

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉVELOPPEMENT D'UN LOGICIEL DE CARACTÉRISATION
THERMOCHIMIQUE DE RÉSINES THERMODURCISSABLES

FANNY GAELLE WAFFO MOKO
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉCANIQUE)
JUIN 2007



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-35704-0

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-35704-0

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.


Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

DÉVELOPPEMENT D'UN LOGICIEL DE CARACTÉRISATION THERMO-
CHIMIQUE DE RÉSINES THERMODURCISSABLES

présenté par : WAFFO MOKO Fanny Gaëlle

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. TROCHU François, Ph. D., président

M. RUIZ Eduardo, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. SOUKANE Sofiane, Ph. D., membre

REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier tout d'abord mon directeur de recherche M. Eduardo Ruiz pour m'avoir proposé un projet de recherche motivant et très intéressant. Je le remercie aussi pour le soutien, la confiance et la disponibilité dont il a toujours fait preuve à mon égard.

Je remercie aussi M. François Trochu pour m'avoir permis de découvrir le domaine des matériaux composites et m'avoir encouragé tout le long de ma maîtrise.

Je remercie également chacun des membres de la Chaire des composites à haute performance (CCHP) qui m'ont accompagné, prodigué des conseils et soutenu pendant mes études.

Enfin, je tiens à remercier M. François Trochu et M. Sofiane Soukane pour avoir accepté d'être membres de mon jury.

RÉSUMÉ

Les matériaux composites sont utilisés de plus en plus pour la fabrication de pièces dans l'industrie automobile, aéronautique, nautique et les sports. Il existe une multitude de procédés de fabrication de pièces composites. Le *Resin Transfer Molding* (RTM) est l'un de ces procédés de mise en forme. Jusqu'à présent, le RTM a très peu de succès auprès des industries à haut volume de production. Ceci est du notamment au fait qu'il nécessite un temps de cycle trop long, lequel dépend de la polymérisation. Ce mémoire se concentre sur l'étude de la phase de cuisson des pièces composites. Dans ce travail, une méthodologie pour la caractérisation de la cinétique de polymérisation des résines thermodurcissables est proposée. Cette méthodologie a été ensuite implantée dans un logiciel à interface usager nommé *PolyKinetic*. Ce logiciel a été par la suite appliqué pour caractériser la cinétique de polymérisation d'une résine époxy industrielle. Parallèlement à la caractérisation de la polymérisation, ce mémoire fait état d'une solution numérique développée pour la prédiction de l'évolution de la température à travers l'épaisseur d'un composite lors de la phase de cuisson. La solution a par la suite été implémentée dans un logiciel à interface usager appelé *PolyCure*. Des validations de la solution numériques proposée sont présentées.

ABSTRACT

The composite materials are widely used to manufacture parts for automotive, aircraft, marine and sports applications. *Resin Transfer Molding* (RTM) is one of the numerous composite manufacturing processes. One of the limitations of this process is the fact that it requires long manufacturing times. To optimize RTM process; the polymerization stage must be well understood and mastered. This memory focuses on the study of the curing phase during composite manufacturing. This work proposes a methodology allowing to characterize the cure kinetics of thermosets. This methodology was then implemented in a software named *PolyKinetic*. This software was applied subsequently to characterize the cure kinetics of an industrial epoxy resin. This study also reports on a code developed for predicting both the curing and the temperature evolution through the thickness of a composite part. This code is based on finites differential and implemented in a software named *PolyCure*. Numerical validations of the software are presented.

TABLES DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ	V
ABSTRACT	VI
TABLES DES MATIÈRES	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	IX
LISTE DES FIGURES.....	X
LISTE DES ANNEXES.....	XIV
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	3
1.1. Introduction aux composites à matrice polymérique	3
1.2. Cinétique de polymérisation des résines thermodurcissables	6
1.2.1. Polymérisation des résines thermodurcissables	6
1.2.2. Analyse de la polymérisation des matrices polymériques	9
1.2.3. Modélisation de la cinétique de polymérisation de résines.....	13
1.2.4. Influence de facteurs additionnels sur la polymérisation et modélisation	21
1.2.5. Calcul de la vitesse et du degré de polymérisation	30
1.2.6. Influence de la ligne de base	32
1.2.7. Techniques d'estimation des paramètres cinétiques	35
1.2.8. Logiciels existants.....	46
1.3. Thermique du procédé RTM.....	47
CHAPITRE 2 : PROPOSITIONS	52
2.1. Méthode de caractérisation de la cinétique de polymérisation	54
2.1.1. Estimation de la ligne de base, du degré de polymérisation et de la vitesse de réaction	57
2.1.2. Intégration dans un logiciel.....	63
2.2. Analyse de la polymérisation sur pièces épaisses	67

CHAPITRE 3 : PRÉSENTATION DES SOLUTIONS DEVELOPÉES.....	73
3.1. Caractérisation de la cinétique de polymérisation par le logiciel de modélisation : <i>PolyKinetic</i>	73
3.1.1. Importation et analyse des données DSC.....	74
3.1.2. Construction et calcul des modèles cinétiques.....	75
3.1.3. Analyse de cuisson.....	76
3.2. Solution numérique d'un cycle de cuisson 1-D : PolyCure	80
CHAPITRE 4 : CARACTÉRISATION DE LA CINÉTIQUE DE POLYMÉRISATION.....	82
4.1. Analyses de la cuisson	82
4.1.1. Méthodologie	82
4.1.2. Mesures calorimétriques de la cinétique de polymérisation	84
4.2. Résultats et analyses.....	88
4.2.1. Comparaison du modèle du Alpha max avec les expériences	91
4.2.2. Solutions des modèles de Kamal-Sourour et de Riccardi.	93
4.2.3. Influence du pourcentage de catalyseur	102
4.2.4. Comparaison entre les modèles de Riccardi et de Owens.....	108
4.3. Conclusion	113
CHAPITRE 5 : VALIDATION DE LA SOLUTION DE POLYCURE.....	114
5.1. Cas stationnaire	114
5.2. Cas non stationnaire	118
5.3. Cas avec source de chaleur : analyse de cuisson d'une pièce composite.....	123
CONCLUSION.....	127
RÉFÉRENCES.....	129

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Modèles cinétiques pour les résines thermodurcissables [42]	29
Tableau 4.1 : Matériau et description du système de résine utilisé.....	82
Tableau 4.2 : Chaleurs de réaction résiduelle et pourcentages de polymérisation suite à l'application d'isothermes pendant 60 minutes pour 1.5phr de catalyseur	87
Tableau 4.3 : Résultats de la modélisation avec <i>PolyKinetic</i> pour le modèle de Kamal-Sourour et le modèle mécanistique de Riccardi.	93
Tableau 4.4 : Résultats de la modélisation obtenus par <i>PolyKinetic</i> pour l'étude de l'influence du pourcentage de catalyseur pour une constante $C=0.01, 0.015, 0.02, 0.025$	104
Tableau 4.5 : Résultats de la modélisation réalisée par Owens avec le modèle de Riccardi.	110
Tableau 5.1 : Température en régime permanent pour différents nœuds dans l'épaisseur du composite	117
Tableau 5.2 : Propriétés des matériaux utilisés.....	124

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Étapes du procédé RTM	5
Figure 1.2 : Schéma d'un calorimètre différentiel à balayage.	11
Figure 1.3 : Schéma représentatif du processus de modélisation mathématique.	19
Figure 1.4 : Profil de l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du degré de polymérisation. Représentation de la température de transition vitreuse ultime (T_g^∞).	26
Figure 1.5 : Profil de l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du degré de polymérisation.	28
Figure 1.6: Représentation logarithmique de courbes d'isoconversion	42
Figure 1.7: Courbes d'isoconversion du temps de cuisson en fonction de la température pour différents degrés de cuisson.	43
Figure 1.8: Courbes d'isoconversion: le point A correspond au temps requis pour atteindre un degré de cuisson de 70% suite à une isotherme de 100°C.	44
Figure 1.9: Évolution du degré de polymérisation suite à l'application d'une isotherme de 100°C prédite à l'aide de l'isoconversion.	45
Figure 2.1: Diagramme de flux de la méthode d'estimation des paramètres cinétiques..	56
Figure 2.2: Diagramme de flux de la méthode d'évaluation de la ligne de base, du degré de cuisson et de la vitesse de polymérisation.	58
Figure 2.3: Évolution du flux de chaleur mesuré par la DSC où t_{init} et t_{final} représentent respectivement le début et la fin de la polymérisation	59
Figure 2.4: Représentation des aires considérées pour le calcul du degré de polymérisation	61
Figure 2.5 : Diagramme de flux de <i>PolyKinetic</i>	65
Figure 2.6 : Détail des fonctionnalités de <i>PolyKinetic</i>	66
Figure 2.7 : Schémas de la discrétisation spatiale	68
Figure 3.1 : Représentation schématique des modules de <i>PolyKinetic</i>	73

Figure 3.2 : Fenêtre principale du module d'importation et d'analyse des données DSC.	74
Figure 3.3 : Fenêtre principale du module de construction et de calcul des modèles cinétiques.	76
Figure 3.4 : Interface pour la comparaison des modèles cinétiques aux données expérimentales.	77
Figure 3.5 : Représentation tridimensionnelle du degré de polymérisation en fonction du temps et de la température.	78
Figure 3.6 : Interface d'analyse des nouvelles stratégies de cuisson.	79
Figure 3.7 : Fenêtre principale de l'outil <i>PolyCure</i>	81
Figure 4.1 : Évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour 1 phr de catalyseur pour différentes vitesses de chauffage.	84
Figure 4.2 : Évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour 1.5 phr de catalyseur pour différentes vitesses de chauffage.	85
Figure 4.3 : Évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour 2 phr de catalyseur pour différentes vitesses de chauffage.	85
Figure 4.4 : Évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour 2.5 phr de catalyseur pour différentes vitesses de chauffage.	86
Figure 4.5 : Degré de cuisson maximum suite à des isothermes de 60 minutes.	88
Figure 4.6 : Évolution du degré de polymérisation pour 1.5 phr de catalyseur. Résultats de DSC dynamique pour plusieurs rampes de température.	89
Figure 4.7 : Évolution de la vitesse de polymérisation pour 1.5 phr de catalyseur. Résultats de DSC dynamique pour plusieurs rampes de température.	90
Figure 4.8 : Degré de polymérisation maximal après une isotherme pendant 60 minutes.	91
Figure 4.9 : Degré de polymérisation maximal en fonction de la température.	92
Figure 4.10 : Comparaison de l'évolution de la vitesse de réaction du modèle de Kamal-Sourour (<i>kinetic model 4</i>) avec les données de DSC pour différentes vitesses de chauffage.	94

Figure 4.11 : Comparaison de l'évolution du degré de polymérisation du modèle de Kamal-Sourour (<i>kinetic model 4</i>) avec les données de DSC pour différentes vitesses de chauffage.....	95
Figure 4.12 : Comparaison de l'évolution de la vitesse de réaction du modèle de Riccardi (<i>kinetic model 2</i>) avec les données de DSC pour différentes vitesses de chauffage.....	96
Figure 4.13 : Comparaison de l'évolution du degré de polymérisation du modèle de Riccardi (<i>kinetic model 2</i>) avec les données expérimentales de DSC pour différentes vitesses de chauffage.....	97
Figure 4.14 : Comparaison de la vitesse de réaction prédite avec le modèle de Kamal-Sourour (<i>kinetic model 4</i>) et le modèle de Riccardi (<i>kinetic model 2</i>).....	98
Figure 4.15 : Comparaison l'évolution de la vitesse de réaction du modèle de Riccardi original (<i>kinetic model 2</i>) et du modèle de Riccardi avec diffusion (<i>kinetic model 3</i>). Comparaison avec des essais DSC à 3°C/min.....	99
Figure 4.16 : Comparaison de l'évolution de la vitesse de réaction du modèle Kamal-Sourour (<i>kinetic model 4</i>) et du modèle de Riccardi avec diffusion (<i>kinetic model 3</i>)..	100
Comparaison avec des essais DSC à différentes rampes de chauffage.....	100
Figure 4.17 : Comparaison de l'évolution du degré de cuisson selon modèle de Riccardi avec diffusion (<i>kinetic model 3</i>) et celui de Kamal-Sourour (<i>kinetic model 4</i>) avec les données obtenues par isoconversion pour un profil de température complexe.	101
Figure 4.18 : Évolution du degré de polymérisation pour différents taux de catalyseur. Résultats de DSC dynamique pour une rampe de température de 2°C/min.....	102
Figure 4.19 : Évolution de la vitesse de polymérisation pour différents taux de catalyseur. Résultats de DSC dynamique pour une rampe de température de 2°C/min.	103
Figure 4.20 : Comparaison de l'évolution de vitesse de polymérisation du modèle de Kamal-Sourour modifié (<i>kinetic model 2</i>) avec les données de DSC à différents taux de catalyseur avec une rampe de chauffage d'environ 2°C/min.	105
Figure 4.21 : Comparaison de l'évolution du degré de polymérisation modèle de Kamal-Sourour modifié (<i>kinetic model 2</i>) avec les données de DSC à différents taux de catalyseur avec une rampe de chauffage de 2°C/min.....	106

Figure 4.22 : Comparaison de l'évolution du degré de polymérisation du modèle de Kamal-Sourour modifié (<i>kinetic model 2</i>) avec les données de DSC avec différents pourcentages de catalyseur.....	107
Figure 4.23 : Profil de température des différents essais de calorimétrie différentielle.	108
Figure 4.24 : Évolution de l'enthalpie de réaction pour essais DSC [65].....	109
Figure 5.1 : Schémas du système moule-résine-fibres.....	115
Figure 5.2 : Évolution de la température dans le cas d'une conduction pure.	116
Figure 5.3 : Comparaison de l'évolution de la température du point au centre du système moule-résine-fibres pour différents raffinements de maillage avec $Fo = 1$ avec la solution analytique.	120
Figure 5.4 : Comparaison de l'évolution de la température du point au centre de la cavité de moule pour un maillage à 30 nœuds et différents pas de temps avec la solution analytique.	121
Figure 5.5 : Comparaison de la distribution de la température à travers l'épaisseur du composite pour différents raffinements de maillage au temps $t = 0.5s$	122
Figure 5.6 : Comparaison de l'évolution de la température aux nœuds situés à la moitié et au quart de l'épaisseur du composite pour un maillage à 60 nœuds et un Fo unitaire.	125
Figure 5.7 : Évolution du degré de polymérisation aux nœuds situés à la moitié et au quart de l'épaisseur du composite, pour un maillage à 60 nœuds et un Fo unitaire.	126
Figure A.1 : Évolution de la capacité calorifique réversible et non réversible en fonction de la température pour une résine polymérisée. Représentation de la température de transition vitreuse ultime.....	139

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A : Détermination de la température de transition vitreuse	138
ANNEXE B : Code des principaux modules du logiciel PolyKinetic	140

INTRODUCTION

Les matériaux composites sont des matériaux utilisés de plus en plus pour la fabrication de pièces dans l'industrie automobile, aéronautique, nautique et les sports. Ceci est dû notamment au fait qu'ils sont à la fois légers et très résistants comparativement aux métaux. Il existe plusieurs procédés pour fabriquer des pièces en composites tels que l'autoclave, SMC, RTM, etc. Dans la plupart de ces procédés de fabrication, il existe une phase dite de cuisson au cours de laquelle la résine qui constitue le composite polymérise. Cette phase est cruciale pour la fabrication des pièces composites, car elle limite le temps de cycle. En effet, les temps de cycles trop long sont un frein à l'application de procédés de fabrication tels que le RTM (*Resin Transfert Molding*) dans les industries à haut volume. Il est donc important de maîtriser la phase de cuisson des composites. Le présent projet porte sur la caractérisation cinétique de la polymérisation des résines thermodurcissables et l'analyse des effets thermiques intervenant lors de la cuisson à travers l'épaisseur des composites.

L'objectif de la présente étude est de développer une méthodologie de caractérisation de la cinétique de polymérisation des résines thermodurcissables. Cette méthodologie sera par la suite implantée dans un logiciel avec interface usager afin d'automatiser et faciliter son application. Une interface complète sera programmée et différents modèles cinétiques et outils de visualisation et de calcul seront intégrés afin de caractériser des résines polymères. Un autre objectif du projet est le développement d'une solution numérique pour la prédiction de la distribution de température dans l'épaisseur du composite lors de la cuisson. Cette solution sera aussi implantée dans un logiciel avec interface usager pour la simulation de l'évolution de la température et de la polymérisation à travers l'épaisseur d'un composite lors de la phase de cuisson. Le dernier objectif du projet consiste à valider les deux méthodologies proposées à l'aide des logiciels développés.

Le présent mémoire est divisé en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, une revue bibliographique est réalisée sur les matériaux composites, les procédés de fabrications et les principaux moyens pour caractériser la cinétique de polymérisation des résines thermodurcissables. Une courte revue sur les phénomènes de transfert de chaleur intervenant lors de la fabrication des matériaux composites est aussi présentée.

Le chapitre 2 porte sur les deux méthodologies proposées : l'une portant sur la caractérisation cinétique de la polymérisation, et l'autre sur la prédiction de l'évolution de la température dans l'épaisseur du composite lors de la cuisson. Les détails et explications des méthodologies seront présentés.

Le Chapitre 3 présente le logiciel *PolyKinetic* développé pour modéliser la cinétique de polymérisation sera présenté. Le logiciel *PolyCure* développé pour simuler l'évolution la température et de la polymérisation à travers l'épaisseur d'un composite.

Le Chapitre 4 porte sur l'application de la méthodologie de caractérisation proposée à une résine époxy industrielle. Le logiciel *PolyKinetic* sera mis à contribution.

Enfin le Chapitre 5 présente les différents cas utilisés afin de valider la solution de la distribution de la température à travers l'épaisseur d'un composite lors de la cuisson implantée dans le logiciel *PolyCure*.

CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTÉRATURE

Dans le présent chapitre sont présentées les informations générales sur les matériaux composites à matrice polymérique et leur fabrication. Ensuite, une revue des techniques d'analyse thermique utilisées pour étudier la polymérisation de matrice polymérique sera présentée. Les méthodes employées pour modéliser la cinétique de polymérisation des résines thermodurcissables seront aussi présentées. Pour finir, les techniques utilisées pour modéliser les transferts de chaleur intervenants durant la fabrication des pièces composites seront expliquées.

1.1. Introduction aux composites à matrice polymérique

Comme leur nom l'indique, les composites sont des matériaux issus de l'association de deux constituants non miscibles. Cette association a pour conséquence l'amélioration des propriétés physiques et mécaniques de ces constituants. Typiquement, ces constituants sont une matrice polymérique et un renfort. Le renfort est la plupart du temps sous forme de fibres et joue le rôle de squelette du composite. Il supporte la charge mécanique appliquée aux pièces composites. Les matériaux les plus couramment utilisés comme renfort sont la fibre de verre, le carbone, le kevlar ainsi que d'autres matières organiques naturelles. La matrice, présente en plus grande quantité dans le composite, sert à la fois de liant et de protection pour les renforts fibreux et transmet au renfort les sollicitations auxquelles la pièce est soumise. Une matrice polymérique est un composé organique (polymère) formé de plusieurs unités fondamentales, appelées monomères, qui se lient entre elles par une réaction chimique de polymérisation. Les polymères obtenus par la réaction de polymérisation peuvent être classés en deux catégories : les thermodurcissables et les thermoplastiques. Les polymères thermoplastiques sont constitués de macromolécules connectées entre elles par des

liaisons atomiques faibles; ce qui leur confère beaucoup de mobilité. Ils ont aussi la particularité d'avoir un comportement réversible sous l'effet de la chaleur. Pour ce qui est des polymères thermodurcissables, ils sont constitués de macromolécules connectées par des liaisons atomiques fortes qui rendent impossible leur mobilité. Pour la plupart des matrices thermodurcissables, la polymérisation est une réaction rapide et exothermique [1]. Les polymères thermodurcissables ont les caractéristiques d'avoir de bonnes propriétés mécaniques, d'être stables thermiquement et de rester rigides jusqu'à ce qu'ils se dégradent par oxydation ou combustion. C'est pour cela que les polymères thermodurcissables sont souvent utilisés comme matrices dans les composites à haute performance. Les matrices thermodurcissables couramment utilisées pour ce type de composites sont les résines polyester insaturées, vinylester et époxy.

Procédé de fabrication

Il existe plusieurs procédés de fabrication pour mettre en œuvre les pièces composites thermodurcissables. Le moulage par transfert de résine ou RTM (« *Resin Transfer Molding* ») est l'un des procédés de fabrication les plus étudiés aussi bien dans l'industrie que dans la recherche ces dernières années. Ce procédé consiste en l'injection d'une résine dans un moule rigide dans lequel un tissu de fibres a été placé au préalable [2]. La figure suivante présente les différentes étapes qui constituent le procédé RTM.

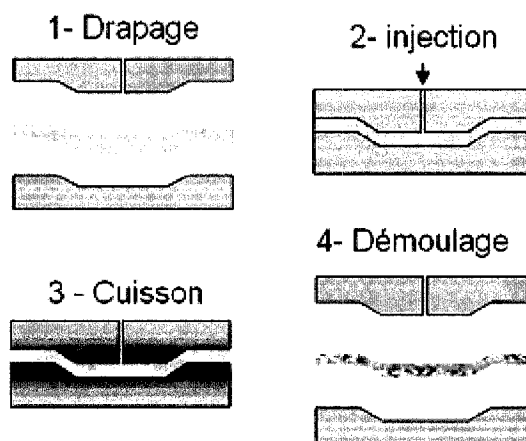


Figure 1.1 : Étapes du procédé RTM

Dans la première étape du RTM, le renfort fibreux, découpé selon la forme et la géométrie de la pièce à produire, est introduit dans la cavité du moule. Le moule est ensuite fermé puis une résine de faible viscosité est injectée à basse pression dans la cavité du moule fermé afin qu'elle imprègne les fibres. L'étape suivante est la polymérisation : c'est à cette étape que les liaisons entre les fibres et les résines s'établissent. La polymérisation est amorcée par le gradient de température à l'intérieur de la cavité du moule. Pour certaines résines, c'est le catalyseur mélangé à la résine avant l'injection qui, réagissant à la chaleur du moule, déclenche la réaction. L'étape de polymérisation est très importante dans le procédé RTM, car elle a un impact direct sur le temps de fabrication des pièces composites. En effet, le temps de cycle demeure un aspect qui limite l'application du procédé RTM dans la production de masse, car il reste encore trop long pour des cadences élevées. Lors de la dernière étape du procédé RTM, le moule est ouvert et la pièce complètement polymérisée est extraite.

1.2. Cinétique de polymérisation des résines thermodurcissables

La phase de polymérisation de la matrice est l'une des étapes les plus importantes de la fabrication des matériaux composites. En effet plus le temps de polymérisation est long, plus le temps de cycle est long et plus le coût de fabrication est élevé. Pour résoudre ce problème, il est important de pouvoir étudier l'évolution de la polymérisation, de connaître l'historique thermique des résines, mais aussi d'étudier l'influence des phénomènes intervenant lors de la polymérisation. Aussi dans cette section une revue de différentes techniques utilisées pour mesurer la cinétique de la polymérisation est présentée ainsi que les méthodes utilisées pour modéliser la cinétique de polymérisation.

1.2.1. Polymérisation des résines thermodurcissables

Il existe principalement deux types de polymérisation : la polymérisation par addition (polyaddition) et la polymérisation par condensation (polycondensation). La première consiste en l'addition, les uns à la suite des autres, d'un grand nombre de monomères identiques sur une extrémité active de la chaîne macromoléculaire pour former une chaîne linéaire plus longue. La polymérisation par addition implique la rupture des doubles ou triples liaisons carbone-carbone qui seront utilisées pour lier les monomères dans la chaîne. La polycondensation est une réaction chimique entre molécules de base possédant des groupements fonctionnels différents. Cette réaction mène à la formation d'un sous-produit qui est en général de l'eau, d'où le terme condensation. La polycondensation produit des polymères à chaînes tridimensionnelles. En général, la réaction de polymérisation des résines de thermodurcissables est une polyaddition, une polycondensation ou une combinaison des deux [3].

Le système catalytique joue un rôle très important dans le processus de réaction des matrices thermodurcissables. En effet, c'est lui qui amorce la réaction de polymérisation.

Par conséquent, Sobotka [4] propose de représenter le schéma réactionnel de la polymérisation par les étapes suivantes :

- La décomposition : le catalyseur (ex. peroxyde) se décompose sous l'effet de la température pour créer des radicaux libres, espèces radicalaires, destinées à amorcer la réaction.
- La consommation des inhibiteurs : l'inhibiteur réagit avec les radicaux libres et les neutralise.
- L'amorçage de la réaction : lorsque l'inhibiteur est totalement consommé, la réaction de copolymérisation s'amorce.
- La propagation de la réaction : Les radicaux libres n'étant plus neutralisés, ils réagissent avec les liaisons insaturées (ex. des chaînes polyester ou du styrène monomère) pour donner de nouvelles espèces radicalaires; la réaction de ces nouvelles espèces radicalaires avec de nouvelles liaisons insaturées (ex. du polyester ou du styrène) propage la réaction.
- L'arrêt de la réaction : la propagation se termine lorsque deux espèces radicalaires en croissance se rencontrent.

Cependant, ce schéma réactionnel ne décrit pas les types de liaisons chimiques qui se créent lors de la réticulation. Il ne tient pas non plus compte du processus de gélification, c'est-à-dire de l'augmentation de la viscosité apparente associée à la transition « liquide – solide » associé à la formation d'un réseau tridimensionnel.

Dans le cas de la fabrication de composites à haute performance, différents additifs sont souvent ajoutés à la formulation de la matrice afin d'améliorer les propriétés physiques de la pièce ou en faciliter la fabrication. Ces additifs peuvent avoir un impact sur la réaction de polymérisation. Les additifs couramment utilisés dans l'industrie sont:

- les catalyseurs : ils sont utilisés pour déclencher la réaction de polymérisation mais n'interviennent pas dans la polymérisation.
- les inhibiteurs : ils ont pour rôle de retarder la dégradation du composite en neutralisant les radicaux libres servant à l'initiation de la réaction de

polymérisation. Ils sont particulièrement utiles pour les résines volatiles telles les polyesters.

- les accélérateurs : en général, si on leur accorde assez de temps, les résines thermodurcissables, telles les polyesters insaturés, peuvent polymériser par elles-mêmes à température ambiante. Cependant, étant donné leur vitesse de polymérisation alors trop lente d'un point de vue pratique, un accélérateur est ajouté à la formulation de la résine afin de renforcer l'action des catalyseurs [5]. Les accélérateurs n'ayant que peu d'impact dans les résines sans catalyseur sont souvent ajoutés à la formulation des résines directement par le fabricant pour créer des résines pré-accélérées.
- les durcisseurs : ils sont souvent ajoutés aux résines époxy avant leur emploi. Les durcisseurs généralement de base amine réagissent avec les résines époxy pour former les réseaux tridimensionnels résultant de la polymérisation.
- les charges : ce sont des additifs qui servent à renforcer les résines et à améliorer leurs propriétés thermomécaniques.

Étant donné que ces additifs ont un impact sur la polymérisation des matériaux composites, il est important de tenir compte de leur influence lors de la modélisation de la réaction.

En général, les résines thermodurcissables possèdent deux caractéristiques importantes. La première est la forte exothermie provoquée par la réaction de polymérisation. Si cette chaleur libérée est mal évacuée, elle peut entraîner une augmentation importante de la température au sein du composite, et provoquer une dégradation de la pièce et de l'outillage. La deuxième caractéristique est le retrait volumique dû à la création des liaisons chimiques pendant la polymérisation. Ce retrait peut avoir une influence sur l'état des contraintes à l'intérieur du composite et, dans certains cas, provoquer des cassures dans la pièce. Il est évident que plus l'épaisseur de la pièce sera importante, plus ces deux phénomènes seront marqués. Il est donc nécessaire de caractériser la

cinétique de polymérisation et les transferts thermiques à l'intérieur la résine dans le but de maîtriser ces phénomènes.

1.2.2. Analyse de la polymérisation des matrices polymériques

Il est très difficile d'étudier la cinétique de polymérisation des polymères thermodurcissables, car la solidification de la résine due à la réticulation et la cristallisation sont des obstacles pour la plupart des techniques expérimentales [3]. Les températures et les pressions élevées lors de la polymérisation et la vitesse de la réaction, par la suite, compliquent cette étude. Il existe néanmoins plusieurs techniques pour étudier l'évolution de la réaction de polymérisation des polymères thermodurcissables. Ces techniques peuvent être classées en deux catégories : celles qui déterminent directement le degré de polymérisation et celles qui le font de manière indirecte. Les techniques directes consistent à contrôler la disparition des groupes réactifs ou l'apparition de certains composés : ce sont en général des méthodes d'analyses chimiques. Les méthodes indirectes quant à elle, contrôlent plutôt l'évolution des propriétés mécaniques et physiques de la résine lorsqu'elle polymérise : ce sont des méthodes d'analyses thermo-physiques.

1.2.2.1.Méthodes d'analyse thermo-physiques

L'analyse diélectrique dynamique (*DDA : Dynamic Dielectric Analysis*) est une technique utilisée pour étudier de manière continue la polymérisation d'une résine allant du liquide monomérique à un polymère réticulé. Cette technique implique l'utilisation de mesures électriques pour surveiller les changements de la constante diélectrique, du facteur de dissipation, de la capacitance ou de la conductance de la résine pendant la polymérisation en fonction du temps et de la température. Les paramètres électriques mesurés étant fortement sensibles aux changements de la viscosité de la résine, l'analyse

diélectrique dynamique relie donc la chimie de la polymérisation et la rhéologie aux propriétés diélectriques des polymères thermoplastiques et thermodurcissables. Maffezzoli et al. [6] ont étudié la corrélation entre les propriétés diélectriques et rhéologiques lors de la polymérisation d'un composite à matrice époxy. Ils ont montré la corrélation entre la résistivité ionique et le degré de polymérisation pendant la polymérisation d'une matrice époxy. Ils ont aussi montré la concordance entre les données issues de l'analyse diélectrique et celles de l'analyse DSC (*Differential Scanning Calorimétrie*) pour des conditions aussi bien isothermes que dynamiques. Beaucoup de chercheurs ont utilisé cette technique pour contrôler l'évolution « in-situ » de la polymérisation de résines thermodurcissable [6-8].

L'analyse de torsion de mèche (*TBA : Torsional Braid Analysis*) est une technique utilisée pour mesurer la réponse rhéologique des résines thermodurcissables en fonction du temps, de la température et du degré de polymérisation. L'analyse TBA fournit des informations concernant l'évolution du module élastique, du module de perte (ou visqueux) et de la viscosité complexe des polymères durant la polymérisation. En outre, l'information concernant la gélification, la vitrification, et la température de transition vitreuse des résines thermodurcissables polymérisées peut être obtenue [9]. Gao et al. [10] ont utilisé avec succès l'analyse de torsion de mèche pour trouver la température de transition vitreuse d'une résine époxy. Leurs résultats ont montré que la température de transition vitreuse évolue avec la température et le degré de polymérisation. Harran et Laudouard [11] ont utilisé cette technique pour repérer le point de gel d'une résine, en suivant la variation du module visqueux au cours de la cinétique de polymérisation.

La calorimétrie différentielle à balayage (*DSC : Differential Scanning Calorimetry*) est une technique d'analyse thermique qui permet d'étudier les transitions intervenant dans un polymère lorsqu'il est chauffé ou refroidit. Avec cette technique, il est possible d'évaluer la quantité d'énergie absorbée ou dégagée par un échantillon lors d'un changement de phase en fonction du temps et de la température. Typiquement un

appareil de DSC est composé d'un four qui contient en son enceinte deux capsules scellées (une capsule référence vide et une autre capsule témoin qui contient l'échantillon à étudier), un contrôleur qui permet le refroidissement ou le chauffage du four selon le signal en température demandé (voir Figure 1.2). Le chauffage est assuré de manière électrique et le refroidissement par une source soit d'azote ou un refroidisseur.

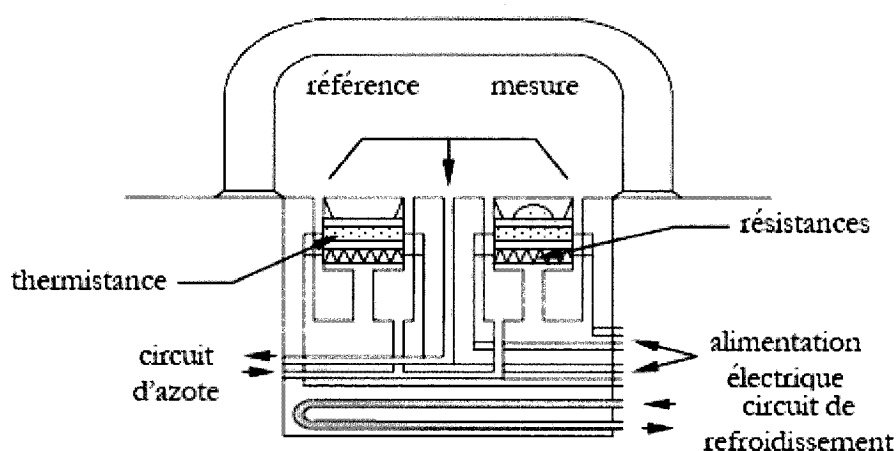


Figure 1.2 : Schéma d'un calorimètre différentiel à balayage.

La technique consiste alors à faire subir simultanément les mêmes variations de température à l'échantillon et à la référence et d'évaluer les variations du flux de chaleur entre les deux capsules [12]. Les calorimètres différentiels mesurent les changements thermiques en fonction du temps lorsque le spécimen et la référence sont soumis à une température constante (analyse isotherme) ou en fonction de la température lorsque le spécimen et la référence sont soumis à une rampe de chauffage (analyse dynamique). Compte tenu des propriétés citées, la calorimétrie différentielle à balayage est l'une des techniques d'analyse les plus faciles à utiliser, en plus de cela, elle permet de suivre la réaction de polymérisation de son début jusqu'à sa fin. Ceci explique pourquoi c'est l'une des techniques les plus utilisées par les chercheurs pour étudier la cinétique de

polymérisation des matrices thermodurcissables [3, 13, 14]. En effet, elle permet de mesurer le flux de chaleur dégagé par la réaction de polymérisation et ainsi évaluer le degré d'avancement de la réaction. Les analyses DSC servent aussi à évaluer certaines propriétés telles la température de transition vitreuse (T_g) se traduisant par une discontinuité (inflexion) dans la courbe de la capacité calorifique en fonction de la température de l'échantillon du polymère. Ce dernier passe d'un état caoutchouteux à un état dur et fragile.

1.2.2.2.Méthodes d'analyses chimiques

L'analyse chromatographique en phase liquide sous haute pression (*HPLC : High pressure liquid chromatography*) est une technique d'analyse chimique par séparation de phase utilisée pour identifier les composés chimiques d'un mélange et apprécier leur concentration. Ces dernières années, elle a été appliquée à l'étude des premières étapes de la réaction de polymérisation de résines époxy [15-17]. Dopico Garcia *et al* [18] ont appliqué cette technique pour suivre la polymérisation d'une résine époxy et ont comparé les données obtenues avec celles obtenues par des analyses DSC et DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*). Ils ont démontré que les résultats de l'analyse HPLC et DSC avaient une assez bonne corrélation. Il en était de même pour les temps de gel obtenus par HPLC et DMA. L'inconvénient de cette méthode réside dans le fait que la chromatographie liquide sous haute pression effectue une analyse point par point qui induit une certaine dispersion alors que l'analyse DSC suit la polymérisation de manière continue.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy*) est une technique d'analyse chimique basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet de mesurer à différentes

fréquences différents types de vibrations selon le type des liaisons atomiques présentes. Aussi, l'analyse spectroscopique infrarouge permet de contrôler quels sont les types de liaisons présentes dans un polymère. Plusieurs chercheurs [3, 19-21] ont utilisé avec succès la spectroscopie FTIR pour étudier la polymérisation des résines polymères tels le polyester insaturé et les résines époxy. Huang et Su [21] ont comparé les résultats d'analyses DSC avec ceux d'analyses FTIR lors de la polymérisation d'une résine polyester insaturé avec des additifs limitant le retrait. Ils ont observé une différence importante au niveau du degré de polymérisation. Cette différence démontre l'avantage d'utiliser la spectroscopie FTIR pour l'analyse des phénomènes couplés pour les résines thermodurcissables et thermoplastiques. L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier possède néanmoins des inconvénients notamment reliés au coût assez élevé et au fait que la préparation des échantillons pour les analyses et l'analyse des résultats puissent être très longues à effectuer.

1.2.3. Modélisation de la cinétique de polymérisation de résines

Un grand nombre d'études a été réalisé sur la cinétique de polymérisation de résines thermodurcissables et plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature à cet effet sous la forme suivante [22] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = F(\alpha, T) \quad (1.1)$$

où α est le degré de polymérisation et T la température. Les chercheurs se sont surtout penchés sur la relation entre la réaction chimique et d'autres variables indépendantes telles que le temps et la température [23]. En général, les modèles de ce type peuvent être classés en 2 catégories : les modèles mécanistiques et les modèles phénoménologiques.

1.2.3.1. Modèles phénoménologiques

Les modèles phénoménologiques ne considèrent pas les interactions entre les espèces chimiques présentes dans le système. Le propre de ces modèles est qu'ils ne tiennent pas compte de la chimie de la réaction, mais seulement de relations approximatives qui reflètent les cinétiques observées. Malgré la complexité de la réaction de polymérisation, ces modèles ont été développés pour modéliser la cinétique de cuisson. L'hypothèse de base de la plupart des modèles phénoménologiques est que le processus de polymérisation peut être représenté par une seule réaction [24]. Le modèle le plus simple correspond à une expression cinétique du $n^{\text{ième}}$ ordre s'écrivant sous la forme suivante [3, 13, 14, 23] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_A (1 - \alpha)^{n_1} \quad (1.2)$$

où n_1 est l'ordre de la réaction et k_A une fonction d'Arrhénius s'exprimant de la manière suivante :

$$k_A = k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (1.3)$$

où k_0 est une constante, E_A l'énergie d'activation, T la température et R la constante des gaz parfaits. Les modèles phénoménologiques ont été appliqués avec succès par quelques chercheurs pour caractériser la cinétique de réaction de résine [3, 23, 25]. Il demeure néanmoins qu'une simple expression du $n^{\text{ième}}$ ordre ne peut décrire parfaitement tous les phénomènes intervenant dans le matériau (gel, vitrification) lors de la réaction de polymérisation. En plus de cela, dans le cas d'une polymérisation isotherme, l'équation (1.3) prédit un degré de polymérisation maximal au temps zéro ce qui n'est pas le cas par exemple dans un processus de cuisson autocatalytique.

Pour pallier ce défaut, Kamal et Sourour [25] ont proposé un modèle qui représente bien la cinétique de la polymérisation de résines époxy et polyester insaturé. Ce modèle autocatalytique s'exprime sous la forme suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (1.4)$$

où m et n sont des constantes du modèle qui définissent l'ordre de la réaction et les paramètres k_1 et k_2 , des constantes d'Arrhénius.

Le degré de polymérisation de la résine est défini par l'expression suivante :

$$\alpha = \frac{Q}{Q_u} \quad (1.5)$$

où Q est la quantité de chaleur résiduelle suivant une polymérisation isotherme et Q_u est la chaleur totale de la réaction de polymérisation. Ces enthalpies de réaction sont obtenues par l'intégration de la courbe de l'évolution du flux de chaleur en fonction du temps. Pour les polymérisations non isothermes, une méthode numérique pour calculer le degré de polymérisation α et la vitesse de réaction durant l'application de la rampe de température, été proposée [25]. Selon l'équation (1.4), la vitesse de réaction initiale de la réaction autocatalytique n'est pas nécessairement zéro, puisqu'il y a une possibilité que des réactifs aient été convertis en produits par des chemins alternatifs. La vitesse de réaction atteint sa valeur maximale pour une certaine valeur intermédiaire du degré de polymérisation dépendante des valeurs des coefficients m et n . Sachant que la vitesse de réaction $d\alpha/dt$ est nulle, le degré de polymérisation à la crête est donné par l'expression suivante :

$$\alpha_p = \frac{m_1}{(m_1 + n_1)} \quad (1.6)$$

Généralement, dans un système de polymérisation autocatalytique, le flux de chaleur atteint sa valeur maximale lorsque la résine a polymérisé à 30-40% [23]. Le modèle développé par Kamal et Sourour a été utilisé par de nombreux chercheurs pour représenter la cinétique de polymérisation de résines thermodurcissables [23, 26-28]. Généralement lors de la cuisson des matériaux thermodurcissables intervient le phénomène de vitrification qui a pour effet d'arrêter la polymérisation avant qu'elle ne soit complète. Au fur et à mesure que la polymérisation et la réticulation progressent, la température de transition vitreuse (T_g) du système s'élève. Quand la température de cuisson approche la température de transition vitreuse ultime de la résine (T_g^∞), la cinétique de réaction n'est plus contrôlée par les espèces chimiques, mais par le phénomène de diffusion [29]. La mobilité des groupes réactifs est alors restreinte et la réaction de polymérisation ralentie et éventuellement s'arrête [27]. Ceci explique le fait que les valeurs expérimentales du degré de polymérisation et de la vitesse de réaction, lorsque la polymérisation est contrôlée par diffusion, sont inférieures à celles prédites par l'équation de Kamal-Sourour. Les effets reliés à la diffusion seront détaillés plus loin (voir section 1.2.4.2)

À partir d'une hypothèse de séparation des variables, Bailleul [30] propose un modèle pour lequel l'influence de la température et l'influence du degré d'avancement sur la vitesse de réaction sont indépendantes l'une de l'autre. Ce modèle s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T).G(\alpha) \quad (1.7)$$

où $K(T)$ peut se mettre sous la forme d'une équation de type Arrhénius:

$$K(T) = k_{ref} \cdot \exp \left[-A \left(\frac{T_{ref}}{T} - 1 \right) \right] \text{ et } G(\alpha) = \begin{cases} 0; 0 \leq \alpha < 1 \\ = 0; \alpha = 1 \end{cases} \quad (1.8)$$

où T_{ref} est une température choisie arbitrairement dans le domaine de travail et à laquelle est associé le paramètre k_{ref} . Dans ce modèle, l'effet de diffusion dû à la transition vitreuse est pris en considération dans la fonction $G(\alpha)$ en imposant $G(\alpha) = 0$ si $T < T_g(\alpha)$. Pour les résines polyester, la fonction $G(\alpha)$ est souvent une fonction polynomiale.

Sobotka [31] a récemment étudié la cinétique de polymérisation d'une résine polyester insaturée avec 1,5 % de catalyseur. Dans son étude, il fait une comparaison entre le modèle de Kamal-Sourour et celui de Bailleul. La conclusion de cette étude est que le modèle de Bailleul offre une meilleure représentation des données expérimentales que le modèle de Kamal-Sourour. Ce modèle a l'avantage de tenir compte de l'effet de la température de transition vitreuse avec facilité. Ruiz et Sobotka ont également comparé ces modèles avec une surface krigée [32] laquelle représente directement les données obtenues en analyse DSC. Cette surface cinétique a l'avantage de pouvoir être implantée rapidement, car aucun paramètre cinétique n'a besoin d'être déterminé. Cependant, les analyses DSC doivent être faites à des conditions thermiques semblables que celles utilisés dans le processus industriel. La comparaison des trois modèles cinétiques a montré qu'ils concordaient avec les données expérimentales. L'inconvénient de la surface krigée est qu'elle nécessite beaucoup de temps CPU (*Central Process Unit*) lorsqu'elle est utilisée pour des besoins numériques. En conclusion, la méthode de Bailleul a été présentée comme une technique attrayante pour analyser la cinétique de polymérisation en résines thermodurcissables.

Une des limitations du modèle de Bailleul est reliée à l'extrapolation des résultats à l'extérieur des valeurs mesurées dues à l'hypothèse de l'indépendance entre les effets produits par la température et ceux produits par le degré d'avancement de la réaction

[31]. Ruiz [33], pour pallier aux limites du modèle de Bailleul, ajoute un terme liant la température au degré de polymérisation. Ce nouveau modèle s'exprime comme suit :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T).(\alpha_{\max} - \alpha)^n G(\alpha) \quad (1.9)$$

où $\alpha_{\max}$ représente le degré maximal de la réaction en fonction de la température de cuisson. Ce modèle donne de meilleurs résultats sur les analyses effectués sur une résine polyester insaturée.

1.2.3.2. Modèles mécanistiques

La modélisation mécanistique de la cinétique de polymérisation tient compte des mécanismes de réaction des espèces chimiques impliquées dans la polymérisation pour établir des relations mathématiques mettant en lien la vitesse de réaction à la température et au temps. Riccardi et al [35] ont proposé un modèle mécanistique pour modéliser la cinétique de polymérisation d'une résine époxy anhydride. Selon eux, la polymérisation de la résine époxy se fait en deux étapes. Lors de la première étape, une réaction réversible transforme les espèces inactives (i) en espèces (i^*). L'étape suivante est la propagation. La Figure 1.1 illustre le mécanisme proposé.

Réactions chimiques		Implémentation mathématique
$I \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} I^*$	Réaction d'initiation	$\frac{dI^*}{dt} = k_1 I - k_2 I^*$
$I^* + m \xrightarrow{k_3} I^*$	Réaction de propagation	$\frac{dx}{dt} = k_3 I^* (1 - x)$
<i>I</i> est la forme active de l'initiateur et <i>I</i> [*] est la forme inactive de l'initiateur		

Figure 1.3 : Schéma représentatif du processus de modélisation mathématique.

L'expression de cinétique de polymérisation s'exprime donc sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \frac{d\beta}{dt} &= k_1 - (k_1 + k_2) \beta \\ \frac{d\alpha}{dt} &= k_3 (1 - \alpha) i_0 \beta \end{aligned} \quad (1.10)$$

où i_0 est la concentration initiale d'initiateur et β le rapport entre la concentration d'initiateur sous forme active et la concentration d'initiateur sous forme inactive. k_1 , k_2 et k_3 sont des constantes de vitesse de l'équation.

Han et Lee [19] ont développé un modèle cinétique pour décrire le comportement d'une résine polyester insaturée et l'importance des constantes de vitesse liée à la réaction d'inhibition et la réaction de terminaison. Par conséquent les constantes de vitesse pour l'inhibition et la terminaison (k_p et k_t) sont définies de la manière suivante :

$$k_p = A_0 \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_f}\right)^m \quad (1.11)$$

$$k_t = B_0 \exp\left(\frac{-E_t}{RT}\right) \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_f}\right)^n \quad (1.12)$$

où A_0 et B_0 sont des constantes, E_p et E_t sont respectivement les énergies d'activation pour la propagation et les réactions finales. α_f est le degré final de conversion et m et n des constantes à déterminer par la simulation numérique. Une bonne concordance entre les prédictions de l'évolution du degré de polymérisation et de la vitesse de réaction du modèle mécanistique et les résultats expérimentaux a été rapportée.

Les modèles mécanistiques étant souvent obtenus à partir des équilibres des espèces impliquées dans la réaction de polymérisation, ils sont meilleurs pour la prévision et l'interprétation. Ils ont aussi l'avantage de pouvoir s'adapter facilement aux changements dans la formulation des résines et donc peuvent être valides en dehors des limites des expériences effectuées. Cependant, parce que les réactions des thermodurcissables sont plutôt complexes, les modèles mécanistiques exigent plus de paramètres cinétiques que les modèles phénoménologiques [36]. De plus, l'avantage le plus significatif des modèles mécanistiques, qui est la capacité de simuler les systèmes pour lesquels l'historique thermique joue un rôle, n'a pas été démontré comme étant important pour les systèmes de résine actuellement utilisés en industrie [37]. C'est pourquoi des modèles phénoménologiques restent très populaires pour étudier la polymérisation des systèmes thermodurcissables.

1.2.4. Influence de facteurs additionnels sur la polymérisation et modélisation

Il existe aussi dans la littérature, des modèles additionnels qu'on applique aux modèles cités précédemment [26,27, 38-40]. Ces modèles additionnels tiennent compte de phénomènes additionnels qui interviennent durant la polymérisation de résines thermodurcissables dont notamment :

- le retardement au début de la réaction dû à la décomposition de l'inhibiteur (pour les résines de type polyester surtout);
- l'accélération de la réaction due à la présence d'un catalyseur;
- le retardement vers la fin de la réaction, car cette dernière est contrôlée par la diffusion;
- le retardement de la réaction dû à la température de transition vitreuse.

1.2.4.1.Modèle d'inhibition

La plupart des résines polyesters et vinylester utilisées pour les procédés d'injection, contiennent un composé chimique appelé inhibiteur lequel sert à augmenter la durée de conservation de la résine. En effet, ils ralentissent l'amorce de la réaction de polymérisation en gardant emprisonnés les radicaux libres initiateurs de la réaction. Les agents d'inhibition augmentent généralement de manière significative le temps de la fabrication des pièces épaisses. Autant ces inhibiteurs disparaissent rapidement aux températures normales de fabrication des pièces composites minces, autant leur cinétique de désactivation peut être très lente aux températures plus basses requises pour mettre en œuvre des pièces épaisses de qualité. Michaud et al. [40] ont rapporté un effet significatif de la lente désactivation des inhibiteurs dans la cinétique de polymérisation de résine aux basses températures. Si la concentration Z en inhibiteur est déterminée en

fonction sa concentration originale Z_0 , le changement de la concentration relative en inhibiteur Z / Z_0 est donné par :

$$\frac{d \frac{Z}{Z_0}}{dt} = -k_{inh} \quad (1.13)$$

où la constante de vitesse k_{inh} suit une loi d'Arrhénius. Le délai observé durant l'analyse DSC avant que la chaleur ne soit détectée par la cellule, connu sous le nom de temps d'induction (t_{ind}), peut être mesuré à chaque température. Les chercheurs ont supposé que la polymérisation peut commencer une fois que la concentration en inhibiteur atteint la valeur de zéro, aussi la constante de vitesse est liée au temps d'inhibition par la relation suivante :

$$k_{inh} = \frac{1}{t_{ind}} \quad (1.14)$$

La relation d'Arrhenius de la concentration en inhibiteur à un temps $t+1$ a été évaluée à partir de la relation suivante :

$$\left(\frac{Z}{Z_0} \right)^{t+1} = \left(\frac{Z}{Z_0} \right)^t - A_{inh} \cdot \exp\left(\frac{E_{inh}}{T} \right) \cdot dt \quad (1.15)$$

Selon Bailleul et al [41], il est important lors de la modélisation de la cinétique de polymérisation d'une résine, de tenir compte du temps de latence (ou temps d'induction) avant le déclenchement de la réaction. L'équation proposée pour modéliser ce temps d'induction s'écrit sous la forme suivante :

$$I_d(T, t) = t_{ref} - \int_0^t \exp\left(-C_{ind} \cdot \left(\frac{T_{ind}}{T} - 1\right)\right) dt, \quad W(I_d) = \begin{cases} 0 & \text{si } I_d > 0 \\ 1 & \text{si } I_d \leq 0 \end{cases} \quad (1.16)$$

où t_{ref} est le temps de référence, T_{ind} la température d'induction, C_{ind} une constante d'induction, I_d le temps d'induction et $W(I_d)$ la fonction poids du temps d'induction. Pour tenir compte de l'effet de la décomposition de l'inhibiteur en modélisant la vitesse de polymérisation d'une résine, il suffit de multiplier la fonction poids $W(I_d)$ avec l'expression d'un modèle standard.

1.2.4.2. Modèle de diffusion

Durant la polymérisation, à partir d'un certain état, la vitesse de réaction n'est plus uniquement fonction de facteurs chimiques. En effet, lorsque la température de réaction atteint la température de transition vitreuse de la résine utilisée, cette dernière se vitrifie. La mobilité des groupes réactants est alors gênée et limitée avec la réduction du volume libre. Cela entraîne un ralentissement de la vitesse de réaction : la réaction est alors contrôlée par la diffusion et non plus chimiquement [29]. Afin de tenir compte de ce paramètre, quelques tentatives ont été faites pour obtenir une forme générale des constantes de vitesse de la réaction de polymérisation. Selon Chern et Poehlein [39], le phénomène de diffusion intervient lorsque le degré de polymérisation atteint une valeur critique α_c . Par conséquent, la constante de vitesse k_d s'exprime de la manière suivante :

$$k_d = k_c \exp(-C(\alpha - \alpha_c)) \quad (1.17)$$

où k_c est une constante de vitesse de la réaction chimique et C une constante. D'après l'équation précédente, le contrôle de la réaction par diffusion commence brusquement lorsque $\alpha = \alpha_c$ alors qu'en réalité, cela se fait de manière progressive [38]. En effet il existe une région où le contrôle de la réaction se fait à la fois par la diffusion et par la réaction chimique. Aussi, une constante de vitesse efficace globale (k_e) peut être exprimée en termes de k_d et k_c par la relation suivante

$$\frac{1}{k_e} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_c} \quad (1.18)$$

Khanna et Chanda [38] ont défini un facteur de diffusion qui combine les équations (1.17) et (1.18) :

$$f(\alpha) = \frac{1}{1 + \exp[C(\alpha - \alpha_c)]} \quad (1.19)$$

Notez que pour $\alpha \ll \alpha_c$, $f(\alpha)$ vaut 1 et l'effet de la diffusion est alors négligeable. La vitesse de réaction effective à un degré de polymérisation donné est représentée comme le produit de la vitesse de la réaction et du facteur de diffusion $f(\alpha)$. Ce facteur de diffusion a été utilisé avec succès par de nombreux chercheurs pour décrire la cinétique de polymérisation de résine époxy et vinylester [23, 26-28]

1.2.4.3. Modèle du degré de polymérisation maximum

Afin d'assurer la qualité des pièces composites, des températures de cuisson relativement peu élevées sont de plus en plus utilisées lors de la mise en œuvre. L'utilisation de ces basses températures a permis de mettre en évidence un nouveau comportement des résines thermodurcissables durant la phase de cuisson, notamment les résines vinylester et polyester. À ces températures, la polymérisation de la résine est contrôlée par diffusion. Par conséquent, la réaction de polymérisation peut atteindre un plateau régulier avant que la conversion ne soit complètement réalisée. Le degré de polymérisation maximum final dépend donc de la température jusqu'à ce qu'elle soit suffisamment élevée pour fournir la mobilité moléculaire suffisante de manière à ce que toutes les espèces réagissent dans le système.

Kamal et Sourour [25] ont expliqué la polymérisation incomplète d'une résine en employant un paramètre de réduction dépendant de la température. Michaud et al. [40] ont analysé ces effets dans les paramètres cinétiques d'une résine de vinylester. Ils ont dénoté que le comportement cinétique de la résine au dessous de 85°C était sensiblement différent de celui précédemment rapporté par d'autres chercheurs. À des températures de polymérisation inférieures, une partie significative de la résine demeure non polymérisée. L'énergie d'activation de la résine semble être également plus petite. Michaud et al. ont utilisé une méthode directe pour expliquer la polymérisation inachevée à partir du modèle de Kamal-Sourour. Au lieu de soustraire le degré de polymérisation de l'unité comme dans l'équation du modèle, ils ont remplacé ce terme par une variable dépendante de la température ($\alpha_{\max}$) en assumant un ordre global de réaction égal à 2 ($m_1 + n_1 = 2$). L'équation suivante a été présentée :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_A \cdot \alpha^{m_1} (\alpha_{\max} - \alpha)^{2-m_1} \quad (1.20)$$

Le degré de polymérisation maximal de la résine déterminée par analyse DSC s'est avéré très inférieur à 1 aux températures typiques de mise en œuvre des pièces composites épaisses. Pour estimer le degré de polymérisation maximal de la résine, les auteurs ont utilisé la relation linéaire empirique suivante:

$$\alpha_{\max} = \alpha_0 + B \cdot T \quad (1.21)$$

où B représente la pente de la courbe et T la température de polymérisation en degré Celsius.

Selon Ruiz [33], la température de transition vitreuse (T_g) d'une résine est fortement liée à son degré de polymérisation. Au fur et à mesure que le degré de polymérisation augmente, la T_g augmente jusqu'à atteindre la température de transition vitreuse ultime (T_g^∞) correspondant à une polymérisation complète (voir Figure 1.7).

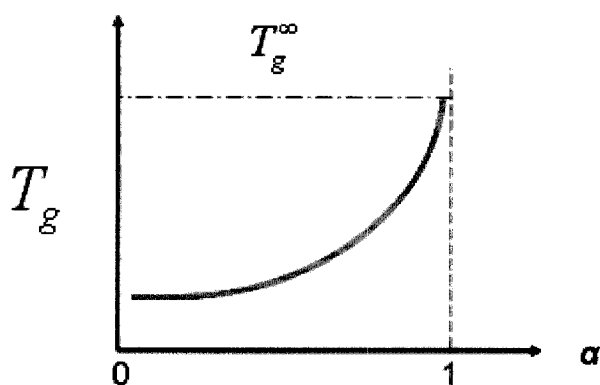


Figure 1.4 : Profil de l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du degré de polymérisation. Représentation de la température de transition vitreuse ultime (T_g^∞).

Lors de la cuisson, une fois la température de transition vitreuse atteinte (T_g), la vitesse de la réaction ($d\alpha/dt$) diminue. Ceci est dû au fait que les chaînes de polymères devenant plus rigides, la polymérisation de certaines portions de la résine reste incomplète. Il faut alors modifier les modèles cinétiques de manière à ce que la croissance du degré de polymérisation soit arrêtée à partir d'une certaine valeur du degré de polymérisation. Cette valeur correspond alors au degré de polymérisation maximal $\alpha_{\max}$ associé à la transition vitreuse de la résine. Ruiz [33] propose de calculer le $\alpha_{\max}$ de la manière suivante:

$$\alpha_{\max}(T) = 1 - (1 - \alpha_{\min}) \left(\frac{T_g - T}{T_g - B} \right)^A \quad (1.22)$$

où $\alpha_{\min}$ est le degré de cuisson minimal, T_g est la température de transition vitreuse de la résine, T est la température de cuisson et A et B des constantes du modèle. Lors de la modélisation avec un modèle cinétique donné, pour tenir compte de la limitation du degré de polymérisation ($\alpha_{\max}$) une fois la transition vitreuse atteinte, il faut juste introduire l'algorithme suivant à chaque itération de calcul :

Si $\alpha(t_i) < \alpha_{\max}$ alors

Continuer le calcul de $\alpha(t_{i+1})$

Sinon

$$\alpha(t_{i+1}) = \alpha(t_i)$$

1.2.4.4. Modélisation du pourcentage de catalyseur

Le catalyseur est une substance chimique ajoutée à la résine pour augmenter sa vitesse de polymérisation (Figure 1.8). Théoriquement, cette substance reste chimiquement inchangée à la fin de la réaction. Cela permet de réduire le temps de moulage et donc d'augmenter la productivité.

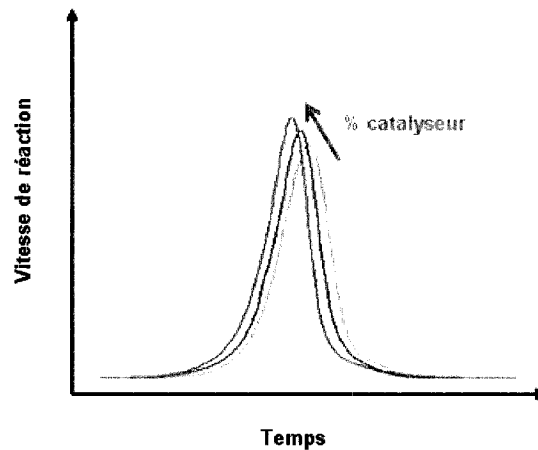


Figure 1.5 : Profil de l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du degré de polymérisation.

Han et al [26] ont proposé un modèle cinétique normalisé tenant compte de l'effet de la concentration du catalyseur dans la réaction de polymérisation. Selon ce modèle, la vitesse de conversion de la résine est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur. Par conséquent, ils ont exprimé l'équation du modèle de Kamal-Sourour (eq 1.4) de la manière suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = [B](k_1' + k_2'\alpha^m) \cdot (1 - \alpha)^n \text{ avec } \frac{k_1}{[B]} = k_1' \text{ et } \frac{k_2}{[B]} = k_2' \quad (1.23)$$

où B est la concentration de catalyseur et k_1' et k_2' sont des fonctions d'Arrhénius normalisées.

Le document le plus intéressant sur la cinétique de polymérisation des résines a été rédigé par Halley et Mackay [42] et résume différents modèles cinétiques utilisés pour différents systèmes de résine. Le Tableau 1.1 proposé par ces auteurs récapitule les différents modèles cinétiques actuels et les systèmes de résine auxquels ils sont couramment associés.

Tableau 1.1 : Modèles cinétiques pour les résines thermodurcissables [42]

Model	Expression	System	Notes
First order	$da/dt = k(1 - \alpha)$ $k = A \exp(-Ea/RT)$	Epoxy resin (DGEBA/DCA) (26)	k = rate constant Ea = activation energy A = coefficient
Second order	$da/dt = k(1 - \alpha)^2$ $k = A \exp(-Ea/RT)$	Epoxy resin (27) (DGEBA/amines) (28)	
n^{th} order	$da/dt = k(1 - \alpha)^n$ $k = A \exp(-Ea/RT)$	Polyester (15) Epoxy resin (Epoxy Novolac) (29) Epoxy resin (4)	n = reaction order
Series of n^{th} order reaction	$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_i g_i \frac{A_i}{\beta} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) (1 - \alpha_i)^{n_i}$	Tri-epoxy System (TGMDA/Novolac/carboxylate/DDS) (15)	g_i = factor A_i = coefficient β = heating rate n_i = reaction order
Polynomial	$da/dt = k \exp(-E_p/RT) (a_0 + a_1\alpha + a_2\alpha^2)$	Epoxy resin (Epoxy Novolac/Silica Filler) (8)	a_0, a_1, a_2 = constants
Autocatalytic-1	$da/dt = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n$ $k_1 = k_0 \exp(-E_1/RT)$ $k_2 = k_0 \exp(-E_2/RT)$	Polyester (30) Epoxy Novolac + filler (31) Epoxy resin (DGEBA + amine filler) (32) Thermosets (5)	n, m = reaction orders k_1, k_2 = rate constants E_1, E_2 = activation energies
Autocatalytic-2	$da/dt = (k_1 + k_2\alpha)(1 - \alpha)(B - \alpha)$	Epoxy resin (TGDDM/DDS) (33)	B = stoichiometry factor
Mechanistic	$\alpha/\alpha_{gel} = f(\text{concentration})$	Unsat Polyester/Styrene (34) Epoxy resin (TGDDM/DDS) (16)	α_{gel} = conversion at gelation
Self acceleration	$d\beta/dt = k(1 - \beta)(1 + C\beta)$	Thermosets (25)	C = constant
Self inhibition	$d\beta/dt = k(1 - \beta)(1 - \epsilon\beta)$	Thermosets (25) - diffusion limited	ϵ = constant
Combined	$d\beta/dt = k(1 - \beta)(1 + C\beta)(1 - \epsilon\beta)$	Thermosets (25)	

1.2.5. Calcul de la vitesse et du degré de polymérisation

Salla et Ramis [24] ont mis en évidence quatre méthodes pour évaluer le degré de polymérisation et la vitesse de réaction de résine à partir d'analyses DSC isothermes et dynamiques. Ils ont supposé que le flux de chaleur exothermique généré durant la polymérisation est proportionnel au nombre de doubles liaisons carbone-carbone ayant réagi dans le système. Selon ces chercheurs, le degré de polymérisation maximum est atteint lorsque toutes les doubles liaisons ont réagi et la vitesse de réaction est directement proportionnelle au flux de chaleur généré. Les expressions suivantes permettent d'évaluer la vitesse de réaction et le degré de polymérisation atteint:

$$\alpha(t) = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_R} \quad (1.24)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH/dt)_t}{\Delta H_R} \quad (1.25)$$

où le flux de chaleur généré est directement le signal calorimétrique du flux de chaleur en fonction du temps t , ΔH_R est la chaleur totale de réaction associée à la polymérisation complète de tous les groupes réactifs et ΔH_t est la chaleur dégagée jusqu'au temps t . Ce dernier peut être obtenu en intégrant directement le signal mesuré dH/dt jusqu'au temps t . Pour calculer la vitesse et le degré de polymérisation, il est nécessaire de comprendre comment le signal calorimétrique varie en fonction du temps ou de la température selon que l'analyse est isotherme ou dynamique et il faut être capable de quantifier parfaitement la chaleur de réaction. Salla et Ramis ont recensé quatre méthodes pour évaluer de degré de polymérisation et la vitesse de réaction selon la chaleur de réaction mesurée :

- Si la résine polymérise totalement à la température de cuisson, la chaleur totale de réaction peut être mesurée directement à l'aide des analyses isothermes en

intégrant le signal calorimétrique (à condition que toute la chaleur générée durant la polymérisation puisse être détectée par le calorimètre).

- Si suite à une cuisson isotherme une post-cuisson dynamique démontre la présence d'une chaleur résiduelle sur un échantillon de résine, alors la chaleur totale de réaction est la somme de la chaleur de réaction due à l'isotherme et de la chaleur résiduelle.
- Si pour la même réaction la somme de la chaleur résiduelle et de la chaleur de réaction due à l'isotherme est inférieure à la chaleur de réaction détectée lors de l'analyse dynamique, alors la chaleur de réaction totale à considérer est celle due à la cuisson dynamique.
- Si pour la même réaction la somme de la chaleur résiduelle et de la chaleur de réaction due à l'isotherme est inférieure à la chaleur de réaction détectée lors de l'analyse dynamique et ce, à cause du fait que la sensibilité du calorimètre ne permet pas de mesurer les quantités de chaleur au début et à la fin de la polymérisation, alors la chaleur de réaction totale sera le produit la chaleur de réaction due à l'isotherme et celle due à la rampe dynamique avec un facteur de correction.

En général pour des analyses dynamiques, le degré de polymérisation et la vitesse de réaction peuvent directement être calculés à partir des équations (1.24) et (1.25) en considérant que la chaleur de réaction totale est celle due à l'application de la rampe dynamique

1.2.6. Influence de la ligne de base

Typiquement, la ligne de base est la courbe mesurée par le calorimètre différentiel lorsque l'échantillon analysé ne génère aucun flux de chaleur pendant l'expérience. Dans un échantillon réactif, la ligne de base se trouve sous le pic exothermique et relie les deux plateaux de la courbe DSC du flux de chaleur. Une des principales causes du manque de précision des paramètres cinétiques provenant de données expérimentales résulte de la manière dont a été définie la ligne de base. L'enthalpie totale de réaction s'obtenant par intégration de l'aire sous la courbe de l'exothermie du flux de chaleur est liée à la ligne de base, aussi est-il important de bien définir cette dernière.

Dans le cas de transitions irréversibles qui ne surviennent qu'une seule fois durant le processus de polymérisation, et ce, sans changement de capacité calorifique, il est possible de détecter la ligne de base en répétant plusieurs fois l'essai DSC avec le même échantillon de résine polymérisée [12]. Dans tous les autres cas, la ligne de base doit être construite de manière à ce qu'elle tienne compte de l'influence des variations de la capacité calorifique. Étant donné qu'il est compliqué d'obtenir la vraie forme de cette ligne, le type de ligne de base souvent utilisé dans la littérature est la simple ligne droite dessinée entre le début et la fin du signal exothermique [43-45]. Selon Hemminger [46], une des approches les plus utilisées par les chercheurs pour évaluer la ligne de base consiste à effectuer une première analyse DSC sur un échantillon de résine puis à répéter la même analyse une seconde fois sur même échantillon. Enfin, le flux de chaleur obtenue à la première analyse est soustrait à celui obtenue à la deuxième analyse afin d'obtenir la ligne de base. Malheureusement, l'incertitude due à la mauvaise répétabilité de la ligne de base initiale et finale se répercute sur la totalité de l'incertitude liée à la construction de ligne de base.

Bailleul et al [41] ont proposé un modèle pour représenter l'évolution de la capacité calorifique d'une résine durant sa polymérisation. La capacité calorifique d'un système de résine thermodurcissable durant la polymérisation varie continuellement, selon le degré de polymérisation et la température. L'évolution de la capacité calorifique peut être interpolée par l'expression suivante :

$$Cp(\alpha, T) = Cp_0(T)(1 - \alpha) + Cp_\infty(T)\alpha \quad (1.26)$$

où Cp_0 et Cp_∞ sont respectivement la capacité calorifique de la résine à l'état non polymérisé et la capacité calorifique de la résine une fois polymérisée. Dupuy *et al* [22] ont appliqué ce modèle pour étudier l'influence de la forme de la ligne de base sur les différentes méthodes de calcul de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel. Ils ont démontré que le fait de considérer la ligne de base comme une simple droite pouvait selon la technique d'estimation de paramètres utilisés, diminuer la précision des valeurs de l'énergie d'activation calculées. Aussi, la méthode de Kissinger [47] produit des valeurs avec une exactitude remarquable alors que la méthode de minimisation des moindres carrés peut mener à des valeurs manifestement imprécises de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel.

Pour construire la ligne de base, Skordos et Partridge [37] ont développé une méthode basée sur la technique itérative de Bandara [48] basée sur le fait que le plateau entre le début et la fin de la courbe DSC du flux de chaleur correspond à la capacité calorifique initiale et finale de l'échantillon de résine étudié. Entre sa valeur initiale et sa valeur finale, la capacité calorifique évolue graduellement et dépend linéairement de l'évolution de la polymérisation. Par conséquent, ils représentent la ligne de base comme un ensemble de petits segments de droite (1000 à l'occurrence) linéaires, par les relations suivantes :

$$Slope_i = Slope_{in}(1 - \alpha) + Slope_{fin}\alpha \quad (1.27)$$

$$Intercept_i = Intercept_{in}(1 - \alpha) + Intercept_{fin}\alpha \quad (1.28)$$

où $Slope_i$, $Slope_{in}$ et $Slope_{fin}$ représentent respectivement les pentes des segments de droite intermédiaire, initial et final de même que $Intercept_i$, $Intercept_{in}$ et $Intercept_{fin}$ sont respectivement les ordonnées à l'origine des segments intermédiaire, initial et final. Le degré de polymérisation est alors calculé selon l'expression suivante :

$$\alpha = \frac{\int_0^t (S(t) - B(t))dt}{\int_0^{t_f} (S(t) - B(t))dt} \quad (1.29)$$

où $S(t)$ représente le signal DSC, $B(t)$ la valeur de la ligne de base et t_f le temps final.

1.2.7. Techniques d'estimation des paramètres cinétiques

Selon Salla et Ramis [24] l'équation de la vitesse de réaction isotherme par laquelle l'estimation des paramètres de cinétique débute, s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1.30)$$

Où $f(\alpha)$ est une fonction du degré de polymérisation et k une constante de type Arrhénius de la forme suivante :

$$k = k_o \exp(-E / RT) \quad (1.31)$$

où k_o est le facteur pré-exponentiel et E l'énergie d'activation.

1.2.7.1. Analyses isothermes

Une première technique pour estimer les paramètres cinétiques à partir des données d'analyses DSC isothermes est l'ajustement autocatalytique qui suppose que tout le processus de polymérisation peut être représenté par une seule réaction avec une seule énergie d'activation constante. L'équation de la vitesse de réaction s'écrit sous la forme :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \alpha^m \quad (1.32)$$

où sous la forme logarithmique suivante :

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln k + n \ln(1 - \alpha) + m \ln \alpha \quad (1.33)$$

où m et n représentent les ordres de la réaction. Pour déterminer les paramètres cinétiques avec le modèle autocatalytique, il faut d'abord effectuer différentes analyses isothermes de DSC à différentes températures puis déduire à partir des résultats de ces analyses l'évolution du degré et de la vitesse de polymérisation pour les différentes analyses et ensuite ajuster ces résultats à l'équation cinétique. Les ordres de la réaction et les constantes de vitesses sont déterminés pour chaque température d'isotherme par l'application d'une régression multilinéaire sur l'équation (1.33). Le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation sont trouvés à partir de la représentation linéaire de $\ln k$ en fonction de $1/T$ selon la loi d'Arrhenius.

La littérature fait mention de méthodes dites d'isoconversion appliquées afin d'estimer les paramètres de cinétique de polymérisation [24, 49, 50]. Dans la présente section, une analyse exhaustive de ces méthodes d'isoconversion sera présentée. L'une des méthodes d'isoconversion utilisées couramment est l'ajustement par isoconversion selon l'équation suivante [24]:

$$\ln t = A + \frac{E}{RT} \quad (1.34)$$

où pour chaque valeur du degré de polymérisation la constante A prend la valeur suivante :

$$A = \ln \left[\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{dt} dt \right] - \ln k \quad (1.35)$$

Cette méthode consiste d'abord à choisir des valeurs d'intérêt du degré de polymérisation. Ensuite, il faut déterminer géométriquement le temps requis pour atteindre chacun de ces degrés de polymérisation suite à différentes isothermes. Les courbes de l'évolution du degré de polymérisation en fonction du temps pour les

différentes isothermes sont mises à profit à cette étape. L'ensemble des points de coordonnées (t, T) trouvés dans l'étape précédente permet de tracer les courbes d'évolution du $\ln t$ en fonction $1/T$ pour chaque degré de conversion. Il ne reste alors qu'à déterminer de manière géométrique l'énergie d'activation E et la constante A car selon l'équation (1.34) : A représente l'ordonnée à l'origine et E/R la pente.

À l'aide des données d'analyses DSC isothermes, il est aussi possible d'estimer les paramètres de la cinétique de polymérisation en utilisant la méthode d'isoconversion de Friedman [49]:

$$\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \right] = \ln [k_0 f(\alpha)] + E/RT \quad (1.36)$$

À l'aide de cette équation, l'énergie d'activation et la constante $\ln[k_0 f(\alpha)]$ sont déterminées graphiquement à l'aide d'une droite, le facteur E/R représentant la pente et $\ln[k_0 f(\alpha)]$ l'ordonnée à l'origine.

Selon Salla et Ramis [24], l'avantage des deux dernières techniques présentées, comparées à l'ajustement autocatalytique est le fait qu'elles permettent de déterminer l'énergie d'activation pour un degré de polymérisation donné sans nécessairement connaître la fonction $f(\alpha)$. De plus, les méthodes d'isoconversion peuvent être appliquées pour différents degrés de conversion afin de suivre l'évolution de la réaction de polymérisation et de vérifier si une seule énergie d'activation peut décrire tout le processus tel que supposé dans le modèle autocatalytique. Selon ces deux chercheurs, l'ajustement isoconversion $\ln t = A + E/RT$ est la méthode la plus facile et donne des résultats plus précis que les deux autres méthodes dont la précision dépend du choix de la ligne de base et des limites d'intégration du signal calorimétrique.

1.2.7.2. Analyses dynamiques

Différents chercheurs se sont penchés sur des méthodes d'estimation de paramètres cinétiques à partir de données dynamiques en DSC. En général, les méthodes trouvées sont appropriées pour les modèles cinétiques du $n^{\text{ième}}$ ordre. Dans le cas d'analyses DSC dynamiques, l'équation (1.30) est toujours valide et la vitesse de réaction peut aussi s'exprimer en fonction de la température par la relation suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi \frac{d\alpha}{dT} \quad (1.37)$$

où ϕ est la rampe linéaire de chauffage. Selon Salla et Ramis [24], sachant que l'expression de la vitesse de réaction a la même expression (à un facteur près) aussi bien pour les analyses isothermes que dynamique, l'ajustement selon l'équation d'isoconversion $\ln[d\alpha/dt] = \ln[k_0 f(\alpha)] + E/RT$ peut être utilisé pour estimer les paramètres cinétiques tels que présentés à la section précédente. Dans ce cas, la relation linéaire entre $\ln[d\alpha/dt]$ et $1/T$ sera déterminée à partir des analyses dynamiques à différentes rampes chauffage.

La méthode de Kissinger [47] est l'une des premières méthodes d'isoconversion développées exploitant les analyses dynamiques de DSC pour estimer les paramètres de cinétique de polymérisation. Cette méthode est basée sur l'hypothèse selon laquelle le pic exothermique coïncide avec la vitesse de réaction maximum et s'exprime sous la forme suivante :

$$\ln \left[\frac{d\phi}{T_p^2} \right] = \ln \left[\frac{k_0 R}{E} \right] - \left[\frac{E}{RT_p} \right] \quad (1.38)$$

Où T_p est la température du pic exothermique. Selon l'équation précédente, l'énergie d'activation E et le facteur pré-exponentiel k peuvent être obtenus à partir de la pente et l'intersection avec l'ordonnée de la droite représentant la relation entre $\ln[d\phi/T_p^2]$ avec $1/T_p$. Cette méthode est catégorisée dans les méthodes d'isoconversion.

La méthode d'Ozawa [51] est une autre des méthodes d'isoconversion pour l'estimation des paramètres cinétiques à partir de données dynamiques de DSC. Dans cette méthode, l'équation de vitesse sous sa forme intégrée, s'exprime sous la manière suivante :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{dt} = \frac{k_o}{\phi} \int_0^\alpha \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (1.39)$$

Les valeurs du second membre de l'équation (1.39) peuvent être exprimées à l'aide d'une fonction polynomiale. En utilisant l'approximation de Doyle [52] pour l'intégrale de la température à un degré de polymérisation donné, on obtient la relation suivante :

$$\log \phi = A' - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (1.40)$$

où pour chaque degré de polymérisation la constante A' prend la valeur suivante :

$$A' = \log \left[\frac{k_o E}{g(\alpha) R} \right] - 2.315 \quad (1.41)$$

À l'aide de l'équation (1.40), il est possible de déterminer l'énergie d'activation E et la constante A' graphiquement à l'aide la droite de $\log(\phi)$ en fonction de $1/T$.

Peyser et Bascom [53] ont mis en évidence la principale faiblesse des mesures isothermes de DSC laquelle provient du fait que 10% des données isothermes du début de la polymérisation ne sont pas suffisamment précises, particulièrement quand l'échantillon doit être chauffé rapidement jusqu'à la température d'essai. Ces mesures ont aussi l'inconvénient de prendre beaucoup plus de temps que les mesures dynamiques. On peut aussi mentionner le fait que certains appareils de DSC ne sont pas assez sensibles pour mesurer le flux de chaleur généré pour de basses températures de polymérisation. Étant donné ces imperfections, il peut être parfois difficile d'évaluer la relation entre les constantes de vitesses et la température de polymérisation à partir des données d'analyses DSC de polymérisation isotherme; aussi est-il plus intéressant d'exploiter les données des analyses dynamiques.

Plus récemment, Starink [49] a effectué une étude sur la détermination de l'énergie d'activation à partir d'analyses de polymérisation avec des rampes de chauffage linéaire. Il a aussi effectué une comparaison entre différentes méthodes d'isoconversion. Il a classé les méthodes d'ajustement par isoconversion dans deux catégories :

- Les méthodes de types A telles que les méthodes de Friedman [49]: Elles ne font aucune approximation mathématique mais elles requièrent la détermination des températures $T(\phi)$ et des vitesses de réaction auxquelles un niveau de polymérisation équivalent est atteint pour les différentes rampes de chauffage β .
- Les méthodes de type B telles que la méthode d'Ozawa [51] qui appliquent une gamme d'approximations pour l'intégrale de la température.

Dans les cas où il existe quelques incertitudes sur la précision de la ligne de base et où il y a des limites quant à l'exactitude de la détermination des vitesses de transformation, les méthodes de type B seront souvent plus précises que les méthodes de type A.

Malgré la diversité des méthodes d'isoconversion disponibles dans la littérature, la méthode des moindres carrés non linéaires est l'une des techniques d'estimation des paramètres cinétiques les plus utilisées [30, 43, 26-28, 54, 23].

Atarsia et Boukhili [50] ont proposé une méthode d'isoconversion qui permet de prédire le degré de conversion en fonction du temps sous des conditions isothermes à partir d'essais dynamiques de calorimétrie différentielle. La particularité de cette méthode réside dans le fait qu'elle permet de transformer les courbes du degré de cuisson en fonction du temps, provenant aussi bien d'analyses DSC isothermes à différentes températures isothermes que d'analyses DSC dynamiques pour différents taux de chauffage, en courbes d'isoconversion. Ces courbes présentent l'évolution du temps de cuisson en fonction de la température. Les courbes d'isoconversion sont ensuite discrétisées afin d'obtenir les données transformées de l'évolution du degré de polymérisation en fonction du temps. Une bonne concordance entre les résultats de cette méthode et les données dynamiques a été prouvée. Concernant les données dynamiques, Atarsia et Boukhili ont proposé une loi de puissance pour représenter la relation entre le temps et le taux de chauffage en utilisant le degré de polymérisation comme paramètre. Avec cette loi, ils ont déduit les degrés de polymérisation d'analyses dynamiques avec des taux de chauffage plus petits et plus grands que ceux employés expérimentalement. Les courbes dynamiques d'isoconversion ont été calculées et utilisées pour déterminer les degrés de polymérisation isothermes. Les données obtenues par cette méthode ont démontré une bonne concordance avec les données expérimentales.

D'après la méthode d'isoconversion d'Atarsia et de Boukhili, pour transformer des données d'analyses DSC dynamique en données d'analyses isothermes, les étapes suivantes doivent être réalisées.

- a) Les courbes du degré de polymérisation en fonction du temps doivent être mises sous la forme de courbe logarithmique en se basant sur la fonction de puissance suivante :

$$t = 10^a V^b \quad (1.42)$$

où t est le temps nécessaire pour que la résine soumise ait un degré de polymérisation donné suite à l'application d'un taux de chauffage (V). Les constantes a et b représente, respectivement, l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite. La Figure 1.4 montre un exemple de représentation logarithmique de données d'analyses dynamiques DSC effectuées sur une résine époxy.

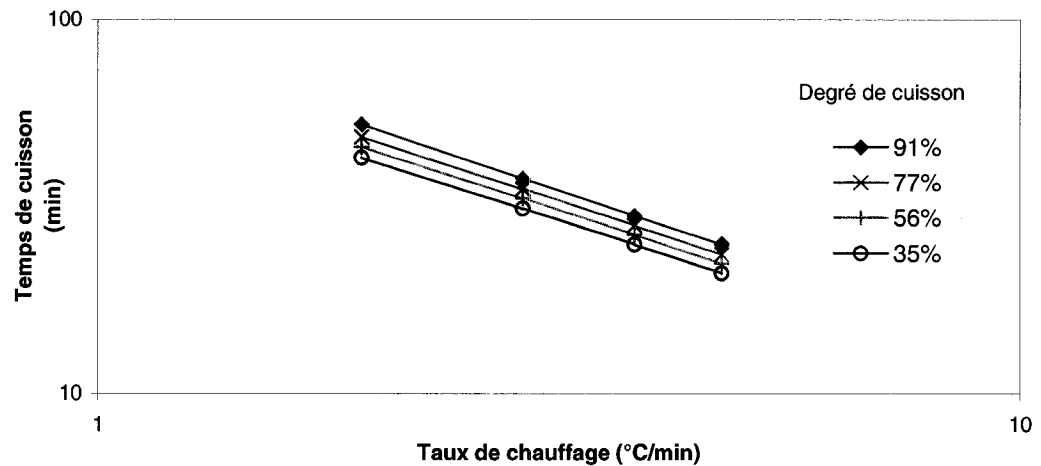


Figure 1.6: Représentation logarithmique de courbes d'isoconversion

- b) D'après la Figure 1.6, à chaque degré de polymérisation α_i , est associé un temps de cuisson t_i et un taux de chauffage V_i . Ainsi, le point de coordonnées $(V_i, t_i)_{\alpha_i}$ est équivalent au point de coordonnées $(t_i, T_i)_{\alpha_i}$ dans l'espace temps-température d'après l'équation :

$$T_i = V_i * t_i \quad (1.43)$$

Il est alors possible, d'après l'équation (1.43), d'obtenir les courbes du temps de cuisson en fonction de la température pour différents degrés de cuisson α_i . La Figure 1.7 montre les courbes du temps de cuisson en fonction de la température obtenues à partir des courbes de la Figure 1.6.

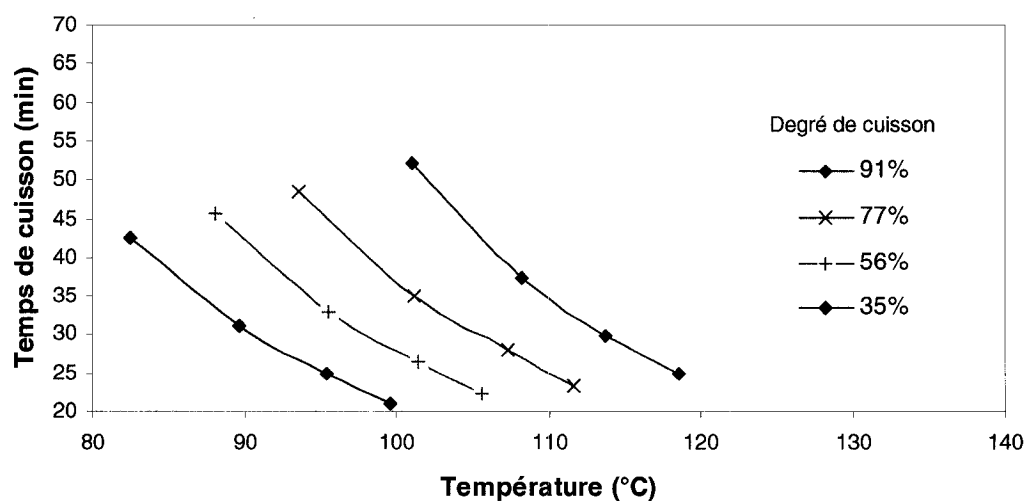


Figure 1.7: Courbes d'isoconversion du temps de cuisson en fonction de la température pour différents degrés de cuisson.

Il est possible de prédire l'évolution du degré de cuisson suite à l'application de n'importe quelle température isotherme à partir des courbes de la Figure 1.7. Il suffit de tracer une ligne verticale correspondant à la température isotherme voulue et de collecter les points de coordonnées (α_i, t_i) correspondant à l'intersection entre la ligne de l'isotherme et les courbes relatives aux différents degrés de cuisson. La courbe du degré de polymérisation en fonction du temps est par la suite obtenue à partir des couplets collectés. La Figure 1.8 montre comment extraire les points (α_i, t_i) qui serviront à représenter l'évolution du degré de cuisson lors de l'application d'une rampe de

température de 100°C et la Figure 1.9 présente la courbe de l'évolution du degré de polymérisation en fonction du temps obtenue.

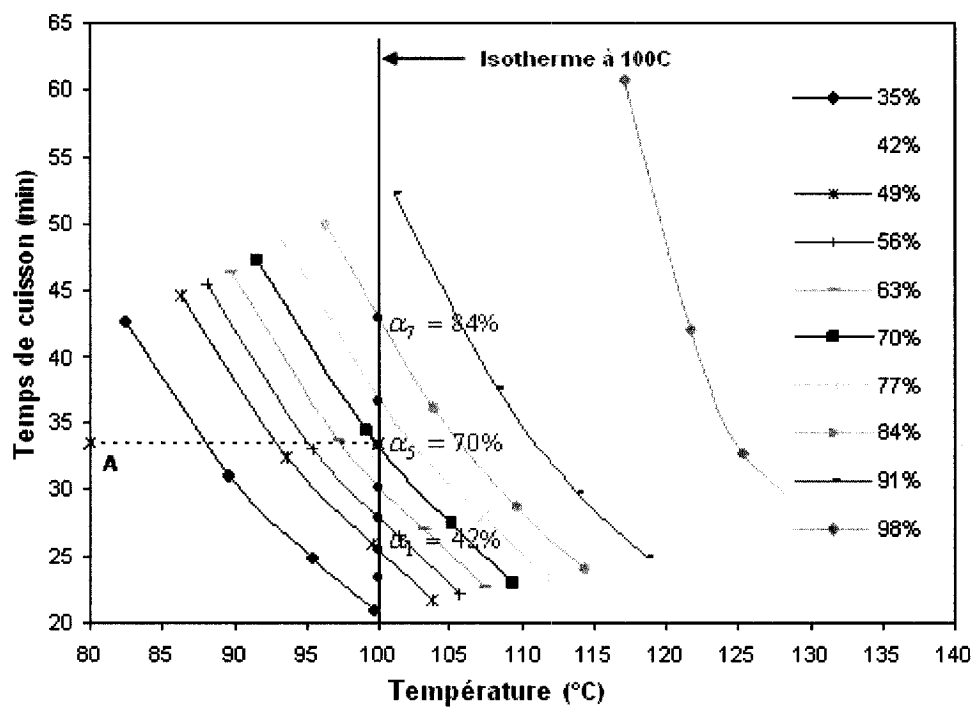


Figure 1.8: Courbes d'isoconversion: le point A correspond au temps requis pour atteindre un degré de cuisson de 70% suite à une isotherme de 100°C.

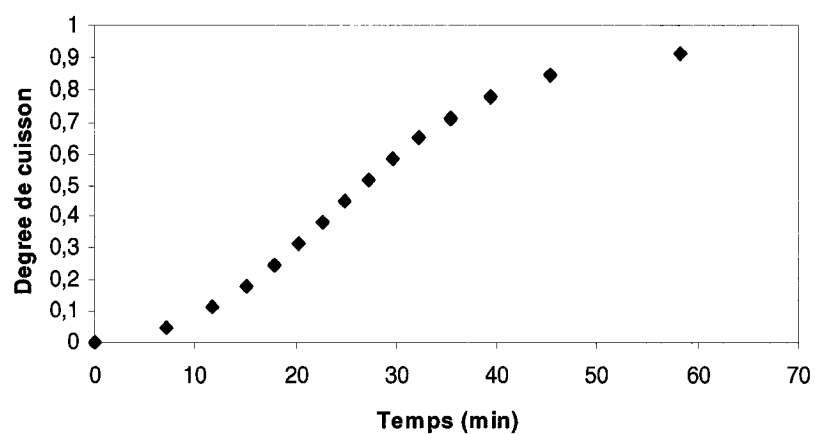


Figure 1.9: Évolution du degré de polymérisation suite à l'application d'une isotherme de 100°C prédite à l'aide de l'isoconversion.

1.2.8. Logiciels existants

Kinetics2000 est un logiciel développé aux États unis par la compagnie *Humble instruments & Services Inc.* pour Windows 95/98/NT qui permet de calculer les paramètres de la cinétique de polymérisation. Kinetics2000 emploie diverses méthodes simples de régression linéaire pour déterminer des conjectures initiales pour la régression non linéaire de différents modèles cinétiques. Toutes les méthodes de régression linéaire sont des variations des méthodes d'isoconversion, incluant la méthode de Friedman, une méthode à taux de chauffage multiples (Coats-Redfern) et plusieurs dérivées de la méthode de Kissinger. La méthode de Friedman s'applique à n'importe quel historique thermique, alors que les deux dernières méthodes s'appliquent seulement aux données relatives à des taux de chauffage constants. Pour les méthodes dérivées de Kissinger, des corrélations impliquant la largeur du profil et l'asymétrie relative aux profils d'une réaction de premier ordre sont employées pour estimer l'ordre de réaction, l'ordre de nucléation, ou la distribution gaussienne d'énergie d'activation. Les données utilisées en tant que paramètres d'entrée du logiciel Kinetics2000 proviennent d'instruments de pyrolyse.

Le logiciel d'AKTS-TA permet d'utiliser et d'analyser la cinétique de réaction chimique à l'aide des modèles d'isoconversion dont entre autres les modèles de Friedman et d'Ozawa. Les analyses étudiées peuvent être effectuées sous des conditions isothermes ou dynamiques. Le logiciel d'AKTS-TA détermine les meilleurs arrangements cinétiques, les paramètres d'Arrhenius, les modèles cinétiques et leurs contributions. En raison de la nature multiple des réactions chimiques, ce logiciel utilise un critère statistique afin de déterminer s'il est nécessaire d'utiliser des modèles additionnels. Il permet aussi de prédire l'avancement de la réaction étudiée pour différentes rampes de chauffage (isotherme ou dynamique) à l'aide des paramètres cinétiques calculés. Les données utilisées en tant que paramètres d'entrée du logiciel d'AKTS-TA proviennent de simples fichiers ASCII.

1.3. Thermique du procédé RTM

Dans le procédé RTM, plusieurs phénomènes interviennent durant la phase de remplissage du moule : les parois chauffées du moule transmettent de la chaleur aux renforts et à la résine, cette dernière polymérise et ce qui génère de la chaleur et son mouvement transfère de la chaleur. Compte tenu du caractère exothermique de la polymérisation, du transfert d'énergie (par conduction et convection) dans la cavité du moule, il est important d'analyser les phénomènes thermiques survenant durant le remplissage du moule. Afin de modéliser les effets des transferts de chaleur lors de la mise en œuvre d'une pièce composite, il est nécessaire d'évaluer le bilan énergétique entre chacun des constituants du composite. Généralement, deux approches peuvent être utilisées pour déterminer la distribution de température dans la cavité de moule [3, 13, 14]. Dans la première approche, la résine et les fibres sont considérées comme des constituants séparés : elles ont donc des températures différentes tout au long de la fabrication. Dans la deuxième approche, on considère que la résine et les fibres ont la même température : c'est le modèle à l'équilibre. Selon Rudd et al. [14], cette dernière approche modélise mieux le procédé RTM que la première approche, compte tenu du débit relativement bas de la résine.

Ainsi, à l'aide du théorème de la moyenne volumique et en appliquant le modèle d'équilibre entre la résine et les fibres, le transfert de chaleur à l'intérieur du moule lors la phase de cuisson est régi par l'équation suivante [57] :

$$\tilde{\rho}\tilde{Cp}\frac{\partial T}{\partial t} + \phi\rho_r Cp_r \nabla(\bar{v}.T) = \tilde{k}.\Delta T + \phi\rho_r H_{tot}\dot{H} \quad (1.44)$$

Avec

$$\begin{aligned} \tilde{Cp} &= Cp_r w_r + Cp_f w_f, \quad \tilde{\rho} = \rho_r \rho_f / (\rho_r w_r + \rho_f w_f) \\ \tilde{k} &= k_r k_f / (k_r w_r + k_f w_f), \quad w_r = (\phi / \rho_f) / (\phi / \rho_f + (1 + \phi / \rho_r)) \\ w_f &= 1 - w_r \end{aligned} \quad (1.45)$$

où $\tilde{Cp}$ est la capacité calorifique moyenne du système résine/fibres,

Cp_f est la capacité calorifique de la résine,

Cp_r est la capacité calorifique des fibres,

H_{tot} est la chaleur générée par la réaction de polymérisation,

$\bar{v}$ est la vitesse moyenne de la résine,

$\tilde{\rho}$ est la densité moyenne du système résine/fibres,

ρ_r est la densité de la résine,

ρ_f est la densité des fibres,

T est la température,

$\tilde{k}$ est la conductivité thermique moyenne,

k_r est la conductivité thermique de la résine,

k_f est la conductivité thermique des fibres,

ϕ est la porosité,

∂z est selon l'épaisseur,

w_r est la fraction massique de la résine et

w_f est la fraction massique de fibres.

Ruiz [33] rapporte les catégories de phénomènes inter-reliés intervenant lors de la fabrication des composites, que sont :

- les phénomènes rhéologiques : ils dépendent de la température et du degré de polymérisation par la viscosité de la résine. Réciproquement, le champ de vitesse caractérisant l'écoulement de la résine, transporte les espèces chimiques et influence la distribution de température. Le champ de vitesse détermine également comment la pièce va être progressivement saturée en résine et la quantité de la chaleur qui sera générée par la dissipation visqueuse.
- Les phénomènes chimiques : Le couplage entre la cinétique de résine et les effets thermiques est également très important. En effet, la réactivité chimique augmente avec la température et le caractère exothermique de la réaction de polymérisation suffit habituellement pour augmenter la température.
- Les phénomènes thermiques : Quelques paramètres thermiques dépendent également de la température et du degré de la polymérisation (la chaleur spécifique, conductivité thermique, etc.).
- Les phénomènes viscoélastiques : les propriétés viscoélastiques dépendent de la température et du degré de conversion. Les propriétés mécaniques de la résine se développent avec le degré de polymérisation, mais baisse avec la température. Le rapport contrainte-déformation dépend de la température par la dilatation/contraction thermique de la résine et est lié au degré de polymérisation en raison du rétrécissement chimique produit pendant la réticulation. Et finalement, les phénomènes viscoélastiques sont également dépendants du temps.

Pour résoudre cette complexité, de nombreuses recherches dans la littérature ont été consacrées au développement de modèles mathématiques et à la simulation numérique des différents phénomènes que sont : l'écoulement de résine, le transfert de chaleur, la réaction de polymérisation et le rapport contrainte-déformation.

L'équation d'énergie a été résolue par les éléments finis et les différences finies. Guyonvach *et al.* [56] ont présentés une analyse des transferts thermiques intégrée avec un modèle 3D de remplissage non isotherme. Ils ont employé la méthode de Taylor-Galerkin dans un modèle d'éléments finis, lequel permet de garantir une stabilité et une précision raisonnable du calcul de la température même lorsque le terme de convection devient dominant. Cependant, étant donné que l'approche numérique n'est pas stable tout le temps, est-elle difficile à utiliser. La simulation numérique calcule la distribution tridimensionnelle de la température à l'intérieur du moule chauffé et dans ses parois. Ces calculs prennent beaucoup de temps au niveau processeur. Les résultats obtenus de la distribution de température dans un moule préchauffé ont montré une bonne concordance avec l'expérience. La température calculée lors des simulations de la phase de remplissage du moule permet de reproduire les gradients à hautes températures observés expérimentalement pendant l'imprégnation des fibres à travers l'épaisseur de la pièce et du moule.

Tucker [57] a présenté une analyse complète des enjeux dans la modélisation des transferts thermiques et de la réaction chimique dans le moulage par transfert de résine. La discussion a été organisée autour de quatre étapes de modélisation : l'incorporation des phénomènes physiques à un modèle, la collecte des données sur les propriétés des matériaux, l'analyse du modèle pour mieux comprendre les phénomènes physiques et la résolution du modèle pour des cas appropriés. Une dérivation rigoureuse des équations régissant par la méthode du volume moyen local a éclairci des ambiguïtés au niveau de la façon dont certains termes devraient être manipulés, et a présenté la nécessité d'ajouter un terme de dispersion dans les équations d'énergie et de polymérisation. L'auteur a présenté un ensemble de paramètres sans dimensions pour les modèles d'écoulement, de transfert thermique et de polymérisation et des solutions analytiques pour quelques cas spéciaux.

Une autre observation importante a été faite par Lebrun et al. [58] au sujet de la distribution de température à travers épaisseur des parois du moule pendant la phase de remplissage. Les températures rapportées ont été enregistrées en utilisant des thermocouples de fil placés entre les couches de renfort et acier « engainé » des thermocouples dans un moule RTM plat en acier. Ils ont mis en évidence la nécessité d'avoir des mesures fiables de la température et de la pression pour valider les modèles numériques en prouvant qu'une couche de frontière thermique est développée pendant la phase d'imprégnation. Ils ont montré que les variations de la température à travers l'épaisseur ont une influence sur la formation des défauts à mi-épaisseur dans le plan des pièces épaisses. Gauvin et Trochu [59] ont présenté une discussion sur l'écoulement dans des préformes multicouches. Des résultats expérimentaux montrant l'influence de la température du moule sur la température de la résine ont été présentés. Ils ont montré que les simulations non isothermes du remplissage doivent considérer la température de la résine comme variable à travers l'épaisseur de la pièce. La viscosité de la résine étant extrêmement sensible à la température, une simulation fiable devrait donc tenir compte de cette dépendance.

CHAPITRE 2 : PROPOSITIONS

Le procédé RTM est un procédé de fabrication qui comporte de nombreux avantages. En effet, il permet de fabriquer des pièces structurales, de forme complexe et de grande taille. Il satisfait aussi les exigences environnementales et de sécurité de non émission de solvant, car la mise en œuvre est réalisée en moule fermé. Cependant, ce procédé n'a que peu de succès jusqu'à présent auprès des industries de production de pièces à haut volume telle l'industrie automobile. La raison majeure de cette impopularité réside dans le fait que le procédé RTM n'est pas assez maîtrisé. Cela s'explique notamment par des temps de cycles trop longs et une qualité du fini de surface des pièces pas garantie. Pour résoudre ce problème, de nombreuses études ont mis l'accent sur le développement de méthodes et de moyens pour améliorer le procédé de fabrication RTM afin de maîtriser les différentes phases de la fabrication. Certains chercheurs se sont penchés entre autres sur la phase de remplissage du moule, la mise en place du composite et la phase de cuisson. Les paramètres de mise en œuvre des pièces composites ont été étudiés conduisant au développement de modèles pour les représenter afin de pouvoir faire des simulations par la suite. Le présent projet se concentre sur la phase de cuisson du composite une fois la résine injectée dans le moule. L'efficacité du déroulement de cette phase est étroitement liée au temps de cycle du procédé RTM et à la qualité du fini de surface. En effet meilleure est la maîtrise de la réaction de polymérisation et plus il est aisé d'estimer le temps nécessaire à la fabrication des composites et de minimiser le phénomène de retrait, lequel affecte grandement le fini de surface des pièces.

Dans le chapitre précédent, différentes méthodes pour suivre l'évolution de la polymérisation des résines thermodurcissables, différents modèles de la cinétique de polymérisation et différentes techniques pour déterminer les paramètres cinétiques ont été présentés. Ces méthodes, modèles et techniques étaient la plupart du temps indépendants les uns des autres. Pour combler le vide qui existe quant à l'automatisation,

voire la standardisation du processus de caractérisation de la cinétique de polymérisation des résines thermodurcissables, dans l'étude courante, il est proposé une approche globale de caractérisation thermochimique des résines thermodurcissables lors de la phase de cuisson. Cette approche de caractérisation est composée d'une première méthodologie pour caractériser la cinétique de polymérisation des thermodurcissables et d'une autre pour caractériser le transfert de chaleur dans le cadre de la cuisson selon l'épaisseur d'une pièce composite.

2.1. Méthode de caractérisation de la cinétique de polymérisation

La méthode de caractérisation proposée dans ce mémoire consiste à ajuster les modèles cinétiques développés dans la littérature aux données expérimentales. Les modèles retenus pour ce projet sont pour la plupart des modèles phénoménologiques. Ce sont les modèles de Kamal-Sourour [25], de Bailleul [30], de Ruiz [33], de Riccardi [35] et le modèle autocatalytique [50]. Aux modèles précédents peuvent être combinés les modèles additionnels que sont le modèle de diffusion [27], le modèle du alphamax [33], le modèle de décomposition de l'inhibiteur [41] et le modèle du pourcentage de catalyseur [26]. Pour ajuster les prédictions de ces modèles aux données expérimentales, il est nécessaire de minimiser une certaine fonction appelée fonction objectif ou mérite. L'expression mathématique de la fonction est :

$$\chi^2(\beta) = \sum_{i=1}^N [y_i - y(x_i; \vec{a})]^2 \quad \text{avec } y = \frac{d\alpha}{dt} \quad (2.1)$$

où N est le nombre de points expérimentaux obtenus suite aux analyses DSC, $\vec{a}$ le vecteur des paramètres cinétiques.

Un modèle itératif de régression non linéaire a été appliqué pour minimiser la fonction $\chi^2(\beta)$. La Figure 2.1 résume le processus itératif de la méthode de régression non linéaire appliquée. La première étape de ce processus consiste à donner des valeurs initiales aux paramètres cinétiques à trouver. La fonction mérite est ensuite calculée une première fois à l'aide de ces estimations. L'étape suivante consiste à ajuster les paramètres cinétiques de manière à ce que le modèle puisse coïncider avec les données expérimentales. Typiquement, un algorithme est utilisé pour réaliser cet ajustement. À l'aide des paramètres calculés lors de l'ajustement, la fonction mérite est calculée une nouvelle fois et comparée à celle calculée précédemment. Tant qu'il persiste une différence notable entre les deux fonctions objectives, un nouvel ajustement des

paramètres cinétique est réalisé afin de calculer une nouvelle fonction mérite plus ajustée. Cette nouvelle fonction mérite est alors comparée avec la précédente. La boucle d'ajustement des paramètres et de calcul de la fonction mérite est brisée une fois qu'il n'y a plus de différences entre les fonctions mérites calculées consécutivement.

Dans la présente étude, c'est la méthode de *Levenberg-Marquardt* [60] qui est utilisé pour réaliser l'ajustement des paramètres cinétiques. Cette méthode est reconnue pour sa robustesse. La méthode de Levenberg-Marquardt est une stratégie de recherche de la fonction objectif minimum utilisant au mieux le schéma suivant :

$$a_i = a_{i-1} - (H + \lambda \text{diag}(H))^{-1} \vec{\nabla} \chi^2 \quad (2.2)$$

Où a_i est le vecteur des paramètres à l'itération i , λ est un facteur permettant de réduire globalement le pas si celui-ci s'avérait trop grand. La matrice hessienne H et le gradient de la fonction objectif $\vec{\nabla} \chi^2$ s'expriment après quelques simplifications de la forme suivante :

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial x_l} = 2 \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial y(x_i, \vec{a})}{\partial a_k} \frac{\partial y(x_i, \vec{a})}{\partial a_l} \right] \quad (2.3)$$

$$\nabla \chi^2 = \frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} = -2 \sum_{i=1}^N [y_i - y(x_i, \vec{a})] \frac{\partial y(x_i, \vec{a})}{\partial a_k} \quad (2.4)$$

Cette méthode favorise un déplacement vite dans les directions vers lesquelles le gradient est faible, afin d'éviter de passer de nombreuses itérations sur un plateau.

Compte tenu du temps limité alloué au projet, l'option d'utiliser un logiciel commercial pour effectuer la régression non linéaire s'est imposée. Il existe, sur le marché, une multitude de logiciels permettant d'effectuer des régressions non linéaires. Néanmoins, la plupart d'entre eux sont uniquement sous forme de logiciel à interface usager et par

conséquent ils ne peuvent être intégrés dans le code source d'un autre programme informatique. Le logiciel de régression *DataFit* développée en C++ par la compagnie *Oakdale Engineering* aux États Unis est disponible aussi sous la forme de librairie (*DataFitX*). Aussi a-t-il été utilisé dans le présent projet pour réaliser l'ajustement des modèles cinétiques aux données expérimentales.

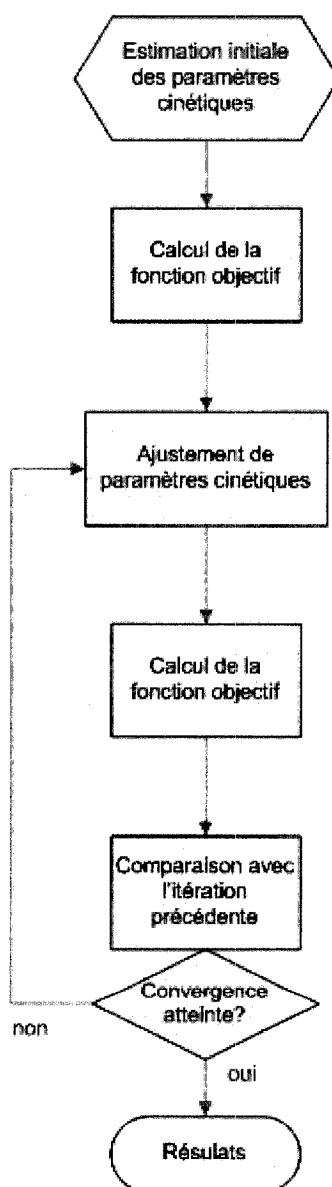


Figure 2.1: Diagramme de flux de la méthode d'estimation des paramètres cinétiques.

2.1.1. Estimation de la ligne de base, du degré de polymérisation et de la vitesse de réaction

Avant d'estimer les paramètres cinétiques, il est nécessaire de transformer les données présentant l'évolution du flux de chaleur mesurée par calorimétrie différentielle sous la forme de l'évolution du degré de cuisson et de vitesse de polymérisation. Aussi, dans cette étude une méthode d'approximation itérative qui combine l'évaluation du degré de polymérisation et l'approximation de la ligne de base, est proposée. Cette méthode déduit la vitesse de réaction à partir du degré de polymérisation calculé.

La Figure 2.2 résume le processus itératif d'évaluation du degré de polymérisation, de la ligne de base et de la vitesse de polymérisation. Au départ, on suppose une ligne de base sous forme de ligne droite. Cette ligne droite est utilisée par la suite pour estimer le degré de conversion dans l'itération courante. Ensuite, la ligne de base est corrigée par l'approximation du degré de polymérisation. On évalue ensuite si la nouvelle ligne de base diffère de l'ancienne. Ce processus d'ajustement est répété jusqu'à ce que la ligne de base soit stable. L'algorithme d'estimation du degré de cuisson, de la vitesse de polymérisation et de la ligne de base est donc composé de quatre étapes telles que présentées à la Figure 2.2.

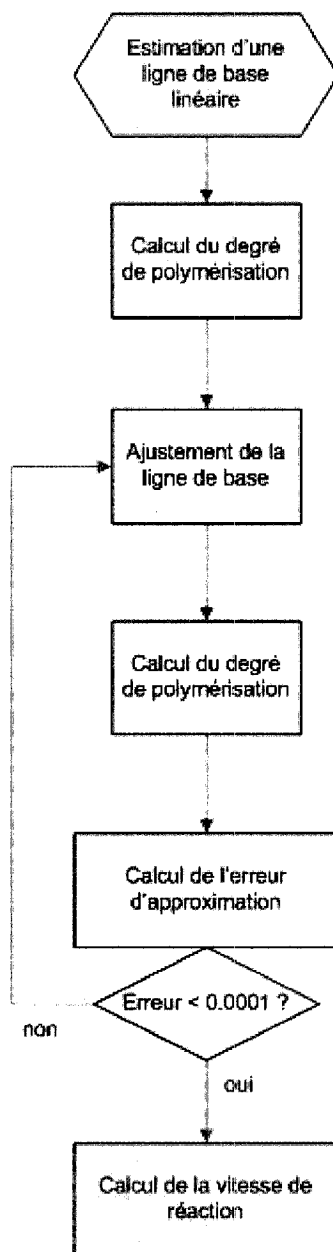


Figure 2.2: Diagramme de flux de la méthode d'évaluation de la ligne de base, du degré de cuisson et de la vitesse de polymérisation.

Une étape préliminaire à la méthode d'évaluation proposée consiste à tracer la tangente à la courbe du flux de chaleur au début et à la fin de la réaction tel qu'illustré à la Figure 2.3. Ces deux tangentes s'expriment de la manière suivante :

$$Tan_{init} : y = a_{init} * t + b_{init} \quad (2.5)$$

$$Tan_{final} : y = a_{fin} * t + b_{fin} \quad (2.6)$$

où a_{init} et a_{final} sont les pentes et b_{init} et b_{final} les ordonnées à l'origine des deux tangentes.

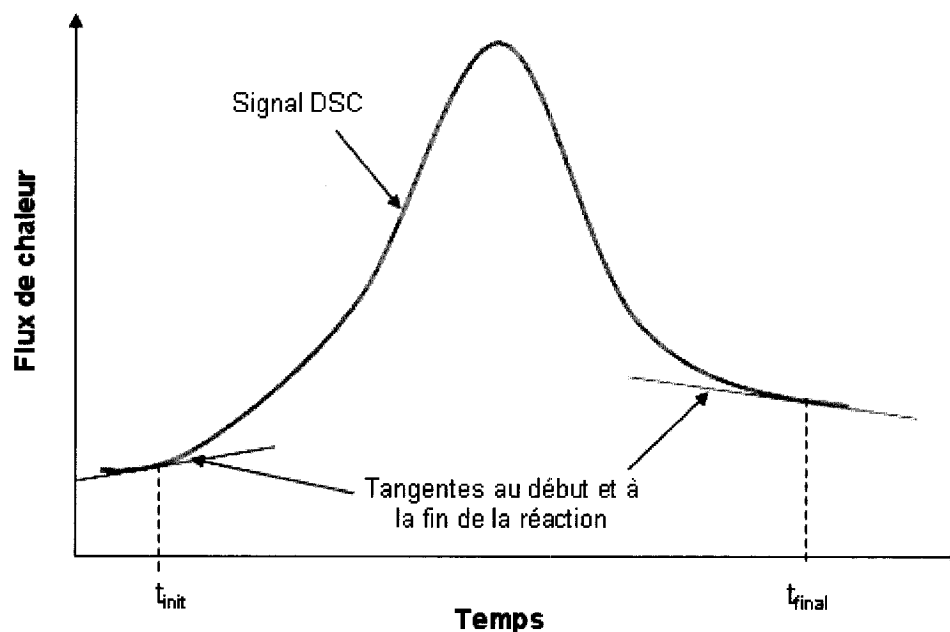


Figure 2.3: Évolution du flux de chaleur mesuré par la DSC où t_{init} et t_{final} représentent respectivement le début et la fin de la polymérisation

Lors de la première étape, on prend pour hypothèse que la ligne de base est linéaire entre le début et la fin de la polymérisation. Cette approximation permet d'effectuer une première évaluation du degré de polymérisation et de l'enthalpie totale de réaction. Considérant la linéarité de la ligne de base, l'enthalpie de la réaction de polymérisation

peut être estimée par la différence entre l'aire sous la courbe du signal DSC et l'aire sous la ligne de base. Elle s'exprime alors de la manière suivante :

$$H_{approx} = \int Q_{DSC} - A_{LB} \quad (2.7)$$

où Q_{DSC} est le flux de chaleur mesuré par le calorimètre et A_{LB} est l'aire sous la ligne de base entre le début et la fin de la réaction de polymérisation. Cette aire s'exprime de la manière suivante :

$$A_{LB} = \frac{(Q_{init} + Q_{final}) * (t_{final} - t_{init})}{2} \quad (2.8)$$

où Q_0 est le flux de chaleur mesuré au début de la réaction, Q_{final} le flux à la fin de la réaction, t_0 le temps au début de la réaction et t_{final} le temps à la fin de la réaction. Le degré de polymérisation à un temps t s'exprime alors sous la forme du rapport de la différence entre l'aire sous la courbe du flux de chaleur mesuré jusqu'au temps t , représenté par la région A à la Figure 2.4, et l'aire représentée par la région B à la Figure 2.4 et l'enthalpie totale de réaction estimée H_{approx} .

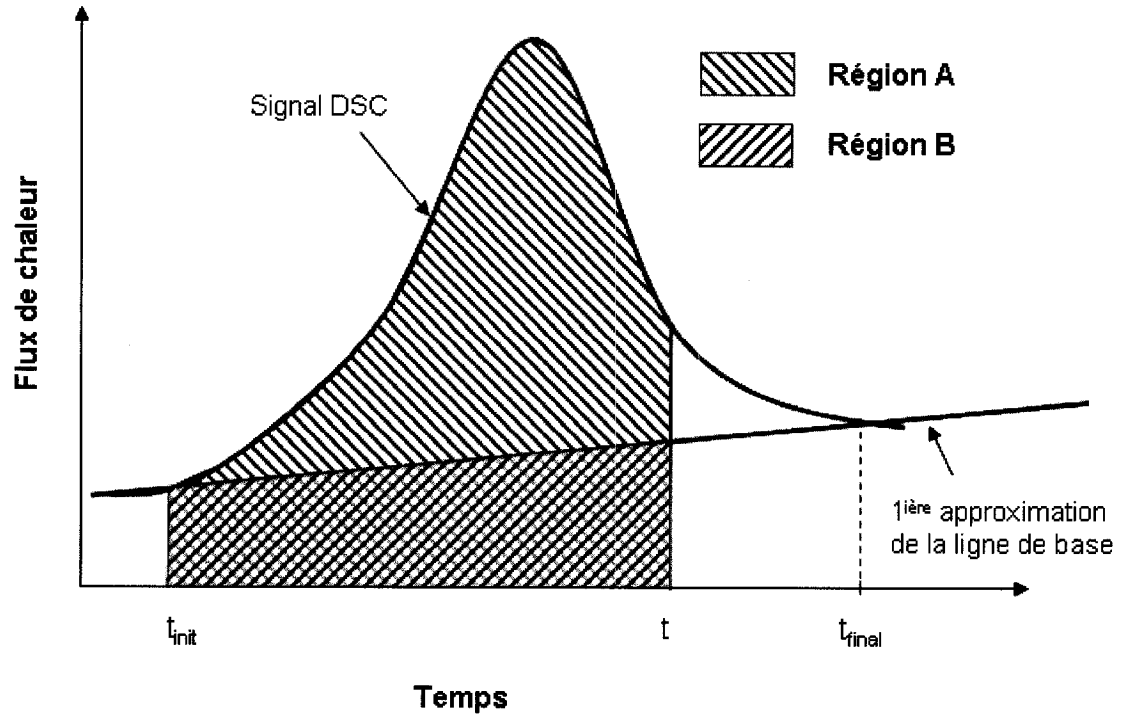


Figure 2.4: Représentation des aires considérées pour le calcul du degré de polymérisation

Selon la figure précédente, la première approximation du degré de polymérisation au temps t s'exprime par la relation suivante :

$$\alpha_1(t) = \frac{(A_{RégionA} - A_{RégionB})(t_{init} - t)}{2} \quad (2.9)$$

Où $A_{RégionA}$ est l'aire de la Région A et $A_{RégionB}$ l'aire de la Région B.

Pour la troisième étape, l'approximation du degré de polymérisation est raffinée l'aide d'un processus itératif :

- a) Sachant que la ligne de base relie le plateau au début et le plateau à la fin de la réaction de polymérisation, celle-ci est interpolée à l'aide de la relation suivante :

$$Q_{Base}(t) = (a_{init} * t + b_{init}) * (1 - \alpha_i(t)) + (a_{final} * t + b_{final}) * \alpha_i(t) \quad (2.10)$$

où $\alpha_i(t)$ est la valeur du degré de polymérisation au temps t à l' i ème itération.

- b) Ensuite, une deuxième approximation de l'enthalpie totale de réaction peut être obtenue en faisant la différence entre l'aire sous la courbe du flux de chaleur et l'aire sous la ligne de base estimée. De la même manière, une nouvelle approximation du degré de polymérisation est évaluée.
- c) Enfin, l'erreur d'approximation entre le nouveau degré de polymérisation et l'approximation précédente est estimée. Cette erreur est représentée par la somme des carrés de la différence entre les deux approximations du degré de polymérisation.
- Lorsque la valeur de l'erreur d'approximation est supérieure à 0.0001, une nouvelle approximation de la ligne de base est évaluée avec la dernière approximation du degré de polymérisation (retour à l'étape a)).
 - Dans le cas contraire, la dernière approximation est considérée comme la meilleure estimation du degré de polymérisation et on passe à la quatrième étape.

La quatrième étape du processus combiné de calcul de la ligne de base, du degré de polymérisation et de la vitesse de réaction consiste à calculer la vitesse de réaction selon la relation suivante :

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = \frac{Q_{DSC}(t) - Q_{Base}(t)}{H_{tot}} \quad (2.11)$$

où Q_{Base} est la dernière approximation de la ligne de base, H_{tot} la dernière approximation de l'enthalpie totale de réaction et Q_{DSC} le flux de chaleur mesuré par calorimétrie différentielle.

2.1.2. Intégration dans un logiciel

Actuellement, l'exploitation des modèles de cinétique de polymérisation est un processus long et laborieux, car il n'est pas automatisé. Il existe donc un réel besoin d'un outil numérique simple et efficace permettant de caractériser facilement et rapidement la cinétique de polymérisation des thermodurcissables. Pour combler ce besoin, les méthodologies proposées dans les sections précédentes ont été implantées dans un logiciel à interface usager nommé *PolyKinetic*.

La Figure 2.5 illustre l'organigramme relatif au logiciel *PolyKinetic*. Pour réaliser une caractérisation à l'aide de *PolyKinetic*, il est nécessaire d'abord de créer un projet. Un projet du logiciel *PolyKinetic* est en réalité une base de données dont les tables et les champs ont été prédéfinis pour contenir toutes les informations relatives à la caractérisation. Une fois le projet créé, les fichiers d'analyse DSC doivent être chargés. Ces données brutes sont directement traitées par un module qui calcule l'évolution du degré de polymérisation et la vitesse selon l'algorithme proposé à la section 2.1.1. Les courbes de l'évolution de la vitesse de réaction et du degré de polymérisation pour les différentes analyses DSC calculées peuvent être alors utilisées pour effectuer la caractérisation. L'étape suivant le chargement des données DSC est la construction des modèles cinétiques : les modèles cinétiques pouvant être de simples modèles standards tels que le modèle de Kamal-Sourour [25], de Bailleul [30], de Ruiz [33], de Riccardi [35] et le modèle autocatalytique [50] ou la combinaison d'un de ces modèles standards avec un ou plusieurs modèles additionnels qui tiennent compte de l'effet du contrôle par diffusion, du pourcentage de catalyseur, de la décomposition de l'inhibiteur et du degré du cuisson maximum [26, 27, 33, 41]. *PolyKinetic* possède, entre autres, une interface

qui permet aux utilisateurs d'ajouter leurs propres modèles cinétiques. Les paramètres des modèles cinétiques (ou combinaison de modèles) sont par la suite estimés avec la méthode de régression non linéaire présentée à la section 2.1. À l'aide de ces paramètres, les prédictions des modèles sont calculées et comparées aux données expérimentales. Il est aussi possible de réaliser des prédictions de l'évolution de la polymérisation pour des profils de température complexes.

En plus des fonctionnalités de caractérisation présentée précédemment, la méthode d'isoconversion d'Atarsia et Boukhili [50] (voir section 1.2.6.2) a été implantée dans le logiciel *PolyKinetic*. En effet, un algorithme réalise la transformation des courbes du degré de cuisson en fonction du temps pour les différents taux de chauffage afin d'obtenir la courbe du degré de cuisson en fonction du temps suite à l'application d'une isotherme ou d'un profil de température complexe. Cette méthode a été implantée aussi afin de construire des cartes d'isoconversion.

PolyKinetic comporte aussi un module qui permet d'effectuer la soustraction du flux de chaleur dégagé lors de la polymérisation d'un échantillon de résine « cru » au flux de chaleur dégagé lors de la polymérisation du même échantillon une fois « cuit ».

La Figure 2.6 présente le détail des différentes fonctionnalités présentes dans le diagramme de flux de *PolyKinetic*.

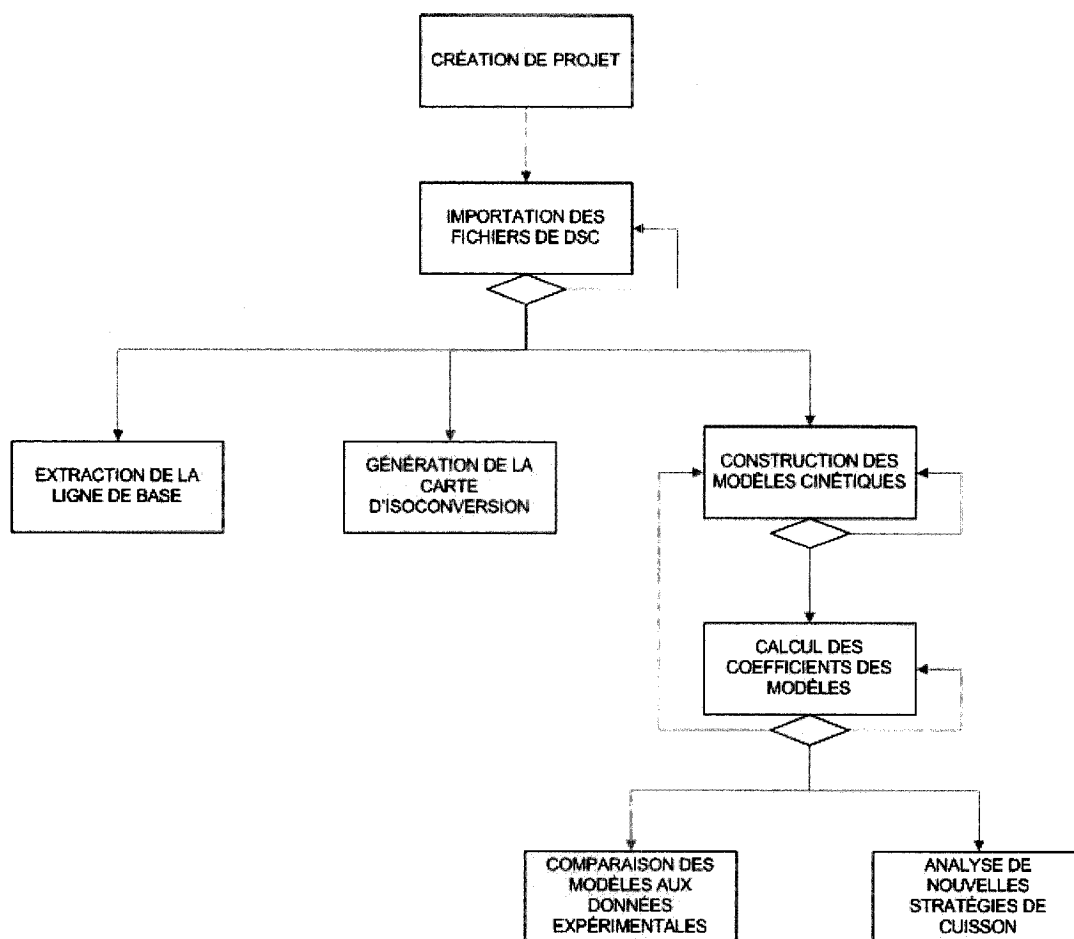


Figure 2.5 : Diagramme de flux de *PolyKinetic*.

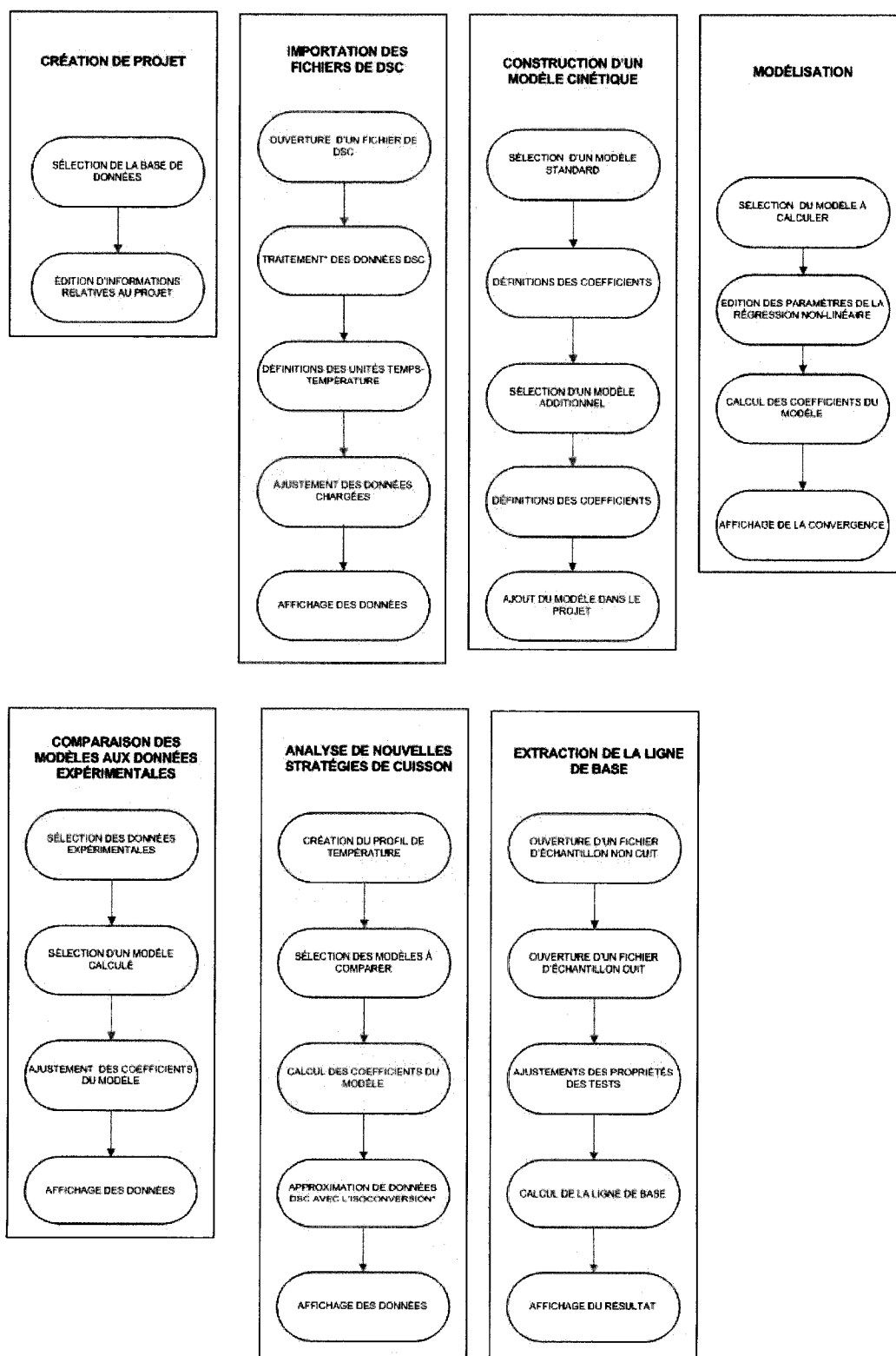


Figure 2.6 : Détail des fonctionnalités de *PolyKinetic*.

2.2. Analyse de la polymérisation sur pièces épaisses

Avec la popularisation des matériaux composites, il devient courant de fabriquer des pièces composites épaisses et de forme complexe. Les pièces composites à sections épaisses sont explorées actuellement pour être utilisées comme composantes primaires de structures [61]. Bientôt un composite de 25 mm d'épaisseur pourra être utilisé dans les structures de ponts, pour les coques de sous-marins et pour la structure de certains avions [40]. Cependant, la cuisson de ce type de pièce est une étape critique de la fabrication en raison de la basse conductivité thermique du composite et de la chaleur de réaction élevée générée lors de la réticulation des chaînes du polymère. En effet, la combinaison de ces deux aspects, durant la polymérisation, peut induire des gradients et des pointes de température significatifs, générer des contraintes résiduelles dans le composite et entraîner la dégradation de polymère. Afin de s'assurer de la qualité des pièces composites épaisses, la température de polymérisation doit être contrôlée pour avoir de faibles gradients de température. Un moyen pour effectuer ce contrôle consiste à procéder par essai-erreur en utilisant des prédictions de la distribution spatiale de la température dans l'épaisseur du composite.

Pour des échantillons de résine de petite taille, la calorimétrie différentielle suffit pour étudier les transferts de chaleur lors de la polymérisation : leur température est alors imposée et uniforme et les variations de température proviennent uniquement de la réaction chimique. Pour des pièces épaisses, les distributions spatiale et temporelle de la température sont moins évidentes. Leurs prédictions nécessitent la résolution de l'équation du bilan énergétique. Dans la présente section, une méthodologie pour prédire la distribution de température à travers l'épaisseur d'un composite lors de la phase de cuisson à partir de l'équation du bilan énergétique est proposée.

Lorsqu'on tient compte uniquement de la phase de cuisson, l'équation du bilan énergétique en géométrie plane unidimensionnelle se résume à l'équation de la chaleur de conduction de Fourier et s'exprime de la manière suivante :

$$\tilde{\rho}\tilde{C}_p \frac{\partial T}{\partial t} = \tilde{k} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \phi \rho_r H_{tot} \dot{H} \quad (2.12)$$

Où $T(t, z)$ représente la température à la position z à travers l'épaisseur du composite ($0 \leq z \leq \text{épaisseur}$). Les autres variables de cette équation ont été définies à l'équation (1.44). La Figure 2.7 montre le schéma d'interpolation utilisé pour la discrétisation spatiale de l'équation précédente.

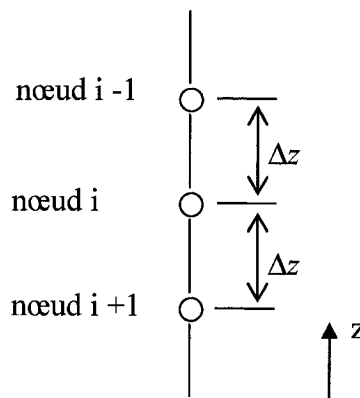


Figure 2.7 : Schémas de la discrétisation spatiale

Suite à la discrétisation temporelle de l'équation (2.12), la forme suivante est retrouvée :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\tilde{k}_x}{\tilde{\rho} \cdot \tilde{C}_p} \cdot \left(\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial \tau^2} \Big|_{t+1} + (1 - \lambda) \frac{\partial^2 T}{\partial \tau^2} \Big|_t \right) + \dot{H} \cdot \frac{\phi \cdot \rho_r}{\tilde{\rho} \cdot \tilde{C}_p} H_{tot} \quad (2.13)$$

Où λ est un poids compris entre 0 et 1. Sachant que le schéma de Crank-Nicolson [62] est inconditionnellement stable et donne la plus petite erreur cumulée de troncature, un facteur λ de 0.5 a été utilisé pour la discrétisation. Une série de Taylor a été appliquée pour approximer les dérivées dans l'équation (2.9) afin de discrétiser l'équation de chaleur : ceci est le principe des différences finies. Par conséquent, pour un nœud à la position i au temps $t+1$ on peut évaluer la température T_i^{t+1} à l'aide de l'équation suivante :

$$T_i^{t+1} - T_i^t = Fo \left[\left(T_{i+1}^{t+1} - 2T_i^{t+1} + T_{i-1}^{t+1} \right) + \left(T_{i+1}^t - 2T_i^t + T_{i-1}^t \right) \right] + \Omega \quad (2.14)$$

$$\text{avec } Fo = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\tilde{k}}{\tilde{\rho} \cdot \tilde{C}_p} \right) \frac{\Delta t}{(\Delta z)^2} \quad (2.15)$$

$$\text{et } \Omega = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t} \cdot \frac{\phi \cdot \rho_r}{\tilde{\rho} \cdot \tilde{C}_p} \right) \Delta t \cdot H_{tot} \quad (2.16)$$

où Fo est le nombre de Fourier, Δt le pas de temps, Δz la distance entre deux nœuds adjacents (voir Figure 1.10) et Ω la chaleur dégagée par la réaction exothermique de la résine.

Étant donné que la solution proposée doit évaluer rapidement les transferts de chaleur à travers l'épaisseur de pièces composites durant la phase de cuisson, les variations spatiale et temporelle des propriétés des matériaux ont été négligées dans la solution proposée. Ce qui explique le fait que le nombre de Fourier Fo et le terme de chaleur Ω soient des constantes ; ceci simplifie le problème.

Si les propriétés thermiques varient peu entre deux pas de temps consécutifs, l'équation (2.14) peut s'exprimer de la manière suivante :

$$(1+2Fo)T_i^{t+1} - Fo.T_{i+1}^{t+1} - Fo.T_{i-1}^{t+1} = (1-2Fo)T_i^t + FoT_{i+1}^t + FoT_{i-1}^t + \Omega \quad (2.17)$$

Pour déterminer la distribution de température pour l'ensemble des nœuds de différences finies connectés à travers l'épaisseur d'un composite, l'équation (2.17) peut être mise sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & . & . & 0 \\ -Fo & 1+2Fo & -Fo & 0 & . & . & . \\ 0 & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & 0 \\ . & . & . & 0 & -Fo & 1+2Fo & -Fo \\ 0 & . & . & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}^t \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ . \\ . \\ . \\ T_{Nf-1} \\ T_{Nf} \end{bmatrix}^{t+1} = \begin{bmatrix} T^{moule_sup} \\ (1-2Fo)T_2^t + Fo.T_3^t + Fo.T_1^t + \Omega \\ . \\ . \\ . \\ (1-2Fo)T_{Nf-1}^t + Fo.T_{Nf}^t + Fo.T_{Nf-2}^t + \Omega \\ T^{moule_inf} \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

Où le vecteur $[T_i^{t+1}]$ représente la température inconnue du nœud au temps $t+1$. Les conditions aux frontières T^{moule_sup} et T^{moule_inf} représentent respectivement la température de la paroi supérieure du moule et celle de la paroi inférieure du moule.

La précision de l'équation (2.14), dépend du choix du pas de temps et par conséquent du nombre de Fourier. En effet selon Suhas Pantakar [62], plus le pas de temps est petit, plus le schéma de Crank-Nicolson est précis. Un nombre de Fourier proche de l'unité

aura pour effet d'augmenter la stabilité de la solution. Pour s'assurer de cela, un algorithme a été développé dans le présent travail. Cet algorithme calcule automatiquement le pas de temps qui permet d'obtenir un nombre de Fourier proche de l'unité durant toutes les itérations du calcul de la distribution de la température durant le processus de cuisson. L'algorithme tient aussi compte du fait que l'augmentation de température entre deux instants donnés peut devenir suffisamment grande pour générer des oscillations numériques. La réaction exothermique de polymérisation peut causer une augmentation rapide de la température dans la partie centrale du composite lors de la mise en œuvre [40]. Aussi pour diminuer le pas de temps afin d'éviter les oscillations, l'algorithme utilise la relation proposée par Ruiz [33] qui exprime le pas de temps Δt en fonction de la température et de la vitesse de réaction $d\alpha/dt$ à la condition empirique suivante :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} T \geq 1 \quad (2.19)$$

L'implémentation de l'algorithme d'optimisation du pas de temps a été intégrée directement à la solution de l'équation (2.14). Cette dernière a été implémentée dans une DLL* en langage C++. Les bibliothèques mathématiques gratuites *ITL* et *MTL* ont été utilisées pour résoudre l'équation matricielle du bilan énergétique. Ces bibliothèques ont été programmées en C++ à l'Université Brown aux États-Unis. Dans le paragraphe qui suit, une ébauche de l'algorithme utilisé pour le calcul de la distribution de la température à travers l'épaisseur du composite avec optimisation du pas de temps est présentée.

* Dynamic Link Library (DLL): ensemble de fonctions regroupées pour réaliser un groupe de tâches du même domaine, bibliothèque logicielle.

Algorithme de calcul de la distribution de température avec optimisation du pas de temps

```

Fo_init = 1
temps_iter = 0
Pour tous les Nf nœuds
     $T = T_{résine / fibre}$ 
     $\alpha = 0.0001$ 
     $M = \tilde{k} / \tilde{\rho} \cdot \tilde{C}_p \cdot (\Delta z)^2$ 
Tant que temps_iter < temps_de_cuisson
    Si première itération alors
        dt_init = 0.015s
    Simon
        dt_init = 0.3s
    Pour tous les Nf nœuds
        Calcul de  $d\alpha / dt(T)$ 
        Calcul de  $\Omega$ 
        Calcul de  $Fo = M * dt\_init / 2$ 
        Si  $Fo > Fo\_init$  alors
             $dt\_init = 2 * Fo\_init / M$ 
        dt_trans = dt_init
    Pour tous les Nf nœuds
         $coef = T * d\alpha / dt$ 
        Si  $coef > 1$  alors
            Si  $dt\_init > (dt\_init / coef)$  alors
                 $dt\_trans = dt\_init / coef$ 
        dt_final = dt_trans
        Calcul de  $[T_i^{temps\_iter+dt\_final}]$  pour tous les nœuds
    Pour tous les Nf nœuds
        Calcul de  $\alpha$ 
        temps_iter = temps_iter + dt_final
         $[T_i^t] = [T_i^{temps\_iter+dt\_final}]$ 

```

CHAPITRE 3 : PRÉSENTATION DES SOLUTIONS DÉVELOPPÉES

3.1. Caractérisation de la cinétique de polymérisation par le logiciel de modélisation : *PolyKinetic*

PolyKinetic est un logiciel qui permet de caractériser la cinétique de polymérisation des résines thermodurcissables en se basant sur les résultats d'analyse en DSC. Ce logiciel à interface graphique a été programmé en Visual Basic pour l'interface et en C++ pour les calculs. Tel qu'illustré dans la Figure 3.1, *PolyKinetic* est composé de trois modules principaux:

- Importation et analyse des données brutes de DSC
- Construction et calcul des modèles de cinétique
- Analyse de différentes stratégies de cuisson

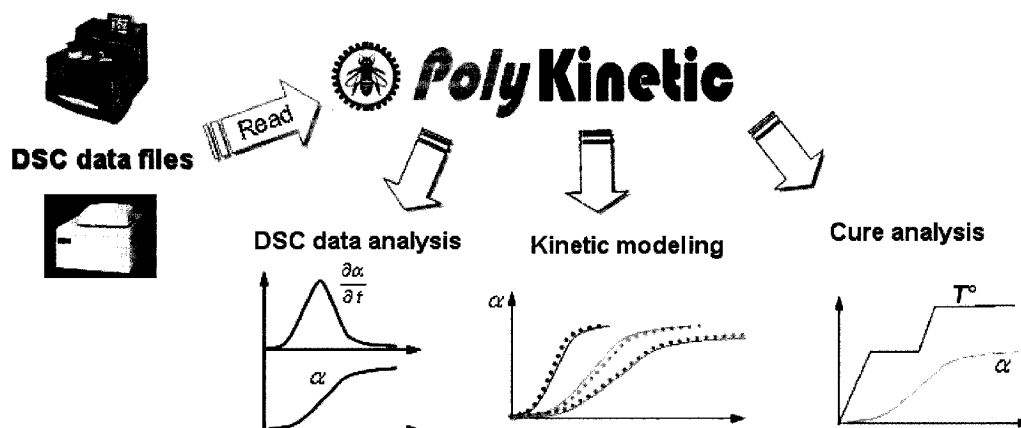


Figure 3.1 : Représentation schématique des modules de *PolyKinetic*.

3.1.1. Importation et analyse des données DSC

La Figure 3.2 montre la fenêtre principale du module d'analyse des données brutes de DSC. *PolyKinetic* permet à l'utilisateur de créer un projet. Ce projet prend en entrée les fichiers de données en calorimétrie provenant d'appareils de DSC lesquels contiennent les changements thermiques enregistrés durant le processus de polymérisation d'un échantillon de résine. Une fois ces fichiers chargés, le logiciel identifie l'appareil DSC dont les données sont extraites.

Les données en calorimétrie lues par *PolyKinetic* peuvent venir des essais isothermes ou dynamiques. Pour chaque fichier de données expérimentales, le logiciel calcule automatiquement la valeur du taux de chauffage ou la température moyenne selon le type des données (dynamique ou isotherme). *PolyKinetic* permet de charger plusieurs fichiers d'essais pour une même analyse.

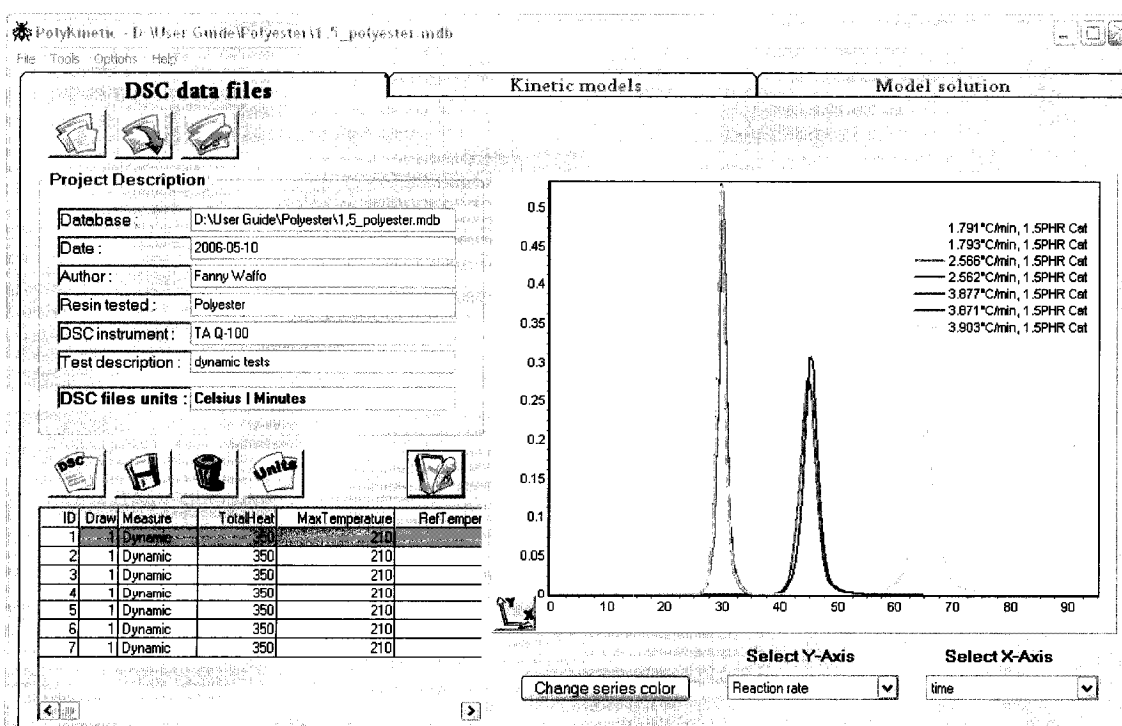


Figure 3.2 : Fenêtre principale du module d'importation et d'analyse des données DSC.

Sachant que les modèles cinétiques ne peuvent être calculés directement avec les données brutes de DSC, divers calculs doivent être effectués à partir des courbes du flux de chaleur afin d'obtenir les courbes de la vitesse de réaction et du degré de polymérisation en fonction de la température et du temps. *PolyKinetic* possède un outil qui effectue automatiquement ces calculs conformément à l'algorithme présenté à la section 2.1. L'utilisateur n'a qu'à dessiner deux tangentes à la courbe du flux au début et à la fin de la réaction de polymérisation telle qu'illustrée à la Figure 2.3 et les calculs sont exécutés automatiquement.

3.1.2. Construction et calcul des modèles cinétiques

Avec *PolyKinetic*, l'utilisateur peut choisir entre des modèles standards ou créer son propre modèle tel que décrit à la section 2.1.2. La Figure 3.3 présente la fenêtre principale du module de construction et de calcul des modèles cinétiques. *PolyKinetic* utilise la librairie mathématique *DatafitX*, présentée à la section 2.1 pour calculer les paramètres des différents modèles cinétiques. Pour la plupart des modèles cinétiques, au moins un fichier DSC doit être chargé afin de pouvoir lancer le calcul de paramètres cinétiques.

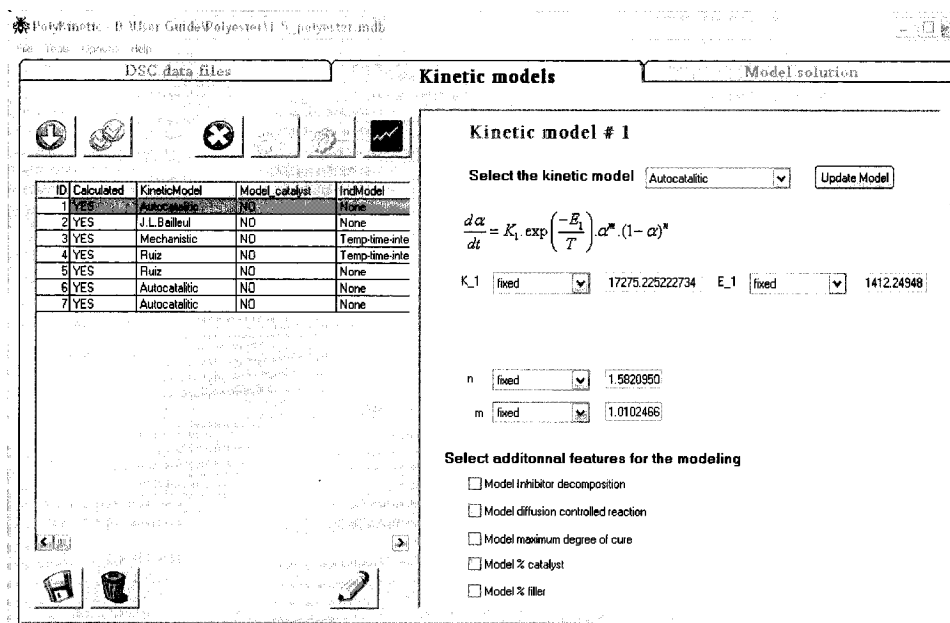


Figure 3.3 : Fenêtre principale du module de construction et de calcul des modèles cinétiques.

3.1.3. Analyse de cuisson

PolyKinetic possède une interface permettant de comparer les prédictions des modèles cinétiques calculées avec les données expérimentales de DSC (voir Figure 3.4). Les utilisateurs du logiciel peuvent comparer des données expérimentales aux prévisions des modèles cinétiques à l'aide de courbes de l'évolution de la vitesse de réaction ou du degré de polymérisation en fonction du temps ou de la température. Cet outil de *PolyKinetic* permet aussi d'ajuster les courbes des prédictions des modèles cinétiques aux courbes expérimentales de DSC en corrigeant dynamiquement les paramètres modèles.

Une représentation tridimensionnelle de la polymérisation peut également être produite telle qu'illustrée à la Figure 3.5, où l'axe z peut être l'évolution du degré de

polymérisation ou de vitesse de la polymérisation en fonction du temps et de la température.

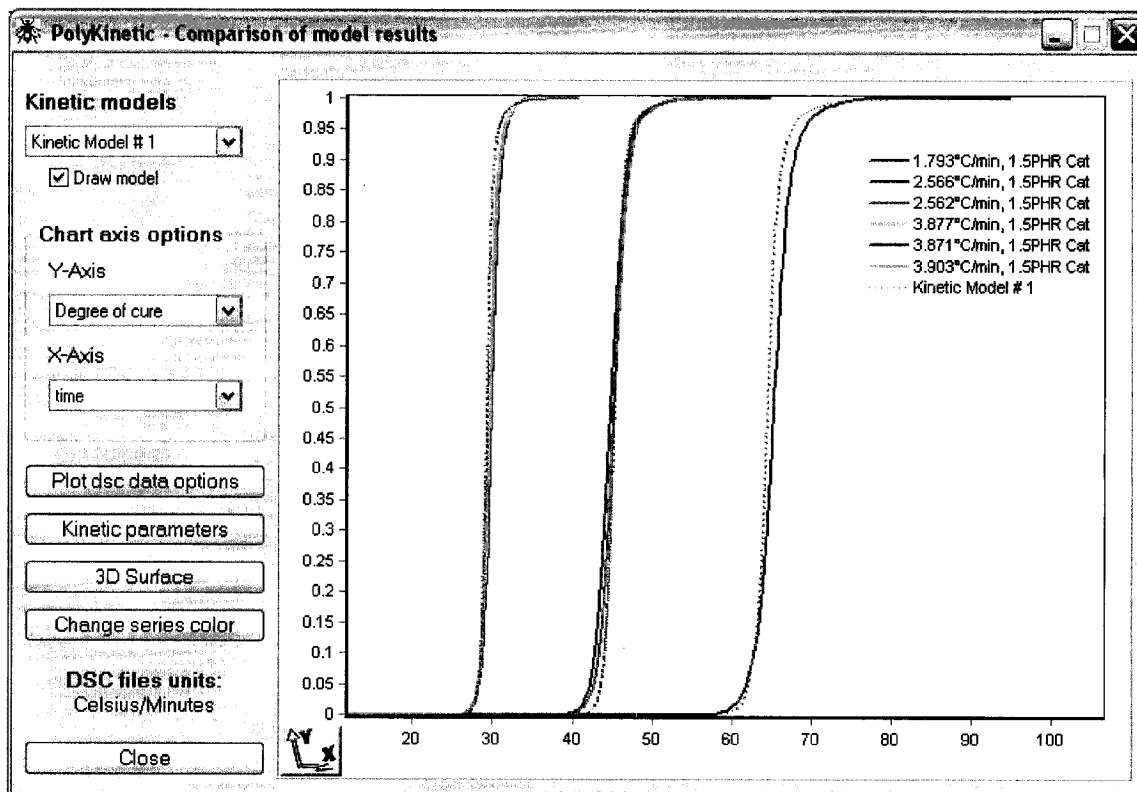


Figure 3.4 : Interface pour la comparaison des modèles cinétiques aux données expérimentales.

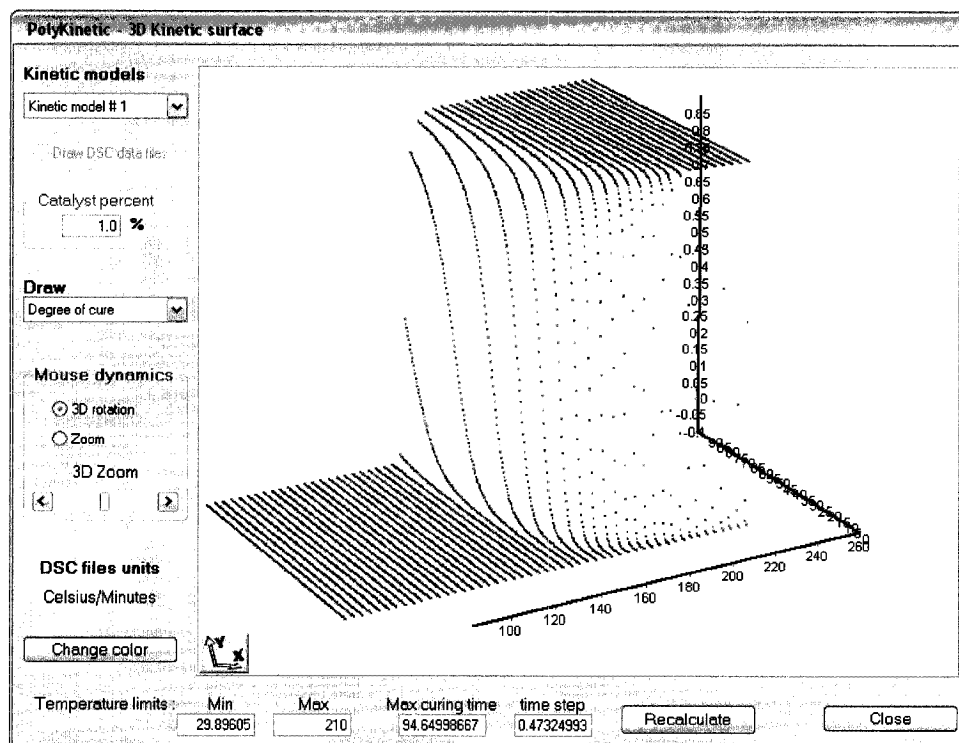


Figure 3.5 : Représentation tridimensionnelle du degré de polymérisation en fonction du temps et de la température.

Tel qu'illustré à la Figure 3.6, *PolyKinetic* possède une interface permettant de prédire l'évolution de la polymérisation de la résine selon un profil de température défini par l'utilisateur. Les prédictions sont réalisées à l'aide de modèles cinétiques dont les paramètres ont été calculés dans le logiciel. Cet outil permet aussi de comparer les données expérimentales, obtenues par isoconversion, avec les prédictions des modèles cinétiques.

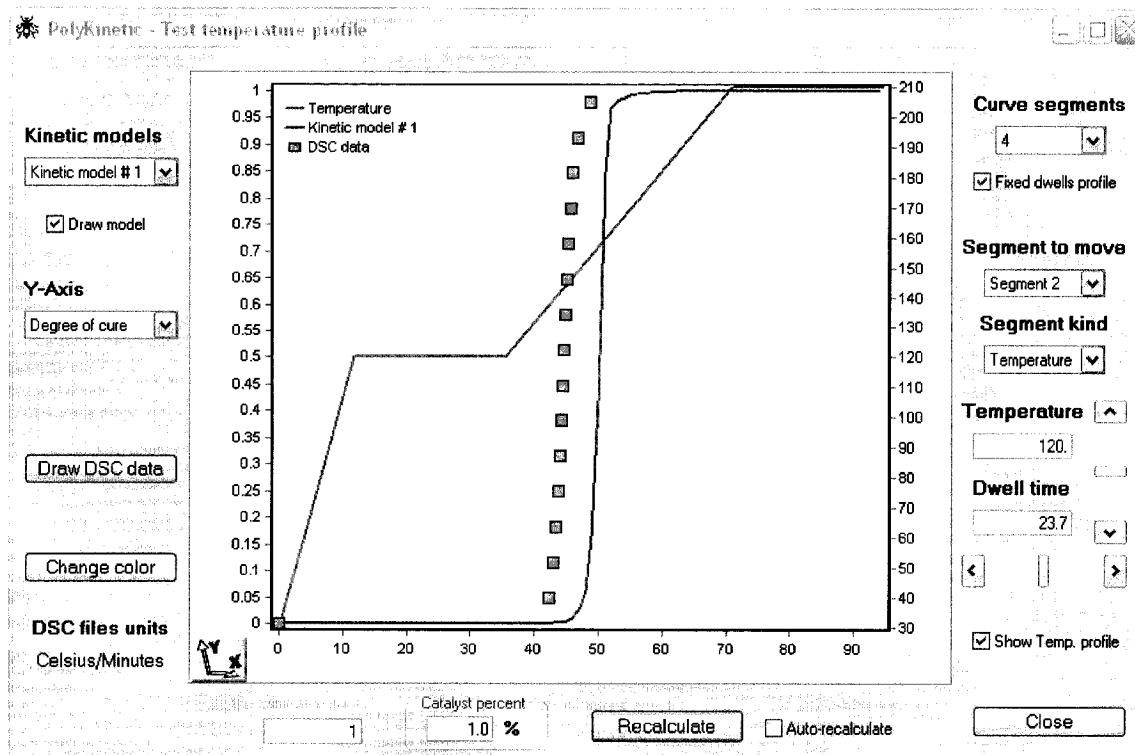


Figure 3.6 : Interface d'analyse des nouvelles stratégies de cuisson.

D'autres aspects importants à mentionner sont la possibilité de sauvegarder les données traitées dans *PolyKinetic* dans des bases de données *MS Access* et la possibilité d'exporter les analyses sous forme de rapport en format *MS Word*. Pour plus d'informations sur le logiciel *PolyKinetic*, un manuel usager est disponible sur internet à l'adresse www.cchp.polymtl.ca.

3.2. Solution numérique d'un cycle de cuisson 1-D : PolyCure

Le logiciel *PolyCure* est un outil qui s'inscrit dans la continuité de *PolyKinetic*. Cet outil permet de suivre l'évolution de la température et de la polymérisation dans l'épaisseur d'une pièce composite. *PolyCure* exploite l'équation du bilan énergétique (voir l'équation (2.14)) et les modèles de cinétique de polymérisation (voir section 1.2) pour prédire l'évolution de la température dans le temps et selon l'épaisseur. Il est nécessaire de connaître les différentes propriétés de la résine et des fibres qui vont constituer le composite et celles du moule qui va être utilisé durant la fabrication afin de pouvoir procéder à l'analyse. L'intérêt du développement de cet outil réside dans le fait qu'il permet d'avoir une solution permettant de minimiser le temps de cuisson.

Les résultats des caractérisations effectuées avec *PolyKinetic* peuvent être chargés dans cet outil. En résumé, *PolyCure* permet de:

- définir les propriétés de la résine ainsi que les modèles cinétiques qui y sont associés (capacité calorifique, densité, conductivité, enthalpie totale de réaction, coefficients des modèles cinétiques, température initiale, etc.);
- définir les propriétés des fibres (densité, capacité calorifique, conductivité, taux de fibre, température initiale) ;
- définir les propriétés du moule (température, conductivité, coefficient de transfert thermique par convection) et spécifier s'il y a des tubes caloporteurs;
- définir les paramètres de calcul (nombre de nœuds, nombre de Fourier, pas de temps);
- calculer l'évolution de la température, du degré de polymérisation et de la vitesse de réaction en fonction du temps;
- visualiser les résultats du calcul précédent pour différents points à travers l'épaisseur du composite;
- importer les modèles cinétiques calculés dans *PolyKinetic*.

Comme *PolyKinetic*, *PolyCure* possède une interface usager développée avec *MS Visual Basic* et utilise une *DLL* programmée en C++ pour effectuer les calculs. La figure qui suit présente la fenêtre principale de l'outil *PolyCure*.

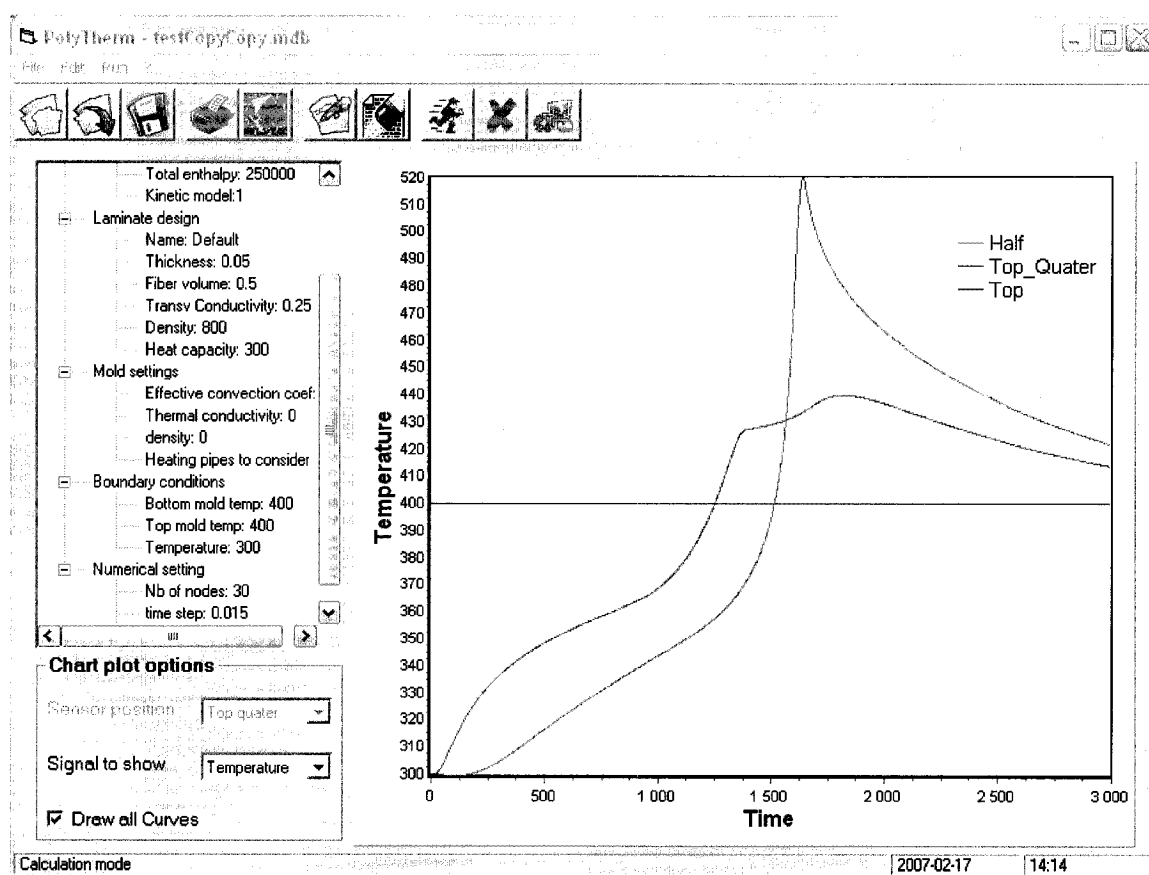


Figure 3.7 : Fenêtre principale de l'outil *PolyCure*

CHAPITRE 4 : CARACTÉRISATION DE LA CINÉTIQUE DE POLYMÉRISATION

4.1. Analyses de la cuisson

4.1.1. Méthodologie

Dans la présente étude, une série d'analyse de calorimétrie différentielle à balayage a été effectuée au sein du laboratoire de caractérisation de la Chaire sur les Composites de Hautes Performance (CCHP) de l'École Polytechnique de Montréal. Le matériau utilisé pour ces analyses est une résine époxy industrielle mélangée à un anhydride. Le tableau ci-dessous récapitule la formulation de la résine étudiée.

Tableau 4.1 : Matériau et description du système de résine utilisé

Matériau	Description	Pourcentage massique
Résine	Epoxy Viscosité: 90-10.5 Pa.s (sans agents diluant)	100 phr [†]
Additif	Anhydride	80 phr
Catalyseur	---	1 à 2.5 phr

Pour les différentes analyses de cette étude, la quantité de catalyseur d'amine tertiaire pouvait varier entre 1 et 2.5 phr. Cette variation permettra l'étude de l'influence de la quantité de catalyseur sur la cinétique de polymérisation de la résine. La polymérisation résiduelle suite à l'application de différentes isothermes (60, 70, 100, 110°C) a été aussi analysée afin de définir l'influence de la température et du temps sur la résine époxy

[†] phr = «part per hundred » de résine pure

avec 1.5 phr de catalyseur. Ces mesures de polymérisation ont été effectuées avec le calorimètre différentiel à balayage modulé (MDSC) Q1000 de TA Instruments.

4.1.2. Mesures calorimétriques de la cinétique de polymérisation

Les Figures 4.1 à 4.4 représentent l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour différents pourcentages de catalyseur et différentes rampes de chauffage variant de 1 à 5°C/min. L'analyse des différentes figures présentées permet d'affirmer que plus le taux de chauffage des essais DSC est élevé, plus les courbes présentant le flux de chaleur sont décalées vers la droite, plus la base de ces courbes s'élargit et plus le flux de chaleur au pic est élevé. Cette évolution dépend de la température selon la loi d'Arrhenius [63].

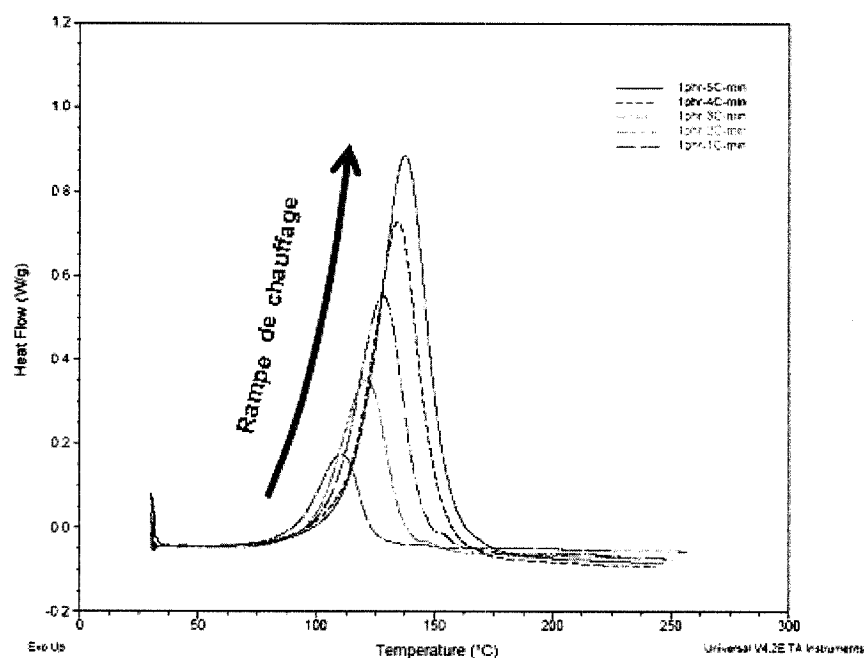


Figure 4.1 : Évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour 1 phr de catalyseur pour différentes vitesses de chauffage.

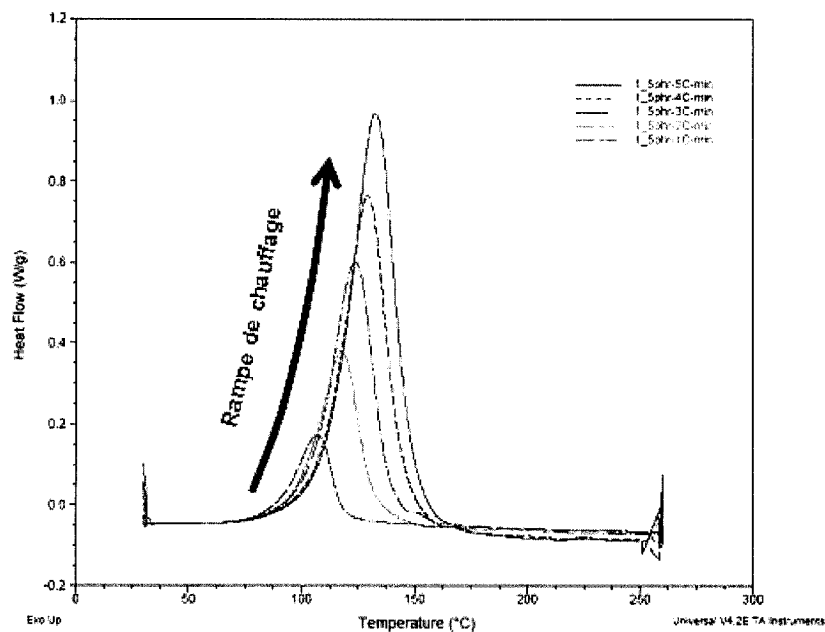


Figure 4.2 : Évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour 1.5 phr de catalyseur pour différentes vitesses de chauffage.

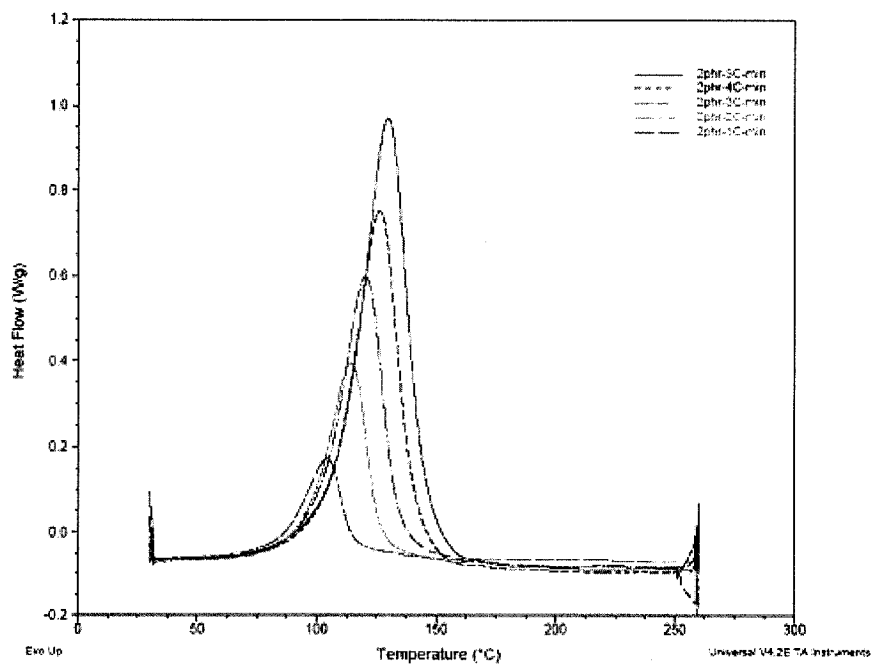


Figure 4.3 : Évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour 2 phr de catalyseur pour différentes vitesses de chauffage.

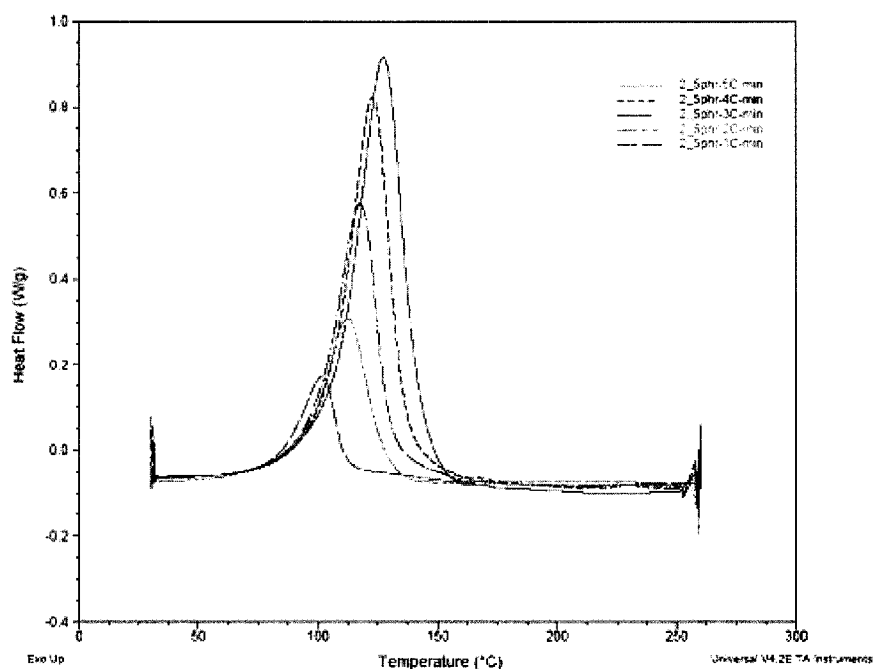


Figure 4.4 : Évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour 2.5 phr de catalyseur pour différentes vitesses de chauffage.

Les résultats de la polymérisation résiduelle de la résine époxy avec 1.5 phr suite à l'application d'une isotherme pendant 60 minutes, sont présentés au Tableau 4.2. Tel que montré par la chaleur de la réaction qui diminue considérablement à mesure que la température isotherme augmente vers 100°C, où la polymérisation est presque complétée (89.2%). La Figure 4.5 présente l'évolution du degré de polymérisation en fonction de la température isotherme, laquelle suit une dépendance polynomiale d'ordre 3. Le plateau montrant la complétion de la polymérisation est atteint vers 130-140 °C.

Tableau 4.2 : Chaleurs de réaction résiduelle et pourcentages de polymérisation suite à l'application d'isothermes pendant 60 minutes pour 1.5phr de catalyseur

Température Isotherme pour 60 min T_{iso} (°C)	moyenne début de cuisson (°C)	Moyenne T pic de cuisson (°C)	Chaleur de réaction résiduelle (J/g)	Polymérisation* (%)
n/a	107.43	131.17	326	n/a
60	n/a	123.77	311.5	4.45
70	n/a	120.4	236.3	27.52
100	111.29	135.02	35.02	89.26
110	124.95	140.57	31.71	90.27
120	135.31	153.46	22.44	93.12

* Le calcul du pourcentage de polymérisation est fait sur la base de 326J/g.

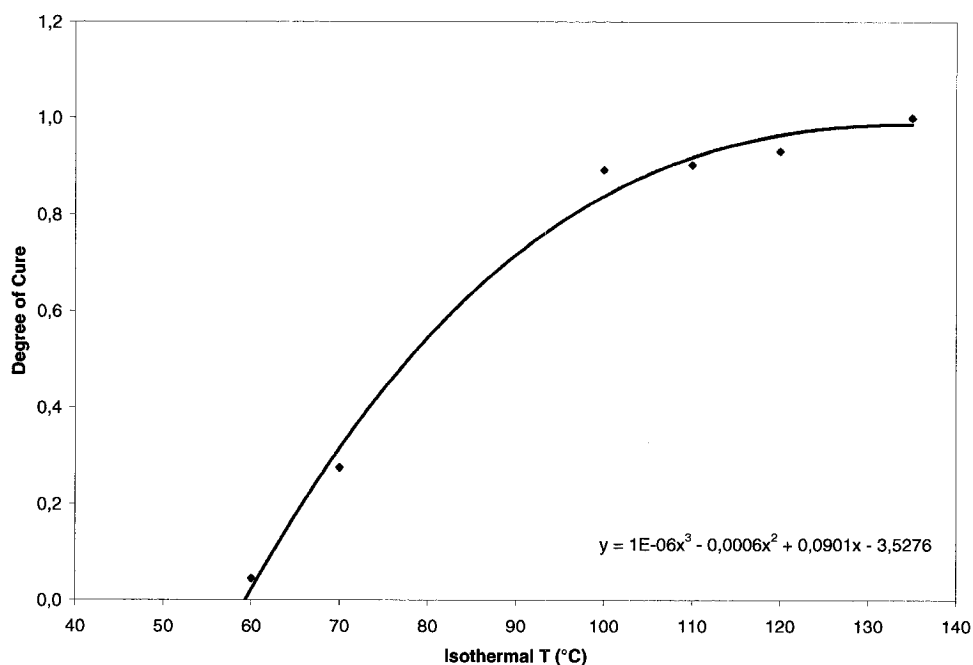


Figure 4.5 : Degré de cuisson maximum suite à des isothermes de 60 minutes.

Les données des figures présentées seront exploitées dans les sections suivantes pour modéliser la cinétique de polymérisation de la résine époxy.

4.2. Résultats et analyses

Dans cette section, le modèle de Kamal-Sourour et celui de Riccardi ont été implémentés afin d'évaluer la cinétique de polymérisation de la résine époxy . Afin de mieux représenter la réaction de polymérisation, des modifications tenant compte de l'effet du pourcentage de catalyseur, de l'effet du contrôle par diffusion ou de l'atteinte du degré de polymérisation maximal ont été ajoutées aux modèles. Le logiciel *PolyKinetic* a été utilisé pour calculer les paramètres de ces modèles.

Les données de base utilisées pour cette partie de l'étude sont les résultats de DSC pour la résine époxy présentée au Chapitre 2. Les Figures 4.6 et 4.7 présentent respectivement les courbes de l'évolution du degré de polymérisation et de la vitesse de réaction en fonction du temps. Ces courbes sont obtenues par la transformation des données issues de mesures DSC à différents taux de chauffage selon la méthode décrite à la section 2.1.1. Ces figures montrent que les différents essais réalisés pour chacune des rampes de chauffage sont reproductibles. En effet, les deux courbes correspondant à la même rampe de température sont superposées.

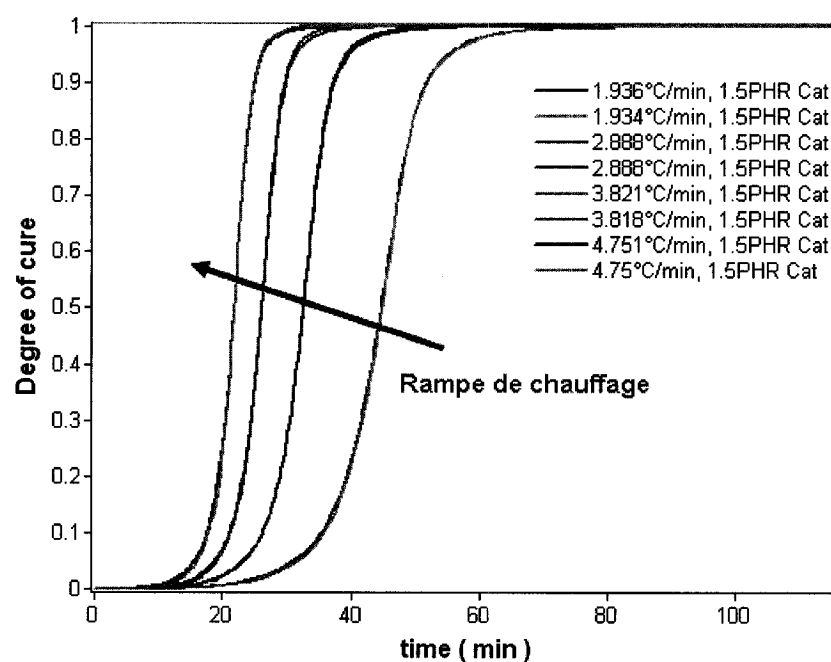


Figure 4.6 : Évolution du degré de polymérisation pour 1.5 phr de catalyseur. Résultats de DSC dynamique pour plusieurs rampes de température.

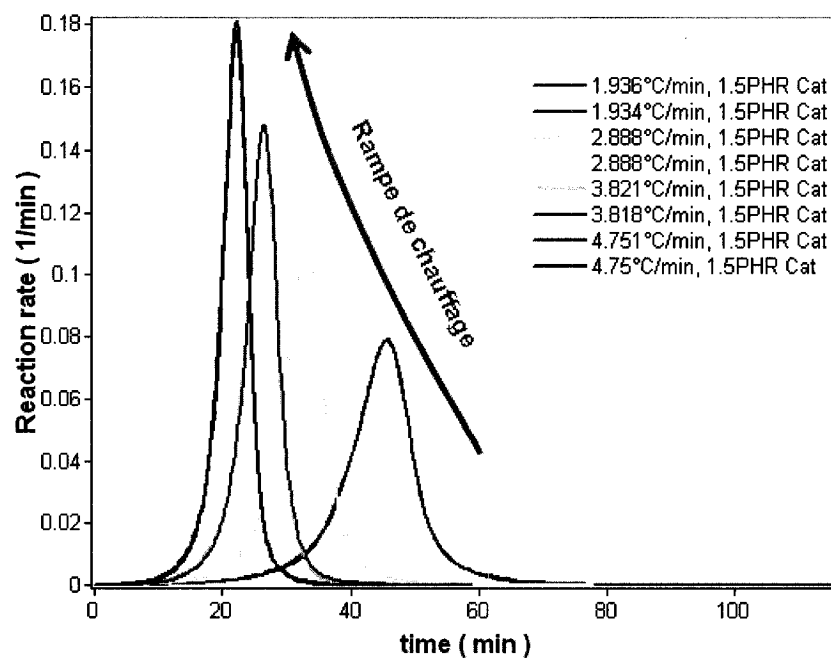


Figure 4.7 : Évolution de la vitesse de polymérisation pour 1.5 phr de catalyseur.

Résultats de DSC dynamique pour plusieurs rampes de température.

4.2.1. Comparaison du modèle du Alpha max avec les expériences

La Figure 4.8 présente le degré de la polymérisation en fonction de la température des essais isothermes de DSC. Le plateau qui représente la polymérisation complète est atteint à environ 130-140°C. Les données utilisées proviennent des résultats de la polymérisation résiduelle faisant suite à une isotherme pendant 60 minutes pour la résine époxy contenant 1.5 phr de catalyseur. La température de transition vitreuse ultime T_g^∞ correspond à la température marquant le début du plateau atteint lorsque la polymérisation est complétée.

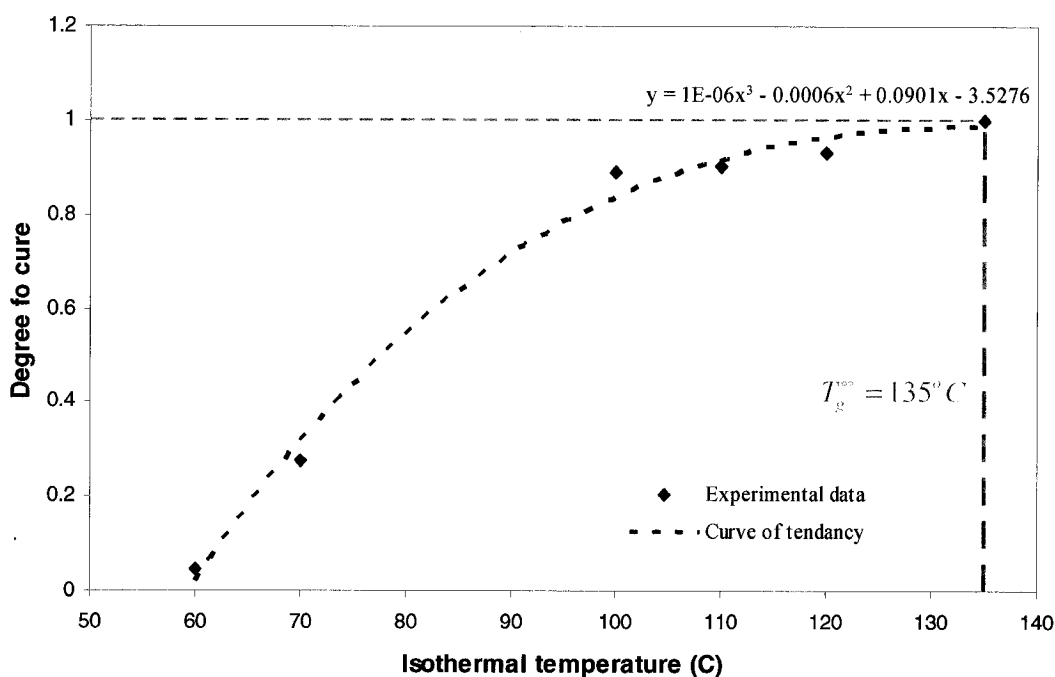


Figure 4.8 : Degré de polymérisation maximal après une isotherme pendant 60 minutes.

La Figure 4.9 présente la courbe du degré de polymérisation maximal en fonction de la température obtenu à partir des courbes de DSC présentées aux Figures 4.6 et 4.7 et après l'application de la méthode d'isoconversion d'Atarsia et Boukhili [50]. En comparant les courbes, on observe que la méthode d'isoconversion prédit bien le degré de polymérisation maximum en fonction de la température de cuisson. La température de transition vitreuse (T_g) trouvée par le modèle, correspondant au degré maximum de polymérisation s'élève à 139°C, ce qui coïncide avec les résultats expérimentaux (138°C). Le détail de la détermination de la T_g est présenté à l'annexe A.

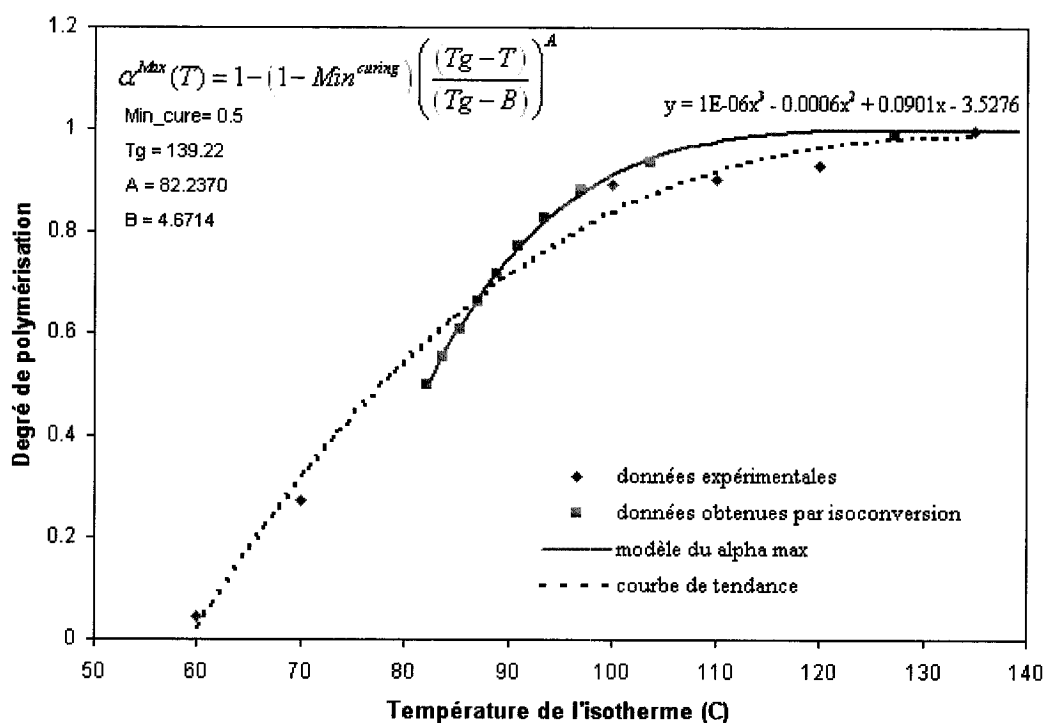


Figure 4.9 : Degré de polymérisation maximal en fonction de la température.

4.2.2. Solutions des modèles de Kamal-Sourour et de Riccardi.

Le Tableau 4.3 présente les paramètres trouvés à l'aide de *PolyKinetic* pour la modélisation de la cinétique de cuisson de la résine à partir des données expérimentales selon les différents modèles cinétiques. Les paramètres de ces modèles ont été déduits à partir des courbes expérimentales de DSC présentées aux Figures 4.6 et 4.7.

Tableau 4.3 : Résultats de la modélisation avec *PolyKinetic* pour le modèle de Kamal-Sourour et le modèle mécanistique de Riccardi.

Id[‡]	Modèle	Équations	Paramètres*
4	Kamal et Sourour	$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n$	$K_1 = 15.622$ $E_1 = 671.786$ $K_2 = 1362.120$ $E_2 = 919.762$ $n = 1.579$ $m = 1.445$
		$k_i = K_i \exp(\frac{-E_i}{T}), i = 1, 2$	
2	Riccardi	$\frac{d\beta}{dt} = k_1 - (k_1 + k_2)\beta$	$K_1 = 19.572$ $E_1 = 676.888$ $K_2 = -6.9132$ $E_2 = 431.850$ $K_3 = 447.3612$ $E_3 = 247.023$ $I_0 = 0.006$
		$\frac{d\alpha}{dt} = k_3(1 - \alpha).i_0\beta$	
3	Riccardi + diffusion	$\frac{d\beta}{dt} = \frac{k_1 - (k_1 + k_2)\beta}{1 + \exp[C(\alpha - \alpha_c)]}$	$K_1 = 19.572$ $E_1 = 676.888$ $K_2 = -6.913$ $E_2 = 431.850$ $K_3 = 447.361$ $E_3 = 247.023$ $I_0 = 0.006$ $\alpha_c = 0.89$ $C = 2.524$
		$\frac{d\beta}{dt} = k_3(1 - \alpha).i_0\beta$	
		$k_i = K_i \exp(\frac{-E_i}{T}), i = 1, 2, 3$	

*K en min⁻¹, E en °C

[‡] Numéro d'identification du modèle donné par le logiciel *PolyKinetic*

La Figure 4.10 présente une comparaison entre la vitesse de réaction mesurée expérimentalement et les prédictions du modèle de Kamal-Sourour. La Figure 4.11 présente une comparaison de l'évolution du degré de polymérisation entre les valeurs expérimentales et les prédictions du modèle de Kamal-Sourour. Une bonne reproduction entre les valeurs expérimentales et le modèle peut être observée pour toutes les vitesses de chauffage mesurées.

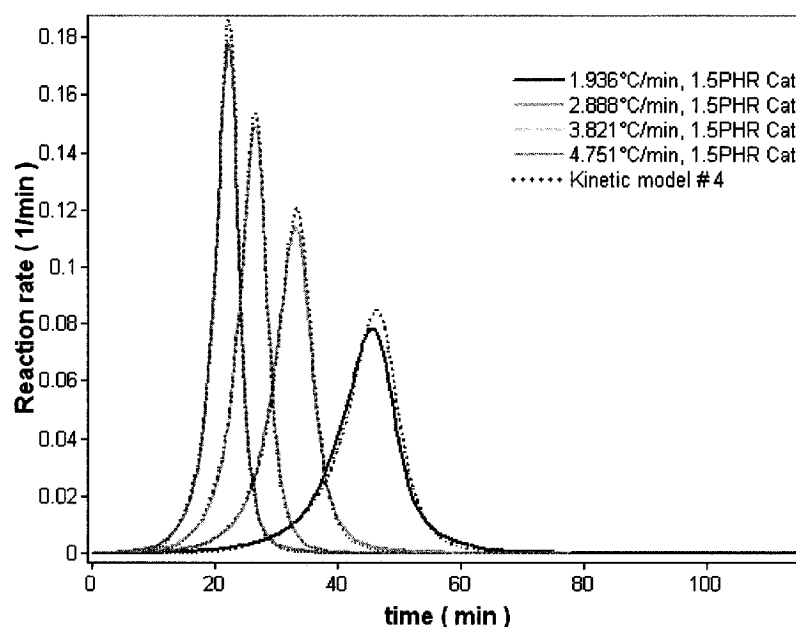


Figure 4.10 : Comparaison de l'évolution de la vitesse de réaction du modèle de Kamal-Sourour (*kinetic model 4*) avec les données de DSC pour différentes vitesses de chauffage.

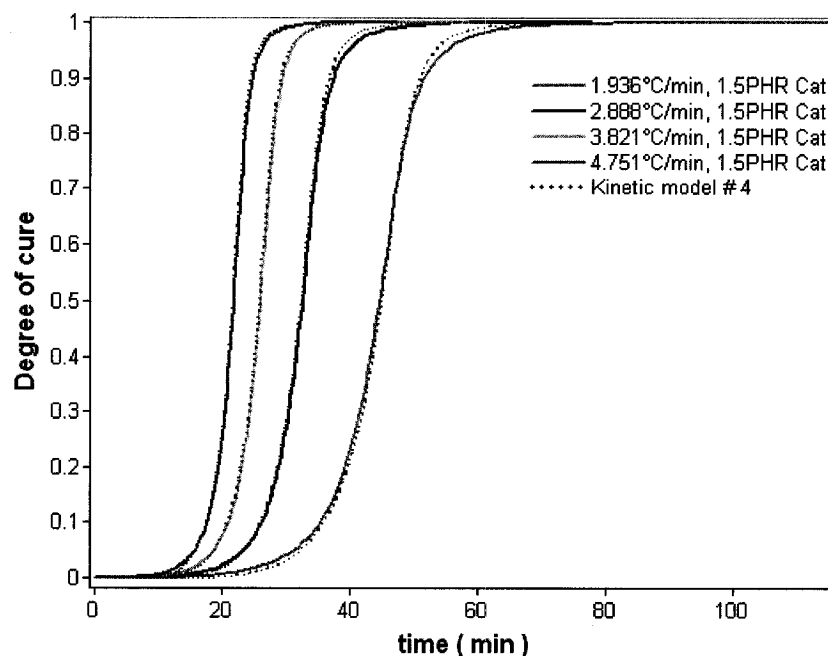


Figure 4.11 : Comparaison de l'évolution du degré de polymérisation du modèle de Kamal-Sourour (*kinetic model 4*) avec les données de DSC pour différentes vitesses de chauffage.

La Figure 4.12 présente les courbes de la vitesse de réaction obtenues à l'aide des données expérimentales calculées et celles prédites à l'aide du modèle mécanistique de Riccardi pour différentes rampes de température. On constate que le début de la réaction est bien prédit par ce modèle. Cependant vers la fin de la réaction, la vitesse de réaction prédite diminue de manière trop abrupte par rapport aux vitesses expérimentales.

De même, la prédiction de l'évolution du degré de polymérisation montre aussi une différence importante par rapport aux données expérimentales (voir la Figure 4.13). Vers la fin de la réaction, le degré de polymérisation prédit s'écarte de la valeur mesurée. En effet vers la fin de la réaction, le modèle mécanistique prédit une réaction plus importante que celle mesurée expérimentalement. Tel que montré à la section 1.2.4,

cette différence est due à un phénomène de diffusion quand la température s'approche à la température de transition vitreuse de la résine.

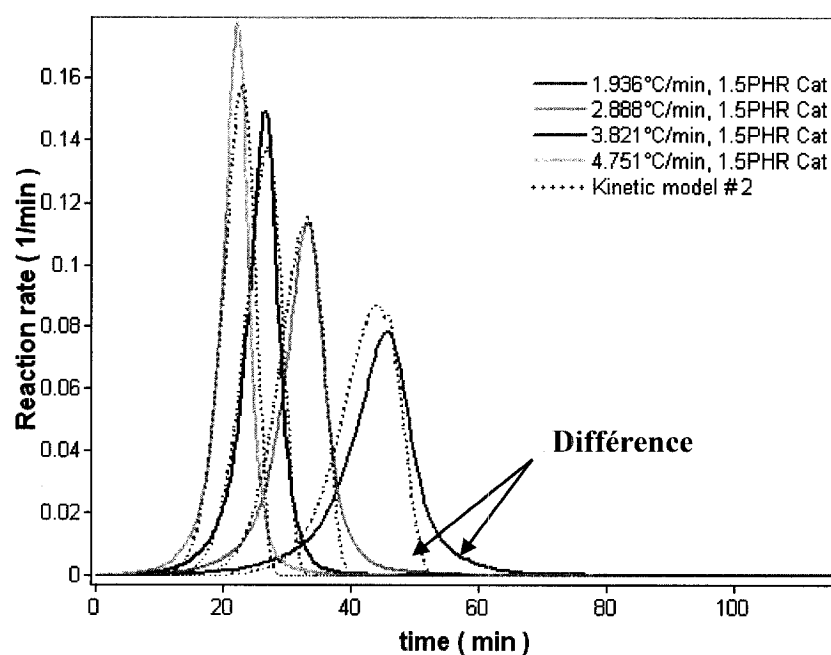


Figure 4.12 : Comparaison de l'évolution de la vitesse de réaction du modèle de Riccardi (*kinetic model 2*) avec les données de DSC pour différentes vitesses de chauffage.

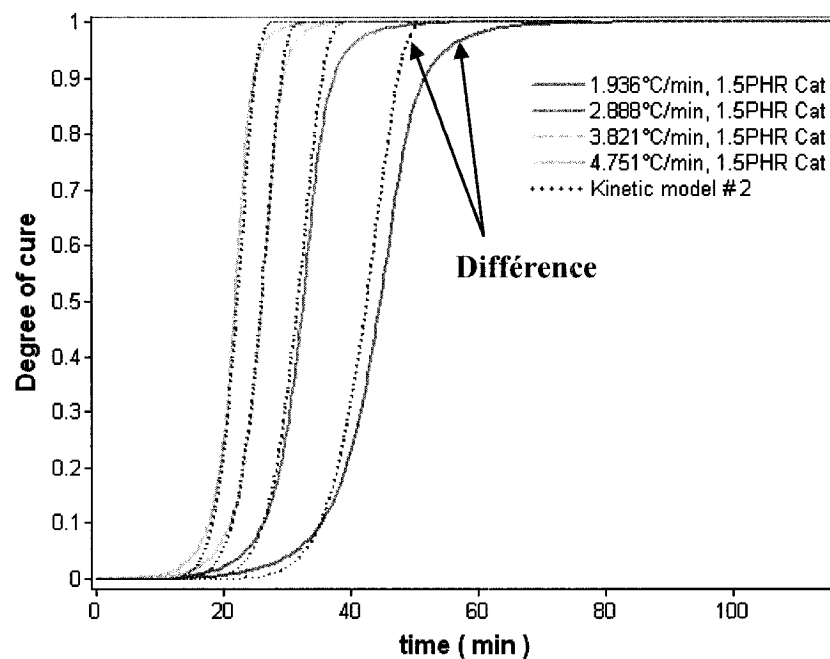


Figure 4.13 : Comparaison de l'évolution du degré de polymérisation du modèle de Riccardi (*kinetic model 2*) avec les données expérimentales de DSC pour différentes vitesses de chauffage.

De manière générale, le modèle de Kamal-Sourour décrit mieux l'évolution de la vitesse de polymérisation de la résine que le modèle mécanistique de Riccardi. Cette différence peut être remarquée à la Figure 4.14, laquelle présente une comparaison de l'évolution de la vitesse de réaction prédite les modèles testés.

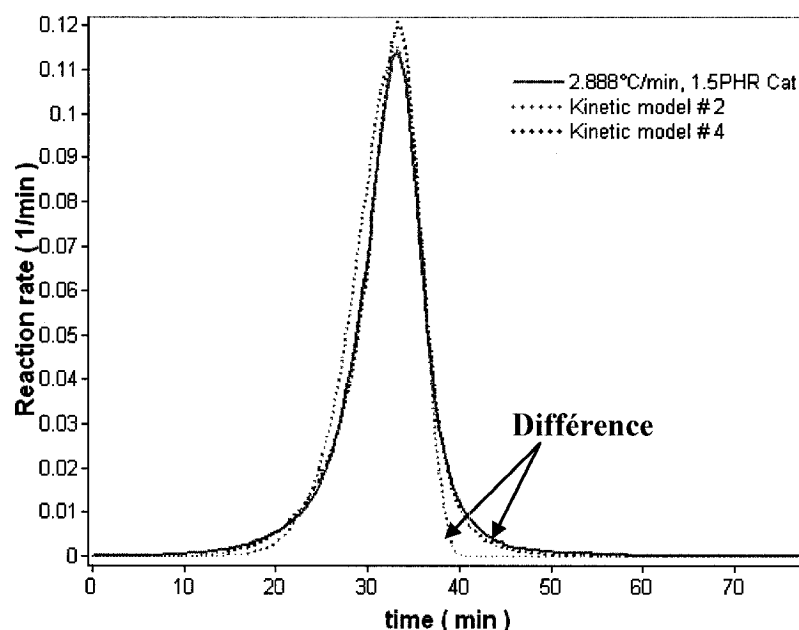


Figure 4.14 : Comparaison de la vitesse de réaction prédite avec le modèle de Kamal-Sourour (*kinetic model 4*) et le modèle de Riccardi (*kinetic model 2*).

Afin d'améliorer la prédiction du modèle de Riccardi vers la fin de la réaction, le facteur de diffusion pourrait être ajouté (voir équation (1.13)). Le Tableau 4.3 présente la valeur des coefficients des modèles calculés avec *PolyKinetic*. Une comparaison entre le modèle de Riccardi original et le même modèle avec le facteur de diffusion est présentée à la Figure 4.15. Il est observé que le modèle de diffusion améliore notamment la prédiction du degré de polymérisation vers la fin de la réaction.

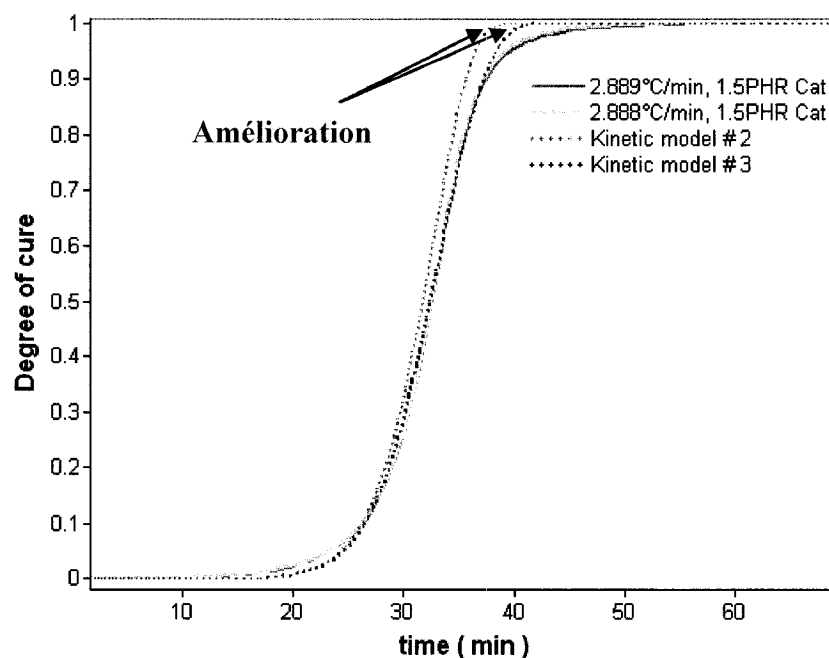


Figure 4.15 : Comparaison l'évolution de la vitesse de réaction du modèle de Riccardi original (*kinetic model 2*) et du modèle de Riccardi avec diffusion (*kinetic model 3*).

Comparaison avec des essais DSC à 3°C/min.

La Figure 4.16 présente une comparaison entre le modèle de Kamal-Sourour et celui de Riccardi avec le terme de diffusion. On constate que le modèle de Kamal-Sourour semble mieux reproduire l'évolution du degré de polymérisation pour les différentes vitesses de chauffage. Bien que le modèle mécanistique de Riccardi donne aussi une bonne reproductibilité des courbes expérimentales, l'erreur due à l'approximation semble être plus élevée que celle générée par le modèle de Kamal-Sourour.

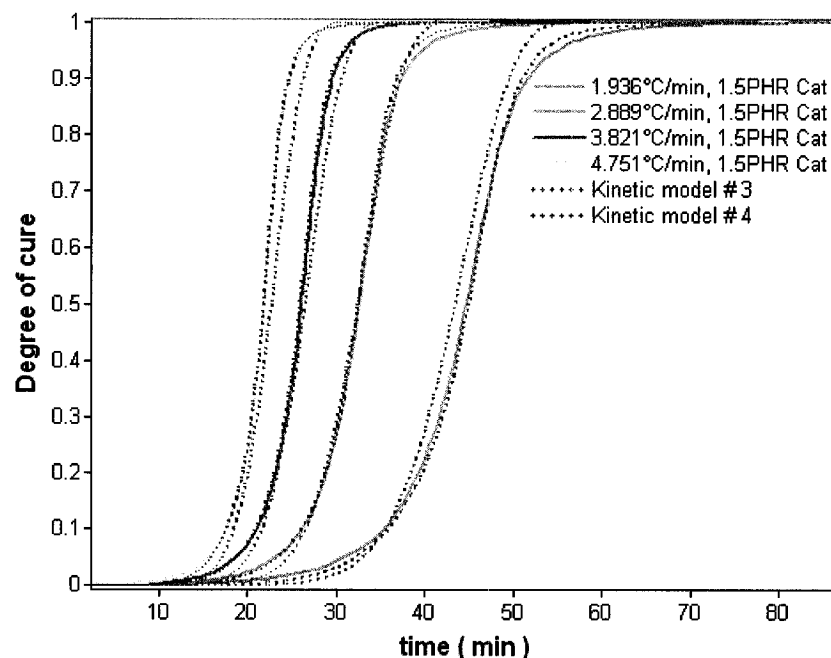


Figure 4.16 : Comparaison de l'évolution de la vitesse de réaction du modèle Kamal-Sourour (*kinetic model 4*) et du modèle de Riccardi avec diffusion (*kinetic model 3*).
Comparaison avec des essais DSC à différentes rampes de chauffage.

La Figure 4.17 présente une comparaison entre le modèle de Kamal-Sourour, celui de Riccardi avec le terme de diffusion et les données obtenues à l'aide de la carte d'isoconversion pour un profil de température avec plusieurs rampes de chauffage (rampe de 2°C/min pendant 25 minutes suivi d'une isotherme à 80°C pendant 30 minutes puis d'un chauffage à 0.5°C/min pendant 130 minutes et enfin une isotherme à 145°C pendant 20 minutes). Les données d'isoconversion proviennent de mesures de calorimétrie différentielle à différentes rampes de température avec 1.5 phr de catalyseur. Même s'il existe un léger décalage vers la fin de la réaction, le modèle de Riccardi avec le facteur de diffusion donne une prédiction coïncidant presque aux valeurs expérimentales obtenues par isoconversion. La prédiction du modèle de Kamal-Sourour, par contre, est complètement décalée par rapport aux données expérimentales. La différence entre le modèle de Kamal Sourour et de Riccardi peut être due au fait que

l'un est mécanistique donc tient compte de la chimie de la réaction et l'autre est empirique, donc basé plus sur des hypothèses mathématiques. En effet, les résultats obtenus à partir du modèle phénoménologique ne peuvent être extrapolés pour prédire la polymérisation sous de conditions nouvelles (c.-à-d. différentes de celles utilisées pour l'estimation des paramètres cinétiques) alors que cela est possible avec les modèles mécanistiques lesquels offrent plus de flexibilité. Cela expliquera le fait que les prédictions du modèle de Kamal Sourour ne concordent pas avec les données expérimentales dans le cas de l'application d'une rampe de température complexe. Plusieurs auteurs ont fait mention de cette différence dans la littérature [50, 64].

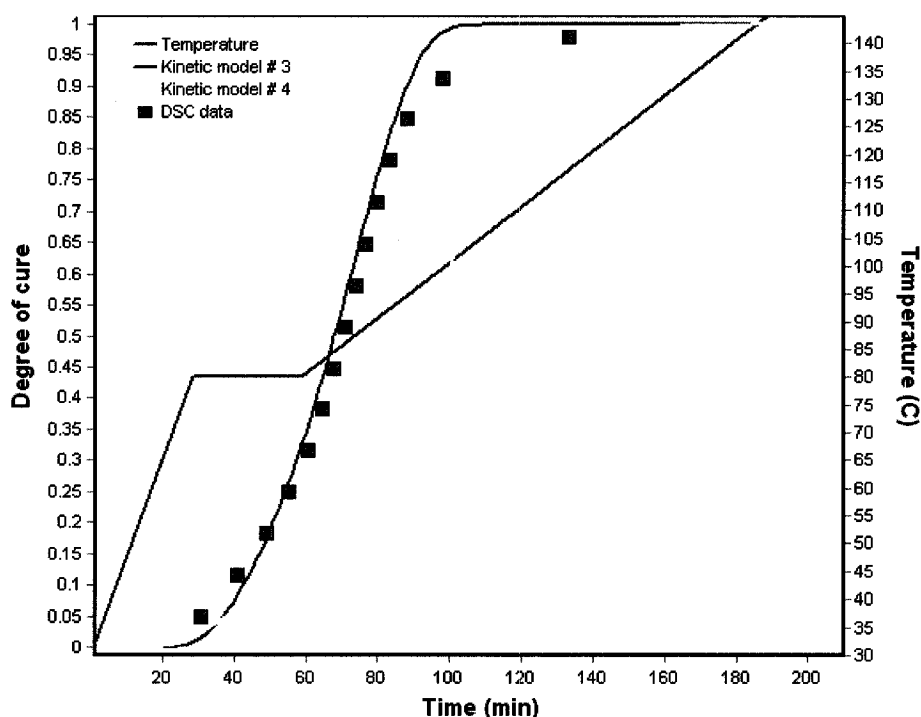


Figure 4.17 : Comparaison de l'évolution du degré de cuisson selon modèle de Riccardi avec diffusion (*kinetic model 3*) et celui de Kamal-Sourour (*kinetic model 4*) avec les données obtenues par isoconversion pour un profil de température complexe.

4.2.3. Influence du pourcentage de catalyseur

L'objectif de cette section est d'évaluer comment les modèles cinétiques tiennent compte de l'influence du pourcentage de catalyseur lors de la polymérisation de la résine. Toutefois, avant d'aborder ce volet, il est important d'analyser d'abord l'influence du pourcentage de catalyseur sur la cinétique de la polymérisation. La Figure 4.18 présentant l'évolution du degré de polymérisation de la résine époxy pour des essais à différents taux de catalyseur pour une même rampe de chauffage, montre que l'augmentation du pourcentage de catalyseur permet une polymérisation plus rapide. En effet, la courbe de l'essai à 2.5 phr de catalyseur est celle demandant les temps les plus courts. Ce même décalage se remarque au niveau des courbes présentant l'évolution de la vitesse de polymérisation (voir Figure 4.19).

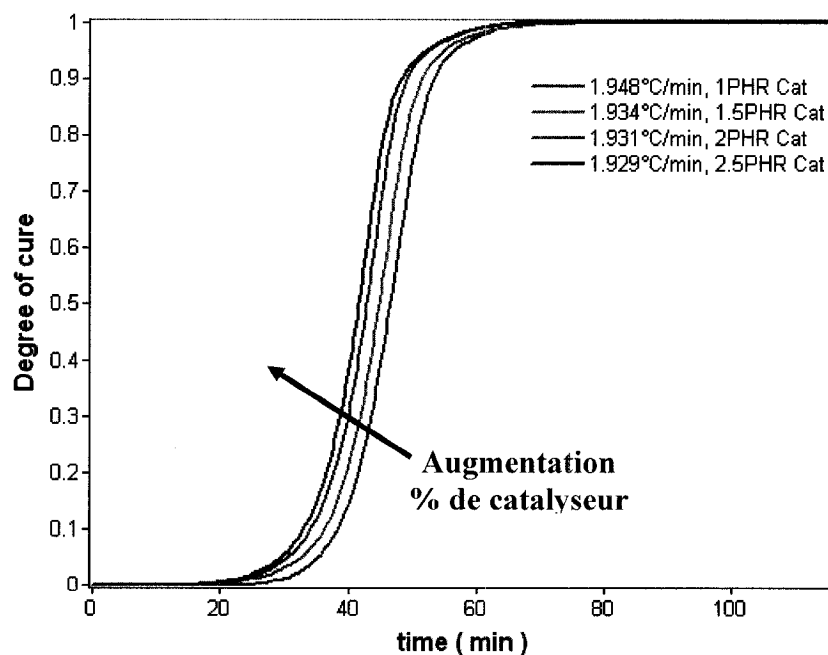


Figure 4.18 : Évolution du degré de polymérisation pour différents taux de catalyseur.

Résultats de DSC dynamique pour une rampe de température de 2°C/min.

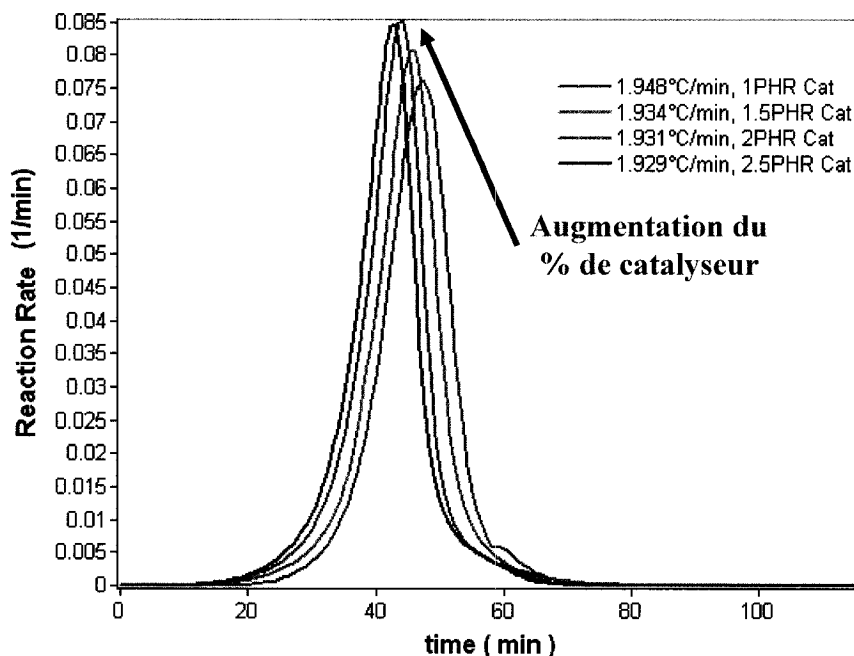


Figure 4.19 : Évolution de la vitesse de polymérisation pour différents taux de catalyseur. Résultats de DSC dynamique pour une rampe de température de 2°C/min.

Le modèle de Riccardi comme celui de Kamal-Sourour ne permettent pas de modéliser l'influence du pourcentage de catalyseur sur la cinétique de polymérisation. Afin de tenir compte de cet effet, Han et al [27] proposent de modifier ces modèles de manière à ce que la vitesse d'avancement de la réaction soit proportionnelle à la concentration de catalyseur : il s'agit d'ajouter un facteur de proportionnalité à la concentration du catalyseur tel que présenté à la section 1.2.7. Pour vérifier cette hypothèse, des modélisations de la cinétique de polymérisation de la résine époxy testée ont été effectuées à l'aide du logiciel *PolyKinetic*. Ces modélisations ont été réalisées en utilisant les mesures de DSC pour différents taux de catalyseur présentés à la section 4.1.2 (i.e 1, 1.5, 2 et 2.5 phr). Les valeurs des paramètres calculés avec le modèle de Kamal-Sourour sont données au Tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Résultats de la modélisation obtenus par *PolyKinetic* pour l'étude de l'influence du pourcentage de catalyseur pour une constante $C=0.01, 0.015, 0.02, 0.025$

Id	Modèles	Équations	Paramètres*
2	Kamal-Sourour	$\frac{d\alpha}{dt} = C.(k'_1 + k'_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n$	$K'_1 = 2622.709$
	+		$E_1 = 762.156$
	Effet catalyseur	$k'_i = K'_i \exp\left(\frac{-E_i}{T}\right), i = 1, 2$	$K'_2 = 130263.677$
			$E_2 = 983.632$
			$m = 1.512$
			$n = 1.371$

* K' en min^{-1} , E en $^{\circ}\text{C}$

Les Figures 4.20 et 4.21 montrent les prédictions du modèle de Kamal-Sourour de la vitesse de chauffage et du degré de polymérisation pour différents pourcentages de catalyseur. Malgré l'erreur observée dans la courbe de vitesse pour 1 phr de catalyseur, l'erreur sur l'évolution du degré de polymérisation est proportionnellement répartie entre les divers pourcentages de catalyseur. On constate ainsi qu'une bonne prédiction de l'effet du catalyseur peut être obtenue à l'aide de l'équation (4.16) de la section 1.2.7.

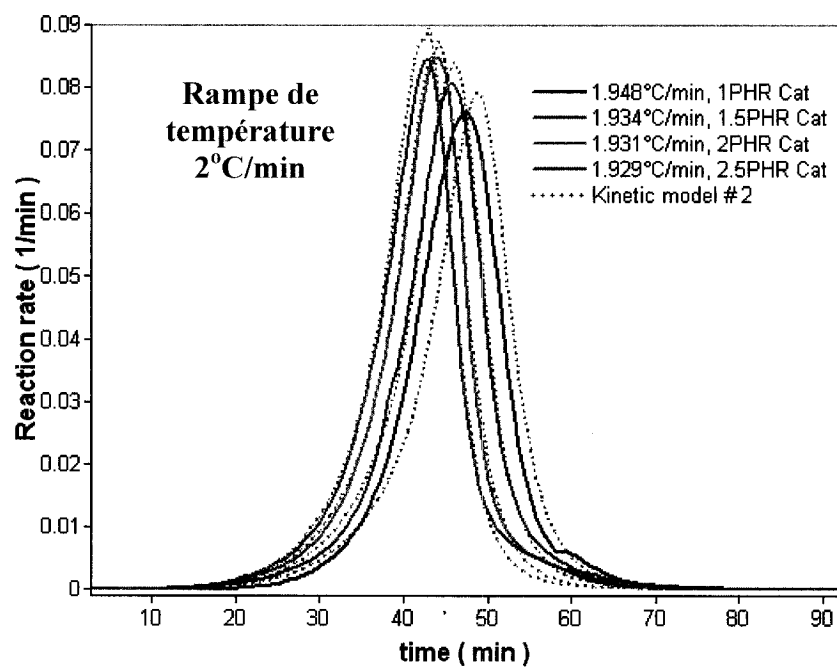


Figure 4.20 : Comparaison de l'évolution de vitesse de polymérisation du modèle de Kamal-Sourour modifié (*kinetic model 2*) avec les données de DSC à différents taux de catalyseur avec une rampe de chauffage d'environ 2°C/min.

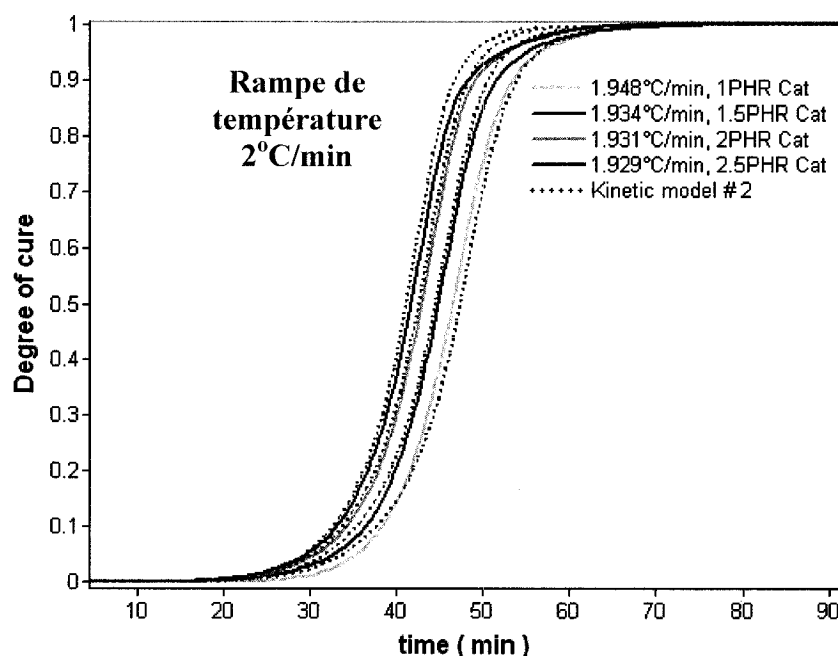


Figure 4.21 : Comparaison de l'évolution du degré de polymérisation modèle de Kamal-Sourour modifié (*kinetic model 2*) avec les données de DSC à différents taux de catalyseur avec une rampe de chauffage de 2°C/min.

Il est à noter que les résultats exploités dans les deux figures précédentes correspondent à des essais effectués à une vitesse de chauffage de 2°C/min. La Figure 4.22 présente les prédictions pour différentes vitesses de chauffage (entre 2 et 5°C/min) pour différents pourcentages de catalyseur (entre 1 et 2.5 phr). Ces courbes de l'évolution du degré de polymérisation démontrent que lorsque l'on modifie le modèle de Kamal-Sourour, selon l'équation (1.23) afin de tenir compte de la variation du pourcentage de catalyseur, les prédictions du modèle reconstituent bien le décalage entre les courbes de cinétique de polymérisation. Il est aussi important de constater que l'effet de l'augmentation de la rampe de chauffage reste bien modélisé et que cette dernière n'a aucun impact sur la modélisation de l'influence du pourcentage de catalyseur.

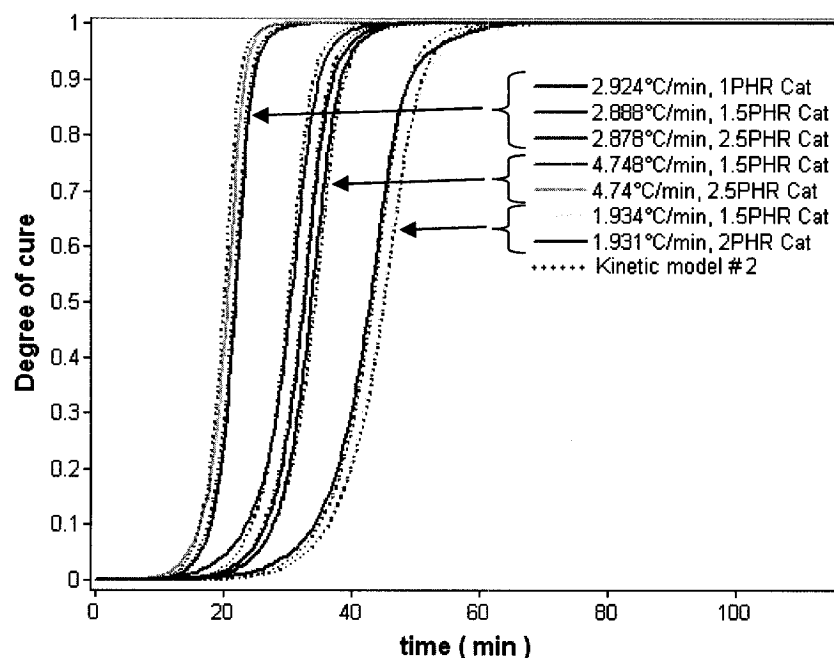


Figure 4.22 : Comparaison de l'évolution du degré de polymérisation du modèle de Kamal-Sourour modifié (*kinetic model 2*) avec les données de DSC avec différents pourcentages de catalyseur.

En résumé, l'introduction d'un simple facteur de proportionnalité dans l'équation du modèle de Kamal-Sourour permet de modéliser assez bien l'influence du pourcentage de catalyseur dans la cinétique de polymérisation de la résine époxy testée, et ce sans augmenter la complexité des calculs.

4.2.4. Comparaison entre les modèles de Riccardi et de Owens

Cette section présente une comparaison entre le modèle mécanistique calculé par Owens [65] et le modèle de Riccardi calculé à l'aide du logiciel *PolyKinetic*. Le Dr. John Owens du *GM Composites Research Laboratory* a modélisé de manière parallèle à ce travail la cinétique de polymérisation de la résine époxy rapportée dans ce document. Tel que montré à la Figure 4.23, six mesures de calorimétrie différentielle ont été réalisées à différentes vitesses de chauffage (5, 10, 15, 20 et 25°C/min) par Owens [65].

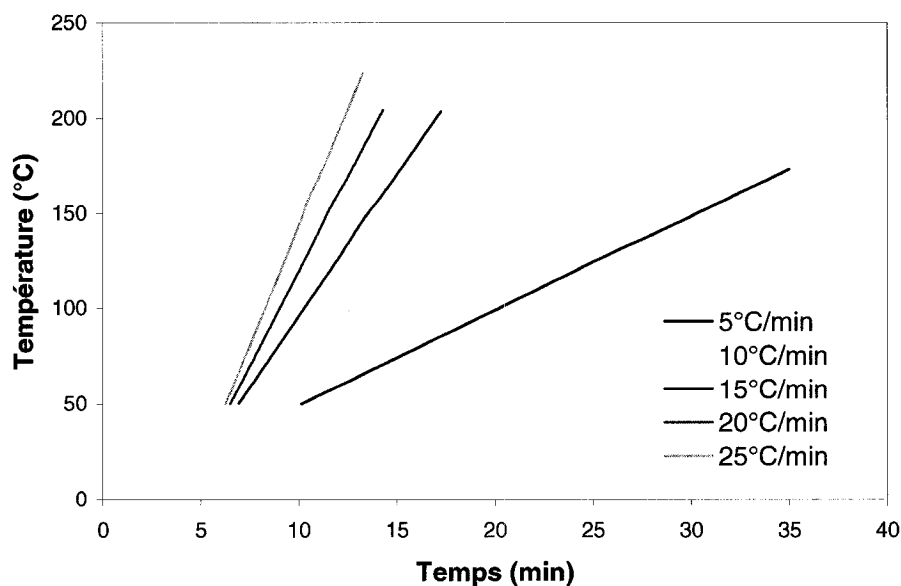


Figure 4.23 : Profil de température des différents essais de calorimétrie différentielle.

Pour chacune de ces courbes de température, la chaleur de réaction a été mesurée par calorimétrie différentielle à balayage. La Figure 4.24 illustre les différentes évolutions du flux de chaleur, obtenues par DSC [65].

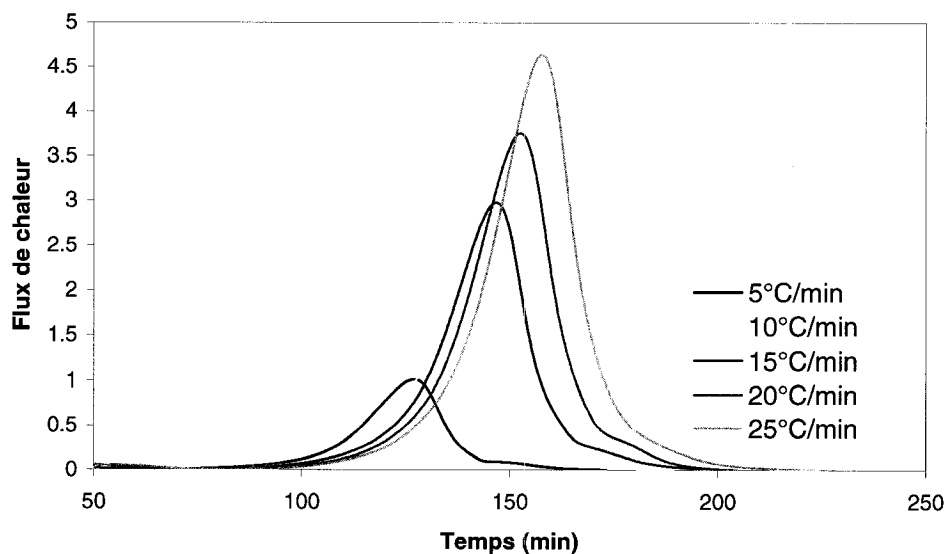


Figure 4.24 : Évolution de l'enthalpie de réaction pour essais DSC [65].

Le Tableau 4.5 récapitule les résultats de modélisation des coefficients obtenus selon la méthode d'Owens [63] avec le modèle de Riccardi [35]. Le modèle de Riccardi utilisé par Owens est légèrement différent de celui exprimé à l'équation (1.10). Il s'exprime sous la forme suivante :

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\beta}{dt} &= k_1 - (k_1 - k_2)\beta \\ \frac{d\alpha}{dt} &= k_3(1 - \alpha)\beta \end{aligned} \right\} \quad \text{avec } k_i = A_i \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad (5.1)$$

Tableau 4.5 : Résultats de la modélisation réalisée par Owens avec le modèle de Riccardi.

Constantes	Valeurs
<i>E1</i>	70.10172
<i>A1</i>	3.41E+01
<i>E2</i>	15.95892
<i>A2</i>	5.82E-02
<i>E3</i>	67.16412
<i>A3</i>	1.08E+12
<i>R</i>	0.008314

*E en min, A en J.mol, R en J.K⁻¹.mol⁻¹

La Figure 4.25 présente une prédiction du modèle mécanistique de Riccardi utilisé par Owens de l'évolution du degré de polymérisation pour une courbe de chauffage complexe. L'évolution en température est la même que celle présentée à la Figure 4.17 (voir section 4.2.2). On constate que la résine testée a été complètement polymérisée.

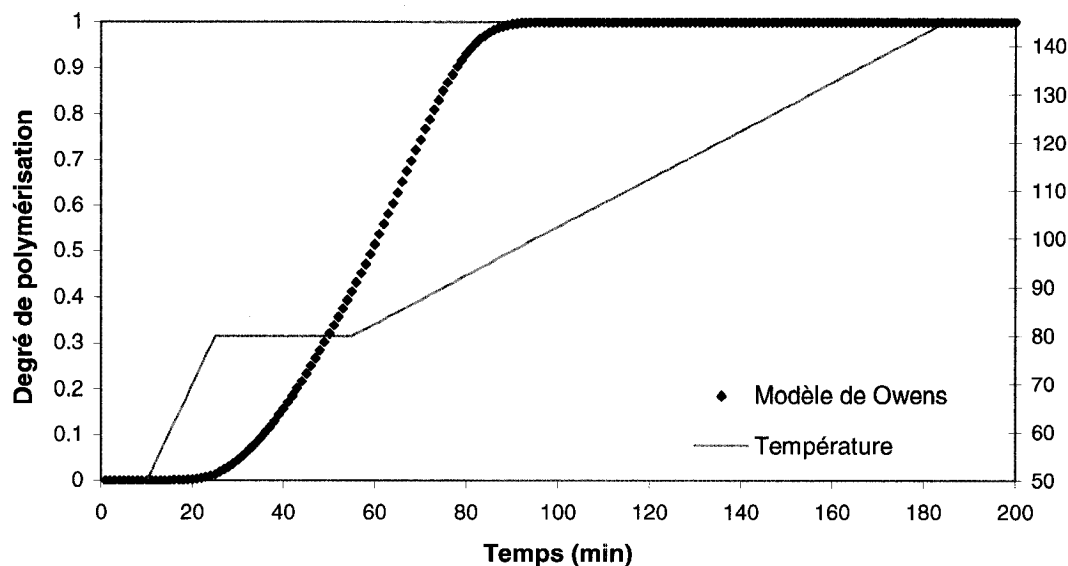


Figure 4.25 : Évolution du degré de cuisson d'Owens pour une courbe de température complexe.

La Figure 4.26 présente une comparaison entre les prédictions du modèle de Riccardi, de celui de Kamal-Sourour et le modèle de Riccardi modifié par Owens avec des données expérimentales de DSC et des données issues de l'isoconversion. On constate que la prédiction du modèle de Riccardi utilisé par Owens est très proche de celle du modèle Riccardi de *PolyKinetic* rapportée dans ce travail. Il existe cependant un léger décalage entre les deux modèles provenant probablement du fait que deux techniques différentes ont été utilisées pour obtenir les coefficients de ces modèles. Le modèle de Riccardi utilisé par Owens reproduit donc de manière relativement proche les données expérimentales mesurées par DSC.

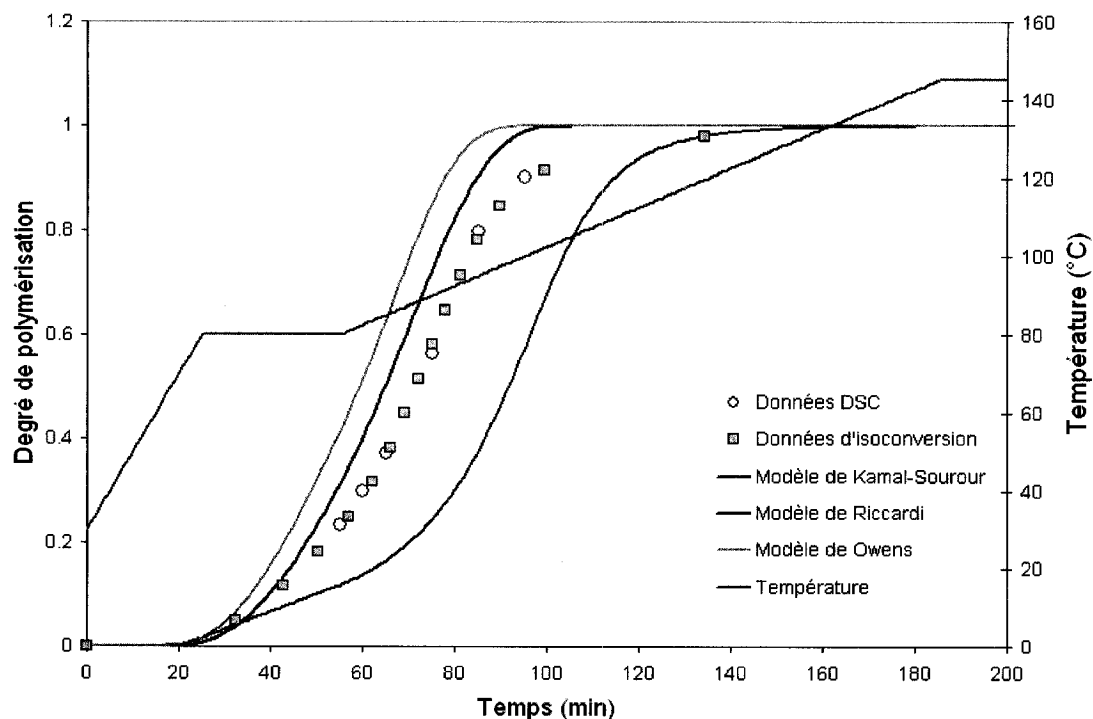


Figure 4.26 : Comparaison de l'évolution du degré de cuisson selon différents modèles avec les données expérimentales et les données obtenues par isoconversion pour un profil de température complexe.

Le modèle mécanistique de Riccardi selon les résultats obtenus avec le logiciel de *PolyKinetic* est le modèle cinétique qui représente le mieux les données de calorimétrie différentielle dans ce rapport. Le modèle mécanistique de Riccardi utilisé par Owens prédit une polymérisation légèrement plus lente que celle des valeurs expérimentales. Le modèle de Kamal-Sourour produit une prédiction peu réaliste de la cinétique de polymérisation. Cette grosse différence serait due au fait que le modèle empirique de Kamal Sourour, n'est pas assez flexible pour prédire de manière précise l'évolution de la polymérisation de la résine sous des conditions qui diffèrent de celle utilisée pour l'estimation des paramètres cinétique. Cette flexibilité est plus notable au niveau des prédictions des modèles empiriques qui sont moins éloignés des résultats expérimentaux [50, 64].

4.3. Conclusion

Pour comprendre l'impact de la modélisation de la cinétique de cuisson de la résine époxy avec l'approche mécanistique, une étude comparative a été effectuée entre le modèle empirique de Kamal-Sourour et le modèle mécanistique de Riccardi. Pour cela, des analyses de calorimétrie différentielle à balayage ont été effectuées sur une résine époxy. Ces analyses ont été d'abord utilisées pour étudier l'influence de paramètres tels que le taux de chauffage (variant de 1 à 5°C/min) et le pourcentage de catalyseur (variant de 1 à 2.5 phr) sur l'évolution de la cuisson de la résine. Pour cela, les modèles de Kamal-Sourour et de Riccardi ont été modifiés afin qu'ils tiennent compte de l'influence du pourcentage de catalyseur, de la diffusion et de la température de transition vitreuse. Le logiciel *PolyKinetic* a été mis à profit pour le calcul des paramètres cinétiques et la réalisation de prédictions.

Les comparaisons réalisées montrent que les modèles de Kamal-Sourour et de Riccardi (avec quelques modifications) prédisent bien l'évolution du degré de polymérisation pour différentes rampes de chauffage et différents pourcentages de catalyseur. Lors de la modélisation effectuée à l'aide de *PolyKinetic*, on a noté que le degré maximum de polymérisation obtenu par la méthodologie d'isoconversion permet de prédire la température de transition vitreuse de la résine examinée. En conclusion, les comparaisons réalisées ont montré que le modèle mécanistique de Riccardi et celui modifié par Owens prédisent correctement l'évolution du degré de polymérisation de la résine soumise à un profil de température complexe, ce qui n'est pas le cas pour le modèle empirique de Kamal-Sourour.

CHAPITRE 5 : VALIDATION DE LA SOLUTION DE POLYCURE

Cette section porte sur les vérifications effectuées pour valider le code développé dans *PolyCure*. Cette validation consiste à comparer la solution la méthode des différences finies (présentée à la section 1.3) avec une solution analytique dans le cas d'une conduction pure en premier lieu puis dans le cas d'une cuisson simple (conduction + réaction chimique). Pour le cas de la conduction pure, il s'agit de s'assurer que *PolyCure* tient compte du principe de conduction selon lequel lorsque deux corps de température différente sont en contact, le corps le plus chaud a tendance à céder de l'énergie au corps le plus froid. Pour ce qui est de l'analyse thermique de la phase de cuisson, il s'agit de vérifier qu'en plus des principes de conduction, la cinétique de polymérisation est respectée.

5.1. Cas stationnaire

Dans le cas d'une conduction pure dans un régime stationnaire, l'équation du transfert de chaleur est simplifiée, car les termes liés à la convection, à la polymérisation et au temps peuvent alors être négligés. Cette équation s'écrit alors de la manière suivante :

$$\Delta T = 0 \tag{5.1}$$

Pour s'assurer de la convergence de la solution de *PolyCure*, nous avons considéré un système constitué des parois du moule, de la résine et des fibres déposées dans le moule. Les propriétés de ces matériaux constitutants ont été définies comme unitaires (nombre de Fourier $Fo = 1$) de même que la distance entre les deux parois du moule. La

température de la partie supérieure du moule a été définie à 350K, celle de la partie inférieure à 270K et la température moyenne de la résine et des fibres à 310K. Pour assurer la validation, nous avons étudié l'évolution de la température en des points situés à différentes positions dans l'épaisseur (quart supérieur, moitié quart inférieur) du système illustré à la Figure 4.1.

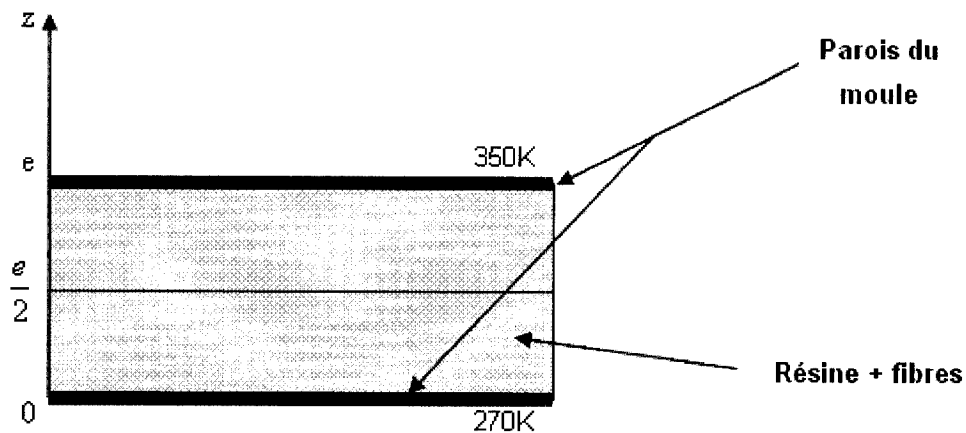


Figure 5.1 : Schémas du système moule-résine-fibres.

La Figure 5.2 présente l'évolution de la température prédite par *PolyCure* aux points situés au quart, aux trois quarts et à la moitié de l'épaisseur du système. D'après cette figure, toutes les courbes de température sont divisées en deux phases : une phase transitoire pendant laquelle les températures évoluent de manière exponentielle avec le temps et une phase permanente au cours de laquelle la température reste constante. C'est cette deuxième phase qui fait l'objet de la présente validation. La température en régime permanent du point situé au quart supérieur du système est de 330K, pour le point à la moitié, 310°K et pour le point au quart inférieur, de 290K. Le Tableau 5.1 montre un récapitulatif des températures obtenues à l'aide de la solution analytique et de la solution numérique pour le régime permanent.

La résolution de l'équation (5.1) du transfert de chaleur selon les conditions de la validation permet d'obtenir l'équation de la distribution de la température en régime permanent suivante :

$$T(z) = \frac{80}{e} * z + 270 \quad (5.2)$$

où e représente l'épaisseur totale.

D'après cette équation, $T\left(\frac{e}{2}\right) = 310K$, $T\left(\frac{e}{4}\right) = 290K$ et $T\left(\frac{3e}{4}\right) = 330K$ pour les points d'analyse. Ceci coïncide donc parfaitement avec les résultats obtenus à l'aide de *PolyCure*. Par conséquent, on peut conclure que *PolyCure* représente bien le transfert de chaleur dans le cas stationnaire.

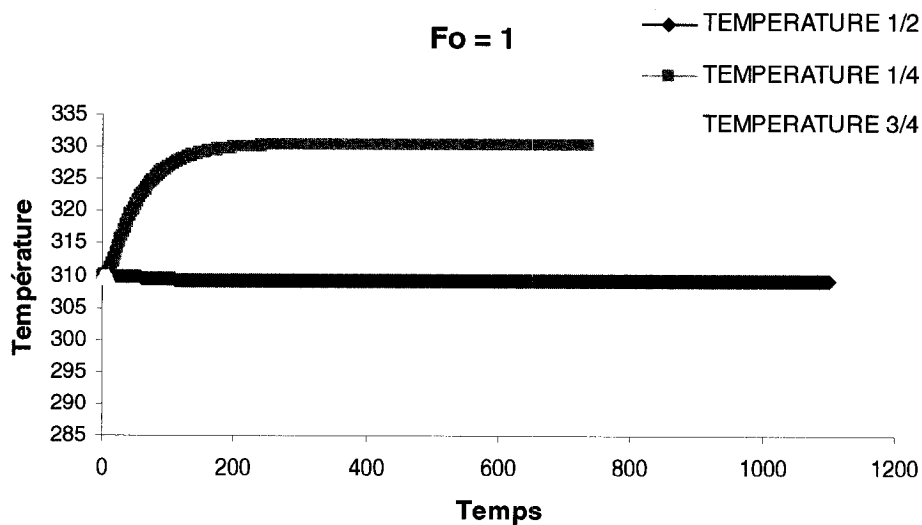


Figure 5.2 : Évolution de la température dans le cas d'une conduction pure.

Tableau 5.1 : Température en régime permanent pour différents nœuds dans l'épaisseur du composite

Position du nœud	Température solution analytique	Température solution numérique
Mi épaisseur	310K	309K
Quart de l'épaisseur	290K	290K
Trois-quarts de l'épaisseur	330K	330

5.2. Cas non stationnaire

Le cas non stationnaire représente la phase au cours de laquelle la température d'un point en contact avec un corps ayant une température plus élevée évolue de manière exponentielle avec le temps. Cette évolution exponentielle a été illustrée dans la Figure 5.2 comme la période avant la stabilisation de la température. Dans cette phase, l'équation du transfert de chaleur s'écrit de la manière suivante :

$$\tilde{\rho}\tilde{C}_p\frac{\partial T}{\partial t} = \tilde{k}\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (5.3)$$

Pour s'assurer de la solution de *PolyCure*, nous avons comparé ses prédictions de l'évolution de la température d'un point situé au milieu du moule et de la distribution de température dans l'épaisseur du moule avec les résultats d'une solution analytique du transfert de chaleur avec conduction pure en régime non stationnaire. Cette solution analytique s'écrit sous la forme suivante [66] :

$$T(z,t) = T(0,t) + \frac{2}{L}(-T(0,t)) \cdot \sum_{i=1}^{\infty} \exp(\xi_i^2 t) \cdot \frac{\sin(\xi_i z)}{\xi_i} \quad (5.4)$$

$$\text{avec } \xi_i = \frac{(2i-1)\pi}{2L} \quad (5.5)$$

où $T(z,t)$ est la température à la position z de l'épaisseur du moule au temps t , L l'épaisseur du composite.

Les conditions expérimentales appliquées à la solution numérique et à solution analytique afin de comparer leurs prédictions sont les suivantes :

- un système moule, résine et fibres dont les propriétés sont définies comme unitaires;

- une épaisseur de 2 mm pour la cavité de moule ;
- une température initiale de 0°C pour la résine et les fibres;
- une température constante de 1°C pour le moule.

Un maillage à n nœuds situés à intervalle constant a été appliqué au système moule-résine-fibres pour la solution numérique.

La Figure 5.3 présente l'évolution de la température prédite par *PolyCure*, du nœud situé au centre du moule pour différents raffinements de maillage et un nombre de Fourier (Fo) unitaire. Elle présente aussi l'évolution de la température prédite par la solution analytique. D'après cette figure, plus le maillage est raffiné plus l'évolution de la température prédire par le logiciel est semblable à celle prédite par la solution analytique. Aussi, on constate que pour un maillage à 5 nœuds, la solution numérique donne une évolution assez grossière; pour un maillage à 10 nœuds, l'approximation est un peu plus précise mais pas parfaite alors que pour un maillage de 30 nœuds, la courbe de température de la solution numérique coïncide avec la solution analytique. De la Figure 5.3 on note que l'exécution du calcul de la solution numérique par *PolyCure* ne prend que quelques secondes : 0 seconde pour 5 et 10 nœuds et 6 secondes pour 30 nœuds.

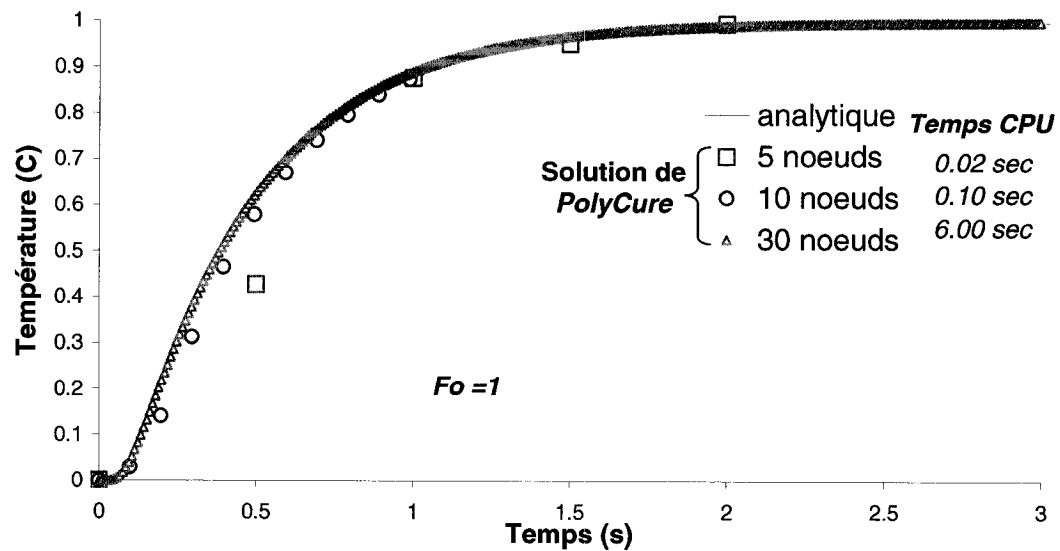


Figure 5.3 : Comparaison de l'évolution de la température du point au centre du système moule-résine-fibres pour différents raffinements de maillage avec $Fo = 1$ avec la solution analytique.

La Figure 5.4 présente une prédiction de l'évolution de la température du nœud au centre du moule pour un maillage de 30 nœuds équidistants et différents pas de temps. D'après cette figure, il est possible d'affirmer que plus le pas de temps (dt) est petit, plus la solution numérique se rapproche de la solution analytique : l'erreur d'approximation est alors minimisée. En effet pour un dt de 0.5s, la température du nœud central prédite numériquement reste très inférieure à la température prédite de manière analytique alors que pour un dt de 0.01s, les deux solutions sont superposées. La conclusion suite à l'analyse de la Figure 5.3 selon laquelle la solution numérique pour un maillage à 30 nœuds et un Fo unitaire coïncide avec la solution analytique est confirmée par la Figure 5.4. Les informations présentées sur cette figure, nous permettent aussi de conclure que plus le nombre de Fourier Fo est petit, plus la solution numérique est correcte.

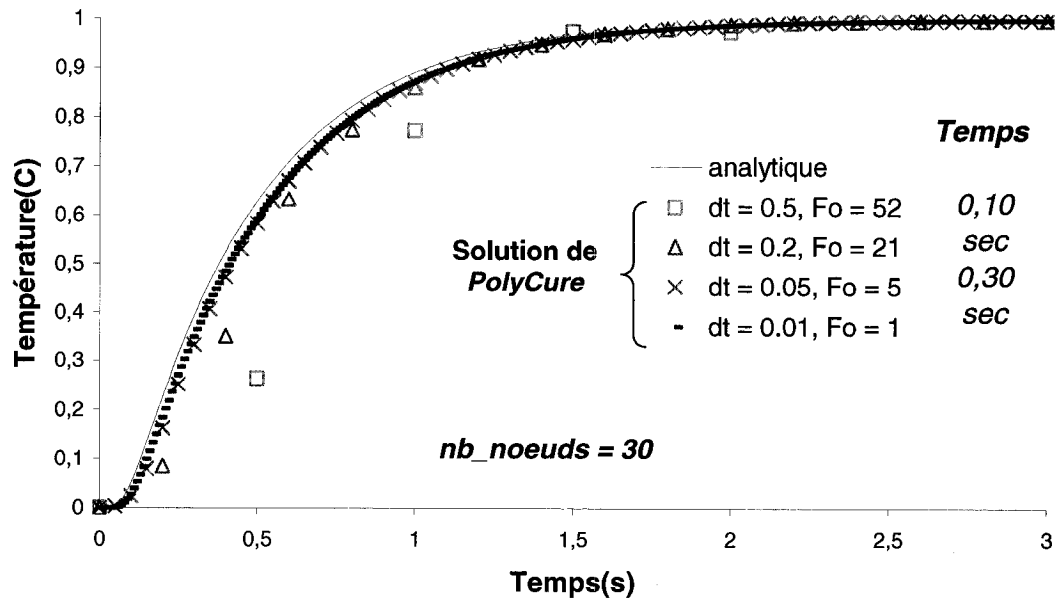


Figure 5.4 : Comparaison de l'évolution de la température du point au centre de la cavité de moule pour un maillage à 30 nœuds et différents pas de temps avec la solution analytique.

D'après les analyses précédentes, il est possible d'affirmer que l'évolution de la température que prédit *PolyCure* satisfait la solution analytique. *PolyCure* simule donc bien le principe de conduction selon lequel lorsqu'un corps est en contact avec un autre corps plus chaud, ce dernier a tendance à céder de l'énergie au corps le plus froid. Aussi reste-t-il alors de s'assurer que la distribution de température est bien implémentée par le logiciel.

Pour comparer la distribution de chaleur prédite par *PolyCure* avec la solution analytique, les mêmes conditions expérimentales (propriétés unitaires des matériaux, épaisseur de 2 cm, température du moule de 1°C et température de la résine et des fibres à 0°C) ont été appliquées. Dans *PolyCure*, nous avons évalué pour différents raffinements de maillage, la température des nœuds des différents maillages à un instant donné durant la phase non stationnaire. Sachant que la phase non stationnaire a lieu entre

0 et 1.5 secondes (voir figures 5.4 et 5.3), l'instant choisi pour photographier la distribution de température dans l'épaisseur du système est l'instant $t = 0,5s$.

La Figure 5.5 présente une comparaison des courbes de la distribution de température dans l'épaisseur photographiée pour différents raffinements de maillage avec la courbe de distribution obtenue de la solution analytique. Comme pour les analyses précédentes, on constate que plus le nombre de nœuds du maillage est élevé, plus l'erreur d'approximation est faible : la solution numérique se rapproche donc de la solution analytique. Aussi, pour un maillage à 30 nœuds, la solution numérique de *PolyCure* est superposée à la solution analytique. Il est aussi intéressant de mentionner que d'après les distributions de température présentées, les points situés à proximité des parois du moule subissent une augmentation plus rapide en température que les points localisés plus au centre. On peut donc conclure de *PolyCure* simule bien la diffusion de l'énergie à travers l'épaisseur d'un composite dans le cas d'une conduction pure.

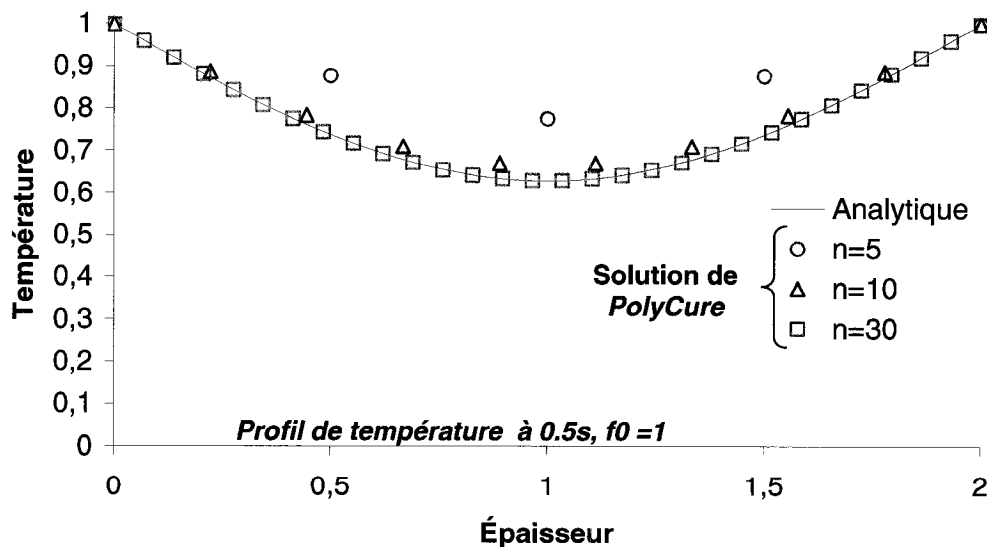


Figure 5.5 : Comparaison de la distribution de la température à travers l'épaisseur du composite pour différents raffinements de maillage au temps $t = 0.5s$.

5.3. Cas avec source de chaleur : analyse de cuisson d'une pièce composite

Le but de la présente validation est de vérifier que *PolyCure* simule bien les transferts de chaleur lors de la phase de cuisson des composites; c'est-à-dire lorsque que le renfort est complètement imprégné de résine. Typiquement lors de la phase de cuisson, les parois du moule sont à une température plus élevée que la résine et les fibres, afin de déclencher le processus de polymérisation. Cette réaction chimique exothermique affecte la distribution de température de même que l'évolution de la température dans le moule. Pour valider les prédictions de *PolyCure*, une comparaison entre l'évolution de la température et de l'évolution du degré de polymérisation prédite par *PolyCure* et par un logiciel de simulation est effectuée.

Pour cette validation, les propriétés des matériaux et des fibres demeurent constantes tout au long de l'expérience. La température des fibres et de la résine est initialement de 300K, celle du moule est maintenue à 400K. Les fibres, d'une épaisseur de 0.05 m, ont un taux volumique de 50 %, une densité de 800 kg/m³, une conductivité thermique de 0.25 m² et une chaleur spécifique de 1000 J/kg.K. Pour ce qui est de la résine, elle a une densité de 1000 kg/m³, une conductivité thermique de 0.25 m², une chaleur spécifique de 1500 J/kg.K et une enthalpie de réaction de 250 000 J/kg. Les propriétés des matériaux utilisées pour effectuer la présente validation, sont résumées au Tableau 4.1. Pour ce qui est de la résine, le modèle cinétique utilisé pour modéliser la cinétique de polymérisation est le modèle autocatalytique (équation (1.32)) avec les paramètres suivants :

- $m = 1.2;$
- $n = 0.8$
- $E = 1400K$
- $A = 1 \text{ sec}^{-1}$

Les validations précédentes ont permis de démontrer que plus le maillage est raffiné, plus la solution numérique est précise et que plus le nombre de Fourier est petit, plus la

solution numérique est précise. Sachant cela, le maillage de 60 nœuds et un nombre de Fourier unitaire ont été utilisés pour valider l'analyse de cuisson de *PolyCure*. Pour ce qui est de la comparaison, quant à la valeur de la solution numérique, le logiciel de simulation commercial *Proflot* est utilisé.

Tableau 5.2 : Propriétés des matériaux utilisés

Propriétés	Résine	Fibres	Moule
Conductivité thermique (k)	0.25 W/m.K	0.25 m ²	
Capacité calorifique (C_p)	1500 J/kg.K	1000 J/kg.K	
Densité (ρ)	1000 kg/m ³	800 kg/m ³	
Taux de Fibre (V_f)		0.5	
Température (T)	300 K	300 K	400 K
Épaisseur des fibres (mm)		0.05 mm	
Enthalpie de réaction (H_{tot})	25 kJ/kg		

La Figure 5.6 compare l'évolution de la température prédite par *PolyCure* et par *Proflot* pour les points situés au centre du moule et au quart de l'épaisseur de la cavité du moule. D'après cette figure, les résultats de *PolyCure* coïncident assez bien avec les résultats de simulation de *Proflot*. Cependant, un léger décalage persiste entre les deux solutions : la prédiction de température a tendance à être inférieure à celle du logiciel *Proflot*.

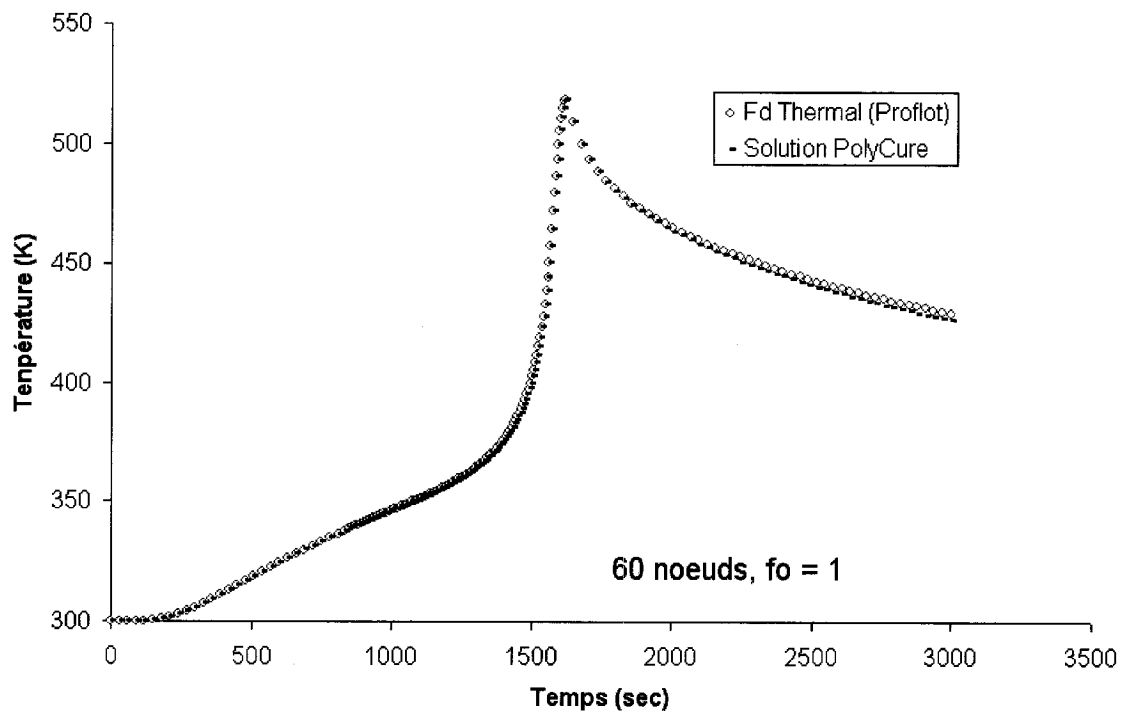


Figure 5.6 : Comparaison de l'évolution de la température aux nœuds situés à la moitié et au quart de l'épaisseur du composite pour un maillage à 60 nœuds et un Fo unitaire.

La Figure 5.7 montre l'évolution du degré de polymérisation en fonction du temps obtenu à l'aide *PolyCure* à partir de la solution numérique et celle obtenue à l'aide du logiciel *Proflot*. On remarque aussi que la courbe de l'évolution de la polymérisation prédite par *PolyCure* suit le profil habituel de la cinétique de polymérisation de résines thermodurcissables. D'après la Figure 5.7, la courbe de l'évolution du degré de

polymérisation de *PolyCure* concorde presque parfaitement avec la courbe produite par *Proflot*. Il est presque impossible de différencier les points des deux solutions.

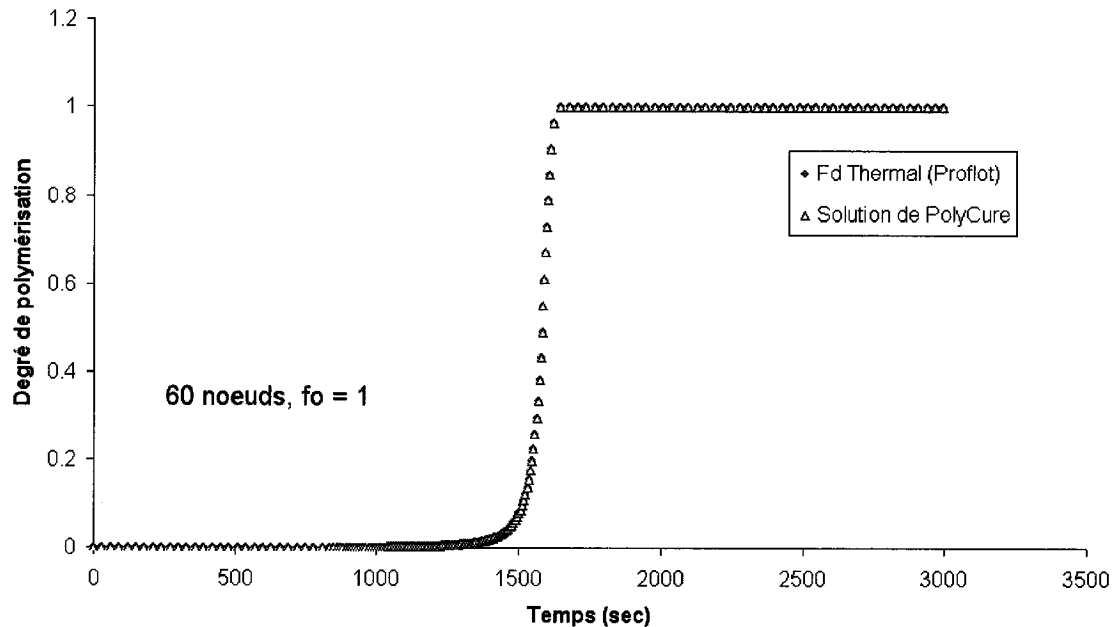


Figure 5.7 : Évolution du degré de polymérisation aux nœuds situés à la moitié et au quart de l'épaisseur du composite, pour un maillage à 60 nœuds et un Fo unitaire.

En conclusion, *PolyCure* simule parfaitement les transferts de chaleurs intervenant lors de la cuisson à travers l'épaisseur d'un composite. En effet, l'évolution de la température dans le composite prédite par le logiciel dans le cas d'une conduction pure concorde avec la solution analytique (équation (5.1)) de la conduction pure. La convergence de la solution numérique implémentée dans *PolyCure* a été aussi vérifiée. Finalement pour un scénario de cuisson normal, les prédictions de *PolyCure* quant à l'évolution de la température et du degré de polymérisation en fonction du temps se sont avérées aussi satisfaisantes que celle d'un logiciel commercial.

CONCLUSION

Le procédé RTM est un procédé de fabrication de pièces composites très utilisé dans les industries des volumes de production de faible à moyen. Pour l'optimisation du procédé, il est nécessaire de réduire le temps de cycle. Ceci est fortement lié à la réaction de polymérisation des résines thermodurcissables utilisées. C'est pourquoi le présent projet a porté sur la caractérisation de la cinétique de polymérisation des résines thermodurcissables. Plus spécifiquement, une méthodologie pour caractériser l'évolution de la polymérisation a été proposée. Cette méthodologie consiste à effectuer des analyses de calorimétrie différentielle à partir desquelles on peut obtenir l'évolution du flux de la chaleur de réaction en fonction du temps et de la température. Ces données expérimentales sont ensuite traitées mathématiquement afin d'en extraire la ligne de base (non linéaire) de la réaction et d'évaluer l'évolution du degré de polymérisation et de la vitesse de réaction en fonction du temps et de la température. L'étape suivante du processus de caractérisation de la cinétique de polymérisation consiste à construire un modèle cinétique. Pendant cette étape, un modèle cinétique standard est sélectionné et combiné selon le cas, avec des modèles additionnels, qui tiennent compte de l'influence de paramètres comme la décomposition de l'inhibiteur, le pourcentage de catalyseur, la diffusion et la température de transition vitreuse. Dans l'étape suivante, les paramètres cinétiques des modèles proposés sont calculés à l'aide d'une méthode d'estimation utilisant la régression non linéaire avec l'algorithme de Levenberg-Marquardt. La dernière étape consiste à comparer les données expérimentales avec les prédictions de l'évolution de la polymérisation réalisée à l'aide des modèles cinétiques calculés. Les étapes de cette méthodologie (du traitement des données expérimentales brutes afin d'extraire l'évolution du degré et de la vitesse de réaction jusqu'à la comparaison entre les données expérimentales et les prédictions) ont été implantées dans un logiciel à interface usager appelé *PolyKinetic*. La méthodologie proposée a été intégrée dans ce logiciel afin de faciliter et d'automatiser son application. Un logiciel de caractérisation a

donc été développé dans ce travail. Ce logiciel a été par la suite mis à profit pour étudier la cinétique de polymérisation d'une résine époxy .

Une autre méthodologie en continuité avec celle de la caractérisation de la cinétique de la polymérisation a été aussi proposée dans la présente étude. Cette méthodologie s'inscrit comme un moyen pour contrôler la température à l'intérieur des pièces composites afin d'en assurer la qualité. Cette méthodologie consiste à utiliser les propriétés physiques et thermiques des matériaux qui constituent le moule, les fibres de renfort et la résine ainsi que les informations obtenues de la caractérisation de la cinétique de polymérisation de résine afin de prédire l'évolution de la température à travers l'épaisseur d'un composite lors de la cuisson. Pour ce faire, une méthode d'approximation de la distribution de la température dans un composite durant la phase de cuisson a été proposée. Cette méthode met à profit l'équation 1D du bilan énergétique discrétisée à l'aide de la méthode des différences finies. Le logiciel à interface usager *PolyCure* développé dans le cadre de ce travail, implémente la solution numérique proposée. Afin de diminuer le temps de calcul, un algorithme d'optimisation du pas de temps a été implanté dans le code de la solution. La solution du logiciel dans le cas d'une conduction pure, a été par la suite validée avec succès à l'aide d'une solution analytique. La solution de *Polycure* a été par la suite utilisée pour analyser la cuisson d'une pièce composite. La concordance entre les résultats obtenus et la solution du logiciel de simulation commercial *Proflot* a permis de valider la solution numérique proposée dans le cas d'une cuisson.

RÉFÉRENCES

- [1] PAINTER, P. C., COLEMAN, M. M. (1997). *Fundamentals of polymer science* (2ed). Lancaster, Pennsylvania, USA: Technomic Publishing Company Inc.
- [2] PARNAS (2000). *Liquid Composite Molding*. Hanser Gardner Publications.
- [3] GUTOWSKI, T. (1997). *Advanced Composites Manufacturing* (ed). New York: John Wiley & Sons, Inc.
- [4] SOBOTKA, V. (2004). *Optimisation thermique du procédé Resin Transfert molding*. Thèse de doctorat en génie mécanique, École Polytechnique de Nantes de l'Université de Nantes, France..
- [5] GEIER M. H., DUEDAL D. (1985). *Guide pratiques des matériaux composites*, (2^e ed). Paris : Technique et documentation Lavoisier.
- [6] MAFFEZZOLI, A., TRIVISANO, A., OPALICKI, M., MIJOVIC, J., KENNY, J. M. (1994). Correlation between dielectric and chemorheological properties during cure of epoxy-based composites. *Journal of Materials Science*, 29, 800-808.
- [7] DAI, G. L., HYOUNG, G. K. (2004). Non-isothermal in situ Dielectric Cure Monitoring for Thermosetting Matrix Composites. *Journal of composite materials*, 38(12), 977-993.
- [8] MIJOVIC, J., KENNY, J. M., MAFFEZZOLI, A.; TRIVISANO, A.; BELLUCCI, F.; NICOLAIS, L. (1993). The principles of dielectric

measurements for in situ monitoring of composite processing. *Composites Science and Technology*, 49(3), 277-290.

- [9] GILLHAM, J. K. (1997). The TBA Torsion Pendulum: a Technique for Characterizing the Cure and Properties of Thermosetting Systems. *Polymer International*, 44, 262-276.
- [10] GAO, J., ZHAO, M., LI, Y. (2006). Curing Kinetics and Thermal Properties Characterization of o-Cresol-Formaldehyde Epoxy Resin and MeTHPA System. *International Journal of Polymeric Materials*, 55, 1009-1025.
- [11] HARRAN, D., LAUDOUARD, A. (1985). Caractérisation de la gélification d'une résine thermodurcissable par méthode rhéologique. *Rheologica acta*, 24, 596-602.
- [12] MATHOT, V. B, F. (1994). *Calorimetry and Thermal analysis of polymers*. Cincinnati: Hanser/Gardner Publications, Inc.
- [13] ADVANI, S. (1994). *Flow and Rheology in Polymer Composites Manufacturing, Composite materials series* (1ed). Amsterdam: Advani S., Elsevier Science.
- [14] RUDD, C., LONG, A., KENDALL, K., MANGIN, C. (1997). *Liquid Moulding Technologies. Resin Transfer Moulding, Structural Reaction Injection Moulding, and Related Processing Techniques*. Cambridge :Woodhead Publishing.
- [15] VERCHERE, D., SAUTEREAU, H., PASCAULT, J. P., MOSCHIAR, S.M., RICCARDI, C. C., WILLIAMS, R. J. J. (1990). Rubber-modified epoxies. I. Influence of carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile random copolymers

- (CTBN) on the polymerization and phase separation processes. *Journal of Applied Polymer Science*, 41(3-4), 467-485.
- [16] BONNET, A., PASCAULT, J. P., SAUTEREAU, H., TAHA, M. (1999). Epoxy-Diamine Thermoset/Thermoplastic Blends. 1. Rates of Reactions before and after Phase Separation. *Macromolecules*, 32, 8517-8523.
- [17] BONNET, A.; PASCAULT, J. P.; SAUTEREAU, H.; CAMBERLIN, Y. (1999). Epoxy-Diamine Thermoset/Thermoplastic Blends. 2. Rheological Behavior before and after Phase Separation. *Macromolecules*, 32, 8524-8530
- [18] DOPICO GARCIA, M. S., GONZALEZ RODRIGUEZ, M. V. , DIEZ REDONDO, F. J., LOPEZ LAGO, J., BARRAL LOSADA, L. (2002). Kinetic of Epoxy Resin Formation by High-Performance Liquid Chromatography. *Journal of Applied Polymer Science*, 89(2), 497-504.
- [19] HAN, C. D, LEE, D. S. (1987). Analysis of the curing behavior of unsaturated polyester resins using the approach of free radical polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 33(8), 2859-2876
- [20] PROVDER, T. (1989). Cure characterization in product research and development. *Journal of Coatings Technology*, 61(770), 32-50.
- [21] HUANG, Y. J., SU, C. C. (1995). Effects of poly(vinyl acetate) and poly(methyl methacrylate) low-profile additives on the curing of unsaturated polyester resins. I. Curing kinetics by DSC and FTIR. *Journal of Applied Polymer Science*, 55(2), 305-322.

- [22] DUPUY, J., LEROY, E., MAAZOUZ, A. (2000). Determination of activation energy and preexponential factor of thermoset reaction kinetics using differential scanning calorimetry in scanning mode: Influence of baseline shape on different calculation methods. *Journal of Applied Polymer Science*, 78(13), 2262-2271
- [23] YOUSEFI-MOSHIRABAD A. (1996). *Cure analysis of promoted polyester and vinylester reinforced composites and heat transfer in RTM molds*. Thèse de doctorat en génie mécanique, École Polytechnique de Montréal, Canada.
- [24] SALLA, J., RAMIS, X. (1996). Comparative Study of the Cure Kinetics of an Unsaturated Polyester Resin Using Different Procedures. *Polymer Engineering & Science*, 36(6), 835-851.
- [25] KAMAL, M. R., SOUROUR, S. (1973). Kinetics and Thermal Characterization of Thermoset Cure". *Polymer Engineering & Science*, 13(1), 59-64.
- [26] HAN, S., YOON, H. G., SUH, K., KIM, G. W., MOON, T. J. (1999). Cure kinetics of biphenyl epoxy-phenol novolac resin system using triphenylphosphine as catalyst. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer chemistry*, 37, 713-719.
- [27] HAN, S., KIM, W. G., YOON, H. G., MOON, T. J. (1998). Kinetic Study of the Effect of Catalysts on the Curing of Biphenyl Epoxy Resin. *Journal of Applied Polymer Science Part B-Polymer physics*, 68, 1125-1137.
- [28] YANFANG, L. SHICGANG, S, YANFANG, L, JUGANG, G. (1999). Kinetics of 4,4'-diaminodiphenylmethane curing of bisphenol-S epoxy resin. *Journal of applied polymer science*, 73(9), 1799-1803 .

- [29] TEIL, H. PAGE, S. A., MICHAUD, V., MANSON J.-A. E. (2004). TTT-cure diagram of an anhydride-cured epoxy system including gelation, vitrification, curing kinetics model, and monitoring of the glass transition temperature. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(4), 1774–1787.
- [30] BAILLEUL, J. L., GUYONVARCH, G., GARNIER, B., JARNY, Y., DELAUNAY, D. (1996) Identification des propriétés thermiques de composites fibres de verre/résines thermodurcissables : application à l'optimisation du procédé de moulage. *Revue générale de thermique*, 35, 65-77.
- [31] SOBOTKA, V. (2001). *Détermination des Paramètres Thermophysiques et Cinétiques d'une Résine Polyester Insaturée*, Rapport de Stage, École Polytechnique de Montréal (CRASP), Canada.
- [32] TROCHU, F. (1999). *Krigeage en CAO et FAO*. Notes du cours MEC6310, École Polytechnique de Montréal, Canada.
- [33] RUIZ, E. (2004). *De la caractérisation des matériaux et simulation du procédé à l'optimisation de la fabrication des composites par injection sur renfort*. Thèse de doctorat en génie mécanique, École Polytechnique de Montréal, Canada.
- [35] RICCARDI, C. C., DUPUY, J., WILLIAMS, R. J. J. (1999). A simple model to explain the complex kinetic behaviour of epoxy/anhydride systems". *Journal of Polymer Science*, 37, 2799-2805.
- [36] GONZALEZ-ROMERO, V. M., CASILLAS, N., (1989). Isothermal and temperature programmed kinetic studies of thermosets. *Polymer engineering and science* 29(5), 295-301

- [37] SKORDOS, A. A., PARTRIDGE, I. K. (2001). Cure Kinetics modeling of epoxy resins using a non-parametric numerical procedure. *Polymer Engineering and science*, 41(5), 793-805.
- [38] KHANNA, U., CHANDA, M.. (1993). Kinetics of anhydride curing of isophthalic diglycidyl ester using differential scanning calorimetry” *Journal of Applied Polymer Science*, 49(2), 319-329.
- [39] CHERN, C. S., POEHLEIN, G. W. (1987). kinetic model for curing reactions of epoxides with amines. *Polymer Engineering and Science*, 27(11) , 788-795.
- [40] MICHAUD, D., BERNIS, A., DHURJATI, P. (1998). Curing Behavior of Thick-Sectioned RTM Composites. *Journal of Composite Materials*, 32(14), 1273-1295.
- [41] BAILLEUL, J. L., DELAUNAY, D., JARNY, Y. (1996). “*Determination of Temperature Variable Properties of Composite Materials: Methodology and Experimental Results,*” *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 15, 479-496
- [42] HALLEY, P., MACKAY, M.. (1996). Chermorheology of Thermosets – An Overview. *Polymer Engineering & Science*, 36(5), 593-609.
- [43] HENNE, M., BREYER, C., NIEDERMANN, M. (2004). A new kinetic and viscosity model for liquid composite molding simulations in an industrial environment. *Polymer Composites*, 25(3). 255-269.

- [44] OPALI KI, M., KENNY. J. M., NICOLAIS, L. (1996). Cure kinetics of neat and carbon-fiber-reinforced TGDDM/DDS epoxy systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 61(6),1025-1037.
- [45] SPOELSTRA, A. B., PETERS, G. W. M., MEIJER, H. E. H. (1996). Chemorheology of a highly filled epoxy compound. *Polymer Engineering and Science*, 36(16), 2153-2162.
- [46] HEMMINGER, W. F., SARGE, S. M. (1991). Baseline construction and its influence on the measurement of heat with differential scanning calorimeters. *Journal of thermal analysis*, 37(7), 1455-1477.
- [47] KISSINGER, H. E. (1957). Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*, 29(11),1702-1706.
- [48] BANDARA, U. (1986). A systematic solution to the problem of sample background correction in DSC curves. *Journal of Thermal Analysis*, 31(5) 1063-1071.
- [49] STARINK, M. J. (2003). The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochimica Acta* 404, 163-176.
- [50] ATARSIA, A., BOUKHILI, R. (2000). Relationship between isothermal and dynamic cure of thermosets via the isoconversion representation. *Polymer Engineering and science*, 40(3), 607-620.
- [51] OZAWA, T. (1970). Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis*, 2(3), 301-324.

- [52] DOYLE, C. D. (1961). Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer Science*, 5(15), 285-292
- [53] PEYSER, P., BASCOM, W. D. (1977). Kinetics of epoxy resin polymerization using differential scanning calorimetry. *Journal of Applied Polymer Science*, 21(9), 2359-2373
- [54] LIANG, G., CHANDRASHEKHARA, K. (2006). Cure kinetics and rheology characterization of soy-based epoxy resin system. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(4), 3168-3180
- [55] BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N. (2002). *Transport phenomena*, (2ed). Toronto: Wiley.
- [56] GUYONVACH, G., AUDET, M., QIAN, Y., TROCHU, F., Delaunay, D. (1996). Validation of Non Isothermal Resin Transfer Molding Simulations. *JEC Composites*, Paris.
- [57] TUCKER, C. (1996). Heat Transfer and Reaction Issues in Liquid Composite Molding. *Polymer Composites*, 17(1), 60-72.
- [58] LEBRUN, G., GAUVIN, R., KENDALL, K. (1996). Experimental Investigation of Resin Temperature and Pressure during Filling and Curing in a flat steel RTM mould, *Composites Part A*, 27A 347-355.
- [59] TROCHU, F., GAUVIN, R. (1992). Limitations of a Boundary-Fitted Finite Difference Method for the Simulation of the Resin Transfer Molding Process, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 11, 772-786.

- [60] BATES, D. M., WATTS D. M. (1988). *Nonlinear Regression Analysis and its applications*. Wiley series in probability and mathematical statistics. New York: John Wiley and sons.
- [61] BOGETTI, T. A., GILLESPIE, J. W. (1991). Two-Dimensional Cure Simulation of Thick Thermosetting Composites. *Journal of Composite Materials*, 25, 239-273.
- [62] PATHANKAR (1980). *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. Series in computational methods in mechanics and thermal sciences. Taylors and Francis Publication.
- [63] BACK, M. H., LAIDLER, K. J. (1967). *Selected Readings in chemical kinetics*, (1ed). Oxford: Pergamon Press.
- [64] RICCARDI C. C., FRAGA F., DUPUY J., WILLIAMS R. J. J. (2001). Cure kinetics of diglycidylether of bisphenol A- ethylenediamine revisited using a mechanistic model. *Journal of Applied Polymer Science*, 82(9), 2319-2325
- [65] OWENS J. (2005). Kinetic analysis of ACE systems, *Confidential report*.
- [67] HOLMAN J. P. (1981). *Heat Transfer*, 5ed. New York: MacGraw-Hill.

ANNEXE A : Détermination de la température de transition vitreuse

Les transformations entre les états solide, liquide et gazeux connus sous le nom de transitions de premier ordre, impliquent une discontinuité thermique et impliquent une chaleur latente de transformation [1]. La transition vitreuse ne montre pas de discontinuités comme dans les transitions de premier ordre, mais des discontinuités apparentes existent au niveau de la chaleur spécifique (C_p). La transition vitreuse est une transformation du second ordre qui se distingue par deux principes fondamentaux :

- Il n'y a désormais plus d'ordre dans le matériau, mais seulement du désordre comme dans l'état liquide.
- L'état du matériel diffère cependant de celui d'un liquide, parce qu'il n'y a plus de mouvement relatif aléatoire entre les molécules. Aussi, les molécules n'auront pas tendance à remplir le volume entier disponible. Au lieu de cela, les molécules semblent être gelées et vibrent seulement autour de leur position moyenne.

Au-dessous de la température de transition vitreuse (T_g) les molécules n'ont suffisamment de mobilité pour s'organiser et si le matériel est chauffé au-dessus de cette température, la cristallisation se produit. Au T_g le matériel n'est plus à l'état d'équilibre. Ses propriétés dépendent de l'historique thermique et du temps.

La Figure A.1 représente l'évolution réversible et non réversible de la capacité calorifique (C_p) en fonction de la température pour 1.5 phr de catalyseur ajouté à la résine époxy D.E.R 383 mesuré par calorimétrie différentielle. Comme mentionné plus haut, la discontinuité au niveau de la courbe de l'évolution de la capacité calorifique réversible est une indication de la transition de vitreuse qui apparaît autour de 137°C. La crête au niveau du signal non-réversible confirme cette transition. Les expériences afin de mesurer l'évolution de la capacité calorifique réversible et non réversible ont été répétées plusieurs fois et donnent toujours un résultat autour de 137-139°C. Cette

température représente la température de transition vitreuse ultime, qui correspond à la complétion de la réaction de polymérisation de la résine époxy. La température de transition vitreuse (T_g) est une indication du degré de polymérisation du matériau [1] et d'après la Figure 4.8 représentant l'évolution du degré de polymérisation en fonction de la température isotherme, la valeur de la température de transition vitreuse ultime est la valeur à partir de laquelle la polymérisation atteint un plateau.

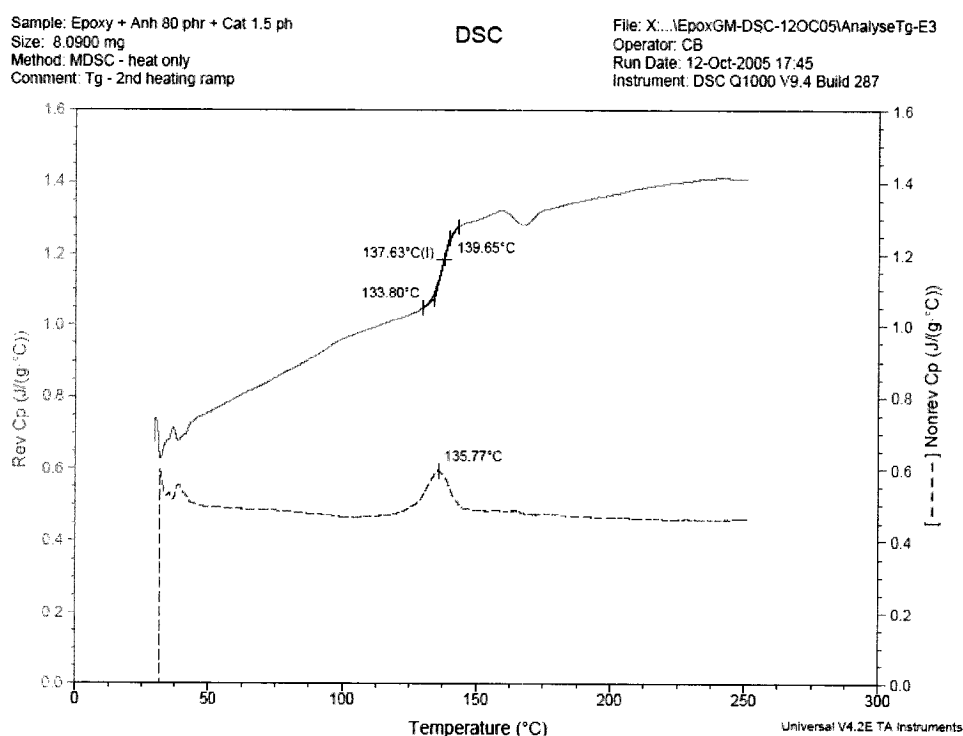


Figure A.1 : Évolution de la capacité calorifique réversible et non réversible en fonction de la température pour une résine polymérisée. Représentation de la température de transition vitreuse ultime.

ANNEXE B : Code des principaux modules du logiciel PolyKinetic

1. Code de PolyKinetic

Répartition des Fichiers de PolyKinetic

Les fichiers .frm sont des fichiers relatifs aux boîtes de dialogue du logiciel et aux fonctionnalités qui leur sont associées. Le projet PolyKinetic est composé des fichiers suivants :

- *Changeone fileunit* : pour convertir les valeurs lues dans un fichier de DSC dans d'autres unités;
- *Changeunitfiles* : pour convertir toutes les valeurs chargées dans le logiciel dans d'autres unités;
- *Compareresult* : pour comparer les données expérimentales avec les prédictions des modèles;
- *Dscfilesproperties* : pour présenter les caractéristiques (de l'analyse DSC) du fichier qui vient d'être chargé;
- *Dynamickineticparams* : pour modifier dynamiquement les paramètres cinétiques pour la comparaison avec les données expérimentales;
- *Export2Word* : Pour réaliser l'export des données de la caractérisation dans un format Word;
- *Filechoosing* : pour choisir le type de fichier (selon l'appareil de mesure utilisé) à charger dans le logiciel;
- *Graphsthreed* : pour la visualisation de l'évolution de la polymérisation en trois dimension;
- *Initialunitssetting* : pour définir les unités des données en train d'être chargées dans le logiciel;
- *Isoalphagraph* : pour la visualisation des courbes d'isoconversion sur l'évolution du degré de polymérisation;
- *Polykinetic* : fenêtre principale de l'application;

- *Resultplotoption* : pour définir les paramètres d’affichage des courbes lors de la comparaison des données avec les prédictions des modèles;
- *Setadditionnalparam* : pour définir les paramètres des modèles additionnels;
- *Solverparameters* : pour définir les paramètres de la régression;
- *Solvingmodelprocessbar* : pour suivre la convergence de la régression linéaire;
- *Testdescription* : pour éditer les propriétés du projet de caractérisation;
- *TestTemperatureprofiles* : pour la construction d’un profil de température complexe et la comparaison des prédictions des modèles pour ce profil avec les données expérimentales;
- *Userdefinedmodels* : pour la définition de nouveaux modèles cinétiques.

Les fichiers .bas correspondent aux modules du logiciel, ils contiennent surtout des fonctions. Le projet PolyKinetic est composé des modules suivants :

- *Calcul_Alpha_Dalpha* : contient les fonctions pour calculer la ligne de base et l’évolution du degré et de la vitesse de polymérisation;
- *Flow_Diff_Calculus* : contient les fonctions pour calculer la différence entre le flux de chaleur dégagé par un échantillon de résine non cuit et le flux de chaleur dégagé par un échantillon de résine cuit;
- *Module_dataentry* : contient les fonctions pour contrôler des entrées dans les champs
- *Module_draw_kinetic_params* : contient les fonctions pour contrôler l’affichage des courbes d’évolutions de certains paramètres cinétiques.
- *Module_kinetic_files* : contient les fonctions pour la lecture des fichiers d’analyse DSC;
- *Module_run_kinetic_models* : contient les fonctions pour l’assignation des paramètres cinétiques avant le calcul de résolution du modèle cinétique;
- *Module_solve_kineticmodel* : contient les fonctions qui effectuent la régression non linéaire;

- *Module_userdefined_modes* : contient les fonctions pour la définition de nouveaux modèles cinétiques.

Code développé pour l'estimation de la ligne de base, du degré de polymérisation et de la vitesse de réaction

```
// VCDLL.cpp : Defines the entry point for the DLL application.

VCDLL::VCDLL()
{
    nbPointBeforeReact=0;
    nbPointDuringExp =0;
    time = NULL;
    temp = NULL;

    nbPointDuringReact = 0;
    interpolation_type = 0;
    t = NULL;
    temperature = NULL;
    phy = NULL;

    BegTimeExp = 0;
    BegTimeReact = 0;
    aBeg = 0;
    bBeg = 0;
    EndTimeReact = 0;
    aEnd = 0;
    bEnd = 0;

    alpha = NULL;
    sigmo = NULL;
    dalpha = NULL;
    deltah = 0;
    deltahr = 0;
}

VCDLL::~VCDLL()
{
    if(t)
        delete t;
    if (temperature)
        delete temperature;
    if(phy)
        delete phy;
}
```

```

        if(alpha)
            delete alpha;
        if (sigmo)
            delete sigmo;
        if(dalpha)
            delete dalpha;

        if(time)
            delete time;
        if(temp)
            delete temp;
    }

int VCDLL::FillArr(double * inArr, int ArrSize)
{
    int LoopArr; // Loop variable

    // Make sure they didn't pass anything silly
    if (ArrSize < 1) return 0;

    // Fill the array
    for (LoopArr = 0; LoopArr < ArrSize; LoopArr++) {
        inArr[LoopArr] = LoopArr;
    }

    // Return 1 if all went well
    return 1;
}

bool VCDLL::Calculate_Alpha_Dalpha (double error)
{
    // Make sure all the tables of the object are filled
    if (t==NULL || temperature==NULL || phy==NULL
        || time==NULL || temp==NULL)
        return false;

    //Procédure permettant le calcul de l'avancement lors de la
    première itération
    if(alpha)
        delete alpha;
    alpha = new double[nbPointDuringReact];
    calcul_alpha1();

    if (sigmo)
        delete sigmo;
    sigmo = new double[nbPointDuringReact];

    //Procédure permettant le calcul de l'avancement
    calcul_alpha(error);
}

```

```

//Procédre permettant le calcul de la vitesse de réaction
if(dalpha)
    delete dalpha;
dalpha = new double[nbPointDuringReact];
calcul_dalpha();

double* alpha2;
double* dalpha2;

alpha2 = new double[nbPointDuringExp];
dalpha2 = new double[nbPointDuringExp];
int i=0; // Loop variable

for(i=0;i<nbPointBeforeReact; ++i)
{
    alpha2[i] = alpha[0];
    dalpha2[i] = dalpha[0];
}
for(i=0; i<nbPointDuringReact; ++i)
{
    alpha2[i+nbPointBeforeReact] = alpha[i];

    if( dalpha[i]< dalpha[i-1])
        dalpha2[i+nbPointBeforeReact] = dalpha[i-1];
    else
        dalpha2[i+nbPointBeforeReact] = dalpha[i];
}

for(i=nbPointBeforeReact+nbPointDuringReact; i<nbPointDuringExp;
++i)
{
    alpha2[i] = 1;
    dalpha2[i] = dalpha[nbPointDuringReact-1];
}
delete alpha;
delete dalpha;

alpha = alpha2;
dalpha = dalpha2;

return true;
}

//function that fills the Enthalpy vector
bool VCDLL::FillOutTables(int nbpoints, int interp, int refining,
double* timeOut, double* tempe, double* Alpha, double* Dalpha)
{
    if (nbpoints==0)
        nbpoints= nbPointDuringReact;

    bool correct;
    switch(interp)

```

```

        {
        case 0:
            correct = fillTables(nbpoints,timeOut, tempe, Alpha,
Dalpha);
            break;

        case 1:
            correct= gaussianFill(nbpoints, refining, timeOut, tempe,
Alpha, Dalpha);
            break;

        default:
            correct= false;
            break;
        }

        return correct;
    }

bool VCDLL::fillTables(int nbpoints, double* &timeOut, double* &tempe,
double* &Alpha, double* &Dalpha)
{
    bool special = false;

    if (t[0]>0.0)
    {
        timeOut[0] = time[0]-BegTimeExp;
        tempe[0] = temp[0]+273;
        Alpha[0] = 0.0;
        Dalpha[0] = 0.0;
        special = true;
    }

    int tmp;
    for (int i=0;i<nbpoints;++i)
    {
        if(special == true)
            tmp = i+1;
        else
            tmp = i;

        int point = (int)(tmp*(nbPointDuringExp-3)/(nbpoints-1));

        if (dalpha[point]<0.0)
            dalpha[point]=0.0;

        if (alpha[point]<0.0)
            alpha[point]=0.0;

        timeOut[tmp] = time[point]-BegTimeExp;
        tempe[tmp] = temp[point]+273;
        if (Alpha[tmp-1] > Alpha[tmp])

```

```

        Alpha[tmp] = Alpha[tmp-1];
    else
        Alpha[tmp] = alpha[point];
        Dalpha[tmp] = dalpha[point];
    }

    return true;
}

bool VCDLL::gaussianFill(int nbpoints, int refining, double* &timeOut,
double* &tempe, double* &Alpha, double* &Dalpha)
{
    if (nbpoints==0)
        return false;
    int max=0;
    int i;
    int nbElt = nbPointDuringExp-3;
    for(i=0; i<nbElt; ++i)
    {
        if(dalpha[i]>dalpha[max])
        {
            max=i;
        }
    }
    int quart;
    int trois_quart;
    quart = 1+(int) max*0.5;
    trois_quart = (int) (max+nbElt-1)*0.5;

    double cte = 0.01;

    cte = 20 + (100-20)*(10-refining)*0.1;
    cte =pow(cte, -1);

    /* switch(refining)
    {
        case 0:
            cte =0.01;
            break;
        case 5:
            cte =0.03;
            break;
        case 10:
            cte= 0.05;
            break;
        default:
            cte =0.03;
            break;
    }*/

    double *tmp;

```

```

    tmp = new double [nbpoints];
    i=0;
    tmp[i]=time[i];
    bool fin =false;
    while(fin==false)
    {
        i++;
        tmp[i]=tmp[i-1]+exp(tmp[i-1]*pow(time[quart], -
1))*time[quart]*cte;
        if(tmp[i]>time[quart])
            fin=true;
    }
    fin = false;
    tmp[i]=tmp[i-1]+exp(1)*(time[max]-time[quart])*cte;
    while(fin==false)
    {
        i++;
        tmp[i]=tmp[i-1]+exp(1-((tmp[i-1]-
time[quart])*pow(time[max]-time[quart], -1)))*(time[max]-
time[quart])*cte;
        if(tmp[i]>time[max])
            fin=true;
    }
    fin = false;
    tmp[i]=tmp[i-1]+exp(0)*(time[trois_quart]-time[max])*cte;
    while(fin==false)
    {
        i++;
        tmp[i]=tmp[i-1]+exp((tmp[i-1]-
time[max])*pow(time[trois_quart]-time[max], -1))*(time[trois_quart]-
time[max])*cte;
        if(tmp[i]>time[trois_quart])
            fin=true;
    }
    fin = false;
    tmp[i]=tmp[i-1]+exp(1)*(time[nbElt-1]-time[trois_quart])*cte;
    while(fin==false)
    {
        i++;
        tmp[i]=tmp[i-1]+exp(1-((tmp[i-1]-
time[trois_quart])*pow(time[nbElt-1]-time[trois_quart], -
1)))*(time[nbElt-1]-time[trois_quart])*cte;
        if(tmp[i]>time[nbElt-1])
            fin=true;
    }
    tmp[i]=time[nbElt-1];

    double* new_time;
    new_time= new double[nbpoints];
    for(i=1;i<nbpoints-1; ++i)
    {
        for(int k=1; k<nbElt;++k)
        {

```

```

        if (time[k]>tmp[i])
        {
            if (dalpha[k]<0.0)
                dalpha[k]=0.0;

            if (alpha[k]<0.0)
                alpha[k]=0.0;

            timeOut[i] = time[k]-BegTimeExp;//k
            tempe[i] = temp[k]+273;
            Alpha[i] = alpha[k];
            Dalpha[i] = dalpha[k];
            break;
        }
    }
    if (dalpha[0]<0.0)
        dalpha[0]=0.0;

    if (alpha[0]<0.0)
        alpha[0] = 0.0;

    timeOut[0] = time[0]-BegTimeExp;
    tempe[0] = temp[0]+273;
    Alpha[0] = alpha[0];
    Dalpha[0] = dalpha[0];

    if (dalpha[nbElt-1]<0.0)
        dalpha[nbElt-1]=0.0;

    if (alpha[nbElt-1]<0.0)
        alpha[nbElt-1]=0.0;
    timeOut[nbpoints-1] = time[nbElt-1]-BegTimeExp;
    tempe[nbpoints-1] = temp[nbElt-1]+273;
    Alpha[nbpoints-1] = alpha[nbElt-1];
    Dalpha[nbpoints-1] = dalpha[nbElt-1];

    return true;
}

int VCDLL::nbPointExpoInterp(int refining)
{
    int max=0;
    int i;
    int nbElt = nbPointDuringExp-3;
    for(i=0; i<nbElt; ++i)
    {
        if (dalpha[i]>dalpha[max])
        {
            max=i;
        }
    }
}

```

```

int quart;
int trois_quart;
quart = 1+(int) max*0.5;

trois_quart = (int) (max+nbElt-1)*0.5;
double cte = 0.01;

cte = 20 + (100-20)*(10-refining)*0.1;
cte =pow(cte, -1);

double *tmp;
tmp = new double [nbElt];
i=0;
tmp[i]=time[i];
bool fin =false;
while(fin==false)
{
    i++;
    tmp[i]=tmp[i-1]+exp(tmp[i-1]*pow(time[quart], -
1))*time[quart]*cte;
    if(tmp[i]>time[quart])
        fin=true;
}
fin = false;
tmp[i]=tmp[i-1]+exp(1)*(time[max]-time[quart])*cte;
while(fin==false)
{
    i++;
    tmp[i]=tmp[i-1]+exp(1-((tmp[i-1]-
time[max])*pow(time[max]-time[quart], -1)))*(time[max]-
time[quart])*cte;
    if(tmp[i]>time[max])
        fin=true;
}
fin = false;
tmp[i]=tmp[i-1]+exp(0)*(time[trois_quart]-time[max])*cte;
while(fin==false)
{
    i++;
    tmp[i]=tmp[i-1]+exp((tmp[i-1]-
time[max])*pow(time[trois_quart]-time[max], -1))*(time[trois_quart]-
time[max])*cte;
    if(tmp[i]>time[trois_quart])
        fin=true;
}
fin = false;
tmp[i]=tmp[i-1]+exp(1)*(time[nbElt-1]-time[trois_quart])*cte;
while(fin==false)
{
    i++;
    tmp[i]=tmp[i-1]+exp(1-((tmp[i-1]-
time[trois_quart])*pow(time[nbElt-1]-time[trois_quart], -
1)))*(time[nbElt-1]-time[trois_quart])*cte;

```

```

        if(tmp[i]>time[nbElt-1])
            fin=true;
    }
    tmp[i]=time[nbElt-1];

    delete tmp;

    return (i+1);
}

double VCDLL::Get_t(int index)
{
    if (t && index < nbPointDuringReact)
        return t[index];
    else
        return -1;
}

double VCDLL::Get_temperature (int index)
{
    if (temperature && index < nbPointDuringReact)
        return temperature[index];
    else
        return -1;
}

double VCDLL::Get_phy(int index)
{
    if (phy && index < nbPointDuringReact)
        return phy[index];
    else
        return -1;
}

bool VCDLL::FillDuringReact( double * inArr1, double * inArr2, double *
inArr3, int ArrSize )
{
    if(ArrSize<=0 || inArr1 == NULL || inArr2 == NULL || inArr3 ==
NULL)
        return false;

    if(t)
        delete t;
    if (temperature)
        delete temperature;
    if(phy)
        delete phy;

    nbPointDuringReact = ArrSize;

    t = new double [nbPointDuringReact];
    temperature = new double [nbPointDuringReact];
    phy = new double [nbPointDuringReact];

```

```

        for(int i=0; i<nbPointDuringReact; ++i)
        {
            t[i] = inArr1[i];
            temperature[i] = inArr2[i];
            phy[i] = inArr3[i];
        }
        return true;
    }

bool VCDLL::FillDuringExp( double * inArr1, double * inArr2, int
ArrSize )
{
    if(ArrSize<=0 || inArr1 == NULL || inArr2 == NULL)
        return false;

    if(time)
        delete time;
    if(temp)
        delete temp;

    nbPointDuringExp = ArrSize;
    time = new double [nbPointDuringExp];
    temp = new double [nbPointDuringExp];
    for(int i=0; i<nbPointDuringExp; ++i)
    {
        time[i] = inArr1[i];
        temp[i] = inArr2[i];
    }
    return true;
}

/*****
    NOM:          calcul_alpha1

    DESCRIPTION:   function that calculates the alpha for the first
iteration
    PARAMETRES:    None
    VALEURS DE RETOUR:
*****/
void VCDLL::calcul_alpha1()
{
    int j;
    double deltah1;

    deltahr=int_phy(nbPointDuringReact-2);

    deltah1=deltahr- (phy[nbPointDuringReact-
1]+phy[0])*0.5*(t[nbPointDuringReact-1]-t[0]);

    for (j=0;j<=nbPointDuringReact-2;j++)

```

```

        {
            alpha[j]=(int_phy(j) - (phy[j]+phy[0])*0.5*(t[j] -
t[0]))/deltah1;
        }
    }

/*****
NOM:      calcul_alpha

DESCRIPTION:  function that calculates the alpha

PARAMETRES:   None

VALEURS DE RETOUR:
*****/
void VCDLL::calcul_alpha(double err)
{
    double *alpha2;
    double ecart;
    int i;

    alpha2= new double [nbPointDuringReact];
    do
    {
        deltah = deltahr - int_sig(nbPointDuringReact-3);

        for (i=0;i<=nbPointDuringReact-3;i++)
        {
            alpha2[i]=(int_phy(i)-int_sig(i))/(deltah);

            if (alpha2[i]>1 || alpha2[i]<alpha2[i-1])
                alpha2[i]=alpha2[i-1];
        }
        ecart=test_cgce(alpha2);
        for (i=0;i<=nbPointDuringReact-3;i++)
        {
            alpha[i]=alpha2[i];
        }
    }
    while(ecart> err);
    for (i=0;i<=nbPointDuringReact-3;i++)
        sigmo[i]=(aBeg*t[i]+bBeg)*(1-
alpha[i])+(aEnd*t[i]+bEnd)*alpha[i];
}

/*****
NOM:      calcul_dalpha

DESCRIPTION:  function that calculates the reaction rate

```

```

PARAMETRES:      None

VALEURS DE RETOUR:
*****/

void VCDLL::calcul_dalpha()
{
    int i;

    for (i=0;i<=nbPointDuringReact-3;i++)
        dalpha[i]=(phy[i]-sigmo[i])/deltah;
}

/*****
NOM:      test_cgce

DESCRIPTION:  function that calculates one residue

PARAMETRES:  None

VALEURS DE RETOUR:
*****/

double VCDLL::test_cgce(double *alpha2)
{
    int i;
    double resul;

    resul=0;
    for (i=0;i<=nbPointDuringReact-3;++i)
        resul=resul+(alpha[i]-alpha2[i])*(alpha[i]-alpha2[i]);
    resul=sqrt(resul);
    return resul;
}

/*****
NOM:      int_phy

DESCRIPTION:  function that calculates the exothermic peak

PARAMETRES:  None

VALEURS DE RETOUR:
*****/

double VCDLL::int_phy(int ifinal)
{
    int i;
    double som;

    som=0;
    for (i=0;i<=ifinal;++i)
        som=som+(t[i+1]-t[i])*(phy[i+1]+phy[i])*0.5;
    return som;
}

```

```

}

/*****
  NOM:      int_sig

  DESCRIPTION: fonction that...

  PARAMETRES:      None

  VALEURS DE RETOUR:
*****/
double VCDLL::int_sig(int ifinal)
{
    int i;
    double som;

    som=0;
    for(i=0;i<=ifinal;++i)
        som=som+(t[i+1]-t[i])*0.5*((aBeg*t[i+1]+bBeg)*(1-
alpha[i+1])+(aEnd*t[i+1]+bEnd)*alpha[i+1]+(aBeg*t[i]+bBeg)*(1-
alpha[i])+(aEnd*t[i]+bEnd)*alpha[i]);
    return som;
}

```

2. Code de PolyCure

Répartition des fichiers du projet PolyCure

Les fichiers .frm sont des fichiers qui relatifs aux boîtes de dialogue du logiciel et aux fonctions qui leurs sont associées. Le projet PolyCure est composé des fichiers suivants :

- *CalculationDialog*: pour vérifier que toutes les variables nécessaires ont été initialisées afin de lancer le calcul de l'évolution de la distribution de la température;
- *MoldDialog*: pour définir les propriétés physiques du moule;
- *LaminateDialog*: pour définir les propriétés physiques du laminé;
- *MoldTempDialog*: pour définir le profil de température chacune des parois du moule ;
- *ResinDialog*: pour définir les propriétés physiques et la cinétique de polymérisation de la résine;
- *NumericalDialog*: pour définir les paramètres numériques utilisés pour le calcul
- *PositionDialog*: pour définir la position des points à travers le composites dont on étudiera l'évolution de la température;
- *boundaryDialog*: pour définir la température initiale du laminé et de la résine ainsi que celle du moule;
- *AssistantDialog*: Assistant pour la définition des propriétés physiques de tous les constituants du composites;

Les fichiers .bas correspondent aux modules du logiciel, ils contiennent surtout des fonctions. Le projet PolyCure est composé des fichiers suivants :

- *MatrixCalculation*: contient les fonctions pour calculer l'évolution de la température à travers l'épaisseur lors de la cuisson
- *DatabaseUpdating*: contient des fonctions pour mettre à jour les tables de la base de données du projet
- *FileModule*: contient des fonctions permettant d'ouvrir la base de donnée de PolyCure mais aussi de lire des fichiers provenant de PolyKinetic

- *DialogBoxSetting*: contient des fonctions pour mettre à jour les boîtes de dialogue avec les informations contenues dans les tables de la base de données.

Algorithme de calcul de la distribution de température avec optimisation du pas de temps

```

Fo_init = 1
temps_iter = 0
Pour tous les Nf nœuds
     $T = T_{\text{résine / fibre}}$ 
     $\alpha = 0.0001$ 
     $M = \tilde{k} / \tilde{\rho} \cdot \tilde{C}_p \cdot (\Delta z)^2$ 
Tant que temps_iter < temps_de_cuisson
    Si première itération alors
        dt_init = 0.015s
    Sinon
        dt_init = 0.3s
    Pour tous les Nf nœuds
        Calcul de  $d\alpha / dt(T)$ 
        Calcul de  $\Omega$ 
        Calcul de  $Fo = M * dt\_init / 2$ 
        Si  $Fo > Fo\_init$  alors
             $dt\_init = 2 * Fo\_init / M$ 
        dt_trans = dt_init
    Pour tous les Nf nœuds
         $coef = T * d\alpha / dt$ 
        Si coef > 1 alors
            Si dt_init > (dt_init / coef) alors
                 $dt\_trans = dt\_init / coef$ 
        dt_final = dt_trans
    Calcul de  $[T_i^{temps\_iter+dt\_final}]$  pour tous les nœuds
    Pour tous les Nf nœuds
        Calcul de  $\alpha$ 
    temps_iter = temps_iter + dt_final
     $[T_i^t] = [T_i^{temps\_iter+dt\_final}]$ 

```