perméabilité nous ayant conduit à la réalisation de dispositifs de mesure permettant sa caractérisation complète, il serait maintenant nécessaire de tester ces dispositifs à l'aide de différents renforts.

Les tests préliminaires réalisés sont néanmoins très encourageants et semblent montrer la fiabilité des dispositifs réalisés pour des taux de fibres peu élevés.

Lors des test ultérieurs, il serait intéressant d'utiliser le tissus de référence développé par le NIST afin de disposer de valeurs de perméabilités connues de manière fiable et pouvant être comparées avec celle obtenues avec notre dispositif.

Par opposition, l'étude de la rhéologie a été plus riche en conclusions. Nous avons en particulier été amenés à remettre en cause certains résultats de la littérature concernant la chimiorhéologie des cyanates ester.

Les deux résultats les plus significatifs sont le degré de conversion au gel mesuré de 50 % et la modélisation de la viscosité initiale par une loi de DOOLITTLE.

La combinaison de ces deux résultats nous permet finalement de modéliser l'évolution de la viscosité en cours de réaction par un modèle simple ne comportant qu'un seul paramètre ajustable, contrairement à ceux utilisés lors des études antérieures.

Enfin, l'étude en spectrométrie diélectrique nous a permis de vérifier la validité de la loi de STOKES à l'état initial et de mettre en évidence la possibilité de modéliser la conductivité ionique initiale par une loi de type WLF-DOOLITTLE.

Néanmoins, il serait à présent intéressant d'étudier plus avant la validité de la loi de STOKES en cours de réaction. Pour cela, il serait nécessaire de réaliser des expériences au cours desquelles viscosité et conductivité puissent être mesurées simultanément.

Une solution intéressante consisterait à instrumenter un rhéomètre dynamique de type plan-plan de grand diamètre ( $\geq 50$  mm), un capteur diélectrique pouvant être collé sur le plateau fixe. L'utilisation de cette géométrie a priori suffisamment sensible [CHE 93] permettrait par ailleurs la réalisation d'expériences en balayage de température, impossibles en géométrie cône plan.

Parallèlement, du point de vue de la modélisation de l'évolution de la viscosité et de la conductivité ionique en cours de réaction, il serait intéressant de chercher à développer une approche semblable à l'analyse isoconversionnelle décrite dans la deuxième partie :

A partir d'une série d'expériences en balayage de température réalisée parallèlement en TM-DSC, il serait théoriquement possible de déterminer pour chaque degré de conversion, la valeur des paramètres  $C_1$  et  $C_2$  (ou  $C'_1$  et  $C'_2$ ) apparents, permettant de décrire le comportement de la viscosité (ou la conductivité ionique).

Une telle démarche impliquerait néanmoins un nombre assez important de vitesses de montée en température différentes.

## Bibliographie de la troisième partie

- [ADA 88] **ADAMS K.L., MILLER B., REBENFELD L.** Radial penetration of a viscous liquid into a planar anisotropic porous medium. *International Journal of Multiphase Flow*, 1988, Vol 14, n° 2, p. 203-215.
- [ADV 94] **ADVANI S.G., BRUSCHKE M. V., PARNAS R.S.** Resin transfer molding flow phenomena in polymeric composites. *Flow and Rheology in Polymer Composites Manufacturing*. Edited by S.G. Advani. Amsterdam : Elsevier, 1994, p. 465-515.
- [AHN 91] **AHN K.J., SEFERIS J.C., BERG J.C.** Simultaneous measurements of permeability and Capillary pressure of thermosetting matrices in woven fabric reinforcements. *Polymer Composites*, 1991, Vol 12, n° 3, p. 146-152.
- [AHN 95] **AHN S.H., LEE W.I., SPRINGER G.S.** Measurement of the three-dimensional permeability of fiber preforms using embedded fiber optic sensors. *Journal of Composite Material*, 1995, vol 29, n° 6, p. 714-733.
- [BAL 99] **BALLATA W.O., WALSH S.M., ADVANI S.G.** Determination of the transverse permeability of a fiber preform. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 1999, Vol 18, n° 16, p. 1450-1464.
- [BER 98a] **BERKER B., SUN J.Q.** Lineal sensors for liquid injection molding of advanced composite materials. *Journal of Materials Processing & Manufacturing Science*, 1998, Vol 6, p. 169-184.
- [BER 98b] **BERKER B., SUN J.Q.** Permeability estimation in resin transfer molding. *Journal of Materials Processing & Manufacturing Science*, 1998, Vol 6, p. 205-211.
- [BRE 98] **BREARD J., SAOUAB A., BOUQUET G.** Mesure de la perméabilité spatiale d'un renfort tridimensionnel pour matériaux composites à matrice polymère. *The European Physical Journal. Applied Physics*, 1998, Vol 1, n° 2, p. 269-278.
- [CAR 96] **CARTER E.J., FELL A.W., GRIFFIN P.R. SUMMERSCALES J.** Data validation procedures for the automated determination of the two-dimensional permeability tensor of a fabric reinforcement. *Composites: Part A*, 1996, Vol 27A, p. 255-261.
- [CAS 80] **CASTRO J.M., MACOSKO C.W.** Chemorheology of thermosetting polymers. *Society of Plastics Engineering Technical Papers*, 1980, Vol 26, p. 434-440.
- [CHA 91] **CHAN A.W., HWANG S.-T.** Anisotropic in-plane permeability of fabric media. *Polymer Engineering and Science*, 1991, Vol 31, n°16, p. 1233-1239.
- [CHA 96] **CHAMAUX H., OLIVEIRA C.** Mise au point d'un système cyanate ou d'une résine hybride (polyester-uréthane) – contrôle et modélisation du procédé RTM. Projet de Fin d'Etudes. Laboratoire de Matériaux Macromoléculaires. INSA de Lyon, 1996, 63 p.

- [CHE 93] **CHEN Y.-T.** *Resin Transfer Molding of Polycyanate: chemoreology, molding experiments and wetting visualization*. Ph.D. Thesis : University of Minnesota, Minneapolis, 1993, 200 p.
- [DAN 2000] **DANIEL P.** Continuous online permeability measurement. *Sampe Europe Conference 2000, Student Session*, 15-20 April 2000, Paris, France, p. 1-12.
- [ELO 96] **ELOUNDOU J.P.** *Gélification de systèmes epoxy-amine : Etudes cinétique, rhéologique et diélectrique*. Thèse de Doctorat : INSA de Lyon, 1996, 226 p.
- [FIT 2000] **FITZ B.D. , MIJOVIC J.** Molecular dynamics in cyanate ester resin networks and model cyanurate compounds. *Macromolecules*, 2000, Vol 33, p. 887-899.
- [GOU 95] **GOULEY G.** *Etude des écoulements dans les procédés d'injection de résine sur renfort*. Thèse de Doctorat : Université des Sciences et Technologies de Lille Flandres Artois, 1995, 170 p.
- [HAW 99] **HAWLEY M. et Al.** *Tutorial on Polymer Composite Molding*. [On-line]. USA : Intelligent Systems Laboratory, Michigan State University, 1999. TRP Project. Available from internet : <URL : <http://isl.cps.msu.edu/trp/index.html> >
- [KRA 91] **KRANBUEHL D.A.** In-situ on-line measurement of composite cure with frequency dependent electromagnetic sensors. *Plastics, Rubbers and Composites Processing and Applications*, 1991, Vol 16, n°4, p. 213-219.
- [LAN 2000] **LANGE J., ALTMANN N., KELLY C.T. HALLEY P.J.** Understanding vitrification during cure of epoxy resins using dynamic scanning calorimetry and rheological techniques. *Polymer*, 2000, Vol 41, p. 5949-5955.
- [LUN 2000] **LUNDSTROM T.S., STENBERG R., BERGSTROM R., PARTANEN H., BIRKELAND P.A.** In-plane permeability measurements: a nordic round-robin study. *Composites: Part A*, 2000, Vol 31, p. 29-43.
- [LUN 99] **LUNDSTROM T.S., GEBART B.R., SANDLUND E.** In-plane permeability measurements on fiber reinforcements by the multi-cavity parallel flow technique. *Polymer Composites*, 1999, Vol 20, n° 1, p. 146-154.
- [MAA 98] **MAAZOUZ A., TEXIER C., TAHA M., ALGAVE H.** Chemo-rheological study of a dicyanate ester for the simulation of the resin transfer molding process. *Composite Science and Technology*, 1998, Vol 58, p. 627-632.
- [MIL 78] **MILLER B., CLARK D.B.** Liquid transport through fabrics; wetting and steady-state flow. Part I : A new experimental approach. *Textile Research Journal*, 1978, Vol 3, p. 150-155.
- [MIR 95] **MIRCO V.** *Etude de la réaction de polycondensation de dicyanates aromatiques seuls ou en présence d'additifs fonctionnels*. Thèse de Doctorat : INSA de Lyon, 1995, 229 p.
- [OWU 92] **OWUSU Akyempem Osei** *Structural, Thermal and rheological characterization of Bisphenol A-based cyanate ester resin systems*. Ph.D. Thesis : Syracuse University, New York, 1992, 164 p.

- [PAR 95] **PARNAS R.S., HOWARD. J.G., LUCE T.L., ADVANI S.G.** Permeability characterization. Part 1: A proposed standard reference fabric for permeability. *Polymer Composites*, 1995, Vol 16, n° 6, p. 429-445.
- [PAR 97] **PARNAS R.S., FLYNN K.M., DALFAVERO M.** A permeability database for composite manufacturing by liquid molding. *Polymer Composites*, 1997, Vol 18, n° 5, p. 623-633.
- [PAR 99] **PARNAS R.S., FLYNN K.M., LEE Y.A.** *Database on reinforcement permeability values*. [On-line]. USA : NIST, 1999. Standard Reference Database 63. Available from internet : <URL : <http://srdata.nist.gov/permeability>>
- [PAS 90] **PASCAULT J.P., WILLIAMS R.J.J.** The glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers. *Journal of Polymer Science. Part B : Polymer Physics.*, 1990, vol 28, p. 85-95.
- [SIM 92] **SIMON S.L.** *Cure and Properties of thermosetting polymeric systems : High-Tg Epoxy/Amine and Dicyanate ester/polycyanurate Materials*. Ph.D. Thesis : Princeton University, New Jersey, 1992, 292 p.
- [TEX 97] **TEXIER C., TAHA M., MAAZOUZ A. PASCAULT J.P.** Kinetic and rheological relationships of dicyanate ester polycondensation for the resin transfer molding process. *Polymer Engineering and Science*, 1997, Vol 37, N° 7, p. 1238-1245.
- [TRE 91] **TREVINO L., RUPEL K., YOUNG W.B., LIOU M.J., LEE L.J.** Analysis of resin injection molding in Molds with preplaced fiber mats. I: permeability and compressibility measurements. *Polymer Composites*, 1991, Vol 12, n° 1, p. 20-29.
- [UM 99] **UM M.-K., LEE S.-K.** A study on the determination of in-plane permeability of fiber preforms. *Polymer Composites*, 1999, Vol 20, n° 6, p. 771-779.
- [WEI 95] **WEITZENBOCK J.R., SHENOI R.A., WILSON P.A.** Characterization of resin flow through thick laminates in resin transfer moulding. *10th International Conference on Composite Materials (ICCM/10)*, Whistler, Canada, 14-18 august, 1995, vol III, p. 301-308.
- [WEI 98a] **WEITZENBOCK J.R., SHENOI R.A., WILSON P.A.** Measurement of principal permeability with the channel flow experiment. *Polymer Composites*, 1998, Vol 20, n° 2, p. 321-335.
- [WEI 98b] **WEITZENBOCK J.R., SHENOI R.A., WILSON P.A.** Measurement of three-dimensional permeability. *Composites : Part A*, 1998, Vol 29A, p. 159-169.
- [WEI 99a] **WEITZENBOCK J.R., SHENOI R.A., WILSON P.A.** Radial flow permeability measurement. Part A: Theory. *Composites: Part A*, 1999, Vol 30, p. 781-796.
- [WEI 99b] **WEITZENBOCK J.R., SHENOI R.A., WILSON P.A.** Radial flow permeability measurement. Part B: Application. *Composites: Part A*, 1999, Vol 30, p. 797-813.
- [WON 94] **WONG P.Z.** Flow in porous media: Permeability and Displacement patterns. *MRS Bulletin*, 1994, p. 32-38

## **Conclusion générale**



Suite à l'étude bibliographique menée dans la première partie, il est apparu que le savoir-faire actuel en matière de modélisation du procédé RTM, nécessaire à son optimisation, est en partie limité par la capacité à prédire l'évolution des propriétés des polymères thermodurcissable mis en œuvre.

Pour cette raison, le travail de thèse a été orienté vers le développement de méthodologies d'étude et de caractérisation, permettant de modéliser le comportement des polymères thermodurcissables lors du procédé.

Au cours de la deuxième partie, l'étude des méthodes de caractérisation cinétique par calorimétrie a mis en évidence leur intérêt pour un des objectifs principaux de la thèse, à savoir de faire le lien entre les connaissances en chimie des thermodurcissables et la modélisation du procédé RTM.

Nous avons en particulier montré que la TM-DSC permet, lorsque le mécanisme de réaction est déjà connu, d'identifier avec précision les paramètres du modèle cinétique qui en découle. Parallèlement, l'utilisation de la macro calorimétrie permet de vérifier la fiabilité dans les conditions du procédé, du modèle cinétique ainsi établi.

L'étude poussée de la DSC anisotherme nous a permis de mettre en œuvre des méthodologie d'étude (méthodes inverses, études de sensibilité, études théoriques en simulation, méthodes isoconversionnelles...), nouvelles au LMM et primordiales pour les études futures concernant la modélisation.

Parallèlement, la caractérisation de la cinétique de réaction du système cyanate ester, tout en permettant d'illustrer la méthode d'estimation des paramètres cinétique mise au point, a mis en évidence les limites des modèles généralement utilisés pour décrire le comportement cinétiques de tels systèmes, notamment pour une application à la modélisation du procédé RTM.

Enfin, de nombreuses perspectives ont été signalées, en particulier la résolution du problème inverse en macrocalorimétrie

La troisième partie a tout d'abord été l'occasion d'étudier des méthodes de caractérisation du tenseur de perméabilité. En effet, comme nous l'avons souligné dans la première partie, la maîtrise de la caractérisation de cette grandeur apparaît comme une étape obligée si l'on souhaite, lors d'études ultérieures, s'intéresser aux interactions entre la matrice et le renfort au cours de la phase d'injection.

Les dispositifs de mesure réalisés devraient permettre une caractérisation complète et précise du tenseur de perméabilité. Il sera cependant nécessaire de réaliser encore de nombreux tests de validation.

Concernant l'étude de la chimiorhéologie, les travaux menés rappellent les limites actuelles en matière de modélisation de la viscosité en cours de réaction.

Néanmoins, l'étude du cas du système cyanate ester montre des résultats intéressants et ouvre de nombreuses perspectives.

L'étude des transformations structurales tout en mettant en évidence un comportement différent de celui décrit dans la littérature (degré de conversion au gel), a abouti à la proposition d'un diagramme de moulabilité.

Puis, l'étude de la viscosité initiale a montré la nécessité d'une modélisation par une loi de DOOLITTLE contrairement à ce qui était admis lors des études antérieures.

Enfin, nous avons montré la possibilité de décrire l'évolution de la viscosité en cours de réaction par un modèle simple ne comportant qu'un seul paramètre ajustable.

Parallèlement, l'étude en spectrométrie diélectrique en balayage de température a mis en évidence d'une part la possibilité de modéliser la conductivité ionique initiale par une loi de type WLF-DOOLITTLE et d'autre part la validité de la loi de STOKES à l'état initial.

Les perspectives ouvertes par l'ensemble de ces résultats concernent le développement de méthodes d'étude en balayage de température semblables à celles utilisées en DSC.

Celles-ci permettraient probablement un meilleur suivi et une meilleure comparaison de l'évolution des propriétés des thermodurcissables nécessaires à la modélisation et au contrôle du procédé RTM (degré de conversion, viscosité et conductivité ionique) en cours de réaction.

# Annexes

## Annexe 1 : Modélisation de la phase d'injection.

Afin de réaliser le couplage des trois équations décrivant les différents phénomènes mis en jeu simultanément lors de cette étape du procédé (écoulement, réaction chimique et transferts thermiques), TUCKER et DESSENBERGER [TUC 94] proposent l'utilisation d'une méthode d'homogénéisation.

Celle-ci consiste à calculer en chaque région du moule, matérialisée par un volume élémentaire, les valeurs moyennes des variables nécessaires à chacune des trois équations (vitesse, pression, viscosité, degré de conversion, température).

On aboutit alors au système de trois équations couplées suivant, dans lesquelles apparaissent de nouveaux paramètres, caractérisant les phénomènes de transport (de la chaleur et des espèces chimiques) induits par l'écoulement.

### Écoulement.

$$\nabla \cdot \langle \bar{\mathbf{V}}_{\text{matrice}} \rangle = 0$$

**Equation A 1**

$$\text{avec : } \langle \bar{\mathbf{V}}_{\text{matrice}} \rangle = -\frac{\bar{\mathbf{K}}}{\langle \eta \rangle} \cdot \nabla \langle P_{\text{matrice}} \rangle$$

**Equation A 2**

$$\text{et } \langle \eta \rangle = \eta(\langle T \rangle, \langle \alpha \rangle)$$

**Equation A 3**

Où :  $\langle \eta \rangle$ ,  $\langle \alpha \rangle$ ,  $\langle P_{\text{matrice}} \rangle$  et  $\langle \bar{\mathbf{V}}_{\text{matrice}} \rangle$  sont respectivement la viscosité, le degré de conversion, la pression et le vecteur vitesse moyens du fluide dans le volume élémentaire.

**Transferts thermiques.**

$$\begin{aligned}
 & \left[ \rho C_p \right]_{\text{composite}} \cdot \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial t} + \left( \rho_{\text{matrice}} \cdot C_{p_{\text{matrice}}} \right) \cdot \langle \vec{V}_{\text{matrice}} \rangle \cdot \nabla \langle T \rangle \\
 & = \\
 & \nabla \cdot \left\{ \left( \bar{\lambda}_{\text{composite}} + \bar{\lambda}_{\text{dispersion}} \right) \cdot \nabla \langle T \rangle \right\} + (1 - V_f) \cdot \rho_{\text{matrice}} \cdot \Delta H_r \cdot \left\langle \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right\rangle \\
 & \quad + \langle \eta \rangle \cdot \langle \vec{V}_{\text{matrice}} \rangle \bar{K}^{-1} \langle \vec{V}_{\text{matrice}} \rangle
 \end{aligned}$$

**Equation A 4**

Où, sur le volume élémentaire considéré :

- $\rho_{\text{matrice}}$  et  $C_{p_{\text{matrice}}}$  sont la masse volumique et la capacité calorifique de la matrice.
- $\langle T \rangle$  est la température moyenne, supposée égale dans les deux phases :

$$\langle T \rangle = \langle T_{\text{fibres}} \rangle = \langle T_{\text{matrice}} \rangle$$

**Equation A 5**

- $\left\langle \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right\rangle$  est la vitesse de réaction moyenne.
- Enfin,  $\bar{\lambda}_{\text{dispersion}}$  est un **terme tensoriel de conductivité thermique supplémentaire du à la dispersion thermique**. Il est fonction de la vitesse moyenne et traduit les fluctuations de vitesse et de température de la matrice fluide à l'échelle microscopique.

**Réaction de réticulation.**

$$\begin{aligned}
 & (1 - V_f) \frac{\partial \langle \alpha \rangle}{\partial t} + \langle \vec{V}_{\text{matrice}} \rangle \cdot \nabla \langle \alpha \rangle \\
 & = \\
 & \nabla \cdot \left\{ (1 - V_f) (D_{\text{matrice}} + D_{\text{dispersion}}) \cdot \nabla \langle \alpha \rangle \right\} + (1 - V_f) F(\langle \alpha \rangle, \langle T \rangle)
 \end{aligned}$$

**Equation A 6**

avec :

$$\left\langle \frac{\partial \alpha}{\partial t} \right\rangle = F(\langle \alpha \rangle, \langle T \rangle)$$

**Equation A 7**

Où, dans le volume élémentaire considéré :

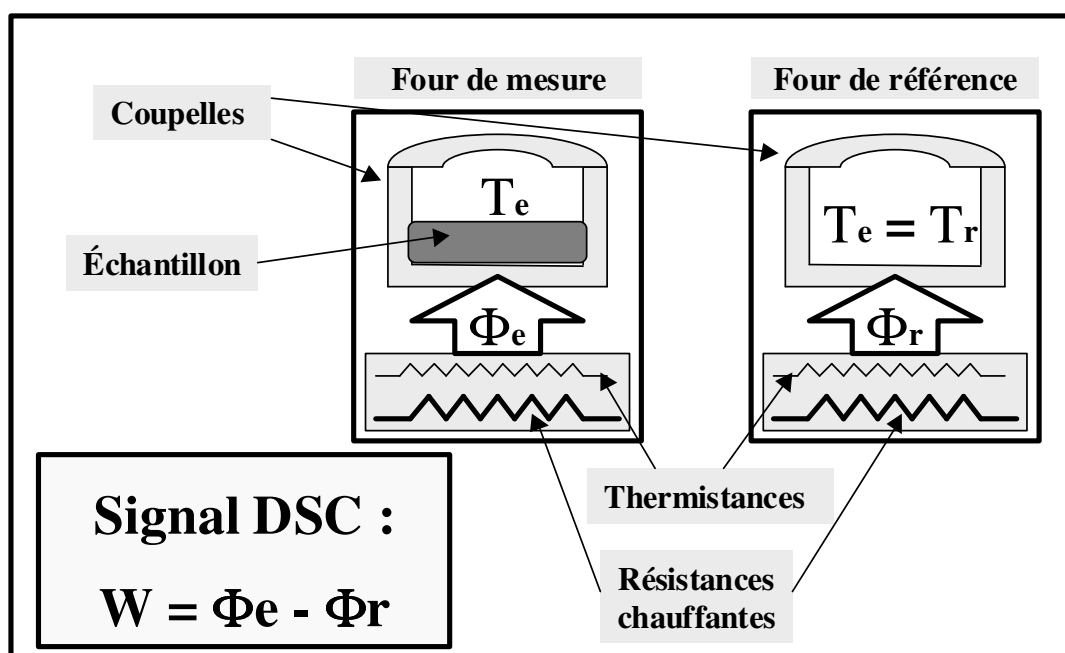
- $\langle \alpha \rangle$  est la valeur moyenne du degré de conversion.
- $D_{\text{matrice}}$  est le **coefficient de diffusion massique de la matrice dans le composite au repos (par analogie avec la conductivité thermique)**.
- $D_{\text{dispersion}}$  est le **coefficient de diffusion massique du à la dispersion de masse (par analogie avec la dispersion thermique)**.

## Annexe 2 : Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).

L'appareil utilisé est un DSC 7 (Perkin Elmer) à compensation de puissance, possédant l'option de modulation de température. Il remplit donc la double fonction DSC classique / TM-DSC. Le contrôle des mesures est effectué en ligne grâce à une Interface PC et un logiciel de pilotage Pyris (Perkin Elmer) qui permet par ailleurs la déconvolution des thermogrammes TM-DSC.

### 1 Principe de mesure.

Celui-ci consiste à utiliser deux micro-fours identiques (**figure A1**) dans lesquels sont respectivement placés un échantillon microscopique de matrice (quelques milligrammes) contenu par une capsule métallique et une capsule métallique vide identique qui joue le rôle d'un échantillon inerte de référence.



**Figure A1** : Schéma de principe du DSC (d'après [GUY 95]).

Les deux micro-fours servent ensuite à soumettre les deux échantillons à un même cycle thermique  $T(t)$  pendant que l'on enregistre le flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir une différence de température nulle entre les échantillons. Du fait de la taille des échantillons, la contribution de la conductivité thermique peut être négligée.

Par conséquent, en soustrayant au signal obtenu pour le couple échantillon de matrice/référence, le signal obtenu pour le même cycle thermique mais cette fois avec deux capsules vides, la différence de flux de chaleur obtenu  $w$  (en Watts/gramme de matrice) dépend uniquement du comportement thermique de la matrice et est théoriquement égal au à :

$$w = C_p(\alpha, T) \cdot \frac{dT}{dt} - \Delta H_r(T) \frac{d\alpha}{dt}(\alpha, T, \beta_i)$$

**Equation A 8**

## 2 Application pratique.

La calibration de l'appareil est réalisée à l'aide d'échantillons standards d'indium et zinc pour la température et d'un échantillon d'indium pour le flux de chaleur. Pour la capacité calorifique, un échantillon de saphire est utilisé.

Les expériences ont lieu sous atmosphère d'azote. Ceci est particulièrement important pour l'étude des cyanates ester, certains auteurs ayant remarqué que la réaction peut être catalysée par la présence d'eau si elle a lieu sous air. [MIR 95].

La masse des échantillons est d'environ 10 mg. Ceci permet d'éviter tout gradient thermique en leur sein. Par ailleurs, la faible viscosité initiale du monomère cyanate ester permet un très bon contact thermique avec les capsules DSC. Ces dernières sont en aluminium, une étude préliminaire avec des capsules plaquées or n'ayant montré aucun effet apparent de la surface de l'aluminium sur la réaction de réticulation.

Pour chaque programme de température, deux expériences sont effectuées : l'une avec une capsule contenant l'échantillon et l'autre avec une capsule vide identique. Le signal obtenu lors de cette deuxième expérience est ensuite soustrait à celui de la première de manière à ce que le signal résultant reflète uniquement le comportement thermocinétique de l'échantillon.

## 3 DSC à Modulation de Température (TM –DSC).

Pour cette technique particulière, le choix des programmes de température, particulièrement important, comprend les températures limites, les vitesses de balayage moyennes et les conditions de modulation (période, amplitude).

### 3.1 Choix des températures limites.

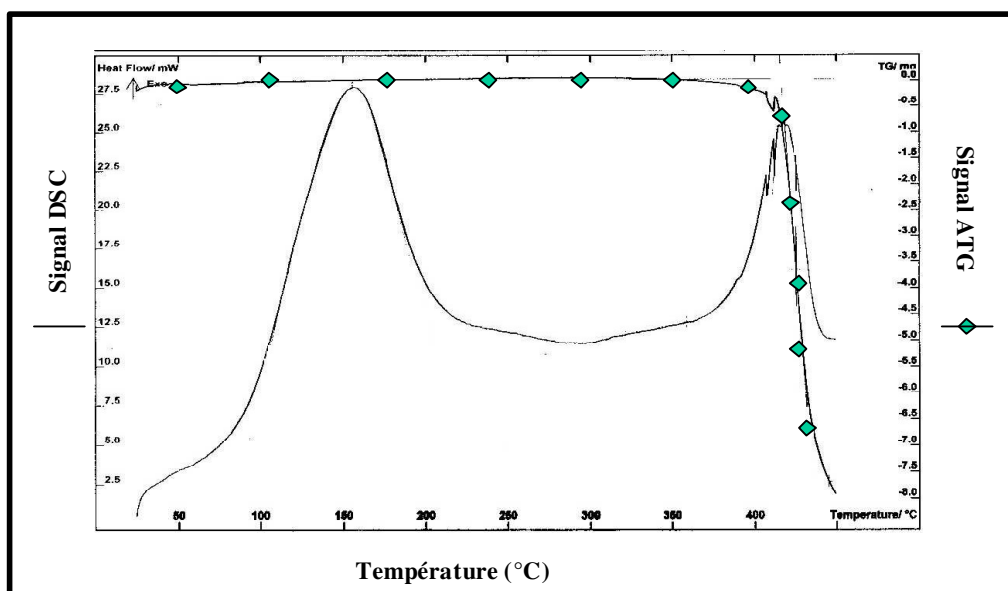
Dans le cas du système cyanate ester étudié, le balayage peut être démarré à la température ambiante, la réaction étant très lente en dessous de 80°C. Par contre, le choix de la température maximale est moins évident.

Une étude préliminaire a donc été réalisée en TG-DSC afin d'optimiser le choix de la plage de température à balayer. Cet appareil couple la DSC classique et l'analyse thermogravi-

métrique, cette seconde technique permettant de détecter les éventuelles variations de masse de l'échantillon.

Un échantillon de cyanate ester catalysé a donc été soumis à un balayage de température de l'ambiante à 450 °C à la vitesse 2 °C/min, à l'aide de cet appareil. Le signal DSC obtenu (**figure A2**) montre que le dégagement de chaleur du à la réaction de réticulation a lieu entre 50 °C et 330 °C. Parallèlement, le signal thermo-gravimétrique indique qu'aucune perte de masse (généralement associée à la dégradation) n'est observée en dessous de 350°C.

Ces observations nous conduisent à effectuer des balayages de température de l'ambiante à 340 °C de manière à atteindre un degré de conversion proche de l'unité et d'éviter les problèmes de dégradation.



**Figure A2** : Expérience préliminaire en TG-DSC.

### 3.2 Vitesse de balayage et conditions de modulation.

Le choix de ces trois paramètres doit être global, de manière à ce que d'une part la réaction ne soit pas influencée par la modulation et d'autre part que l'évolution de la température moyenne soit faible au cours d'une modulation.

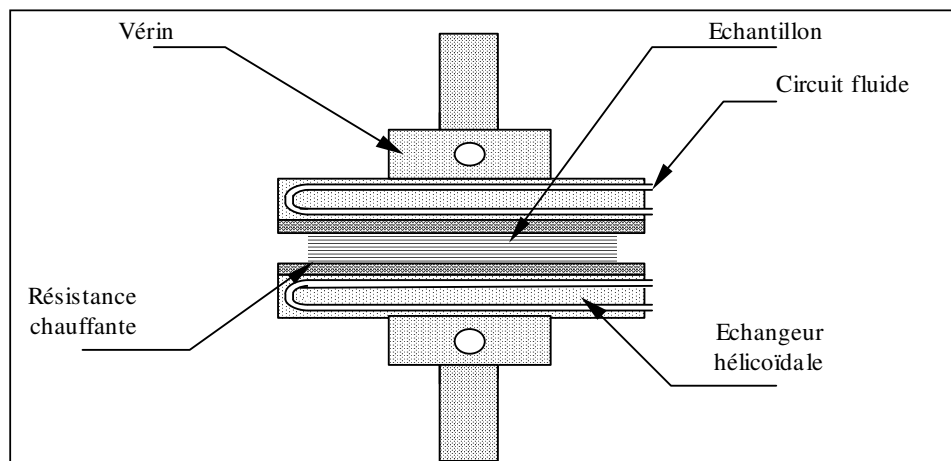
Les conditions optimales ont été déterminées de manière empirique, une modulation d'amplitude 0,75 °C et de période 60 s, et des vitesses moyennes de 1 à 6 °C/min ayant finalement été retenues.



## Annexe 3 : Mesures de conductivités thermiques.

### Description de la presse expérimentale ALLIS

L'ensemble des mesures a été réalisé à l'aide d'une presse expérimentale développée au LTI [BAI 97]. Elle a été conçue à l'origine dans le but de pouvoir étudier les transferts thermiques dans un matériau lors de sa mise en œuvre sous pression. Son principe de fonctionnement est le suivant: le matériau à étudier (éventuellement contenu dans un moule) est placé entre les deux plateaux de la presse (**figure A3**) et mis en pression (réglable de quelques bars à plusieurs dizaines de bars).



**Figure A3 :** La presse ALLIS.

La température des plateaux est régulée, ce qui permet de faire subir au matériau le cycle thermique que l'on désire ( $30 < T < 200$  °C). De plus, au moyen d'une règle optique, nous enregistrons les déplacements des plateaux en cours d'expérience. Il est ainsi possible de prendre en compte les éventuelles variations d'épaisseur.

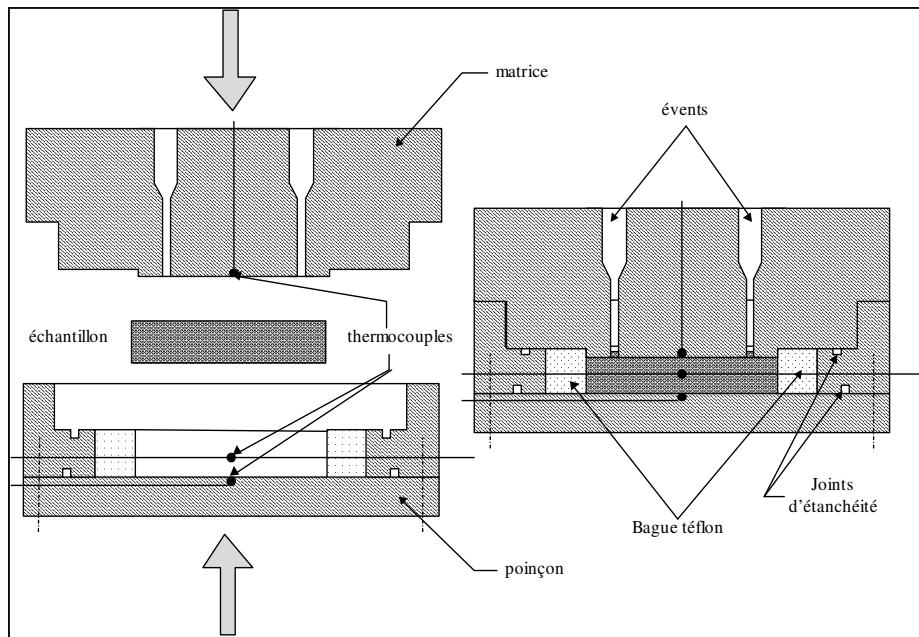
Par ailleurs, on dispose d'un système d'acquisition informatisé permettant le suivi des températures désirées par le biais de thermocouples. A l'issue de chaque expérience, on dispose donc d'un fichier de mesure qui est ensuite utilisé pour l'identification de la conductivité thermique à l'aide d'un code de calcul résolvant le problème inverse de conduction de la chaleur [JUR 93].

### Préparation des échantillons et choix des cycles thermiques.

Pour ces expériences, il est nécessaire de disposer d'échantillons ayant une faible épaisseur vis à vis des autres dimensions afin de garantir l'hypothèse de conduction thermique unidirectionnelle. Différentes configurations expérimentales ont été utilisées selon les propriétés du matériau étudié qui se présente sous forme liquide avant la réaction de réticulation et solide ensuite.

Echantillons avant réaction.

Ainsi, l'étude du monomère dicyanate ester liquide et du composite avant réaction a nécessité le développement d'un petit moule jouant le rôle de cellule de mesure. Ce dispositif est schématisé sur la **figure A4**.



**Figure A3** : Moule utilisé pour les échantillons liquides.

Il est composé d'une matrice permettant d'accueillir un échantillon de 48 mm de diamètre sur une épaisseur de 4 mm. Celle-ci est équipée d'une bague téflon destinée à faciliter le démoulage ainsi que de deux joints d'étanchéité pour éviter toute fuite de résine. La bague téflon est percée de deux trous diamétralement opposés afin de pouvoir tendre un thermocouples au cœur de l'échantillon.

Un poinçon, venant en appui sur la matrice, permet la mise en pression de l'échantillon et le dimensionnement de l'épaisseur de la pièce. Il est percé de deux événements destinés à évacuer le trop plein de résine et à éviter également d'emprisonner de l'air lorsque l'on ferme le dispositif.

Chacune des deux parties du moule est équipée de deux thermocouples, l'un pour la mesure de la température de paroi et l'autre servant de régulation de température.

Afin d'éviter toute réaction, les mesures sont effectuées avec le monomère cyanate ester sans catalyseur et pour des températures ne dépassant pas 80 °C. On réalise des cycles de montée et descente de température entre 30 et 80 °C.

#### Echantillons après réaction totale.

Ces matériaux solides, sont utilisés sous forme de plaques d'épaisseur 4 mm environ. A l'aide de deux plaques et de trois thermocouples ( $\varnothing = 80\mu\text{m}$ ), on réalise un sandwich qui est placé directement entre les plateaux de la presse. Afin d'améliorer les contacts thermiques entre les plaques et les plateaux de la presse d'une part et entre les deux plaques d'autre part, les échantillons sont recouverts d'une graisse silicone de forte conductivité thermique.

Les plaques de matrice et de composite totalement réagies sont obtenues par moulage et réaction en étuve, selon un cycle thermique permettant d'atteindre un taux de réaction proche de 99 %. Les plaques sont ensuite usinées et poncées de manière à obtenir des surfaces parfaitement planes, afin d'améliorer les contact thermiques.

Les cycles thermiques de mesure comprennent deux montées et deux descentes de température de 40 à 180 °C. Ces cycles nous permettent d'estimer l'évolution de la conductivité thermique dans l'état vitreux. En effet, des mesures dans l'état caoutchoutique ne sont malheureusement pas possibles, la température de transition vitreuse de la matrice totalement réagie ( $T_g = 250\text{ °C}$ ) étant bien supérieure à la température limite d'utilisation de la presse ALLIS.

## Annexe 4 : Méthode de WEITZENBÖCK.

Cette méthode permet la détermination simultanée des valeurs des perméabilités planes et de leur orientations à partir du suivi de l'évolution du rayon  $R_{fi}$  du front dans trois directions  $i$  particulières lors d'un écoulement elliptique :

- $i = I$  : direction arbitraire repérée par un angle  $\varphi$  avec la direction  $x_p$ .
- $i = II$  : direction à  $45^\circ$  de  $I$
- $i = III$  : direction à  $90^\circ$  de  $I$

L'analyse des données est ensuite basée sur l'expression des perméabilités principales et leur orientation  $\varphi$  en fonction de  $R_{fi}$ ,  $t_i$  et  $\alpha$  :

$$k_{x_p} = F_I \frac{(A - D)}{\left( A - \frac{D}{\cos 2\varphi} \right)} C \quad \text{Equation A 9}$$

$$k_{y_p} = F_{III} \frac{(A + D)}{\left( A + \frac{D}{\cos 2\varphi} \right)} C \quad \text{Equation A 10}$$

$$\varphi = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left( \frac{A}{D} - \frac{A^2 - D^2}{F_{II} D} \right) \quad \text{Equation A 11}$$

$$\text{Avec : } A = \frac{F_I + F_{III}}{2}; D = \frac{F_I - F_{III}}{2}; C = \frac{\eta \varepsilon}{4\Delta P} \text{ .et } F_I = \frac{R_{fi}^2 \left[ 2 \ln \left( \frac{R_{fi}}{R_{oi}} \right) - 1 \right] + R_{oi}^2}{t_i}.$$

Ces expressions permettent à WEITZENBÖCK et al. de proposer une détermination itérative  $\varphi$  et de l'anisotropie données par l'équation 1211, qui prend la forme suivante :

$$\alpha_{exp} = \frac{A - \frac{D}{\cos 2\varphi}}{A + \frac{D}{\cos 2\varphi}} \quad \text{Equation A 12}$$

Les valeurs de  $\varphi$  et  $\alpha$ , initialement choisies arbitrairement, sont utilisées pour calculer les valeurs de  $F_I, F_{II}, F_{III}$  et  $\alpha_{exp}$  et ajustées simultanément de manière à obtenir les égalités suivantes :

$$\begin{cases} F_I = F_{II} = F_{III} \\ \alpha_{exp} = \alpha \end{cases} \quad \text{Equation A 13}$$

## Annexe 5 : Modélisation de la masse volumique.

Pour une température  $T$ , supérieure à la température de transition vitreuse  $T_g$ , la fraction de volume libre  $f$  est théoriquement égale à :

$$f = \frac{V_{\text{libre}}}{V} = f_g + \alpha_f \cdot (T - T_g) \quad \text{Equation A 14}$$

En supposant que l'augmentation du volume total avec la température n'est due qu'à l'augmentation du volume libre ( $V_{\text{matière}} = \text{Constante}$ ), on peut alors chercher à exprimer l'évolution de la masse volumique :

$$V = V_{\text{matière}} + V_{\text{libre}} = V_{\text{matière}} + V \cdot f$$

$$(\Rightarrow) \quad V = \frac{V_{\text{matière}}}{1-f} = \frac{V_{\text{matière}}}{1 - [f_g + \alpha_f \cdot (T - T_g)]}$$

$$(\Rightarrow) \quad \frac{1}{V} = \frac{1-f_g}{V_{\text{matière}}} - \frac{\alpha_f \cdot (T - T_g)}{V_{\text{matière}}}$$

$$(\Rightarrow) \quad \frac{1}{V} = \frac{1-f_g}{V_{\text{matière}}} - \frac{1-f_g}{V_{\text{matière}}} * \frac{\alpha_f \cdot (T - T_g)}{1-f_g}$$

$$(\Rightarrow) \quad \frac{1}{V} = \frac{1}{V_g} \left[ 1 - \frac{\alpha_f \cdot (T - T_g)}{1-f_g} \right]$$

On aboutit finalement à l'expression suivante :

$$\rho = \rho_{(T_g)} \left[ 1 - \frac{\alpha_f \cdot (T - T_g)}{1-f_g} \right] = \rho_{(T_g)} [1 - A * (T - T_g)] \quad \text{Equation A 15}$$

L'inverse du coefficient  $A$  pouvant être exprimé simplement en fonction de  $C_1$  et  $C_2$ .

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{\alpha_f} - \frac{f_g}{\alpha_f} = (C_1 * C_2) - C_2 \quad \text{Equation A 16}$$

## **Etude et modélisation des propriétés de systèmes réactifs thermodurcissables en cours de réticulation pour la simulation du procédé RTM.**

### Résumé

L'objectif de la thèse est de développer des méthodologies d'étude et de caractérisation permettant de modéliser l'évolution du comportement de polymères thermodurcissables lors de leur mise en œuvre par le procédé de Moulage par Transfert de Résine (RTM).

La première partie donne une description globale de ce procédé et du savoir-faire actuel en matière de modélisation. Elle met en évidence la nécessité d'une modélisation précise des comportements cinétique et chimiorhéologique du polymère thermodurcissable utilisé.

Les travaux réalisés dans ces deux domaines sont ensuite présentés et illustrés par la caractérisation d'un système composite modèle dicyanate-ester / fibres de verre.

La deuxième partie concerne la modélisation des cinétiques de réticulation et a pour finalité de développer les méthodes de caractérisation par calorimétrie, ces dernières apparaissant comme une étape charnière entre les connaissances en chimie des thermodurcissables et la modélisation du procédé RTM.

Enfin, la dernière partie regroupe les travaux réalisés dans les domaines de la rhéologie et des écoulements. Ceux-ci concernent à la fois la caractérisation de la perméabilité des renforts, l'étude de la chimiorhéologie et le suivi in situ des propriétés rhéologiques au cours du procédé par spectrométrie diélectrique.

**Mots-Clés:** RTM, Cyanate-ester, Cinétique de réticulation, Calorimétrie, TM-DSC, Méthodes iso-conversionnelles, Méthodes inverses, Perméabilités, Chimiorhéologie, Spectroscopie diélectrique.

## **Study and modelization of the properties of thermosets during cure reaction for the simulation of RTM process.**

### Abstract

The goal of the thesis is to develop studying and characterization methods allowing to modelize the evolution of the behavior of thermosetting polymers, during the Resin Transfer Molding (RTM) process.

The first part gives a global description of the process and the actual knowledge in modelization. It points out the need for a precise modeling of the kinetic and chemorheological behavior of the thermoset used.

Then the work done in these two fields is presented and illustrated by the characterization of a dicyanate-ester / glass fibre model composite system.

The second part focuses on cure kinetics modeling and leads with developing calorimetric characterization methods which appear to be an important step between the knowledge in thermoset chemistry and the modeling of RTM process.

Finally, the third part gathers the works done in the fields of flow and rheology. It concerns the characterization of reinforcement permability, study of chemoreology and in situ monitoring of rheological properties by dielectric spectroscopy.

**Key Words:** RTM, Cyanate-ester, Cure Kinetics, Calorimetry, TM-DSC, Isoconversionnal methods, Inverse methods, Permeability, Chemorheology, Dielectric spectroscopy.