PolyPublie
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Title:	Optimisation des paramètres de mise en oeuvre dans une filière de pultrusion
Auteur: Author:	Abdelatif Atarsia
Date:	1999
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Atarsia, A. (1999). Optimisation des paramètres de mise en oeuvre dans une filière de pultrusion [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/8574/

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: PolyPublie URL:	https://publications.polymtl.ca/8574/
Directeurs de recherche: Advisors:	Rachid Boukhili
Programme: Program:	Non spécifié

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

OPTIMISATION DES PARAMÈTRES DE MISE EN OEUVRE DANS UNE FILIÈRE DE PULTRUSION

ABDELATIF ATARSIA
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph.D)
(GÉNIE MÉCANIQUE)
AOÛT 1999

© Abdelatif Atarsia, 1999.

National Library of Canada
Acquisitions and Bibliographic Services
395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale du Canada
Acquisitions et services bibliographiques
395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

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

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

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

0-612-48876-4

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

OPTIMISATION DES PARAMÈTRES DE MISE EN OEUVRE DANS UNE FILIÈRE DE PULTRUSION

présenté par : ATARSIA Abdelatif

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

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

M. FISA Bohuslav, Ph.D., président

M. BOUKHILI Rachid, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. GAUVIN Raymond, D.Sc.A., membre

M. BENARD André, Ph.D., membre

DÉDICACE

À la mémoire de ma très chère mère
À toute ma famille
Et à mon pays

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué au département de génie mécanique, à l'École Polytechnique de Montréal. Je tiens avant tout à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de recherche le professeur Rachid Boukhili. Je lui exprime ma gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour son soutien financier tout au long de mes études. Les conseils fournis au cours de mon projet de doctorat me seront d'une aide précieuse pour le reste de ma carrière.

Je tiens également à remercier mon collègue le Docteur Mohamed Aboussaleh pour la disponibilité qu'il a démontrée pendant la réalisation du programme numérique. Je veux également souligner l'aide des techniciens de la section design des machines notamment Messieurs Jacques Beausoleil et Richard Dallaire.

Mes remerciements vont également à Messieurs Bohuslav Fisa, Raymond Gauvin et André Bénard pour avoir accepté de faire partie du jury d'examen de cette thèse.

Finalement, je remercie tous mes collègues du CRASP, mes amis et plus particulièrement ma famille.

RÉSUMÉ

Ce travail traite de l'optimisation des paramètres de mise en oeuvre des matériaux composites par pultrusion. Ce procédé de plus en plus utilisé pour la fabrication des profilés structuraux en moyenne et grande séries, consiste à tirer un renfort fibreux imprégné de résine pour le faire passer à travers une filière chauffée pour que l'ensemble résine-renfort se consolide et prenne la forme de la cavité de la filière. Une scie synchronisée avec le mouvement de traction, découpe le profilé dans des longueurs bien déterminées. La pultrusion possède de nombreux avantages par rapport aux autres procédés de mise en oeuvre dont l'importante cadence de production automatisée et la possibilité de grandes longueurs des produits finis. Cependant, ce procédé reste jusqu'à l'heure actuelle limité aux sections uniformes imposées par la forme des filières.

La filière de pultrusion est considérée comme étant le coeur du procédé du moment où elle est le lieu de la majorité des phénomènes menant à la consolidation du système renfort-résine. Cette consolidation résulte d'une part de la transformation de la résine d'un état liquide visqueux à un état solide vitreux en passant par l'état de gel. D'autre part, elle est due aux changements volumiques qui génèrent une pression et des forces de résistance. Ainsi, la présente étude est consacrée à l'étude des phénomènes thermique et chimique ayant lieu au cours de la cuisson de la résine dans la filière afin de maîtriser et élargir les connaissances sur le déroulement du procédé.

Le premier aspect traité au cours de ce travail concerne la cinétique de cuisson des résines utilisées en pultrusion. Cette partie de l'étude a été réalisée par calorimétrie différentielle afin de tirer les données nécessaires pour l'optimisation de la cuisson dans la filière de pultrusion. À cet effet, des essais en mode dynamique et isotherme réalisés sur des échantillons ont conduit à des réactions de polymérisation complète des résines considérées. Les quantités de chaleur résultant des réactions exothermiques des résines s'avèrent indépendantes des paramètres d'essais aussi que bien que du mode de cuisson utilisé. Les résultats de conversion obtenus suite aux essais de cuisson en mode dynamique et isotherme sont représentés sous forme d'isoconversion afin d'établir un lien entre la conversion en mode dynamique et celle en mode isotherme. Les résultats du modèle semi-empirique développé pour lier la conversion du mode dynamique à celle du mode isotherme se comparent très bien aux résultats expérimentaux obtenus par les essais de calorimétrie. Suite à la validation des résultats prédits, le modèle se présente très prometteur pour prédire la cuisson d'une résine soumise à un profil de température non uniforme.

Par la suite, l'étude de la cinétique de cuisson est exploitée en partie pour la détermination du profil de température et de cuisson d'un matériau composite dans la filière de pultrusion. Dans ce contexte, le bilan énergétique lié aux phénomènes thermique et chimique durant la cuisson du matériau a été dressé. La méthode de différences finies fut adoptée pour discrétiser le système d'équations et mettre au point un programme numérique pour la prédiction de la température et la cuisson du matériau le long de la filière. La

comparaison des résultats prédits numériquement avec les résultats déterminés expérimentalement sur une machine industrielle montre que les mesures expérimentales de température sont affectées par le retard de lecture des thermocouples utilisés. Ce retard a influencé aussi la détermination du profil de conversion du matériau notamment au centre du profilé qui se retrouve décalé par rapport au profil prédit par le programme numérique. L'effet de la vitesse de tirage sur le déroulement du procédé est beaucoup plus significatif quand on considère l'influence de ce paramètre sur la température au centre du matériau. En effet, pour la section de la cavité considérée, la température au centre du matériau augmente avec un gradient assez faible pour les grandes vitesses de tirage ce qui est du au minimum de temps alloué au trajet dans la filière. Toutefois, le pic de température observé, augmente avec la vitesse de tirage mais se décale vers la sortie de la filière.

La dernière étape de ce travail était de déterminer la position et les dimensions des zones liquide, gel et solide durant la transformation de la résine dans la filière de pultrusion. Cette partie du travail constitue un thème original dans l'étude du procédé de pultrusion. À toute fin pratique, la méthodologie établie dans ce contexte peut facilement être applicable à l'ensemble des procédés de mise en oeuvre des composites à matrices thermodurcissables. Cette méthodologie basée sur la détermination du point de gel et du point solide de la résine par des essais bien appropriés nous a mené à localiser les frontières entre les différentes zones dans la filière. Suite à ceci, une transparence de vue à travers la filière s'est avérée pour la première fois évidente du moment où il est devenu possible de voir les zones liquide, gel

et solide du matériau dans la filière en acier. En plus de localiser les zones de transformations et leurs frontières respectives, nous avons étudié l'influence de la vitesse de tirage sur leur position et leur taille. La zone liquide s'est montrée la plus affectée puisqu'elle s'agrandit de plus en plus avec l'augmentation de la vitesse. D'un autre coté, nous avons constaté une déformation apparente des contours délimitant les différentes zones.

L'intérêt majeur découlant de l'étude des zones de transformation de la résine dans la filière est la mise au point d'une nouvelle stratégie pour optimiser les paramètres de pultrusion non traités dans la présente étude. La force de tirage, la pression développée dans la filière et les changements volumiques de la résine durant sa cuisson constituent, en ce point, les paramètres importants pouvant être optimisés par le biais des données fournies par le présent travail.

ABSTRACT

The aim of the present work is to optimise the governing parameters during pultrusion of fibre reinforced thermoset resins. This process is used with a variety of resin and fibre reinforcement to produce profiles ranging from simple to complex structural parts. In pultrusion, resin impregnated fibres are pulled continuously at a constant speed through a heated die which shapes and consolidates the composite material. A flying cut-off-saw is programmed to cut the profile to the desired length. While pultrusion process offer the potential advantage of a relatively rapid, continuous production combined with high structural profile length, the major disadvantage is that geometry of the pultruded profile is limited to constant cross section.

In a pultrusion machine, the heated die is regarded as the heart of the process where the majority of the phenomenons leading to the resin-fibre consolidation took place. This consolidation results from the resin's morphological changes which generate pressure and resisting forces. From this consideration, the present work deals mainly with the study of thermal and chemical phenomenons occurring inside the pultruder die in order to control and expand the process knowledge.

The first aspect treated in this work concerns the cure kinetics of thermoset resins used in pultrusion process. This is investigated with differential scanning calorimetry (DSC)

using dynamic and isothermal runs to fully cure the resin specimens and to extract the kinetic parameters necessary to optimise the cure during pultrusion process. From the results found in this part of the study, it is shown that the exothermic heat evolved during the cure reaction is completely independent from the heating rate of the dynamic run and the temperature of isothermal run. Consequently, this amount of heat is considered as an intrinsic property of a given resin formulation. The degrees of conversion resulting from dynamic and isothermal cure were transformed into isoconversion data while developing a new approach to relate dynamic and isothermal extent of reaction. Comparison of predicted degree of cure predicted using the proposed approach with the experimental results yields to a very good agreement even for dynamic and isothermal mode of cure. The proposed method can be easily generalized to non-uniform time-temperature profiles as in the case of pultrusion process.

The cure kinetics was then used to study the temperature and conversion profiles of pultruded composites inside the die. Thermal and chemical phenomenons were expressed by appropriate three dimensional energy balance equation including transient, conduction and heat source terms. A numerical program is developed using finite difference method to solve the partial differential equations with respect to the initial and boundary conditions. On the other hand, experimental temperature measurements are done on an industrial pultrusion machine using thermocouples inserted in the material during its processing. From comparison of the results, it is found that the experimental temperature profile deviates from the predicted one after a certain residence time inside the die. This deviation is attributed to

the response time of thermocouple in such dynamic heated material processing. However, very good agreement is found between the value of experimental and predicted exothermic peak temperature. The numerical program is also tested by investigating the effect of pulling speed. In this case, the results show clearly that temperature gradient is more pronounced for slow pulling speed while the peak temperature increases and shifts toward the die exit with increasing pulling speed. These remarks are related to the residence time and rate of cure depending on the pulling speed and affecting by the way the progress of thermal and chemical phenomenons.

The last treated subject in this thesis concerns the size and location of the liquid, gelatinous and solid zones of the resin during the cure process inside the die. Experimental approach is adopted in conjunction with the numerical program to locate the boundaries between the transformation zones of the resin. The obtained contour delimiting the liquid and gelatinous zones has a parabolic form and shows that the cure increases from the interface between the material and the die to the material centerline. Unlike this, the gel / solid contour has a complex geometrical form leading to a fast cure for the interface and the centerline than the remaining points on the material section. Moreover, increasing the pulling speed has a significant effect especially on the size of the liquid zone. This can be taken as an attractive point since the liquid zone is considered as a critical factor affecting some parameters as pressure, pulling force and volumetric expansion of the resin. The major interest of this par of study is that it became possible now to see and to know what happens to the resin fibre

mass during its processing inside the die. This consideration opens a new field of research to be done for more knowledge about thermoset pultrusion.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE iv

REMERCIEMENTS v

RÉSUMÉ vi

ABSTRACT x

TABLE DES MATIÈRES xiv

LISTE DES TABLEAUX xxi

LISTE DES FIGURES xxii

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS xxvi

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE 9

I-1 Introduction 9

I-2 Cinétique de cuisson des polymères thermodurcissables 10

I.3 Analyse thermique différentielle et calorimétrique 11

I-4 Application de la calorimétrie à la cuisson des résines thermodurcissables 15

I-4-1 Cinétique de cuisson en mode isotherme 17

I-4-2 Cinétique de cuisson en mode dynamique 22

I-5 Relation entre le mode dynamique et le mode isotherme 25

I-6 Simulation des procédés de mise en oeuvre des composites 32

I-7 Cas de la pultrusion 33

I-7-1 Profil de température et degré de cuisson 33

I-7-2 Évolution de la pression dans une filière de pultrusion 49

CHAPITRE II : OBJECTIFS ET MÉTHODOLOGIES 61

2-1 Contexte de la recherche proposée 61

2-2 Objectifs de la présente étude 62

2-3 APPROCHE THÉORIQUE 64

2-3-1 Étude de la cinétique de cuisson 64

2-3-2 Étude de l'échange de chaleur entre la filière et le matériau 66

2-3-3 Étude des phases de transformations de la résine dans la filière et leur impact sur le déroulement du procédé 68

2-4 APPROCHE EXPÉRIMENTALE 70

2-4-1 Matériaux étudiés 70

2-4-1-1 Formulation de résine polyester insaturée 71

2-4-1-2 Formulation de résine epoxy 71

2-4-2 Matériel utilisé 73

2-4-2-1 Le calorimètre différentiel (DSC) 73

2-4-2-2 Essais dynamiques 74

2-4-2-3 Essais isothermes 75

2-4-2-4 Essais de pultrusion 76

CHAPITRE III : CINÉTIQUE DE CUISSON DES RÉSINES ÉTUDIÉES 79

3-1 MÉCANISME DE CUISSON 79

3-1-1 Résine epoxy 79

3-1-2 Résine polyester 81

3-2 Cuisson en mode dynamique 82

3-3 Cuisson en mode isotherme 88

3-4 Relation entre la cuisson en mode dynamique et en mode isotherme 101

3-4-1 Passage du mode isotherme au mode dynamique 102

3-4-2 Passage du mode dynamique au mode isotherme 106

CHAPITRE IV : ÉTUDE DU PROFIL DE TEMPÉRATURE ET DU DEGRÉ DE CONVERSION DU MATÉRIAU DANS LA FILIÈRE DE PULTRUSION .. 114

4-1 Introduction 114

4-2 Étude des phénomènes dans le procédé de pultrusion 114

4-3 Modélisation mathématique des phénomènes thermique et chimique en pultrusion 119

4-3-1 Méthodes numériques 119

4-3-2 Résolution du problème 120

4-3-2-1 Bilan énergétique 120

4-3-2-2 Discrétisation cartésienne 122

4-3-2-3 Conditions initiales et aux limites 125

4-3-2-4 Procédure de résolution du système 128

4-3-2-5 Organigramme de résolution 132

4-4 Résultats et discussion 132

4-4-1 Résultats expérimentaux 133

4-4-1-1 Profil de température 134

4-4-1-2 Degré de conversion 137

4-4-1-3 Effet de la vitesse de tirage sur la température et la cuisson dans le matériau 140

4-4-2 Résultats numériques et validation 145

4-4-2-1 Simulation du profil de température 145

4-4-2-2 Simulation du degré de conversion 155

4-4-3 Discussion 160

CHAPITRE V : EFFET DE LA VITESSE DE TIRAGE SUR LA TAILLE DES ZONES LIQUIDE, GEL ET SOLIDE DU MATÉRIAU DANS UNE FILIÈRE DE PULTRUSION 165

5-1 Transformation de phases durant la cuisson d'une résine 165

5-1-1 Détermination du point de gel 166

5-1-2 Détermination du point solide 169

5-2 Transformation de phases dans une filière de pultrusion 173

5-2-1 Contour d'isoconversion au gel 174

5-2-2 Contour d'isoconversion au point solide 177

5-3 Effet de la vitesse de tirage sur la position et taille des zones liquide, gel et solide 180

5-3-1 Effet sur la taille et la position de la zone liquide 180

5-3-2 Effet sur la taille et la position des zones gel et solide 184

5-4 Adaptation du programme de simulation à l'établissement des fenêtres opératoires 186

CHAPITRE VI : DISCUSSION GÉNÉRALE 189

CONCLUSION 196

BIBLIOGRAPHIE 199

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1: Formulation de résine Polyester 72

Tableau 2.2: Formulation de résine Epoxy 72

Tableau 3.1: Chaleur de réaction et température d'initiation et pic 85

Tableau 3.2: Influence des charges sur la cuisson des résines epoxy et polyester 88

Tableau 3.3: Paramètres cinétiques pour la cuisson des résines epoxy et polyester ... 97

Tableau 4.1: Vitesses et intervalles de températures de chauffe 138

LISTE DES FIGURES

Figure 0.1 : Schéma du procédé de pultrusion 3

Figure 0.2 : Évolution de la viscosité, pression et température du matériau dans la filière 5

Figure 1.1 : Courbe typique de DTA 12

Figure 1.2 : Schéma de principe d'un calorimètre différentiel 14

Figure 1.3 : Profil de cuisson isotherme déduit des données des essais dynamiques ... 29

Figure 1.4 : Comparaison entre les prédictions et les résultats expérimentaux 31

Figure 1.5 : Changements prédits des propriétés physiques 39

Figure 1.6 : Effet de la présence du renfort sur le taux de cuisson 41

Figure 1.7 : Effet de la conductivité thermique du renfort sur la conversion du centre vers la paroi 42

Figure 1.8 : Modèle cinétique à deux étapes 46

Figure 1.9 : Effet du type et du taux du catalyseur sur le profil de température 48

Figure 1.10 : Effet du type et du taux de catalyseur sur la conversion 48

Figure 1.11 : Évolution de la viscosité (v), pression (P) et température (TM) pour une résine non chargée à des vitesses de tirage de 12, 24 et 36 pouces/min 53

Figure 1.12 : Évolution de la viscosité (v), pression (P) et température (TM) pour une résine chargée à 50% de kaolin pour des vitesses de tirage de 12, 24 et 36 pouces/min 54

Figure 1.13 : Modélisation du profil de pression compte tenu du profil de température . 55

Figure 1.14 : Profil de pression axiale pour différentes formes de l'entrée de la filière . 56

Figure 1.15 : Profil de pression dans la filière 58

Figure 1.16 : Profil de pression montrant l'expansion et le retrait de la résine 59

Figure 3.1 : Schéma de la molécule du DGEBA 80

Figure 3.2 : Thermogrammes de cuisson dynamique à plusieurs vitesses de chauffe ... 83

Figure 3.3 : Influence de l'accélérateur sur le flux de chaleur de l'epoxy 84

Figure 3.4 : Détermination de l'énergie d'activation et du facteur pre-exponentiel 86

Figure 3.5 : Évolution du flux exothermique pour une isotherme à 80°C 90

Figure 3.6 : Quantités de chaleurs dégagées durant le processus isotherme 93

Figure 3.7 : Degré de conversion en mode isotherme 94

Figure 3.8 : Taux de conversion en mode isotherme 98

Figure 3.9 : Constantes de vitesse de réaction en mode isotherme 99

Figure 3.10 : Évolution de l'exposant m en fonction de la température isotherme 100

Figure 3.11 : Courbes d'isoconversions isothermes 104

Figure 3.12 : Comparaison des résultats prédits avec les résultats expérimentaux 105

Figure 3.13 : Représentation logarithmique de l'isoconversion en mode dynamique .. 107

Figure 3.14 : Courbes temps-température en mode dynamique 110

Figure 3.15 : Comparaison des résultats prédits avec les résultats des essais isothermes111

Figure 4.1 : Mesures du thermocouple en douze positions dans la filière 134

Figure 4.2 : Profil de température au centre et en surface du matériau 136

Figure 4.3 : Effet de la vitesse de tirage sur la température au centre du profilé 142

Figure 4.4 : Effet de la vitesse de tirage sur le degré de conversion au centre du profilé 144

Figure 4.5 : Profil de température simulé à différentes positions sur la section du profilé 148

Figure 4.6 : Comparaison du profil de température expérimental avec le profil simulé 149

Figure 4.7 : Positions des points de simulation du profil de température dans la section 150

Figure 4.8 : Simulation de l'effet de la vitesse sur la température au centre du profilé 151

Figure 4.9 : Comparaison des résultats pour l'effet de la vitesse sur la température en surface du profilé 153

Figure 4.10 : Effet de la vitesse sur la température simulée au point P2 154

Figure 4.11 : Comparaison entre le degré de conversion simulé et expérimental 156

Figure 4.12 : Effet de la vitesse sur le degré de conversion simulé au centre du profilé 158

Figure 4.13 : Effet de la vitesse sur le degré de conversion simulé en surface du profilé 159

Figure 5.1 : Viscosité de l'epoxy en fonction du temps en essais isothermes 167

Figure 5.2 : L'inverse de la viscosité en fonction du temps en essais isothermes 168

Figure 5.3 : Degré de cuisson au point de gel de l'epoxy en fonction de la température isotherme 169

Figure 5.4 : Module élastique en fonction de la température pour différents degrés de conversion 172

Figure 5.5 : Évolution du module élastique en fonction du degré de conversion 172

Figure 5.6 : Identification des zones liquide, gel et solide de la résine dans une filière de pultrusion 174

Figure 5.7 : Effet de la vitesse de tirage sur la position et la forme du contour au point de gel 181

Figure 5.8 : Évolution de la pression dans la filière de pultrusion 182

Figure 5.9 : Force de tirage vs vitesse de tirage en pultrusion 183

Figure 5.10 : Effet de la vitesse de tirage sur la position et la forme du contour au point solide 185

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ASTM	American Society for Testing and Materials
b	Constante de l'essai dynamique reliée au degré de conversion
C_p	Chaleur spécifique du composite (J/(kg°K))
C_{pc}	Chaleur spécifique du composite (J/(kg°K))
C_{pf}	Chaleur spécifique du renfort (J/(kg°K))
C_{pr}	Chaleur spécifique de la résine (J/(kg°K))
DGEBA	Diglycidyl ether de bisphenol A
DSC	Differential scanning calorimetry
DTA	Differential thermal analysis
E_a	Énergie d'activation (J/mole °K)
E'	Module élastique (GPa)
f_l	Coefficient de friction du matériau liquide
f_g	Coefficient de friction du matériau gelé
f_s	Coefficient de friction du matériau solide
F	Force de traction (N)
$F_{liquide}$	Force de traction du matériau liquide (N)
F_{gel}	Force de traction du matériau gelé (N)
F_{solide}	Force de traction du matériau solide (N)
F_{totale}	Force de traction totale

h	Coefficient de transfert de chaleur par convection ($W/(m^2\ °C)$)
H	Chaleur de réaction (J/g)
H_{dyn}	Chaleur de réaction dynamique (J/g)
H_{iso}	Chaleur de réaction isotherme (J/g)
H_r	Chaleur de réaction résiduelle (J/g)
H_T	Chaleur totale de réaction (J/g)
i	Incrément dans la direction x
ICTA	International confederation of thermal analysis
j	Incrément dans la direction y
k	Incrément dans la direction z
k_1	Facteur pré-exponentiel (min^{-1})
k_2	Facteur pré-exponentiel (min^{-1})
k_c	Conductivité thermique du composite (W/(m°C))
k_f	Conductivité thermique du renfort (W/(m°C))
k_r	Conductivité thermique de la résine (W/(m°C))
k_x	Conductivité thermique du composite dans la direction x (W/(m°C))
k_y	Conductivité thermique du composite dans la direction y (W/(m°C))
k_z	Conductivité thermique du composite dans la direction z (W/(m°C))
m	Premier exposant du modèle autocatalytique
n	Second exposant du modèle autocatalytique
NATAS	North american thermal analysis society

P	Pression (N/mm^2)
P1	Point de simulation situé au centre du matériau
P2	Point de simulation situé à mi-chemin entre le centre et la paroi du matériau
P3	Point de simulation situé sur la paroi du matériau
$P_{liquide}$	Pression dans la zone où le matériau est à l'état liquide (N/mm^2)
P_{gel}	Pression dans la zone où le matériau est à l'état de gel (N/mm^2)
P_{solide}	Pression dans la zone où le matériau est à l'état solide (N/mm^2)
q	Flux de chaleur sur la paroi du matériau (W/m^2)
q''	Terme source de chaleur dans l'équation de conservation d'énergie
R	Constante des gaz parfaits (J/(mole °K))
S	Surface de contact (mm^2)
t	Temps (sec)
t_p	Temps au pic de température (sec)
T	Température (°C)
Ti	Température d'initiation de la réaction de cuisson (°C)
Tp	Température au pic de la réaction de cuisson (°C)
Tf	Température de fin de la réaction de cuisson (°C)
T_0	Température initiale (°C)
T_∞	Température à la couche limite (°C)
V	Vitesse de tirage en pultrusion (m/min)
w_f	Pourcentage massique du renfort

w_r	Pourcentage massique de la résine
x	Direction de traction en pultrusion
y	Direction verticale en épaisseur
z	Direction transversale en largeur
α	Degré de conversion de la résine
α_0	Degré de conversion initiale
α_p	Degré de conversion au pic
β	Vitesse de chauffe (°C/min)
Δ	Intervalle (temps ou autre)
μ	Viscosité (Pa.s)
μ_0	Viscosité initiale (Pa.s)
μ_∞	Viscosité finale (Pa.s)
ρ_c	Densité du composite
ρ_f	Densité du renfort
ρ_r	Densité de la résine

INTRODUCTION

Les composites à matrices polymériques ne cessent d'évoluer rapidement dans l'industrie moderne des matériaux appliqués dans les domaines électriques, corrosifs, aérospatiales, de transport et de loisirs. Le choix des composites pour la substitution des matériaux conventionnels dans ces diverses applications revient surtout au rapport qualité prix et aux propriétés spécifiques extrêmement attractives dont ces matériaux disposent pour répondre aux exigences requises et apporter un changement majeur à la philosophie de la conception de structures en ingénierie. Toutefois, malgré les multiples avantages de ces matériaux, il demeure que leur mise en oeuvre nécessite jusqu'à l'heure actuelle une attention particulière.

Pour la plupart des procédés de fabrication de matériaux composites, de nombreux progrès ont été réalisé afin de dévoiler les aspects méconnus concernant d'un coté les caractéristiques des constituants mis en jeu (renforts, matrices, charges...etc) et d'un autre coté les paramètres de mise en oeuvre ainsi que leur influence sur le déroulement des procédés aussi bien que sur la qualité et les propriétés du produit fini. L'optimisation de ces paramètres devient alors déterminante pour la maîtrise des phénomènes physiques et chimiques ayant lieu lors de la mise en oeuvre d'un composite.

Ce travail traite de la mise en oeuvre des matériaux composites par pultrusion, qui fait partie de la catégorie des procédés les moins nombreux adoptés à la fabrication des profilés en moyennes et grandes séries. Le taux de production élevé et la post-fabrication minimale dans la pultrusion sont les facteurs les plus importants qui contribuent d'une façon significative à l'évolution de l'économie du marché des matériaux composites. Ceci attire de plus en plus l'intérêt des manufacturiers aussi bien que la curiosité des chercheurs.

La pultrusion est un procédé de fabrication en continu des profilés en matériaux composites ayant des sections constantes. Instaurée au début des années cinquante, elle fut initialement destinée à la production de cannes à pêche pour remplacer le bambou dont le prix est excessivement élevé et aussi les tiges rondes de faibles diamètres utilisées comme barres d'espacement dans les transformateurs électriques. Le champs d'application des composites pultrudés s'élargit d'une décennie à une autre pour atteindre pratiquement tous les domaines d'applications cités auparavant.

Le principe du procédé comme l'indique la figure 1, consiste à tirer un renfort longitudinal sous forme de rovings pour passer à travers un bain de résine liquide préalablement mélangée à un catalyseur et à un durcisseur si nécessaire et d'autres additifs. Cette étape du procédé consiste en une imprégnation du renfort et, est affectée par certains paramètres telle que la viscosité du mélange, la température du bain, le temps de résidence du renfort dans le bain et l'action mécanique qui lui est imposée par des tendeurs durant son

imprégnation. Cependant, cette méthode d'imprégnation par bain limite le procédé de pultrusion aux formulations de résine ayant une vie en pot (*pot life)* assez importante.

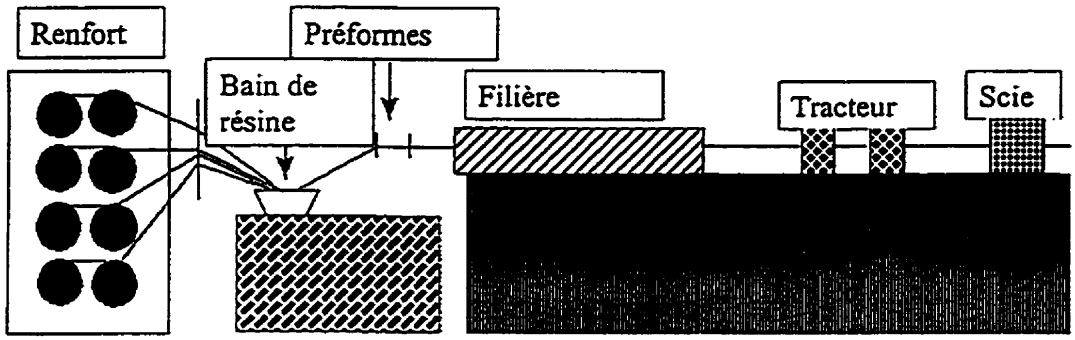


Figure 0.1: Schéma du procédé de pultrusion

En ce point, une étude réalisée par Hunter [1] décrit en détail le phénomène d'imprégnation du renfort fibreux dans un bain de résine et l'importance des facteurs rentrant en jeu. Récemment, la méthode d'imprégnation par bain a été substituée dans certaines lignes de pultrusion [2,3] par la méthode d'injection directe de la formulation de résine à travers des orifices localisés à l'entrée de la filière. L'avantage majeur d'une telle

méthode est la diminution ou même l'élimination totale des émanations toxiques provenant du système chimique dans le bain tel que le styrène dans le cas des résines polyester et vinylester, ainsi que l'utilisation des résines ayant des vies en pot d'assez courtes durées. Elle permet entre autre de minimiser les pertes de résine souvent constatées dans le cas de la méthode traditionnelle (imprégnation par bain). Le bain d'imprégnation est succédé par une zone de préformage dans laquelle le renfort imprégné se débarrasse de l'excès de résine accumulé durant l'imprégnation et se déforme par la suite afin d'acquérir la configuration désirée pour le profilé.

Par la suite le renfort imprégné et préformé pénètre dans une filière qui représente la partie la plus importante du procédé à l'intérieur de laquelle, le matériau sera sujet à des transformations physiques et chimiques. Une source de refroidissement à l'eau ou à l'air, est nécessaire à l'entrée de cette filière pour contrôler la transition d'une température ambiante à une autre plus élevée et éviter par conséquent un gel prématuré de la résine. Le reste de la filière est chauffé par des éléments chauffants disposés d'une façon bien déterminée afin de maintenir un profil de température préalablement exigé et dont le contrôle est établi par un ensemble de thermocouple localisé le long de la filière.

La figure 2 illustre l'évolution de la viscosité de la résine, la température au centre du matériau et la pression induite le long de la filière. La baisse de viscosité de la résine en parcourant la première portion de la filière est due à l'augmentation de la température dans

le matériau sous l'effet du transfert de chaleur par conduction. Cette baisse de viscosité permettra aux fibres de s'imprégner d'avantage jusqu'au moment de l'amorçage de la réaction de cuisson. À cet instant, la viscosité commence augmente rapidement jusqu'à la phase de gel où elle atteint une valeur infinie. D'autre part, la chaleur transmise par conduction de la filière au matériau liquide, induit un certain gradient de température entre la surface externe et le coeur du profilé à cause de la faible conductivité thermique du système renfort/résine. Toutefois, dès que la température du matériau atteint la valeur à laquelle un initiateur ou un catalyseur dans la formulation de la résine, devient actif; la réaction procède par dégagement de chaleur exothermique jusqu'à ce que la température au coeur atteigne son pic qui se situe bien au-dessus de la température dans la filière. Durant le reste de la distance à parcourir, c'est au tour de la filière d'absorber la chaleur que dégage le matériau pour réduire la possibilité de contraintes thermiques dans le produit fini.

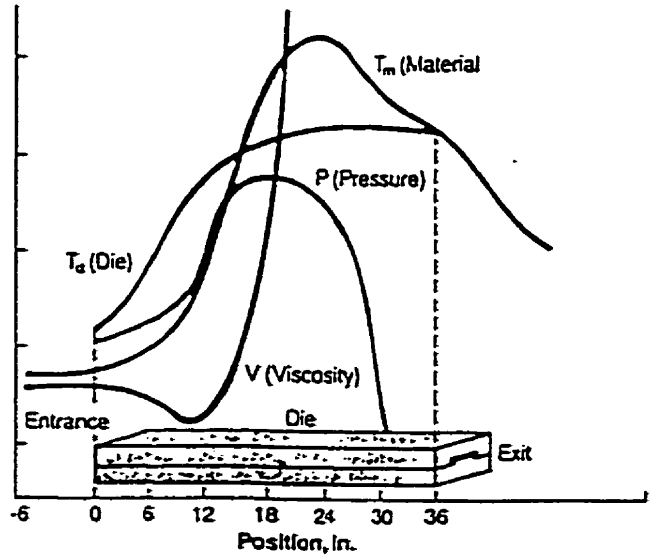


Figure 0.2: Évolution de la viscosité, pression et température du matériau dans la filière [4]

La compaction du renfort imprégné qui représente le deuxième phénomène d'importance majeure dans le procédé de pultrusion, résulte de l'effilement du matériau à l'entrée de la filière. Durant ce processus de compaction, la force de tirage requise pour déplacer le matériau d'un bout à l'autre de la filière se décompose en trois composantes principales [4] ayant chacune une contribution bien appropriée sur l'état final du profilé. La première composante est la force visqueuse qui survient avant la phase de gel lors du cisaillement entre le film mince de résine et les parois de la filière. Elle est d'ailleurs une fonction directe de l'épaisseur du film et de la viscosité de la résine. La deuxième composante qui est la force de compaction nécessaire pour tasser le renfort imprégné durant son passage par la partie effilée de la filière, son champs d'application se situe avant la phase de gel. Entre cette phase de gel et celle du retrait du matériau, le contact entre le matériau solide et la filière génère une force de friction dont l'amplitude est liée à la température et au degré de cuisson dans le profilé ainsi qu'à la vitesse de tirage et au coefficient de friction du matériau avec les parois de la filière.

La pultrusion diffère des autres procédés de fabrication par le fait qu'aucune pression externe n'est appliquée durant le procédé. Cette pression est aussi reliée à des paramètres tels que la viscosité de la résine, le rapport volumique de la résine et du renfort dans le composite, le coefficient d'expansion thermique des constituants, la longueur de contact entre la filière et le matériau ainsi que le pourcentage de retrait du composite.

Une fois sortie de la filière, le matériau encore assez chaud traversera le tracteur disposé à une distance bien déterminée pour lui permettre de se refroidir suffisamment par convection et de ne pas se déformer lors de son passage. Finalement et en fin de ligne de pultrusion, une scie qui se déplace d'une façon synchronisée avec la vitesse de tirage, découpe le profilé en sa longueur désirée.

Au cours de ce travail, nous allons dans un premier temps faire une synthèse des travaux rapportés dans la littérature traitant de la fabrication des composites à matrices thermodurcissables par le procédé de pultrusion. Pour ce faire, une revue sur la cinétique de cuisson des thermodurcissables sera établie tout en tenant compte des différents aspects qui lui sont reliés. Par la suite, on traitera les travaux entrepris pour l'étude du transfert de chaleur ou du bilan énergétique ayant lieu dans la filière de pultrusion. Pour ce point ci, les principaux paramètres seront passés en revue selon leur importance.

Dans le deuxième chapitre, nous exposerons les objectifs visés dans ce travail ainsi que la méthodologie à suivre pour mettre au point les techniques qui nous servirons de support à une meilleure compréhension des phénomènes ayant lieu dans une filière de pultrusion. Un code numérique sera développé pour simuler avant tout le profil de température et le degré de conversion du matériau au cours de son passage par la filière.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude de la cinétique de cuisson des résines thermodurcissables destinées au procédé de pultrusion. Les résultats des essais de calorimétrie feront l'objet d'analyse et de discussion pour pouvoir développer un lien entre la cuisson en mode isotherme et en mode dynamique.

Le quatrième chapitre traitera d'une part de l'analyse des résultats expérimentaux des essais de pultrusion et d'autre part du formalisme mathématique des équations menant à la mise au point du code numérique pour la simulation de la température et du degré de cuisson du matériau. Évidemment, une confrontation des résultats expérimentaux avec les résultats numérique sera établie afin de valider le programme établi. Enfin, le code sera utilisé pour étudier l'influence de la vitesse de tirage sur les paramètres étudiés.

Au chapitre cinq, nous allons évoquer une nouvelle approche dans le domaine de la pultrusion et ce, par l'exploitation des résultats du code numérique. Ce thème est relié aux phases de transformations de la résine dans la filière de pultrusion. À ce niveau, nous allons d'abord identifier les différentes phases pour ensuite localiser leur position dans la filière. Encore une fois, l'influence de la vitesse de tirage sur la taille et la position des différentes zones fera l'objet d'une discussion reliée à l'influence d'un tel aspect du procédé sur certains paramètres. Avant de conclure, nous discuterons sur l'adaptation du code numérique aux différentes situations possibles durant la mise en oeuvre par pultrusion.

CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE

1-1 Introduction

Ce premier chapitre traite d'un dépouillement des travaux liés à l'étude des paramètres gouvernants le procédé de pultrusion. Cependant, compte tenu du fait que l'ensemble de ces travaux a été élaboré pour étudier un phénomène bien spécifique qu'il soit thermique, chimique ou physique; nous allons traiter séparément l'étude de ces différents paramètres. En un premier temps, on abordera une étude sur la cinétique de cuisson des polymères thermodurcissables, et ce, afin de percevoir les aspects les plus intéressants qui seront employés comme facteurs de base lors du moulage d'un matériau composite. Par la suite, on discutera les résultats des recherches déjà entreprises sur les effets thermiques mais plus particulièrement ceux qui sont adaptés au moulage par pultrusion. Dans ce contexte, et comme ces travaux de recherche sont moins nombreux et plus récents, on tiendra à détailler le plus possible des effets étudiés dans le but d'exposer le mieux la problématique posée dans le cadre du présent travail de recherche. Finalement, on exposera l'influence des effets thermiques sur l'optimisation des paramètres de mise en oeuvre au cours du procédé de pultrusion.

1-2 Cinétique de cuisson des polymères thermodurcissables

L'utilisation très élargie des polymères thermodurcissables dans la fabrication des matériaux composites incite grandement la connaissance de leur processus de cuisson qui engendre leur réticulation. La cuisson d'un polymère thermodurcissable se manifeste par une réaction chimique de type exothermique où un dégagement d'une certaine quantité de chaleur H accompagne le changement morphologique que subit ce polymère suite à sa transformation de l'état liquide visqueux à l'état solide réticulé en passant par les phase de gel et de vitrification. Ces changements qui surviennent dans la structure du polymère dépendent d'un coté de ses propriétés physiques et chimiques et d'un autre coté, des paramètres temps, température et pression de mise en oeuvre. Dans cette optique, certains moyens ont été envisagé dans le but d'optimiser les cycles de cuisson des polymères et parmi lesquels figure la technique traditionnelle qui consistait à chercher par essais et erreurs un compromis entre les paramètres de mise oeuvre et les propriétés du matériau prises sur des échantillons moulés sous différentes conditions. Malgré sa popularité notamment à l'échelle industrielle, cette technique souffre d'un inconvénient majeur qui se traduit par des pertes de temps, des fois énormes. C'est à cet effet que le recours aux méthodes d'analyse thermique est apparu comme un moyen judicieux pour étudier la cinétique de cuisson d'un polymère et optimiser par le fait même les conditions de sa mise en oeuvre. Ces méthodes différent d'une part, par le type d'analyse désiré dont on peut citer les plus connues qui sont la thermogravimétrie (TGA), l'analyse thermique différentielle (DTA), la calorimétrie

différentielle (DSC), l'analyse thermomécanique (TMA),... etc. D'autre part, on les distingue par les conditions opératoires et les propriétés mesurées ou calculées.

En plus de mettre fin aux approches traditionnelles par essais et erreurs, l'application de l'analyse thermique ne cesse d'évoluer pour couvrir plusieurs aspects théoriques et pratiques allant de l'optimisation des procédés au contrôle de qualité des produits finis. Précisons en ce point, que le présent travail traitera en particulier des travaux d'analyse thermique différentielle et ceux de la calorimétrie. Ces deux types d'analyse sont reconnues par les associations telle que la confédération internationale de l'analyse thermique (ICTA), la société américaine pour les tests et les matériaux (ASTM) et la société nord américaine pour l'analyse thermique (NATAS); comme des techniques fiables et capables de prédire le comportement thermique de toute sorte de matériaux.

1.3 Analyse thermique différentielle et calorimétrique

L'analyse thermique différentielle (DTA) était préalablement très utilisée comme moyen d'évaluer la température à laquelle une réaction ou une transition a eu lieu dans une substance donnée. Borchardt et Daniels [5] ont étendu l'utilisation de cette technique à la détermination des paramètres cinétiques d'une réaction donnant naissance à une courbe de DTA montrée sur la figure 1.1. L'interprétation théorique reposait sur certaines hypothèses notamment la proportionnalité entre la chaleur H dégagée ou absorbée par la réaction au

cours d'un instant donné, et le nombre de moles qui ont réagit. De plus ces auteurs [5] ont considéré que la chaleur spécifique Cp et le coefficient de transfert de chaleur du matériau testé et de la référence sont pratiquement identiques et indépendants de la température. Sur ce fait, ils ont mesuré la décomposition thermique du chlorure de benzène diazonium dissous dans l'eau avec une montée programmée en température à 1°C/min pour arriver à une interprétation permettant de déterminer les constantes cinétiques de la réaction telle que la constante de vitesse k en fonction des paramètres de l'essai et de l'allure du thermogramme (ΔT versus t) montré sur la figure 1.1.

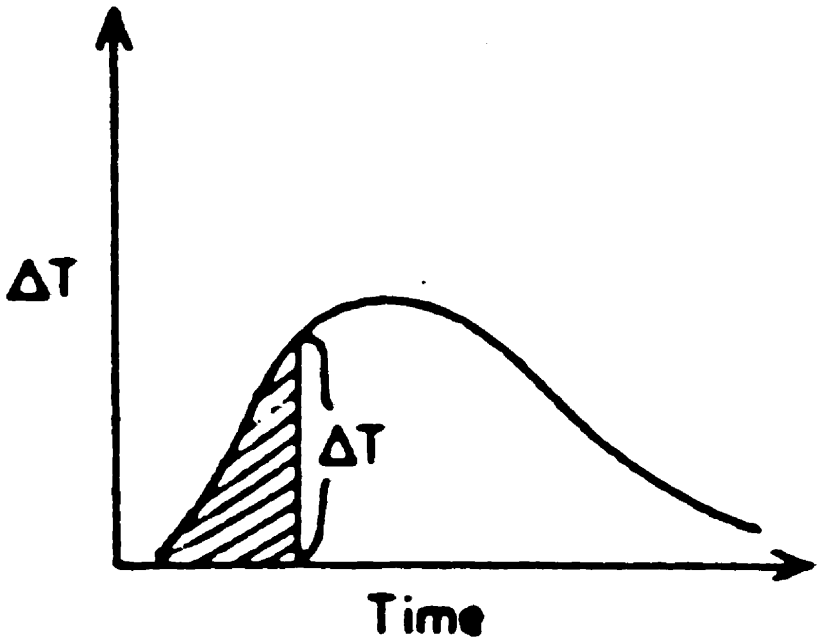


Figure 1.1 : Courbe typique de DTA

Dans le même contexte, Kissinger [6] a noté d'une part que le pic exothermique sur une courbe de DTA coïncide avec le maximum du taux de réaction et d'autre part, que sa

position dans le temps varie selon la vitesse de chauffe. Cette variation a été prise en compte lors de la détermination des paramètres cinétiques de la réaction.

Dans une étude cinétique sur les résines polyester et vinylester, Lem et Han [7] ont rapporté qu'au cours d'un essai de DTA, la température de l'échantillon en solution peut être maintenue uniforme à de faibles taux de chauffe, alors qu'à l'état solide cette uniformité ne peut se réaliser à condition que la masse de l'échantillon en question soit extrêmement petite. De plus, il a été rajouté [8,9] que durant la cuisson d'un polymère, sa chaleur spécifique aussi bien que son coefficient de transfert de chaleur sont fonction de la variation de température et du degré de conversion. Ce dernier argument est venu alors contrarier l'hypothèse de Borchadt et Daniels [5] et conclure dans ce cas que la quantité de chaleur générée par la réaction de cuisson d'un thermodurcissable ne serait qu'une valeur relative.

Prime [10] a résumé les travaux entrepris sur les études cinétiques par DTA et a mis le point sur les conflits qui y sont rapportés, plus particulièrement au niveau de la description des mécanismes de cuisson et la détermination des paramètres cinétiques qui leur sont associés. Par conséquent et suite à ces différents arguments, une limitation fut apportée à l'application de l'analyse thermique différentielle (DTA).

À la lumière de ce qui précède, l'analyse par calorimétrie différentielle (DSC) dont le principe est illustré dans la figure 1.2, a été adoptée pour étudier la cinétique de cuisson

des polymères thermodurcissables. Cette technique a l'avantage de maintenir une différence de température presque nulle entre l'échantillon dont la masse est de quelques milligrammes et la référence, et de mesurer entre temps le flux de chaleur (dH/dt) en fonction du temps et de la température. Prime [10] a rajouté que les problèmes associés aux hypothèses de Borchardt et Daniels [5] concernant les chaleurs spécifiques et les coefficients de transfert de chaleur dans la DTA, sont négligeables en calorimétrie différentielle. En effet, ces différents avantages ont conféré à cette méthode d'analyse (DSC) une grande attirance et popularité d'usage pour la caractérisation cinétique des polymères.

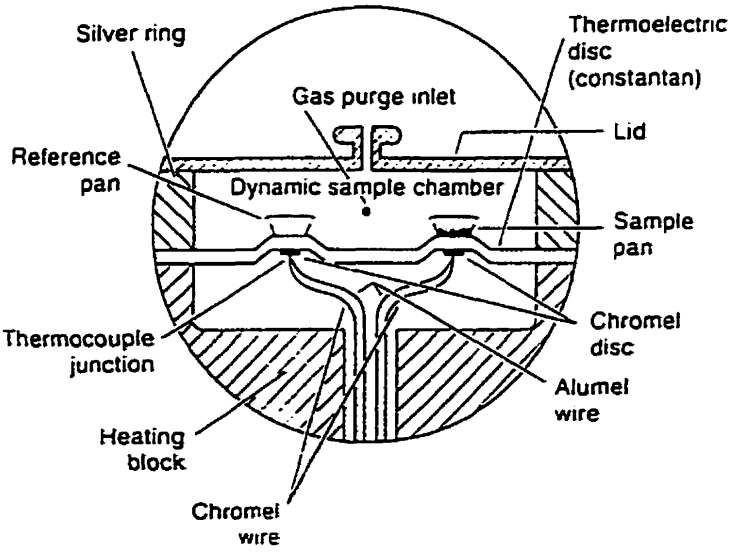


Figure 1.2:Schéma de principe d'un calorimètre différentiel

1-4 Application de la calorimétrie à la cuisson des résines thermodurcissables

La présence très fréquente des résines thermodurcissables notamment l'epoxy et le polyester dans les structures moulées, fait de sorte que l'étude de leur cinétique de cuisson par DSC est très dominante dans la littérature. Plusieurs travaux entrepris à cet effet, ont mis le point sur le développement de modèles cinétiques afin de mieux simuler le comportement et la transformation des espèces chimiques composant le système de résine considéré en fonction du temps et de la température et d'établir par la suite une corrélation entre les différents paramètres de cuisson pour extraire des expressions du taux de réaction [11]. Les modèles les plus figurants sont de type mécanistiques et empiriques, cependant le choix de l'un ou l'autre parmi eux a fait longuement l'objet de plusieurs discussions [12,13,14].

Basé sur le concept de polymérisation avec radical libre, Stevenson [15] a développé un modèle mécanistique pour décrire le mécanisme de cuisson par DSC d'une résine polyester insaturé avec de multiples initiateurs et inhibiteurs. Ce modèle a spécifiquement l'avantage de traiter séparément l'effet du type et de la concentration ou du nombre d'initiateurs sur le taux de cuisson de la résine polyester insaturé sans avoir recours à de multiples expériences. Toutefois, malgré son habilité à prédire et bien interpréter la cinétique de cuisson, cette catégorie de modèle demeure la moins populaire en vue de la complexité qui découle des réactions de polymérisation des thermodurcissables [13]. Par ailleurs, les modèles empiriques ou phénoménologiques sont d'autant plus simples à utiliser qu'ils restent

jusqu'à date les plus attrayants. Depuis, les travaux se sont multipliés à ce sujet en se basant sur une relation empirique entre le taux de cuisson ($d\alpha/dt$) et la fonction de conversion $f(\alpha)$ ainsi que la constante de vitesse de réaction k.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k * f(\alpha) \qquad (1.1)$$

D'une façon générale, le degré de conversion ou de cuisson α à un instant quelconque t de la réaction est défini comme étant le rapport de la quantité de chaleur exothermique H(t) dégagée par la réaction durant ce temps t par la quantité de chaleur totale H_T nécessaire pour une cuisson complète du polymère. D'un autre coté, le taux de cuisson $d\alpha/dt$ représente le rapport entre le signal calorimétrique dH/dt et la quantité de chaleur totale H_T.

$$\alpha(t) = \frac{H(t)}{H_T} \qquad (1.2)$$

La méthode de détermination de la quantité de chaleur totale H_T varie selon le mode opératoire utilisé (dynamique ou isotherme). En mode dynamique où l'échantillon et la référence subissent une montée programmée en température le plus souvent linéaire ($\beta=dT/dt$; β étant le taux de chauffe); la chaleur totale dégagée par une réaction exothermique est déterminée par l'intégrale du signal calorimétrique dH/dt entre le début et la fin de la réaction. Certains auteurs [8,9,10,16,17] ont mentionné que dans un essai dynamique, la quantité de chaleur H_T pour une formulation donnée de résine, ne dépend pas de la vitesse de chauffe β. Par contre, en mode isotherme où la température de l'échantillon et de la

référence est maintenue constante pendant un temps donné; la quantité de chaleur (H_{iso}) qui se dégage après une cuisson isotherme représente souvent une partie de la quantité totale (H_T) dont la partie résiduelle (H_r) est obtenue par une postcuisson [18] jusqu'à haute température ce qui donne:

$$H_T = H_{iso} + H_r \tag{1.3}$$

Dans ce contexte, Fava [19] a constaté que la somme $H_{iso}+H_r$ ne correspond pas exactement à la quantité totale H_T mais elle est plutôt inférieure, la différence a été attribuée aux pertes de chaleur dégagée et non enregistrée durant la stabilisation du calorimètre au début d'un essai isotherme. À cet égard, Salla et Ramis [13] ont étudié les différentes méthodes possibles qu'on peut utiliser pour la détermination de la quantité de chaleur totale (H_T) et s'en servir lors du calcul du degré de polymérisation.

1–4-1 Cinétique de cuisson en mode isotherme

En mode isotherme, les nombreux travaux reliés à la cinétique de cuisson des polymères thermodurcissables effectuée par calorimétrie différentielle (DSC) se distinguent par la méthode isotherme utilisée, le modèle empirique développé ou adopté, et finalement par la technique de détermination des paramètres cinétiques de la réaction.

Pour les réactions de cuisson d'ordre n, une première méthode isotherme décrite par Fava [19], nécessite l'échauffement rapide de l'échantillon dans une cellule de DSC jusqu'à

la température isotherme désirée, mais comme il a été déjà mentionné, des pertes de chaleur peuvent avoir lieu durant la stabilisation du calorimètre et introduire des erreurs souvent remarquables dans le calcul de H_T. Ces erreurs sous formes de pertes ont été quantifiées par Widmann [20] durant la cuisson d'une résine epoxy , les pertes étaient de l'ordre de 5% de la chaleur totale H_T pour une température d'isotherme de 150°C et 20% dans le cas de 170°C, c'est ainsi qu'il a pu apporter une correction au calcul de la quantité de chaleur dégagée par la réaction. Par la suite, dans le cadre des réactions autocatalytiques, Sourour et Kamal [21] ont modifié la technique précédente [19] en introduisant l'échantillon de résine dans la cellule de DSC déjà préchauffée à la température de l'essai. Cette seconde méthode isotherme qui est généralement la plus utilisée, prend en considération la quantité de chaleur résiduelle H_r qui reste emmagasinée dans le polymère. Ceci s'explique selon Enns et Gillham [22] par l'arrêt de la réaction de polymérisation en isotherme suite au phénomène de vitrification du polymère. Cette quantité de chaleur résiduelle H_r sera obtenue alors par postcuisson isotherme [23] à une température au delà de la transition vitreuse ou par un essai dynamique [24] à une vitesse allant de 2 à 20 °C/min sur les échantillons cuits en isotherme telle que décrit précédemment. Toutefois, Horie et al [23] ont démontré que pour certaines formulations d'epoxy, cette post-cuisson ne peut forcer la réaction de cuisson à se compléter à cause de la restriction de mobilité des segments dans les chaînes principales ce qui est du, entre autres, à la formation d'un réseau tridimensionnel dans la structure du polymère.

Quant à la modélisation, la façon la plus simple pour décrire la réaction de cuisson d'un thermodurcissable se résumait en un modèle cinétique empirique d'ordre n:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \tag{1.4}$$

Les réactions d'ordre n sont caractérisées par un temps de déclenchement nul et un flux maximum de chaleur $(dH/dt)_{max}$ atteint à un temps très proche de zéro sur une courbe de DSC. Certains auteurs [25,26] ont opté pour ce type de modèle pour décrire la cinétique de cuisson de deux formulations d'epoxy-amines et l'ont justifié par le fait que la formation du réseau tridimensionnel dans de telles résines se manifeste par une réaction unique. Cependant, d'autres types de réactions ne se déclenchent qu'après un certain temps donné qui dépend de la concentration initiale du catalyseur, et montrent par ailleurs, une évolution maximale généralement entre 30 et 40% du temps total de polymérisation [26]. Sur ces considérations, le modèle d'ordre n devient alors insatisfaisant selon Kamal et Sourour [21], car il ne peut prédire le maximum du taux de réaction en isotherme. Ils ont remarqué aussi qu'il ne peut fournir une description quantitative et exacte sur la cinétique de cuisson des résines en particulier les epoxy et les polyesters insaturés. C'est ainsi que la fiabilité du modèle d'ordre n était mise en doute ce qui a mené ces auteurs [21] à proposer un modèle de type autocatalytique qui peut être décrit par l'équation différentielle suivante:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \tag{1.5}$$

où k_1 et k_2 sont les constantes du taux de réaction autocatalytiques, m et n sont des paramètres dont la somme (m+n) constitue l'ordre de la réaction.

Han et Lem [27] ont trouvé que la présence d'un agent promoteur dans une formulation à base de résine polyester accélère le processus de cuisson à de faibles températures. Ils ont même validé cet argument par des essais sur des formulations sans agent promoteur. Ceci entraîne alors la disparition du terme k_1 figurant dans l'expression du modèle autocatalytique qui se réduit à:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^{m}(1-\alpha)^{n} \qquad (1.6)$$

Les paramètres cinétiques (k et n) figurants dans l'expression du modèle d'ordre n sont facilement accessibles par le tracé de la droite ln (dα/dt) en fonction de ln (1-α) où l'on peut déduire directement la valeur de k comme ordonnée à l'origine et celle de n par la pente de la droite. Par contre dans le cas du modèle autocatalytique d'ordre 2, la détermination des paramètres k_2, m et n est d'autant plus complexe qu'on utilisait souvent, les techniques de régressions linéaires ou non linéaires telles que les moindres carrés. Ces techniques servent à ajuster les résultats expérimentaux du taux de cuisson dα/dt en fonction de la conversion α et en déduire les paramètres désirés tel que réalisé par Dutta et Ryan [28]. Dans le suivi de cette même étude, ces auteurs ont fini par développer une technique rapide et simple [29], basée uniquement sur l'analyse du taux de réaction initial $(d\alpha/dt)_{t=0} = k_1$ et maximal $(d\alpha/dt)_{max} = \dot{\alpha}_p$, ce qui donne pour les paramètres m et k_2 les expressions suivantes :

$$m = \frac{Ln\left(\frac{\frac{\alpha_p}{(1-\alpha_p)^{2-m}} - k_1}{\left(\frac{(2-m)k_1\alpha_p^{1-m}}{m-2\alpha_p}\right)}\right)}{Ln\alpha_p} \tag{1.7}$$

et

$$k_2 = \frac{(2-m)k_1\alpha_p^{1-m}}{m-2\alpha_p} \tag{1.8}$$

Les résultats rapidement obtenus par résolutions numériques démontent une bonne corrélation avec ceux recueillis par des méthodes usuelles de régressions. Elle fut ainsi appliquer avec succès dans le cadre des réactions de cuisson des résines polyester [30], vinylester [31] et epoxy [32].

Chung [33] a étendu cette technique au modèle autocatalytique où figure une seule constante du taux de réaction k afin d'étudier le mécanisme de cuisson d'une résine epoxy adhésive. Cette fois-ci, l'hypothèse d'un second ordre de réaction (m+n=2) posée par Kamal

et Sourour [13] n'a pas été considérée du moment où le maximum de conversion α_p est lié aux paramètres m et n de la manière suivante:

$$\alpha_p = \frac{m}{m+n} \tag{1.9}$$

Keenan [34] voyait que cette extension pourrait induire des erreurs lors de l'estimation des paramètres du fait qu'elle requiert toujours des régressions linéaires par la méthode des moindres carrés. Il a établi à son tour, une deuxième extension à la technique de Ryan et Dutta [29] qui serait plutôt une continuité à celle de Chung [33] puisqu'il lui rajoute comme données, les caractéristiques du pic notamment la valeur de taux maximal de conversion $(d\alpha/dt)_{max}$ et le temps découlé pour l'atteindre t_p:

$$\alpha_p = k * \frac{m^m n^n}{(m+n)^{(m+n)}} \tag{1.10}$$

$$t_p = \frac{1}{k} \int \frac{d\alpha}{\alpha^m (1-\alpha)^n} \tag{1.11}$$

I-4-2 Cinétique de cuisson en mode dynamique

L'objectif de l'utilisation du mode dynamique pour la cuisson des résines thermodurcissables diffère de celui visé par le mode isotherme. Il représente un moyen judicieux pour le contrôle de qualité notamment la détermination de la quantité de chaleur

H_T nécessaire pour une cuisson complète ce qui facilitera l'optimisation de la vitesse et du temps de cycle de moulage. Cette qualité n'éloigne pas le fait que le mode dynamique serve comme le mode isotherme à la détermination des paramètres cinétiques de la réaction de cuisson par le moyen de méthodes bien appropriées. La majorité des méthodes développées à cette fin sont beaucoup plus basées sur la modélisation d'une cuisson en dynamique par le modèle d'ordre n tel qu'utilisé en mode isotherme [5, 6, 10]. Ceci a créé une certaine controverse sur la validité de l'application d'un tel modèle au mode dynamique c'est pourquoi, d'autres méthodes ne prennent en considération que les relations entre les paramètres cinétiques présentées sous forme de loi d'Arrhenuis.

Le programme cinétique proposé par Borchardt et al [5] constitue la première approche d'essai dynamique pour la détermination des paramètres cinétiques à partir d'un seul essai qui théoriquement, devrait contenir toute l'information cinétique qu'on pourrait extraire d'une série d'isothermes. Prime [10] n'était pas persuadé par cette application dans le cas des polymères thermodurcissables dont les réactions de cuisson sont beaucoup plus complexes que celles étudiées par cette approche et qui sont généralement des réactions d'ordre 1. En plus, il a mentionné qu'on surestime les paramètres cinétiques (E_a et k_0) comparés aux valeurs obtenues en isotherme.

Petrovic et Zavargo [35] se sont aperçu au cours de leur étude sur la fiabilité des différentes méthodes de détermination des paramètres cinétiques, que cette dernière approche

s'applique d'une façon conditionnelle aux réactions d'ordre n du moment où l'on impose la valeur de n comme hypothèse, ce qui peut mettre en doute l'exactitude des autres paramètres déterminés. Dans ce concept, un éventail très étendu de méthodes de détermination des paramètres cinétiques a été développé, mais bien qu'elles soient nombreuses, on distingue que deux d'entre elles sont principalement utilisées en calorimétrie différentielle et souvent discutées dans la littérature: La méthode d'Ozawa et celle de Kissinger. Ces deux méthodes reposent sur l'analyse de résultats d'une multitude d'essais dynamiques à différentes vitesses de chauffe.

Ozawa [36] s'est basée dans sa méthode sur une relation entre la vitesse de chauffe β et la température absolue:

$$Log\beta = -0.4567 \frac{E_a}{RT} - 2.315 + Log \frac{k_0 E_a}{R} \qquad (1.12)$$

D'un autre coté, Kissinger [6] a étudié en particulier la conversion au pic de l'exotherme, et a noté que l'évolution de la température au pic T_p avec le changement de la vitesse de chauffe pourrait être présentée sous la façon suivante:

$$Ln \frac{\beta}{T_p^{\,2}} = Ln \frac{k_0 R}{E_a} - \frac{E_a}{RT_p} \qquad (1.13)$$

Salla et Ramis [13], ont remarqué dans le cas du polyester, que l'énergie d'activation déterminée par la méthode d'Ozawa varie considérablement avec le degré de cuisson. Cette variation a été attribuée aux phénomènes ayant lieu durant la réaction de cuisson tels que la décomposition thermique de l'initiateur qui cause entre autre l'auto accélération, le gel et la vitrification de la résine ainsi que l'augmentation de sa viscosité. Mais ils ont noté qu'il serait utile dans un cas pareil, de considérer la valeur de l'énergie au pic de l'exotherme comme paramètre descriptif de la cinétique de cuisson, d'ailleurs sa valeur était pratiquement identique à celle déterminée par l'approche de Kissinger.

1-5 Relation entre le mode dynamique et le mode isotherme

La détermination des paramètres cinétiques gouvernant les réactions de cuisson des thermodurcissables ainsi que l'optimisation des paramètres de leurs cycles de cuisson ont été souvent gouvernées par des essais isothermes, ceci est du au fait que les modèles cinétiques qu'ils soient d'ordre n ou autocatalytiques ont été développé pour étudier la cinétique de cuisson en mode isotherme. Cependant, la réalisation de tel type d'essais est d'autant plus lente et complexe que plusieurs utilisateurs des thermodurcissables notamment en industrie les caractérisent en mode dynamique pour des fins de contrôle de qualité et d'applications. C'est ainsi que certaines études ont été consacrées au développement de liens entre les deux modes d'essais en analyse thermique. Dans cette optique, Mac Callum et Tanner [37] ont développé un premier aspect théorique concernant la relation entre le mode dynamique et le

mode isotherme basé la conversion α du polymère qui est une fonction du temps et de la température de l'essai en question:

$$\alpha = f(t, T) \tag{1.14}$$

Par différentiation, cette équation nous donne:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t}\right)_T + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right) \tag{1.15}$$

Ces auteurs [37] ont considéré comme incorrecte l'application directe des expressions du taux de conversion dα/dt développées pour le mode isotherme à l'interprétation des essais dynamiques où l'on doit retrouver le terme de vitesse de chauffe figurant dans l'équation (1.15). Cet argument a créé certaines controverses sur la validité de cette équation et particulièrement au niveau du sens physique de la dérivée partielle $(\partial\alpha/\partial T)_t$. D'une part, Hill [38] voyait que le fait de fixer le temps fixe par conséquent le nombre et la position des particules réactives constituant le système, ce qui lui a permit de conclure que le terme $(\partial\alpha/\partial T)_t$ doit être effectivement nul. D'autre part, Simmons et Wendlandt [39] ont étudié l'essai dynamique par incrémentation en plusieurs isothermes à des températures T_i séparées par des sauts de temps Δt. Les résultats étaient sans erreurs fondamentales et pratiquement identiques à ceux obtenus par l'application directe des équations cinétiques en isothermes aux essais dynamiques.

Willard et al [40] ont démontré dans une étude sur la polymérisation du diallyl phtalate en mode dynamique, que ce terme $(\partial\alpha/\partial T)_t$ existe mais il est négligeable et

représente par ailleurs la dilution des réactifs qui résulte d'une expansion thermique cubique de l'échantillon testé:

$$(\frac{\partial C}{\partial T})_t = \frac{\partial}{\partial T}(\frac{m}{V}) = -\frac{m}{V^2}\frac{dV}{dT} = -\frac{C}{V}\frac{dV}{dT} \qquad (1.16)$$

où C est la concentration des réactifs, m étant leur masse comprise dans le volume V.

Prime [6] a remarqué que l'utilisation de l'équation standard d'Arrhenius dans un essai dynamique surestime l'énergie d'activation E_a de l'ordre de 50 à 85% par rapport à sa valeur en isotherme. En recours à ceci, Prime[6] ainsi que Dutta et Ryan [41] ont développé une équation dynamique du taux de conversion en introduisant un facteur mettant en évidence l'existence du terme $(\partial\alpha/\partial T)_t$ lors d'un essai dynamique:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_0 \exp(-\frac{E_a}{RT}) f(\alpha))(1 + \frac{tE_a\beta}{RT^2}) \qquad (1.17)$$

Par analogie avec l'équation 1.15, on obtient:

$$(\frac{\partial\alpha}{\partial T})_t = k(\frac{tE_a}{RT^2}) f(\alpha) \qquad (1.18)$$

Dans le cadre d'une approche rationnelle à la cinétique de cuisson, certains auteurs [42, 43, 44] ont relié l'ambiguïté dans le lien entre le mode isotherme et dynamique à une mauvaise interprétation des équations utilisées. Ils considèrent que la transformation du

système dans le cas de la DSC est décrite par les fonctions $\alpha=\alpha(t)$ et $T=T(t)$ où la fonction $T(t)$ est une constante en isotherme et linéaire en dynamique. L'équation constitutive exprimant le taux de la réaction considérée se présente de la manière suivante:

$$\frac{d\alpha}{dt} = F(\alpha, T) \tag{1.19}$$

L'application de cette équation dans le cas des essais dynamiques la réduit à:

$$\frac{d\alpha}{dt} = F(\alpha, \beta t) \tag{1.20}$$

ce qui dénote que la solution α est une fonction de la vitesse de chauffe β et du temps t:

$$\alpha = g_0(\beta, T_0, t) = g(\beta, t) = g((\frac{T - T_0}{t}), t) = f_0(T, T_0, t) = f(T, t) \tag{1.21}$$

En dérivant cette dernière équation, les auteurs ont attribué comme sens physiques à la dérivée partielle $(\partial f/\partial T)_t$, le changement de α mesuré au même instant t entre deux régimes dynamiques à des vitesses β et $\beta+d\beta$ dont la différence est infinitésimale.

Fava [19] de son coté n'a pas eu recours aux modèles cinétiques ni aux mécanismes de cuisson, pour établir une approche expérimentale permettant de retrouver la conversion de l'époxy à une température isotherme T_0 à partir des essais dynamiques à des vitesses de chauffe variant entre 0.5 à 64°C/min. En se basant sur la variation de la température au pic

de l'exotherme en fonction de la vitesse de chauffe, l'auteur a démontré tel qu'illustré sur la figure 1.3, que durant un essai isotherme à une température T_0, la durée nécessaire pour atteindre une conversion α donnée, correspond à l'aire sous la courbe représentant l'inverse du taux de conversion dynamique en fonction de la conversion atteinte à cette température T_0 à plusieurs vitesses de chauffe, et a pour expression:

$$t_{\alpha,T_0} = \int \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{T_0}^{-1} d\alpha \qquad (1.22)$$

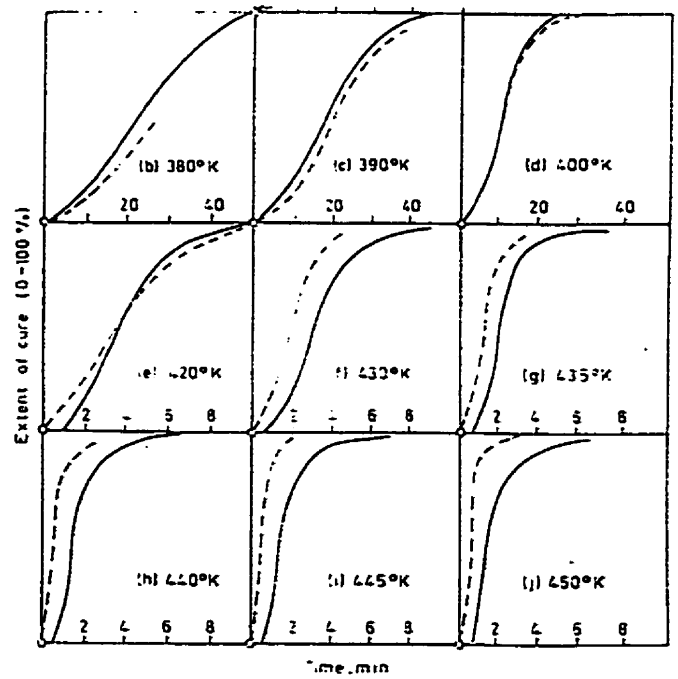


Figure 1.3 : Profil de cuisson isotherme déduit des données des essais dynamiques [19]

La comparaison des résultats de conversion prédits par cette approche aux résultats des essais isothermes s'est faite pour des températures de 360 à 450°K. Une bonne

corrélation a été obtenue pour la température de 400°K alors qu'en dessous de celle ci, les prédictions de l'auteur montrent un retard dans la conversion qui diminue au fur et à mesure qu'on passe d'une isotherme à une autre de température plus élevée. Ce retard a été attribué à l'insuffisance de données obtenues par cette approche pour déterminer la conversion. Par contre, le phénomène contraire a eu lieu pour des températures au-dessus de 400°K. Cette fois-ci, la situation est expliquée par les inévitables pertes thermiques au début des essais isothermes à des hautes températures. Il conclut alors, que cette approche est complémentaire à la méthode isotherme pour des hautes températures du moment où elle informe sur l'état de la cuisson au début des essais isothermes ce qui est pratiquement impossible durant un essai expérimental.

Barton [45] a modifié l'approche de Fava en introduisant le calcul de l'énergie d'activation à partir de deux essais dynamiques par l'expression suivante:

$$Ln \frac{(\frac{d\alpha}{dt})_{T_1}}{(\frac{d\alpha}{dt})_{T_2}} = \frac{E_a}{R}(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}) \qquad (1.23)$$

où T_1 et T_2 sont respectivement les températures pour un degré de conversion donné par deux vitesses de chauffe β_1 et β_2. Par la suite, les résultats du taux de conversion d'un essai dynamique à 10°C/min ont été transformé en données isothermes à 100°C pour permettre le

calcul du temps correspondant tel que donné par l'équation1.24 et générer ainsi une famille de courbes d'isothermes en utilisant la relation entre les temps parcourus durant deux isothermes T_1 et T_2 pour aboutir au même degré de conversion:

$$(\frac{t_2}{t_1})_\alpha = \frac{(\frac{d\alpha}{dt})_2}{(\frac{d\alpha}{dt})_1} \qquad (1.24)$$

Les résultats dans la figure 1.4 démontrent pour l'ensemble des isothermes illustrées, une bonne approximation en dessous de 50% de conversion, cependant une sous-estimation est constatée au-delà de 50% de conversion ce qui a été relié à la possibilité de vitrification de la résine à un tel niveau de conversion.

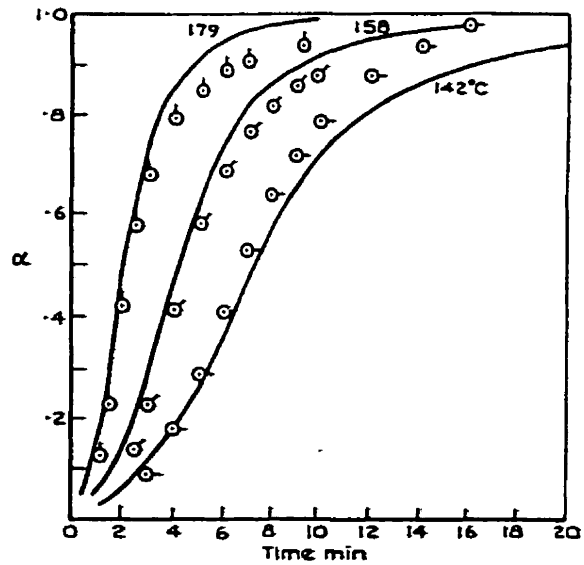


Figure 1.4 : Comparaison entre les prédictions et les résultats expérimentaux [45]

1-6 Simulation des procédés de mise en oeuvre des composites

Historiquement, l'optimisation des paramètres de mise en oeuvre des matériaux composites notamment le temps, la température et la pression mis en jeu; a souvent été élaboré par tentatives d'essais et erreurs. Cependant, cette approche souffrait d'un inconvénient majeur dû aux pertes énormes de temps et d'énergies découlant de la multiplicité de tests expérimentaux nécessaires pour évaluer l'effet de la variation des paramètres de cycle de moulage et de la formulation sur la qualité et les propriétés du produit fini. En recours, plusieurs travaux ont été consacrés à la simulation des procédés de fabrication quelques soit leurs types et la nature des constituants du matériau à produire (renforts, résines et charges renforçantes). L'objectif derrière cette simulation est d'optimiser le temps de cycle et de diminuer par conséquent le coût de fabrication des matériaux envisagés tout en donnant aux manufacturiers l'opportunité de réduire le nombre d'expériences nécessaires au développement de nouvelles formulations et d'établir certaines stratégies pour le contrôle des procédés.

Généralement, on sous-entend par simulation d'un procédé de fabrication; la prédiction des paramètres clés comme le degré de cuisson, le profil de température, de pression et de la viscosité ainsi que l'intensité des contraintes résiduelles dans le produit fini. La simulation nécessite en une première étape, une description du procédé par le moyen d'équations ou de systèmes d'équations mathématiques à travers lesquelles il serait possible

d'investiguer le changement des paramètres de mise en oeuvre tel est le cas avec les équations de conservation de la masse, du moment et de l'énergie. Par la suite, il faut identifier les propriétés des constituants du matériau composite et leur dépendance de l'état physique correspondant au changement de phase et de l'état chimique par les équations de la cinétique de cuisson puisqu'elles constituent une partie intégrante dans les équations descriptives du procédé. Finalement, on complète cette description par des hypothèses et des conditions initiales et aux limites relatives aux paramètres du procédé. Toutefois, la résolution du système d'équations complexe ainsi formulée devient difficile dire même impossible par les méthodes analytiques; ce qui entraîne le recours aux méthodes numériques le plus celles des différentes finies et des éléments finis.

1-7 Cas de la pultrusion

1-7-1 Profil de température et degré de cuisson

Dans la pultrusion comme tout autre procédé de fabrication de matériaux composites, certaines recherches se sont concentrées sur l'étude de l'histoire thermique à l'intérieur de la filière et l'effet des paramètres du procédé sur la réaction chimique des résines thermodurcissables. À cet égard, des modèles numériques ont été développés pour simuler le déroulement de la réaction exothermique ayant lieu dans la filière tout en prédisant son taux et sa position en fonction des caractéristiques du transfert de chaleur dans la filière et

dans le matériau ainsi que de la géométrie du profilé considéré.

Le premier modèle de transfert de chaleur et de cuisson à l'intérieur d'une filière de pultrusion a été mis au point par Price [46] qui a considéré la filière comme étant une combinaison d'un réacteur chimique où la résine liquide de faible masse moléculaire se transforme par réaction chimique en une matrice réticulée à haute masse moléculaire, et d'un rhéomètre à l'intérieur duquel le changement de volume du matériau qui y pénètre, génère des pressions et des forces de résistance.

Le modèle de Price [46] traite le processus de cuisson isotherme et adiabatique pour les composites verre/polyester et graphite/epoxy. Il a formulé son système d'équations différentielles pour décrire le procédé en supposant un modèle empirique du premier ordre afin de présenter la cinétique de cuisson des résines polyester et epoxy. Des conséquences douteuses ont été reportées dans la littérature [17] pour l'utilisation de ce type de modèle dans la simulation de la cinétique de cuisson de telles résines. L'auteur s'est aussi contenté de modéliser le transfert de chaleur par conduction dans le sens transversal de la filière ce qui lui a faciliter énormément la résolution du système d'équations par la méthode des différences finies. Toutefois, ce qu'on peut retenir de ce modèle c'est qu'il sert jusqu'à nos jours d'approche fondamentale et même de modèle de base pour des études ultérieures. Selon Hunter [1], le processus isotherme est limité à la pultrusion des profilés minces, alors de multiples zones de chauffage (2, 3 ou 4) seront nécessaires dans le cas des profilés épais.

Cette constatation vient limiter l'utilisation du modèle développé par Price [46].

Aylward et al [47] se sont basés sur les travaux de Price [46] et furent les premiers à utiliser la méthode des éléments finis pour résoudre le problème de transfert de chaleur dans la filière en considérant encore une fois le processus de cuisson isotherme (T=490°K). Les profils de température et du degré de cuisson ont été prédits pour des composites de 2 mm et 2 cm d'épaisseur. Dans le cas de la pultrusion des profilés minces (2mm d'épaisseur), le profil de température prédit au niveau du centre jusqu'à l'interface entre le matériau et la paroi interne de la filière, démontre une bonne corrélation avec le résultat de Price; alors que le degré de cuisson a été trouvé uniforme à travers l'épaisseur du matériau. Pour les profilés épais (2 cm d'épaisseur), les auteurs ont constaté que la conversion à l'interface s'est complétée sans pour autant que la température du matériau atteigne celle de la filière, ce qui est indésirable en pratique. Les mêmes remarques ont été tirées en augmentant la température de 25°C. En conclusion, ils ont mentionné que la pultrusion des profilés épais est impraticable si le transfert de chaleur n'est considéré que par conduction.

De nouveau, Ma et al [48] ont introduit dans le processus de cuisson isotherme, le phénomène de conduction axiale dans l'analyse du transfert de chaleur pour étudier l'effet de la température de la filière et de la vitesse de tirage sur la distribution de température dans le matériau (polyester / verre). Pour cette étape, ils ont constaté qu'il est nécessaire d'avoir une température élevée dans la filière afin de pouvoir pultruder à grande vitesse, cependant

ces conditions font de sorte que la vitesse de réaction de cuisson soit tellement élevée qu'elle crée des contraintes résiduelles thermiques dans le produit fini ce qui engendre du délaminage dans sa section. C'est ainsi qu'ils suggèrent alors, l'utilisation de multiples zones de chauffages dans la filière (3 zones dans leur cas) qu'ils dénomment successivement comme zone de préchauffage, de gel et de réaction de cuisson. À ce stade, les températures dans les zones de gel et de réaction de cuisson ont été identifiées comme un facteur ayant un effet direct sur le profil de température et de cuisson au centre du profilé. Alors que la contribution du préchauffage ne se situe qu'au niveau de la vitesse et de la température de réaction.

Kershaw et al [49] ont étudié l'influence de la vitesse de pultrusion sur la distribution de la température et du degré de cuisson au centre du matériau et à l'interface entre celui-ci et la filière. Les prédictions de leur modèle corrèlent bien avec les résultats expérimentaux pour un système graphite/époxy et démontrent un léger déplacement du pic exothermique au centre pour une variation de vitesse allant de 12.5 à 16.8 in/min. Par contre, les températures à l'interface sont pratiquement identiques. Pour un système composite pratiquement semblable, Gorthala et al [50] confirment par leur résultats que la température et la position du pic exothermique ainsi que le degré de cuisson sont fortement liés à la vitesse de tirage. Plus on augmente la vitesse de tirage et plus la température au pic de l'exotherme augmente aussi, ce qui est analogue à l'effet de la vitesse de chauffe durant les essais dynamiques en DSC. Ceci s'explique par le retard qu'accumule la réaction de cuisson

de la résine pour dégager son énergie ce qui entraîne un décalage du pic de l'exotherme vers la sortie de la filière. Concernant le degré de cuisson, les prédictions démontrent que la cuisson atteint son maximum désiré pour l'ensemble des vitesses illustrées (20, 30 et 40 cm/min) sauf qu'il est bien évident que la position du maximum de cuisson dépend du temps de résidence à l'intérieur de la filière qui à son tour, est directement proportionnel à la vitesse de tirage.

L'effet du préchauffage par radio fréquence et de la variation des propriétés physiques du composite au cours du procédé sur le transfert de chaleur et le cycle de cuisson, a fait l'objet du modèle développé par Batch et Macosko [51] dans le cas du vinylester renforcé de fibres de verre. Dans cette étude et afin de justifier certaines hypothèses reliées à leur modèle, il était question de relever l'ambiguïté reliée à certains phénomènes. Le premier fut celui de la conduction axiale de la chaleur qui a été démontré qu'elle ne peut prendre effet que durant une courte portion de la filière et peut être par conséquent négligée. Le second concernait la friction due au contact du matériau avec les parois de la filière, ce qui engendre une augmentation de température qui dépend directement de la force de tirage et la vitesse de ligne. L'effet de cette augmentation sur le degré de cuisson reste toujours indéfini et en ce point, il ne figure pas dans la littérature des modèles qui traitent du couplage entre le transfert de chaleur et les forces de tirage afin de quantifier l'effet du sur chauffage notamment à de grandes vitesses de pultrusion. À propos de la cinétique de cuisson, un modèle mécanistique appliqué aux essais isothermes sur les résines polyester et vinylester,

a servi à la détermination des paramètres cinétiques qui seront par la suite injectés dans l'analyse sans modifications pour la présence des renforts et charges dans le composite à pultruder tel qu'il a été fait par Ng et al [52] dans le cas de l'epoxy.

Sur ces considérations, les auteurs [51] ont constaté dans leur étude que la température du matériau augmente linéairement durant le préchauffage à radio fréquence jusqu'à un certain seuil pour rester pratiquement constante jusqu'à l'entrée de la filière. Du coté de la réaction chimique, aucune conversion n'a pu être constaté durant le séjour dans le four de préchauffage, elle a plutôt tendance à se manifester dans la partie entre la sortie de celui ci et l'entrée de la filière pour atteindre une conversion de 65% dans le cas du polyester. À ce niveau, des conversions se rapprochant de leur maximum sont désignées par un gel prématuré de la résine ce qui constitue un effet indésirable pouvant entraîner des produits de mauvaises qualités. Ce risque de gel prématuré diminue en optimisant certains paramètres tels que la quantité des catalyseurs, la température de préchauffage et la distance entre le four de préchauffage et la filière qui est la plus évidente sans vouloir sacrifier les autres paramètres.

En ce qui a trait des propriétés physiques du matériau, les auteurs ont pu dévoiler d'après la figure 1.5 que la densité du composite diminue durant la phase de l'expansion thermique puis augmente au cours du retrait de la résine pour comptabiliser un changement global négligeable de l'ordre de 2%. D'un autre coté, la chaleur spécifique et la conductivité

thermique du matériau augmentent respectivement de 13 et 90%. L'effet de ces variations a été quantifié à 68% d'augmentation dans la diffusivité thermique et à une diminution de 15°C dans la température au pic exothermique comparée à celle prédite avec des paramètres constants.

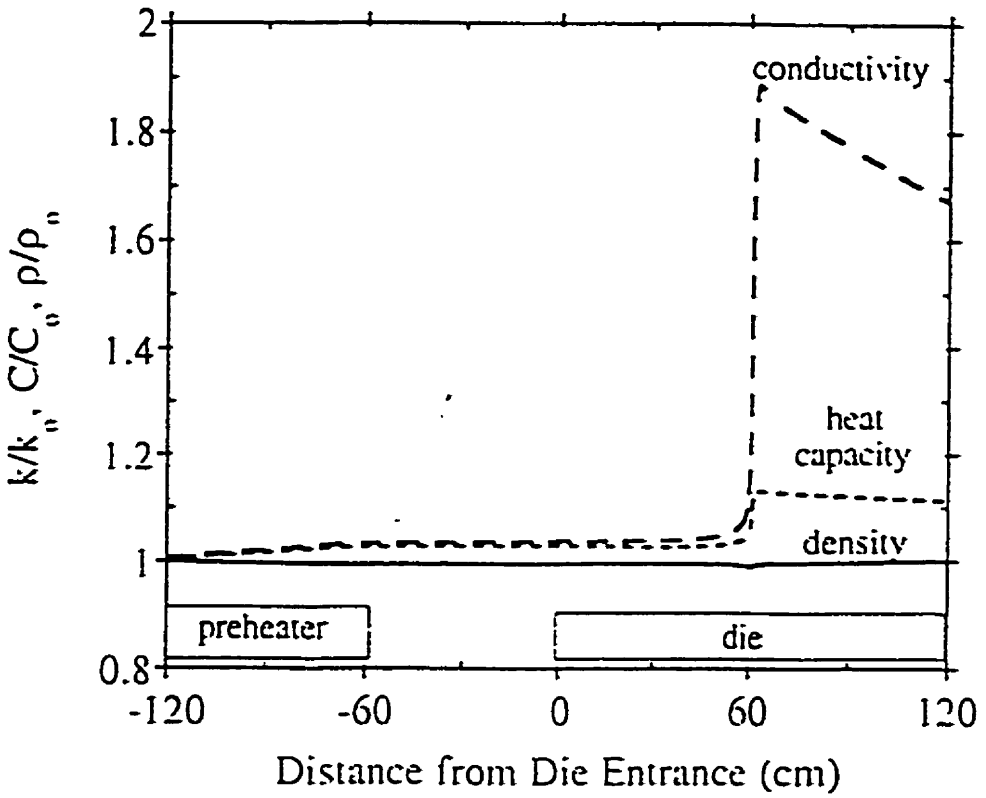


Figure 1.5: Changements prédits des propriétés physiques [51]

Contrairement à ce qui a été supposé par Ng et al [52], le modèle de Han et al [53] traite l'effet de la présence et du type de renfort sur le taux de cuisson au cours du procédé de pultrusion dans le cas du polyester et epoxy renforcées de fibres de verre et de carbone. Des essais de DSC en mode isotherme montrent selon la figure 1.6 une augmentation remarquable du taux de cuisson et une diminution du temps de réaction en présence du renfort ce qui affecte par ailleurs les paramètres cinétiques. Ces essais ont aussi illustré la même influence en passant d'un renfort moins conducteur telle que la fibre de verre, à un autre plus conducteur comme la fibre de carbone (figure 1.7). À la lumière de ce ci, le profil de cuisson et la distribution de température dans le matériau au cours du procédé, ont été prédits en considérant des paramètres cinétiques de cuisson pris sur des mélanges renfort/résines. Les auteurs [53] ont conclu que la conductivité thermique du renfort est une caractéristique dominante affectant d'une façon remarquable le profil de température du matériau dans la filière et par conséquent son degré de cuisson. En passant à l'effet de la vitesse sur les paramètres discutés, les résultats prédits par le modèle étaient concluants et en bon accord avec ceux obtenus par le modèle de Gorthala [50].

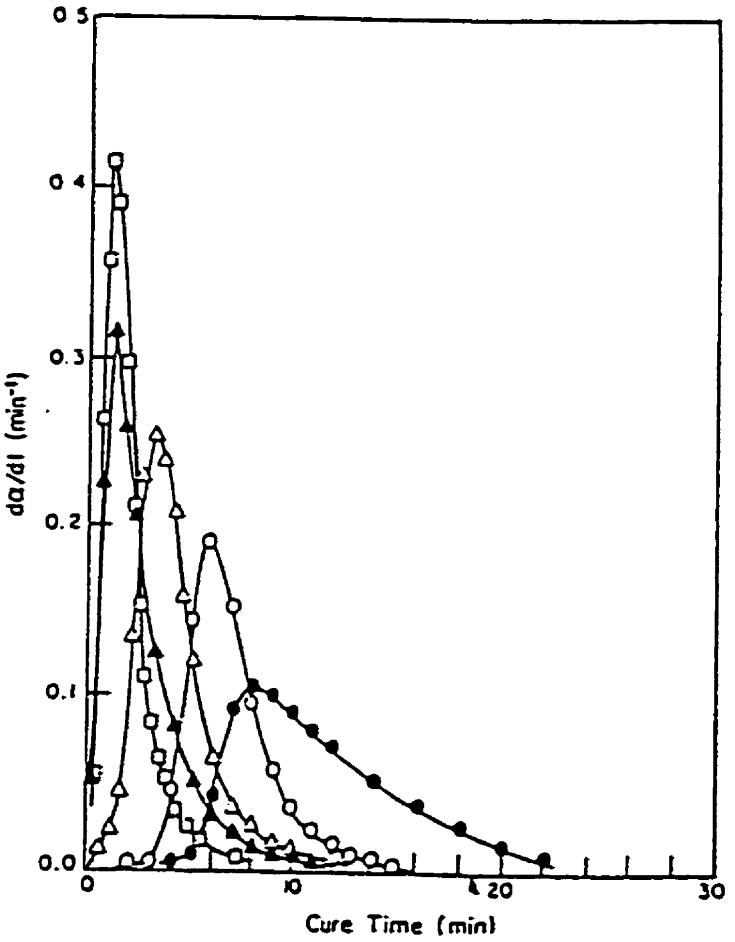


Figure 1.6: Effet de la présence du renfort sur le taux de cuisson [53]
DSC isotherme à 90°C (▲) OC-E701/P16N; (●) OC-E701/BPO;
(⊙) OC-E701/BPO/fibre de verre; (△) OC-E701/P16N/BPO/fibre de verre;
(□) OC-E701/P16N/TBPB/fibre de verre

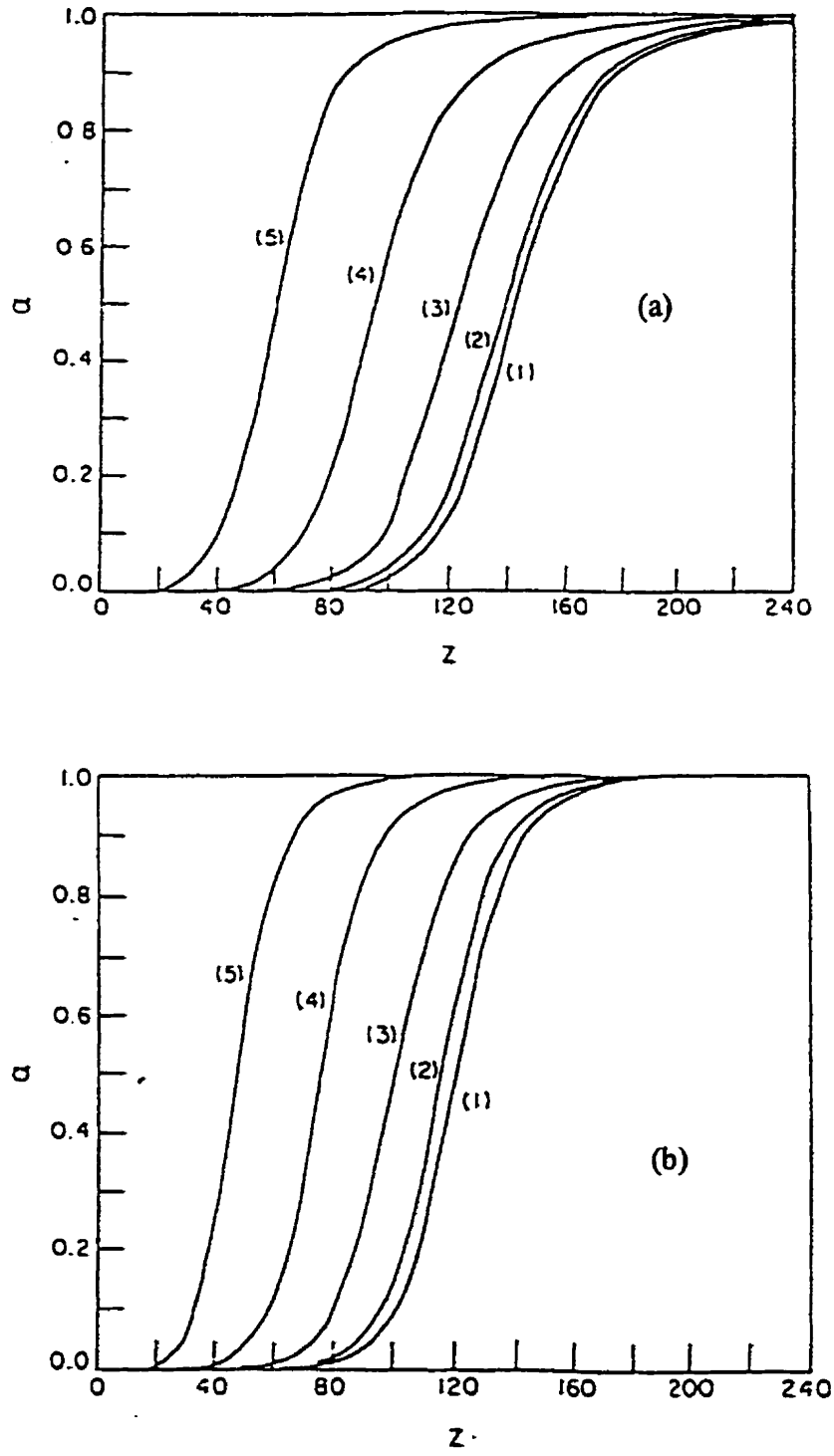


Figure 1.7: Effet de la conductivité thermique du renfort sur la conversion [53]
(a) fibre de verre (b) fibre de carbone

Dans un modèle établi par la méthode des éléments finis en deux dimensions, Hackett et Zhu [54] ont tenu compte de l'effet de la température au niveau de l'interface entre la filière et le matériau au cours de la cuisson. Cette température qui sert en majorité des cas de condition aux frontières pour la résolution de l'équation de transfert de chaleur, a été souvent déterminée par le passage d'un thermocouple à travers la paroi de la filière préchauffée avant de précéder à l'opération de pultrusion. En réalité, le processus de cuisson du matériau est fait de telle façon que la chaleur se transmet par conduction de la filière vers la résine pour amorcer sa réaction chimique jusqu'à la phase de gel à partir de laquelle le transfert par conduction s'inverse pour le matériau devient source de chaleur qui se dégage vers la filière. À ce moment là, la température à l'interface sera plus ou moins affectée par cet échange de chaleur ce qui induit par conséquent une erreur dans la formulation du modèle. Il est à noter que cet aspect se rajoute à celui traité par Batch [51] sur l'augmentation de la température à l'interface due au cisaillement et à la friction pour mieux définir la condition aux limites exacte et étudier son impact sur le profil de température dans le matériau et son degré de cuisson.

Récemment, Chachad et al [55] ont modélisé par la méthode du volume de contrôle en trois dimensions, la cuisson des profils complexes en pultrusion. Ils ont considéré au début l'effet de la vitesse de pultrusion et de l'épaisseur du profilé sur l'évolution de la température à l'interface. Pour une épaisseur donnée du profilé, ils ont constaté que l'augmentation de la vitesse affecte le processus en diminuant la capacité d'absorption de

chaleur émise par la filière vers la peau extérieure du profilé ce qui induit par conséquent un retard dans l'évolution de la température à l'interface. Toutefois, ils se sont aperçus que ce processus s'inverse au moment où le matériau commence à dégager sa chaleur de réaction exothermique vers la filière. L'augmentation de l'épaisseur du profilé pour une même vitesse de pultrusion donnée, affecte la température à l'interface d'une façon similaire à celle déjà discutée pour la vitesse. Par la suite, la distribution de la température et le degré de conversion dans le profilé ont été prédits en conséquence afin d'établir une enveloppe d'opération. Néanmoins, il reste que les paramètres précédents devraient dépendre aussi bien du pourcentage de renfort que de la nature de la résine et du réglage des températures dans les différentes zones de chauffage dans la filière.

Batch [56] fut le premier à inclure la modélisation de la température de la filière en se servant d'une technique basée sur la position des éléments de chauffage. Ses résultats montrent que la température dans la cavité de la filière est fortement influencée par la puissance et l'emplacement des éléments chauffants ainsi que par le transfert de chaleur à travers la section de la filière. Ce dernier point est relié surtout à la nature du matériau avec lequel la filière est conçue.

Dans un autre travail, Batch [57] a noté que les résultats de calorimétrie induisent des erreurs induisent des erreurs remarquables lors de la résolution du bilan énergétique dans la filière de pultrusion. Ces erreurs sont reliées selon l'auteur aux profils à hautes températures

dans la pultrusion qui ne peuvent être prédits par la méthode de calorimétrie. Ainsi, il s'est penché vers le test standard de gel SPI 180°F afin d'étudier la réactivité des résines en considérant qu'elle a le même aspect que celui qu'on retrouve dans le procédé de pultrusion. Les résultats de cette procédure ont mené à l'établissement d'un nouveau concept pour la résolution du bilan énergétique. Ce concept nommé quasi-adiabatique utilise la réponse des thermocouples durant l'essai de réactivité dans la modélisation du profil de température du matériau durant la pultrusion.

Valliappan et al [58] ont étudié la conversion de la résine dans la filière en tenant compte du profil de cuisson de cette résine obtenue par calorimétrie en mode dynamique. La figure 1.8 montre une courbe typique du flux de chaleur de la résine testée dans leur cas. La présence de deux pics dans cette courbe a poussé à s'en passer du modèle cinétique d'ordre n et développer un nouveau modèle cinétique contenant des étapes indépendantes pour la modélisation de la cinétique de cuisson de la résine en question. Tel que l'on constate sur la figure 1.8, ce modèle est basé sur deux différentes étapes complémentaires utilisant les approximations par les fonctions de Gauss. Les paramètres cinétiques ont été alors déterminés par ce nouveau modèle et comparés à ceux obtenus par le modèle cinétique d'ordre n. Les auteurs trouvent que les prédictions du modèle développé reflètent mieux le comportement cinétique de la résine et par conséquent, son utilisation est sans doute meilleure. Ainsi, ils constatent selon la figure 1.8 que le degré de conversion du matériau dans la filière est mieux estimé par le programme numérique faisant intervenir leur modèle

cinétique que celui qui découle du modèle d'ordre n. La sous-estimation du degré de conversion remarquée dans l'utilisation du modèle d'ordre n est relié à l'incapacité de ce modèle à suivre exactement l'historique du flux de chaleur lors de la réaction de cuisson. Cette notion a déjà été évoquée par Sourour et Kamal [17] en développant leur modèle autocatalytique.

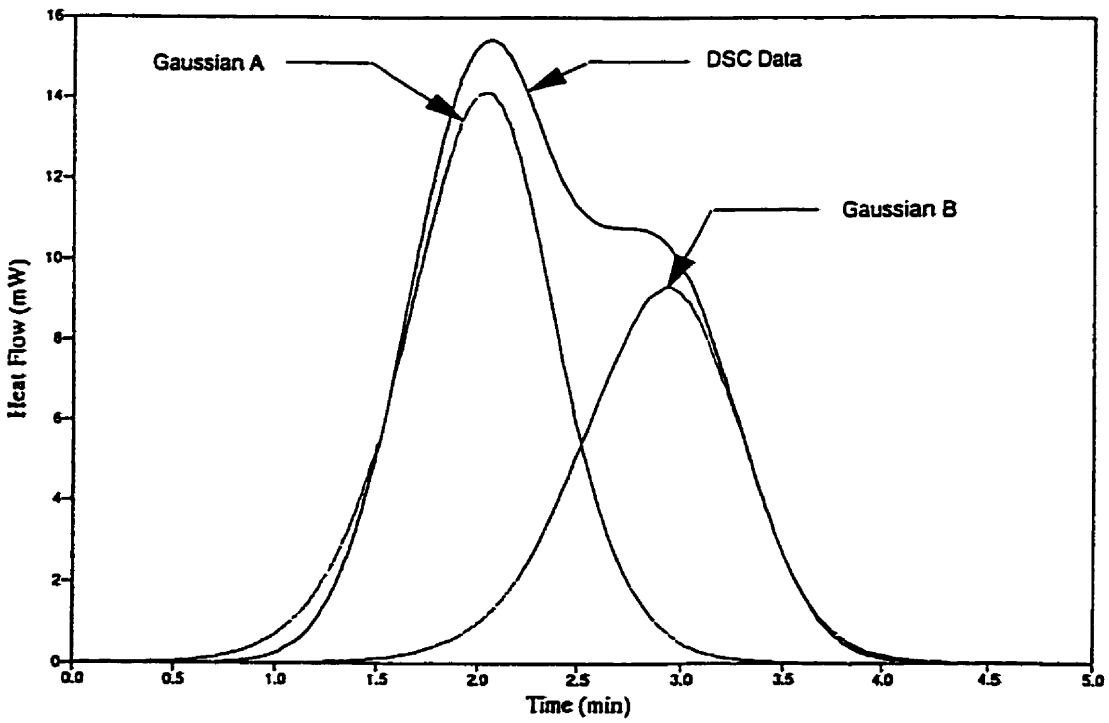


Figure 1.8 : Modèle cinétique à deux étapes [58]

Toujours dans le cadre de la cinétique de cuisson dans la filière de pultrusion, Han et al [53] sont les premiers à étudier l'effet de la nature et du pourcentage des catalyseurs sur la température et conversion du polyester dans la filière. Par le moyen du modèle de polymérisation avec radical libre, il était possible aux auteurs de découvrir les vitesses de décomposition et par conséquent les températures de décomposition de chacun des catalyseurs étudiés. Notons que les paramètres vitesse et température de décomposition jouent un rôle crucial lors de la décision sur la formulation de résine pour la pultrusion. En effet, le travail de ces auteurs montre que le profil de température et par conséquent le degré de conversion de la résine en pultrusion sont très influencés par la quantité et le type de chacun des catalyseurs présents dans la formulation de résine. Pour un profil circulaire, les résultats illustrés sur les figures 1.9 et 1.10 montrent clairement la différence dans le gradient et la position du pic de température ainsi que l'attitude du matériau à polymériser rapidement sous l'effet de la présence du bon type et pourcentage de catalyseur dans la formulation de résine. La simulation numérique dans le cas de ce travail a joué un rôle significatif dans le sens où l'étude expérimentale d'un tel effet sur le déroulement du procédé implique forcement une perte énorme de temps durant les essais.

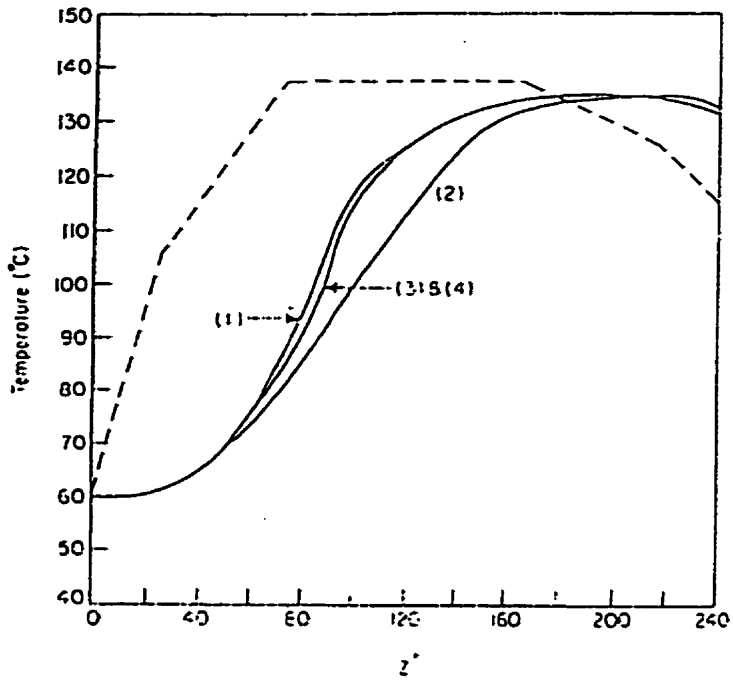


Figure 1.9 : Effet du type et du taux du catalyseur sur le profil de température
(1) Polyester/P16N; (2) Polyester/BPO; (3)Polyester/P16N/BPO;
(4) Polyester/P16N/TTPB [53]

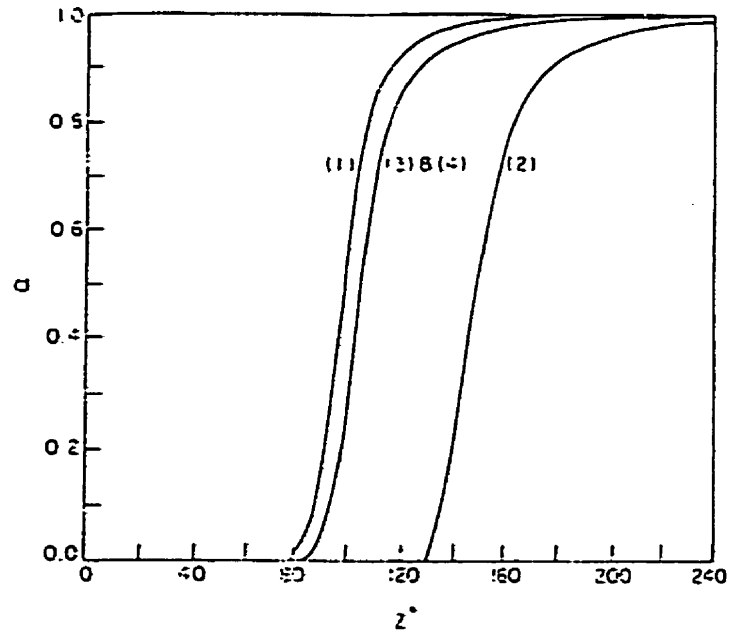


Figure 1.10 : Effet du type et du taux de catalyseur sur la conversion [53]
Même numérotation que celle dans la figure 1.9

La connaissance du profil de température et du degré de conversion dans le matériau durant sa mise en oeuvre par pultrusion représente un atout majeur une fois l'on désire remonter à l'étude des autres paramètres dans le procédé. Ceci revient au fait que la naissance et l'évolution de ces paramètres sont fortement liées à la température et la conversion du matériau. Cependant, le peu des études établies jusqu'à date sur ces paramètres montrent toujours une ambiguïté dans l'aptitude à déterminer ce lien. En ce qui suit, nous allons revoir en résumé les travaux établis en ce thème tout en évoquant le sujet par ordre d'importance des paramètres étudiés.

1-7-2 Évolution de la pression dans une filière de pultrusion

La majorité des travaux consacrés au procédé de pultrusion se sont focaliser sur les phénomènes thermiques et chimiques décrivant en particulier les paramètres température et degré de cuisson du matériau au cours de sa production. Ceci a donné lieu au développement d'une variété de modèles numériques pour la prédiction de ces paramètres et mettre au point par conséquent une instrumentation expérimentale capable d'enregistrer l'histoire thermique et les caractéristiques des réactions chimiques dans une filière. Néanmoins, la pression induite au cours du procédé constitue comme la température et le degré de cuisson, un paramètre d'une influence majeure aussi bien sur le procédé que sur les propriétés et la qualité du produit fini. Le nombre restreint de recherches allouées à ce type de paramètre est du à la difficulté de sa mesure durant le procédé et aussi à l'instrumentation dispendieuse.

Dans le cas de la pultrusion, la pression est définie comme un paramètre prenant naissance au moment de la compaction du renfort imprégné dans l'entrée effilée de la filière, elle évolue par la suite sous l'effet de l'expansion thermique du matériau pour atteindre un maximum à proximité de la phase de gel. Durant le reste du parcourt, le matériau déjà cuit se contracte en se séparant graduellement des parois de la filière ce qui résulte en une chute jusqu'à zéro de la pression. Toutefois ces étapes d'évolution peuvent varier selon les paramètres dont la pression en dépend.

Sumerak [59] a décrit la pression comme étant le paramètre inconnu dans le procédé de pultrusion et fut ainsi le premier à l'avoir quantifier expérimentalement d'une façon intermittente. Dans cette étude, l'auteur a considéré que la pression n'est qu'une mesure des forces normales développées sur une surface donnée dans la filière qui lui sont reliées par des coefficients de friction générée entre le matériau et les parois de la filière durant la phase liquide, de gel et solide ainsi que par le retrait que subit le composite en fin de cuisson. Il a par ailleurs remarqué que chacune des phases (liquide, gel et solide) contribue d'une manière distincte sur la quantification de la pression interne du fait que les lois de friction diffèrent d'un état liquide à un état solide ou solide lubrifié, ce qui donne comme équation pour la force de friction totale:

$$F_{totale} = F_{liquide} + F_{gel} + F_{solide} \qquad (1.25)$$

En sachant que la force de friction est reliée au coefficient de friction et à la pression normale, on aura:

$$F_{totale} = f_l P_{liquide} + f_g P_{gel} + f_s P_{solide} \quad (1.26)$$

où f_l, f_g et f_s sont les coefficients de friction relatifs aux phases liquides, gel et solides du matériau.

Dans l'étape où le matériau est dans sa phase liquide, le coefficient de friction f_l est proportionnel à la viscosité de la résine μ, à la fraction volumique du renfort V_f et l'aire de la surface de contact S. Il est aussi inversement proportionnel à la température en surface T et la vitesse v du matériau. Dans cette zone, la pression normale P est à son tour une fonction de la température T et du coefficient d'expansion thermique du matériau. Ce qui amène à conclure que:

$$F_{liquide} = g\left(\frac{\mu S V_f}{Tv} PTe\right) \quad (1.27)$$

Durant l'étape de gel, la force de friction augmente d'intensité avec la transformation du matériau de l'état liquide à un autre semi-solide accompagnée d'une génération de chaleur exothermique de cuisson qui entraîne entre autre une augmentation de la pression normale. Dans cette zone, la force de friction est définie comme suit:

$$F_{gel} = g_1\left(f_g S_g PTe\right) \quad (1.28)$$

Pendant la phase finale de solidification et de retrait, la force de friction dépend directement du coefficient du matériau solide avec le métal de la filière ainsi que de la pression normale P et la température en surface du matériau T, mais elle est par contre inversement proportionnelle au pourcentage de retrait r:

$$F_{solide} = g_2\left(f_s \frac{PT}{S}\right) \tag{1.29}$$

Sumerak [59] a développé une méthode expérimentale permettant la mesure directe de pression en trois positions de la filière où des transducteurs ont été montés et entre temps, il a suivi l'évolution de la température au centre du matériau à matrice de polyester non chargée et chargée à 50% de kaolin. Les mesures de viscosité de la résine à différentes températures par un viscosimètre Brookfield lui ont permis de déduire le profil de ce paramètre au passage par la filière. Les figures 1.11 et 1.12 illustrent l'ensemble de ces paramètres pour des rapports de kaolin de 0 et 50% successivement dans la formulation du polyester, et aussi à des vitesses de tirage de 12, 24 et 36 pouces/min. Dans ces figures, on constate non seulement que la pression P augmente de magnitude en fonction de la vitesse mais elle augmente de plus en plus avec le taux de charges dans la résine qui influence entre autre sa viscosité et par conséquent son expansion thermique. D'autre part, il est intéressant de voir que pour les faibles vitesses de lignes (12 pouces/min dans ce cas) et en absence des charges dans la résine, la chute jusqu'à zéro de la pression a lieu bien avant que la température du matériau atteint son pic exothermique. Ce phénomène s'explique par le

retrait assez rapide du polyester non chargé et déduire l'importance de l'ajout des charges dans la formulation de la résine afin de maintenir une certaine pression au moment où la température est à son pic.

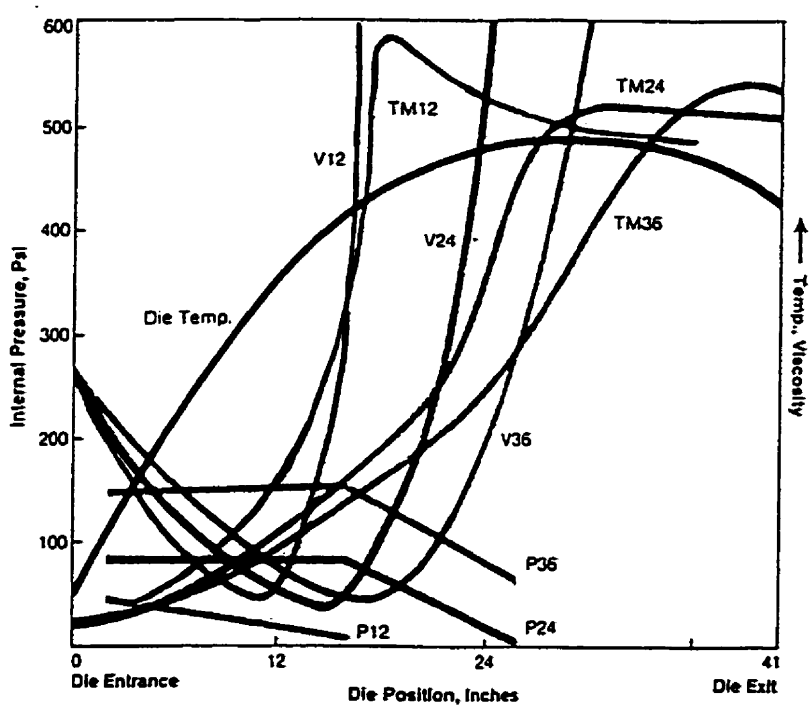


Figure 1.11: Évolution de la viscosité (v), pression (P) et température (TM) pour une résine non chargée à des vitesses de tirage de 12, 24 et 36 pouces/min [59]

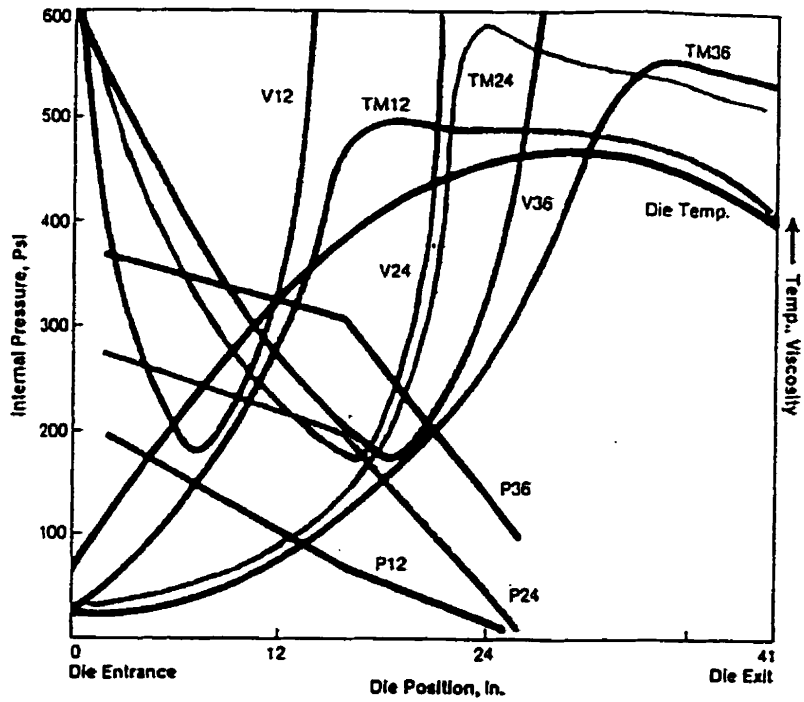


Figure 1.12: Évolution de la viscosité (v), pression (P) et température (TM) pour une résine chargée à 50% de kaolin pour des vitesses de tirage de 12, 24 et 36 pouces/min[59]

Batch [60] fut aussi le premier à proposer un modèle pour simuler la pression durant la pultrusion des composites unidirectionnels. Ce modèle est basé sur la considération que le renfort se comporte comme un milieu poreux anisotrope où l'écoulement de la résine à travers obéit à la loi de Darcy. La figure 1.13 montre un résultat typique de ce modèle où l'on s'aperçoit que le gradient de pression à l'entrée de la filière est assez élevé. Ceci est dû à la forme effilée de l'entrée de la filière causant une compaction du renfort et par conséquent une nette élévation de la pression. Par la suite, la pression atteint un plateau dont la

magnitude est proportionnelle à la vitesse de tirage du profilé. Les prédictions de ce modèle s'arrêtent au moment où la résine atteint son point de gel impliquant des valeurs infinies de la viscosité. Ainsi l'auteur s'est permit de conclure que la pression aura tendance à chuter vers zéro. Comme recommandations, l'auteur suggère pour compléter son modèle; de faire introduire la notion de friction à l'interface filière/matériau ainsi que l'épaisseur de la couche de résine au niveau de l'interface.

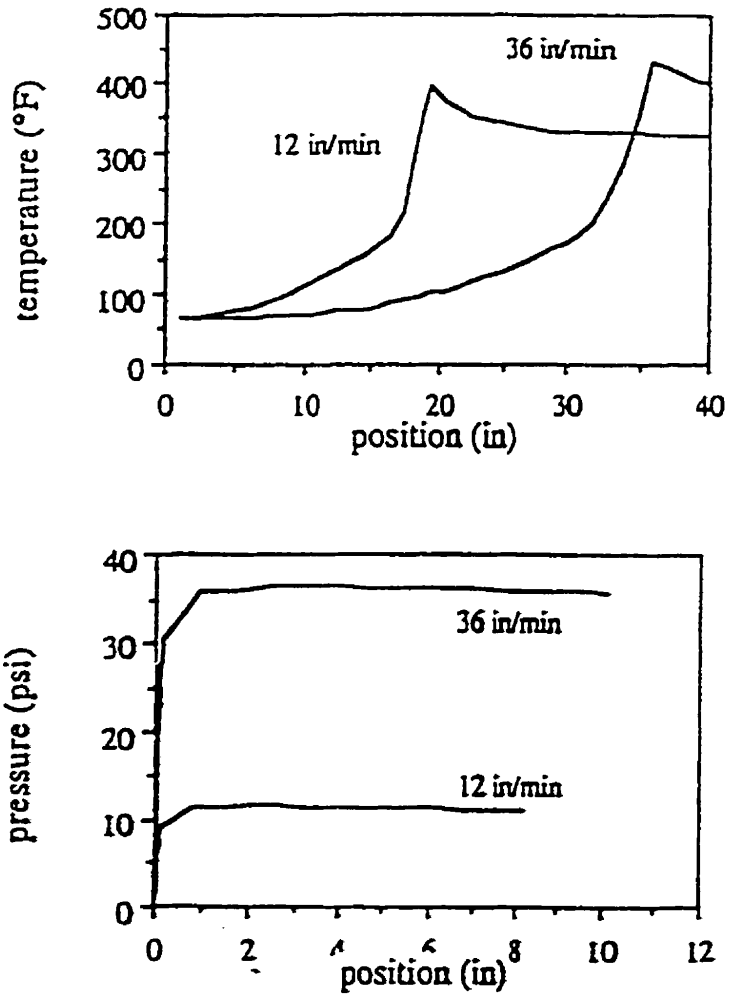


Figure 1.13: Modélisation du profil de pression compte tenu du profil de température [60]

Le modèle de Gorthala et al [61] est plutôt basé sur l'existence d'une couche mince de résine à l'interface matériau/filière. L'épaisseur de cette couche augmente au fur et à mesure que le matériau se compacte en se déplaçant dans la partie convergente à l'entrée de la filière. À la fin de cette étape de compaction, l'épaisseur de la couche n'évolue plus jusqu'à la phase de gel de la résine. Ce modèle est alors limité juste à la prédiction de la pression à l'entrée convergente qui selon la figure 1.14, varie significativement en fonction de la forme géométrique de l'entrée. Ainsi, le résultat de cette figure montre que la forme linéaire à l'entrée induit plus de pression lors de la compaction du renfort que les formes paraboliques et circulaires.

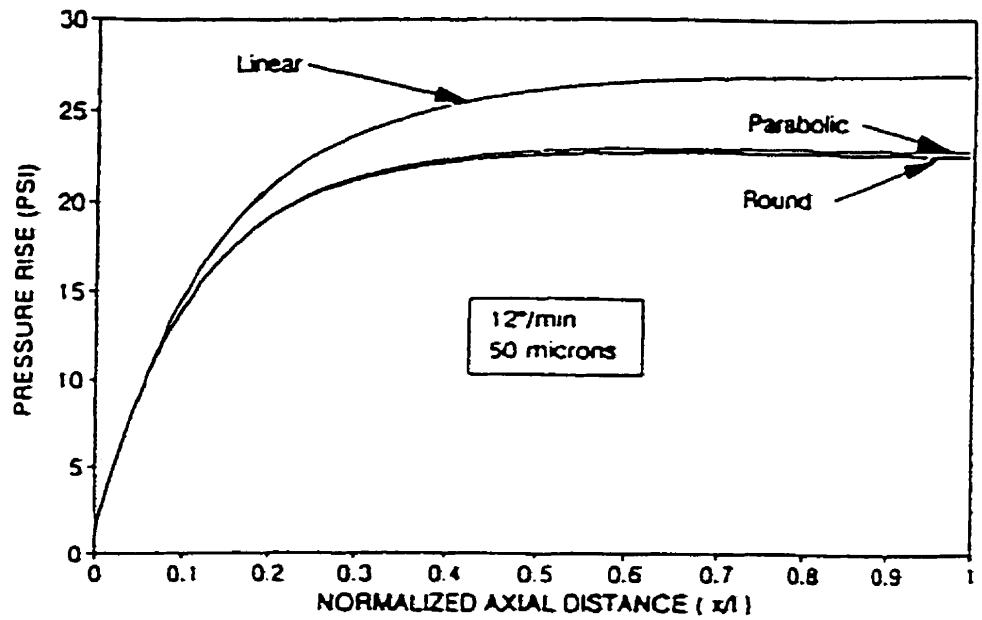


Figure 1.14: Profil de pression axiale pour différentes formes de l'entrée de la filière [61]

Par la suite, Gorthala et al [62] ont étendu cette étude à la prédiction de la pression dans la section constante de la filière jusqu'à la phase de gel. Cette étude est basée d'une part sur la valeur de la pression issu précédemment à l'entrée de la filière et d'autre part sur le travail de Dusi [63] concernant la variation dynamique de la viscosité en fonction de la température et la conversion du matériau. Cette variation est illustrée par l'équation suivante:

$$\mu = \mu_{\infty} \exp\left(\frac{E}{RT} + x\alpha\right) \tag{1.32}$$

Où μ est la viscosité de la résine, μ_{∞} est la viscosité au gel, les paramètres E, T et α sont respectivement l'énergie d'activation, la température de la résine et le degré de conversion. Le symbole x représente une constante. Cette fois ci, les prédictions montrent selon la figure 1.15 que la pression commence à chuter juste au début de la section constante dans la filière laissant ainsi un maximum atteint dans la partie convergente. Le minimum atteint par cette pression est identifié au moment du gel de la résine.

Nolet et al [64] ont été les seuls à faire un suivi expérimental de l'évolution de la pression lors de la pultrusion par injection de résine. Des capteurs de pression placés de la même façon que les thermocouples pour la mesure de température ont été mis au point. Le voyage de ces capteurs avec le matériau dans la filière a donné le résultat indiqué dans la figure 1.16. On détecte ainsi les différentes phases du moulage aussi bien que les transformations physiques de la résine. Pour ce type de pultrusion, l'injection de la résine

constitue le premier point dans le profil de pression, suivi par le phénomène d'expansion thermique qui contribue fortement à l'augmentation de pression. Sur cette figure, le point de gel est identifié en fin de vie de la pression mais il est relié selon ce résultat au point du début de retrait. Ces constatations font de sorte que la pression créée dans la filière de pultrusion est le résultat de plusieurs phénomènes qui interagissent entre eux de telle façon que l'étude d'un tel paramètre reste toujours ouverte à la modélisation.

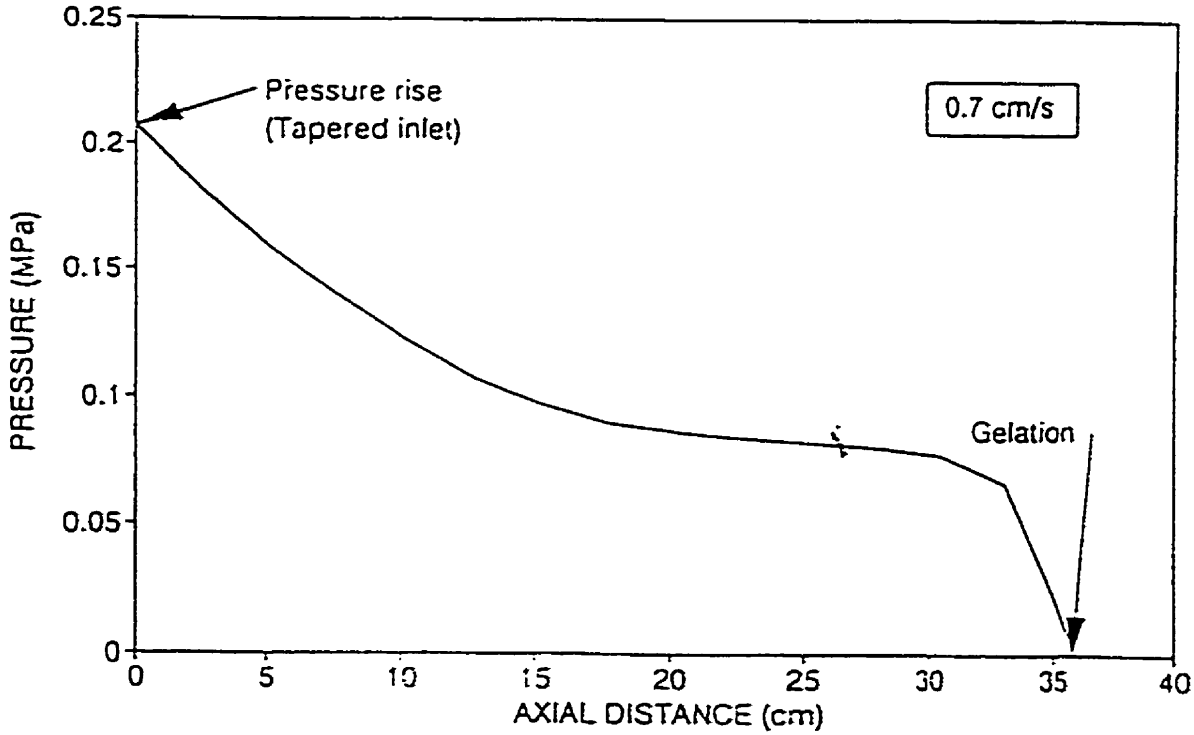


Figure 1.15: Profil de pression dans la filière [62]

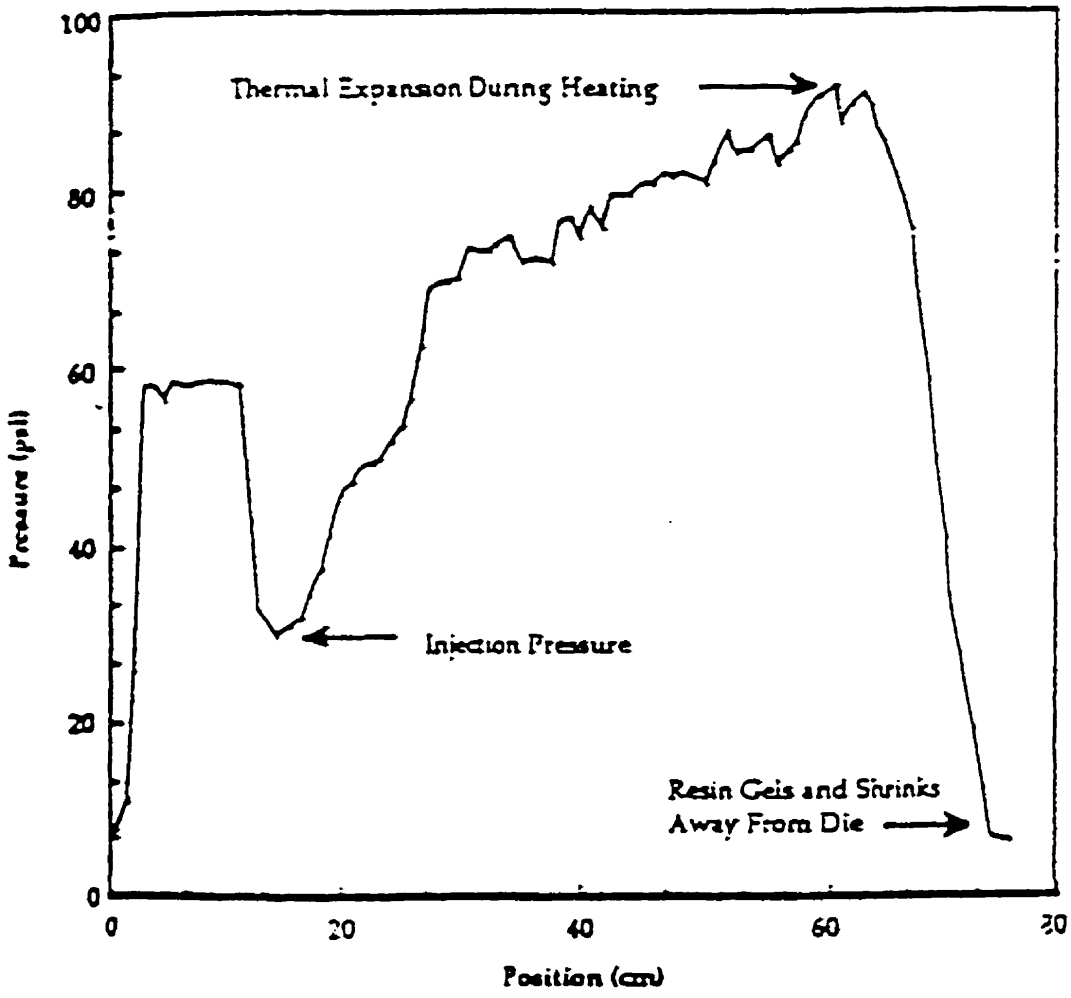


Figure 1.16: Profil de pression montrant l'expansion et le retrait de la résine [64]

L'étude bibliographique traitée dans le cadre de ce travail démontre clairement que l'analyse thermique des résines utilisées dans le moulage des composites est indispensable pour pouvoir étudier leur cuisson au cours des procédés de moulage. Aussi, le choix de la méthode d'analyse thermique ainsi que le mode de cuisson représente un facteur déterminant pour

bien optimiser la cuisson. Le lien entre les modes de cuisson en analyse thermique des polymères devient pour notre cas un objectif à atteindre vu l'utilité qu'il représente afin de faciliter le transfert des données provenant de l'analyse thermique à la modélisation de la cuisson. En effet, ce transfert d'information permettra dans le cadre de ce travail d'étudier le phénomène thermique au cours de la pultrusion des composites.

CHAPITRE II : OBJECTIFS ET MÉTHODOLOGIES

2-1 Contexte de la recherche proposée

Pour l'ensemble des procédés de mise en oeuvre des composites à matrices polymériques, l'étude des phénomènes physiques et chimiques lors du moulage, se base sur la connaissance des paramètres reliés à la mise en oeuvre et aux matériaux utilisés. L'approche fondamentale souvent retenue à cet égard consiste à bien connaître le cycle de cuisson qui se définit généralement par l'évolution des paramètres temps, température et pression. Dans ce contexte, plusieurs travaux ont été entrepris dans l'intérêt de développer des techniques et méthodes capables de simuler le déroulement de la mise en oeuvre et ce, par un suivi en continu du cycle de cuisson. C'est ainsi que la modélisation des procédés s'est introduite comme un impératif pour pouvoir optimiser le cycle de moulage et contribuer par conséquent à la réduction du coût et des délais de production qui constituent des facteurs critiques pour l'industrie concernée.

Dans le cas de la mise en oeuvre des composites par pultrusion, on constate que le peu des travaux consacrés à la modélisation du procédé sont généralement adoptés à la prédiction d'un paramètre spécifique sans pour autant aller chercher un lien déterminant avec d'autres paramètres. Il est à noter aussi que les données et les hypothèses sur lesquelles sont structurés ces modèles, ne reflètent pas la réalité de comportement physique ou chimique du

composite durant sa mise en oeuvre. Il devient alors nécessaire de justifier d'une façon concrète la présence de telles hypothèses afin d'éliminer les doutes qu'on y rapporte le plus souvent.

De ce qui précède, il ressort que la modélisation du procédé de pultrusion requiert avant tous, une connaissance approfondie de la cinétique de cuisson des résines utilisées. D'une façon pratique, cette situation se traduit d'une part par le choix du moyen permettant le bon suivi de la cuisson et d'autre part de la mise au point d'une approche pour remonter à la cuisson de la résine au cours de la pultrusion. Une fois cette étape réalisée, il serait possible d'étudier l'évolution des paramètres qui dépendent de près ou de loin de la cinétique de cuisson.

2-2 Objectifs de la présente étude

Dans la présente étude, nous nous sommes focalisés sur l'historique de la cuisson du matériau à l'intérieur d'une filière de pultrusion. Ainsi, l'objectif principal fixé est d'optimiser les paramètres qui gouvernent la cinétique de cuisson et voir leur impact sur le déroulement du procédé. Cet objectif sera atteint à partir de la réalisation des objectifs spécifiques des étapes suivantes:

Étape1: Dans cette étape, nous allons focaliser sur l'analyse thermique de résines

thermodurcissables formulées spécifiquement pour le procédé de pultrusion. Ceci nous amènera à clarifier certains aspects ambigus dans les mécanismes de cuisson à travers lesquels il serait possible de remonter au cycle de cuisson durant la mise en oeuvre par pultrusion. En effet, une méthodologie sera mise au point dans l'intérêt de créer un lien entre les différents modes de cuisson utilisés en analyse thermique. Par conséquent, il devient alors évident d'utiliser l'un ou l'autre des modes de cuisson dans l'étude de la polymérisation d'une résine au cours d'un cycle de cuisson non uniforme comme c'est le cas durant le procédé de pultrusion.

Étape 2: La seconde étape est consacrée à l'étude du procédé de pultrusion en terme d'échange de chaleur entre la filière chauffée à un profil de température bien défini et le matériau passant à travers. Dans ce cas, il sera aussi question d'étudier l'effet de la température de chauffe et de la vitesse de tirage sur la distribution de la température dans le matériau ainsi que son degré de polymérisation. Cette étape comprendra une phase modélisation du phénomène d'échange de chaleur et une phase expérimentale pour fin de validation.

Étape 3: La troisième étape portera sur les différentes phases de transformations de la résine à l'intérieur de la filière chauffée. La revue de ces différentes phases nécessitera la connaissance des paramètres rentrant en jeux lors des transformations. Une approche expérimentale sera établie afin d'étudier l'évolution de ces paramètres au cours de la cuisson

de la résine. Par la suite, la modélisation de la taille et la position de chacune de ces phases sera à considérer, et ce, conjointement avec la modélisation du phénomène d'échange de chaleur discuté dans l'étape précédente.

2-3 APPROCHE THÉORIQUE

2-3-1 Étude de la cinétique de cuisson

Les caractéristiques mécaniques des composites à matrice thermodurcissable dépendent en partie du niveau de polymérisation de la résine utilisée. En effet, le suivi de la polymérisation en mettant en évidence les différentes étapes de la réaction chimique, constitue un besoin indispensable pour la maîtrise des phénomènes thermiques et physiques se produisant aux cours des procédés de moulage. C'est aussi un atout d'une importance majeure durant la modélisation des procédés menant à l'optimisation du cycle de production.

Dans ce contexte, nous serons amenés dans une première phase à étudier la cinétique de cuisson de résines thermodurcissables formulées et destinées à la fabrication des pièces composites par pultrusion. Pour ce faire, la technique de la calorimétrie différentielle sera utilisée en deux modes de cuisson, soit le balayage dynamique et le mode isotherme. Vu que les réactions des résines en questions sont de type exothermique, les balayages dynamiques nous permettrons de quantifier les chaleurs totales dégagées aux cours de la polymérisation

et par le fait même, les degrés de conversion pour une gamme de vitesses de chauffe. Par ailleurs, le mode isotherme sera utilisé à différentes températures afin de connaître la vitesse à laquelle se libère l'énergie durant la polymérisation et rechercher par conséquent le modèle cinétique le mieux adapté au comportement de cuisson de chaque résine. Comme on l'a mentionné dans la littérature, l'utilisation des modèles cinétiques qu'ils soient de type mécanistiques ou phénoménologiques est réservé à la simulation de la polymérisation en mode isotherme. De plus, la corrélation entre le mode de cuisson dynamique et isotherme a présenté jusqu'à nos jours certains aspects douteux menant à des discussions et confrontations scientifiques indésirables. C'est ainsi que la deuxième phase portera sur l'établissement d'une approche rationnelle permettant de créer un lien entre le degré de polymérisation en mode isotherme et celui du mode dynamique. Cette approche vise les deux principaux points suivants :

- Minimiser d'une façon considérable le temps alloué aux essais de la calorimétrie sur les formulations de résines destinées aux moulages des composites;

- Justifier l'utilisation des modèles cinétiques décrivant l'évolution du taux de conversion en mode de cuisson isotherme dans la formulation des problèmes thermiques sous des conditions de chauffage non-uniformes.

2-3-2 Étude de l'échange de chaleur entre la filière et le matériau

Comme il a été indiqué dans la description du procédé de pultrusion, toute filière de pultrusion est équipée de dispositif de chauffage accompagné d'un régulateur de température. La mise en place d'un tel dispositif a pour objectif de chauffer et maintenir la cavité de la filière sous un champ thermique stable au cours de la production. En effet, la température de la cavité représente la source principale des transformations chimiques et physiques que subit la résine dans la filière. Par ailleurs, et compte tenu du caractère exothermique de la réaction de cuisson des résines thermodurcissables; le dégagement de chaleur due à la réticulation représente à son tour une source de chaleur considérable dont il faut tenir compte dans la modélisation du phénomène thermique.

Dans notre cas, l'étude du phénomène thermique vise la recherche du profil de température et du degré de cuisson dans le composite durant son séjour à l'intérieur de la filière. Il est à noter que le composite en question comporte deux phases distinctes en mouvement. Une phase solide (le renfort) ne subissant aucun changement morphologique ou physique sous l'effet du phénomène thermique considéré; et une phase liquide (résine) qui est le siège de transformations physiques et chimiques durant sa polymérisation. Pour en tenir compte, il suffit d'appliquer le bilan énergétique à la résine en se déplaçant dans la filière. Ce bilan permet d'obtenir la température dans le composite à partir des paramètres imposés au cours du procédé et qui sont la vitesse et la température de la filière et aussi des

propriétés physiques du matériau. Ainsi, le phénomène thermique se traduit d'abord par un transfert de chaleur par convection entre la filière et le matériau et ensuite par conduction de la chaleur dans le matériau même, ce qui induit un dégagement exothermique de chaleur. De ce fait, le bilan énergétique considéré se traduit par l'équation d'énergie suivante:

$$\rho_c C_{pc} \frac{\partial T}{\partial t} = k_c . \nabla T + q'' \qquad (2.1)$$

Dans cette équation, les symboles ρ, Cp et k représentent respectivement la densité, la chaleur spécifique et la conductivité thermique du composite. Les termes de cette équation sont dans l'ordre: terme transitoire, terme de conduction et le terme exothermique (q") qui constitue la source de génération de chaleur. Ce dernier terme s'évalue par les propriétés de la résine telle que sa densité ρ_r , sa fraction massique w_r dans le composite, la quantité de chaleur qu'elle génère au cours de sa polymérisation H_T et enfin la vitesse de conversion dα/dt

$$q'' = \rho_r w_w H_T \frac{d\alpha}{dt} \qquad (2.2)$$

La modélisation du transfert de chaleur à l'intérieur de la filière prendra en compte les données géométriques concernant la filière et le matériau à produire. La validation de ce modèle se fera par le biais de résultats expérimentaux sur une machine de pultrusion et ce,

en terme de profil de température dans le matériau enregistré par le moyen de thermocouples. Cette validation permettra de remonter au calcul du degré de cuisson à travers l'épaisseur du profilé et servira de donnée pour les étapes suivantes.

2-3-3 Étude des phases de transformations de la résine dans la filière et leur impact sur le déroulement du procédé

Durant sa polymérisation engendrée par le phénomène thermique dans la filière, la résine est sujette à des transformations de phases se traduisant par le passage d'un état liquide à un état de gel pour en finir dans un état solide vitreux. L'étude de ces changements de phases fait appel à l'évolution de certains paramètres propres à la résine et leur dépendance du profil de température et du degré de polymérisation.

La viscosité est un paramètre qui s'étudie par les théories classiques de rhéologie dont la littérature est très abondante. Dans notre cas, le plus important serait d'identifier le modèle capable de prédire le comportement visqueux d'une résine donnée sous un profil non-uniforme de température tel qu'on retrouve en pultrusion. De ceci résulte la détermination du temps de gel de la résine qui en corrélation avec la cinétique de cuisson nous permettra de déduire le degré de cuisson au point de gel. Cette approche fera de sorte qu'on pourra définir par le moyen du modèle thermique discuté précédemment la position de la ligne de gel à travers l'épaisseur du profilé en pultrusion et par conséquent quantifier

la taille de la zone liquide de la résine. Cette approche permettra d'étudier l'influence des paramètres température et vitesse de tirage sur la position de la ligne de gel et de déduire son effet sur le déroulement du procédé.

En ce qui concerne la transition de l'état gel à l'état solide, on a noté dans la littérature qu'il n'existe aucune approche rationnelle menant à la détermination du temps ou du degré de cuisson au point solide. Dans ce contexte, la technique qu'on a développé fait appel à une corrélation entre l'étude de la cuisson d'une résine par calorimétrie et l'évolution des propriétés mécaniques d'échantillons de résines et ce, sous les mêmes conditions qu'en calorimétrie. Pour ce faire, l'évolution du module élastique (E') par la méthode d'analyse dynamique mécanique (DMA), a été étudiée en fonction du degré de polymérisation afin de définir le degré de cuisson au point solide.

Rappelons que les différents paramètres de la pultrusion discutés dans cette approche regroupent des catégories de phénomènes fortement couplés. Il devient alors possible par le biais de cette étude; de dévoiler les aspects encore méconnus tant au niveau chimique qu'au niveau physique du procédé. La maîtrise de ces phénomènes nécessite l'optimisation des paramètres en jeu ce qui conduira par conséquent au bon contrôle du procédé.

2-4 APPROCHE EXPÉRIMENTALE

Sachant que les caractéristiques d'un profilé pultrudé dépendent étroitement des paramètres de sa mise en oeuvre, la nécessité du recours aux expérimentations permettant d'optimiser la mise en oeuvre est alors indispensable. Malheureusement, les approches expérimentales souvent adoptées en industries de pultrusion se limitent en majorité à la technique des essais et erreurs. Cette technique mène à des pertes de temps considérables. C'est pourquoi nous tenons dans le présent travail à présenter un processus expérimental facilement exploitable pour l'industrie de pultrusion.

2-4-1 Matériaux étudiés

Comme il s'agit d'une étude de phénomènes thermiques qui ont lieu dans la filière de pultrusion, nous avons considéré que le renfort fibreux ne subit aucun changement découlant de ces phénomènes. Ainsi, l'étude a porté uniquement sur les formulations de résines utilisées afin de comprendre leur cinétique de cuisson. De ce fait, deux formulations de résine thermodurcissables ont été considérées dans cette approche:

2-4-1-1 Formulation de résine polyester insaturée

Le polyester insaturé est largement utilisé dans l'industrie de pultrusion à cause de son faible coût et la facilité de le pultruder. Notre choix a porté sur un polyester isophtalique de la compagnie Reichhold Co. Le tableau 2.1 résume le type et la proportion de chacun des ingrédients contenus dans la formulation étudiée.

2-4-1-2 Formulation de résine epoxy

À son tour, l'epoxy est l'une des résines thermodurcissables les moins utilisées en pultrusion à cause de son prix élevé et de l'énergie considérable mise en jeu pour la mettre en oeuvre. Aussi, le collage de l'epoxy aux parois internes de la filière constitue un énorme problème faisant écarter cette résine de la liste des matériaux à pultruder dans la majorité des industries de pultrusion. En contre partie, cette résine offre des propriétés mécaniques nettement meilleures comparées au polyester.

Pour notre étude, nous avons utilisé un système de résine d'epoxy fourni par la compagnie Shell Chimie. Le système contient de la résine de base (EPON 9310) qui est un Diclycidyl ether de bisphenol A qui nécessite un agent de cuisson (EPI CURE 9360) qui lui est un système d'amine aromatique modifié avec un monomère réactif. Un deuxième agent de cuisson (Accelerator 537) est rajouté aux constituants précédant afin d'accélérer la

réaction de cuisson. D'autres ingrédients sont rajoutés à la formulation pour des raisons spécifiques.

Tableau 2.1: Formulation de résine Polyester

Ingrédient	Proportion massique
Polyester (Reichhold 31-0-31-00)	100%
Catalyseur basse température (Norax Pulcat A)	1%
Catalyseur haute température (Norax TVBV)	0.5%
Agent de démoulage (Tech Lube 250-CP)	1.5%
Charges renforçantes (CACO3)	15%

Tableau 2.2: Formulation de résine Epoxy

Ingrédient	Proportion massique
Résine de base (EPON 9310)	100%
Agent de cuisson (EPI CURE 9360)	33%
Accélérateur (537)	0.67%
Agent debullant (BYK A530)	0.4%
Agent de démoulage (AXEL INT 1850)	1.5%
Lubrifiant externe (Vybar 825)	0.4%

2-4-2 Matériel utilisé

2-4-2-1 Le calorimètre différentiel (DSC)

Tel qu'il a été signalé précédemment, la calorimétrie différentielle se présente comme le moyen le plus facile et efficace dans l'étude de la cinétique de cuisson et de la thermique des polymères. En effet, et pour ces raisons, nous étions amenés à utiliser une calorimétrie différentielle de marque Dupont type 9100 lié à un système d'acquisition des données.

L'élément principal dans le calorimètre est la cellule de chauffe dans laquelle on insère deux capsules dont l'une et vide pour jouer le rôle de référence et l'autre contenant le matériau à tester. Des capsules hermétiques ont été choisies pour la cuisson des résines étudiées. Ceci est justifié par le fait que ce type de capsules minimisent les pertes thermiques et emprisonnent les gaz dégagés par les réactions chimiques qui sont nécessaires au déroulement de la réaction. La masse des échantillons testés aux cours des essais de calorimétrie varie généralement entre 5 et 30 mg. D'un coté, les petites masses sont choisies pour pouvoir atteindre en un minimum de temps la température désirée dans tout le corps de l'échantillon testé. D'un autre coté, le calorimètre fournit le résultat de la réaction de cuisson des résines sous forme de quantité de chaleur dégagée par unité de masse de l'échantillon utilisée. Ce ci vient remédier aux problèmes de l'effet de masse ou de taille souvent rencontrés lors de l'extrapolation d'une information obtenue par essai expérimental à l'étude

d'un cas réel ou la taille et la masse différent énormément.

L'utilisation d'un tel calorimètre nécessite une calibration de température et du flux de chaleur. Ceci a été effectué par chauffage de 25 à 300^0 C d'une capsule d'indium pur à un taux de chauffe de 10^{0}C/min. Le rapport entre la température de fusion de l'indium obtenue par un tel essai et la température de fusion nous donnera la constante de la cellule qui est un facteur de correction pour les essais à réaliser sur les échantillons de résine. Le protocole expérimental que nous avons adopté afin d'étudier la cinétique de cuisson par calorimétrie est constitué de deux types d'essais universels dont l'un est dynamique et l'autre est isotherme.

2-4-2-2 Essais dynamiques

Les essais dynamiques réalisés sur la résine polyester et epoxy consistent en des balayages de température de 25 à 300^{0}C et ce, à des vitesses de chauffe constantes dans l'ordre de 2, 5, 10, 15 et 20^0 C/min. Ces essais nous ramènent à connaître d'une part les températures d'initiation, du pic exothermique et de fin de la réaction de polymérisation. D'autre part, la chaleur totale de la réaction s'obtient par le calcul de l'aire sous la courbe du flux exothermique. À ce stade, il est important de définir correctement la ligne de base qui joint les points correspondant aux températures d'initiations et de fin de réaction. Ainsi, pour chaque vitesse de balayage, le degré de polymérisation de la résine à un instant donné est

défini comme étant le rapport entre la quantité de chaleur dégagée à cet instant et la quantité de chaleur totale.

2-4-2-3 Essais isothermes

Comme on l'a mentionné dans la revue de la littérature, l'objectif principal derrière les essais isothermes en calorimétrie est la détermination de la vitesse de réaction d'une formulation de résine donnée. Pour ce faire, un modèle cinétique doit être spécifié afin de prédire cette vitesse de réaction dans des conditions non réalisables expérimentalement en calorimétrie. Pour ce type d'essais, le mode expérimental est bien illustré dans le travail de Kamal et Sourour [17]. Il consiste en un chauffage de la cellule du calorimètre à la température de l'essai et ce, en insérant deux capsules vides. Une fois la température du calorimètre se stabilise à celle de l'essai, l'opérateur doit rapidement et correctement ouvrir la cellule et placer la capsule contenant l'échantillon à la place d'une capsule vide. La température se stabilise une deuxième fois et l'essai débute. La durée de stabilisation du calorimètre ne doit pas être longue car les pertes de chaleur peuvent être assez importantes résultant en des mauvais résultats lors de leur analyse.

Les résines formulées dans cette étude ont été soumises à des essais de cuisson isotherme à des températures de 70,80,90 et 100°C pour le polyester et 70,80,90,100,110 et 120°C pour l'epoxy. D'autres essais isothermes ont été aussi réalisés à des températures plus

élevées que celles mentionnées ci-haut mais n'ont pas été considéré dans la présente étude à cause des pertes d'énergie ayant lieu lors de la stabilisation de la température.

2-4-2-4 Essais de pultrusion

Machine de pultrusion

La pultrudeuse utilisée dans le cadre de cette étude est localisée au laboratoire du centre de recherches appliquées sur les polymères (CRASP) à l'École Polytechnique de Montréal. Elle est du type REBEL I fabriquée par la compagnie Alliance International Group inc, TX, USA. Les capacités de cette machine sont telles que la vitesse de tirage maximale est de 1.5 m/min développant une force de tirage maximale de 45 kN. Pour les besoins de notre étude, nous avons utilisé une filière en acier de 91 cm de long avec une cavité chromée de section rectangulaire (5.08 x 0.635 cm). Cette filière est chauffée par six cartouches électriques placées symétriquement en haut et en bas afin d'en avoir trois zones de chauffage. Les températures des trois zones de chauffage sont mesurées au milieu de chacune des zones à l'aide de thermocouples déjà insérés dans la filière. Ces températures sont directement affichées sur une console de commandes qui contrôle entre autre la vitesse de tirage et la synchronisation de la scie de découpage.

Tests de pultrusion

Les deux formulations de résines discutées précédemment ont été utilisées pour pultruder des composites unidirectionnels en utilisant des fils continus en verre E fournis par la compagnie PPG. Le chauffage de la filière aux températures indiquées sur la console de commande dure en moyenne 45 minutes à une heure et ce, afin d'avoir un état stable de température à l'intérieur de la cavité. Il est à noter que l'entrée de la filière est refroidie à l'air pour éviter le gel prématuré de la résine. Avant de débuter la production, des thermocouples de type K (diamètre 0.25mm) sont passés à travers la filière afin de connaître le profil exact de température dans la cavité. L'augmentation graduelle en température est préférable qu'une uniformité afin d'éviter le risque d'une cuisson irrégulière due au gel prématuré de la résine, ce qui peut induire une décomposition de la résine et sa dégradation résultant en une perte de production.

Au cours de la production à une vitesse de production donnée, des thermocouples de type K sont insérés dans le profilé de telle façon à pouvoir extraire le profil de température dans le matériau au cours de sa cuisson. La lecture des thermocouples est effectuée à l'aide d'un système d'acquisition de données composé du logiciel LABVIEW connecté à une carte d'acquisition (National Instruments Company) qui elle, est reliée à un connecteur à 16 canaux. Le voltage lu par les thermocouples est directement amplifié et converti par le système d'acquisition afin d'afficher le profil de température en cours. Notons qu'à cause

de la faible épaisseur du profilé, seules les températures au centre et au bord du matériau ont été enregistrées.

CHAPITRE III : CINÉTIQUE DE CUISSON DES RÉSINES ÉTUDIÉES

3-1 MÉCANISME DE CUISSON

Dans notre cas, l'étude des mécanismes de cuisson des résines epoxy et polyester sera établie afin d'identifier les phénomènes chimiques apparents par le moyen de la calorimétrie. Il est aussi question de mieux assimiler ces mécanismes pour fin de modélisation de la cinétique de cuisson ce qui aidera grandement à la compréhension des effets thermiques lors de la mise en oeuvre de ces résines. Nous allons présenter en ce qui suit, un aperçu sur les réactions chimiques ayant lieu lors de la transformation des ces résines de l'état liquide visqueux à l'état solide vitreux. Ceci sera suivi par une discussion sur les essais de cuisson en mode dynamique et en mode isotherme réalisés par la méthode de la calorimétrie.

3-1-1 Résine epoxy

Comme on l'a déjà mentionné dans le chapitre précédant, le système de résine utilisé dans le cadre de cette étude, est composé essentiellement d'un prépolymère connu sous le nom de diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA). Notons que ce prépolymère fut le premier à apparaître sur le marché et est de loin le plus utilisé en occupant tout seul la quasi-totalité du marché dans ce domaine. La structure chimique de la molécule du DGEBA est illustrée sur la figure 3-1. Pour la formulation de cette résine, un agent de cuisson de la famille des

amines aromatiques est utilisé en proportion tel que suggéré par le fournisseur (*Shell Epon Resins*). Cette amine aromatique est modifiée par mélange avec un monomère réactif. L'ajout d'un accélérateur à cette formulation vient diminuer la durée du processus de réticulation puisqu'il agit tôt sur l'agent de cuisson pour le décomposer et commencer par le fait même la formation du réseau tridimensionnel. Ceci est du fait que les amines aromatiques sont connues comme étant les moins réactives comparées aux amines aliphatiques.

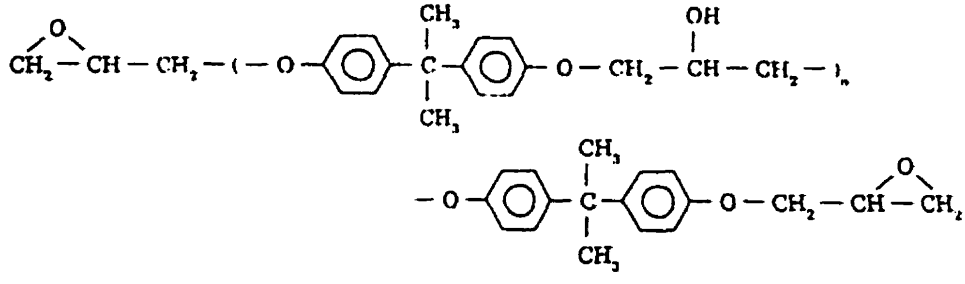


Figure 3.1: Schéma de la molécule du DGEBA

Durant la polymérisation, la réaction d'une amine primaire avec des groupes époxy de la molécule du DGEBA conduit à la formation d'une amine secondaire qui réagit à son tour avec d'autres groupes d'époxy pour donner une amine tertiaire. Ainsi, la résine devient infusible et insoluble par réaction de polyaddition irréversible à caractère exothermique.

3-1-2 Résine polyester

Dans le cas de la deuxième formulation considérée dans cette étude, la résine est du polyester insaturé de type isophtalique. Notons que le terme isophtalique est lié au type d'acide saturé rajouté au polyester afin de modifier la structure chimique entre les sites de polymérisation. Le polymère liquide est ainsi dissout dans un diluent réactif tel que le styrène qui réduit la viscosité et facilite entre autre la manipulation et la manutention.

La réaction de cuisson est initiée par l'ajout d'une faible quantité de catalyseur tel que le peroxyde organique. L'application de la chaleur dans un intervalle de température pouvant aller de 100 à 160°C agit en premier lieu sur le catalyseur en le décomposant en radicaux libres. Ces radicaux agissent à leur tour sur le styrène en détruisant les liaisons doubles C=C présentes dans sa molécule. Finalement, les radicaux issus de cette décomposition se lient aux points d'insaturation dans la molécule du polyester pour débuter la formation du réseau tridimensionnel réticulé.

Une importante remarque à faire dans le cas de la pultrusion du polyester est l'utilisation de multiples catalyseurs. Ces catalyseurs différent en plus de leur structures moléculaires, par leur fonction durant le processus de cuisson. Ainsi, un catalyseur primaire est utilisé pour agir sur la molécule du styrène à température assez faible. Par contre, les catalyseurs intermédiaires et finaux jouent leurs rôles à des températures élevées.

3-2 Cuisson en mode dynamique

La figure 3.2 illustre les flux exothermiques durant les essais dynamiques réalisés sur les résines polyester (figure 3.2.a) et epoxy (figure 3.2.b). De même, sur le tableau 3.1 où l'on regroupe les résultats des essais dynamiques, on constate à priori que les températures d'initiation de réaction Ti et de pic exothermique Tp, augmentent avec l'augmentation de la vitesse de chauffe. La quantité de chaleur H_T dégagée durant la réaction de cuisson est considérée comme étant l'aire sous la courbe du flux exothermique, et est déterminée par l'expression suivante:

$$H_T = \int_{ti}^{tf} \frac{dH}{dt} dt \qquad (3.1)$$

Où ti et tf sont respectivement les temps d'initiation et de fin de réaction, dH/dt est la valeur du flux exothermique. Selon le tableau 3.1, on remarque que la quantité de chaleur totale H dégagée au cours de la réaction de cuisson demeure inchangée quelle que soit la vitesse de chauffe utilisée et ce pour les deux résines étudiées. Notons que cette remarque a déjà été citée dans la littérature [16] pour différents systèmes de résines thermodurcissables. À ce sujet, on peut conclure alors, que la valeur de l'enthalpie de réaction H en mode dynamique peut être considérée comme une propriété intrinsèque à un système de résine donnée.

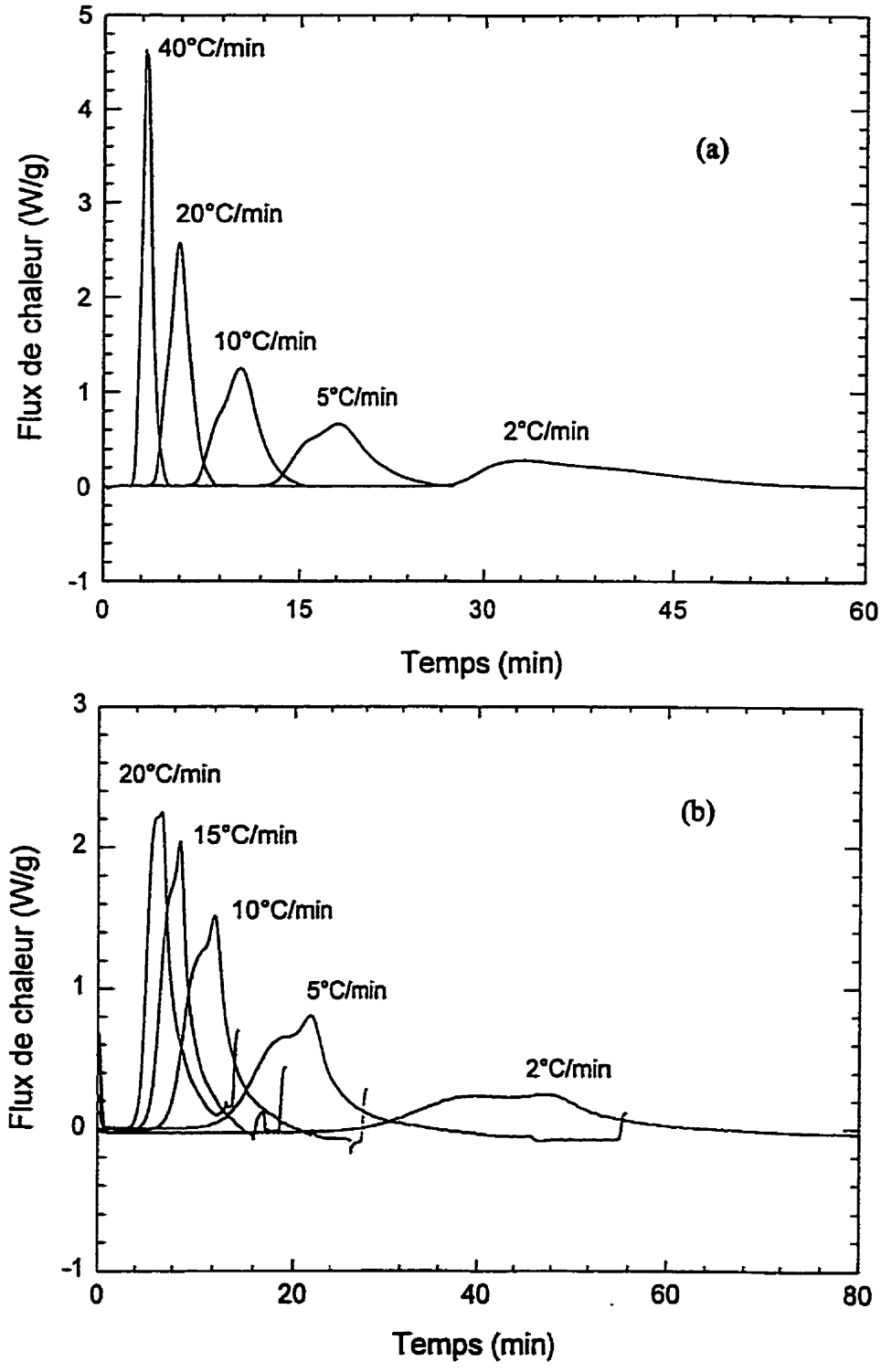


Figure 3.2: Thermogrammes de cuisson dynamique à plusieurs vitesses de chauffe
(a) Polyester, (b) Epoxy

En ce qui concerne l'allure des thermogrammes dans la figure 3.2, et notamment pour ceux du système epoxy (figure 3.2.b) ; l'existence des deux pics pour l'exotherme est reliée pour l'un à la décomposition de l'accélérateur et pour l'autre à la décomposition de l'agent de cuisson. Ceci est démontré suite à la comparaison des thermogrammes d'essais dynamiques sur une formulation de résine avec et sans accélérateur comme on peut le distinguer sur la figure 3.3.

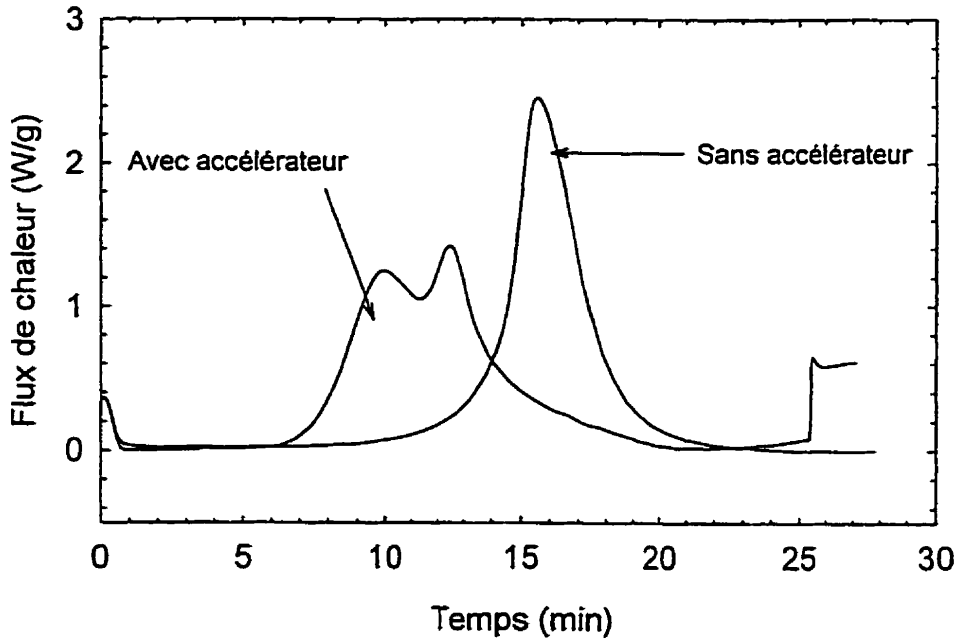


Figure 3.3: Influence de l'accélérateur sur le flux de chaleur de l'epoxy

Selon le travail d'Ozawa [36] sur lequel est basée la norme standard ASTM E698 [65], la réaction de cuisson est caractérisée par une énergie d'activation Ea unique et suffisante pour décrire le processus de cuisson. La détermination de cette énergie d'activation Ea se base sur la relation entre la vitesse de chauffe dynamique et la température

au pic de l'exotherme Tp. Cette relation est schématisée sur la figure 3.4 confirmant le lien du type loi d'Arrhenius entre la vitesse de chauffe et la température au pic. La valeur de l'énergie d'activation Ea est déduite du calcul de la pente de la droite descendante pour donner 78.5 kJ/mole dans le cas de l'epoxy et 77 kJ/mole dans le cas du polyester. Les valeurs retrouvées se rapprochent de celles déjà mentionnées dans la littérature pour des systèmes de résines presque semblables [10,17].

Tableau 3.1: Chaleur de réaction et température d'initiation et pic

Epoxy				Polyester			
Vitesse de chauffe (°C/min)	H_{dyn} (J/g)	Ti (°C)	Tp (°C)	Vitesse de chauffe (°C/min)	H_{dyn} (J/g)	Ti (°C)	Tp (°C)
2	415 [12.1]	82,23	121	2	261.9 [7.2]	71,97	92,9
5	429 [19.2]	93,88	135,7	5	266.9 [5.1]	79,82	117,6
10	448.2 [15]	103,18	146,2	10	267.2 [9]	86,95	130,7
15	410.2 [7.3]	108,87	154,7	20	298.4 [15]	91,21	142,7
20	403.8 [10.1]	113,03	158,8	40	277.5 [12]	105,24	152,5
moyenne	421.2 [17.7]			moyenne	274.4 [14.6]		

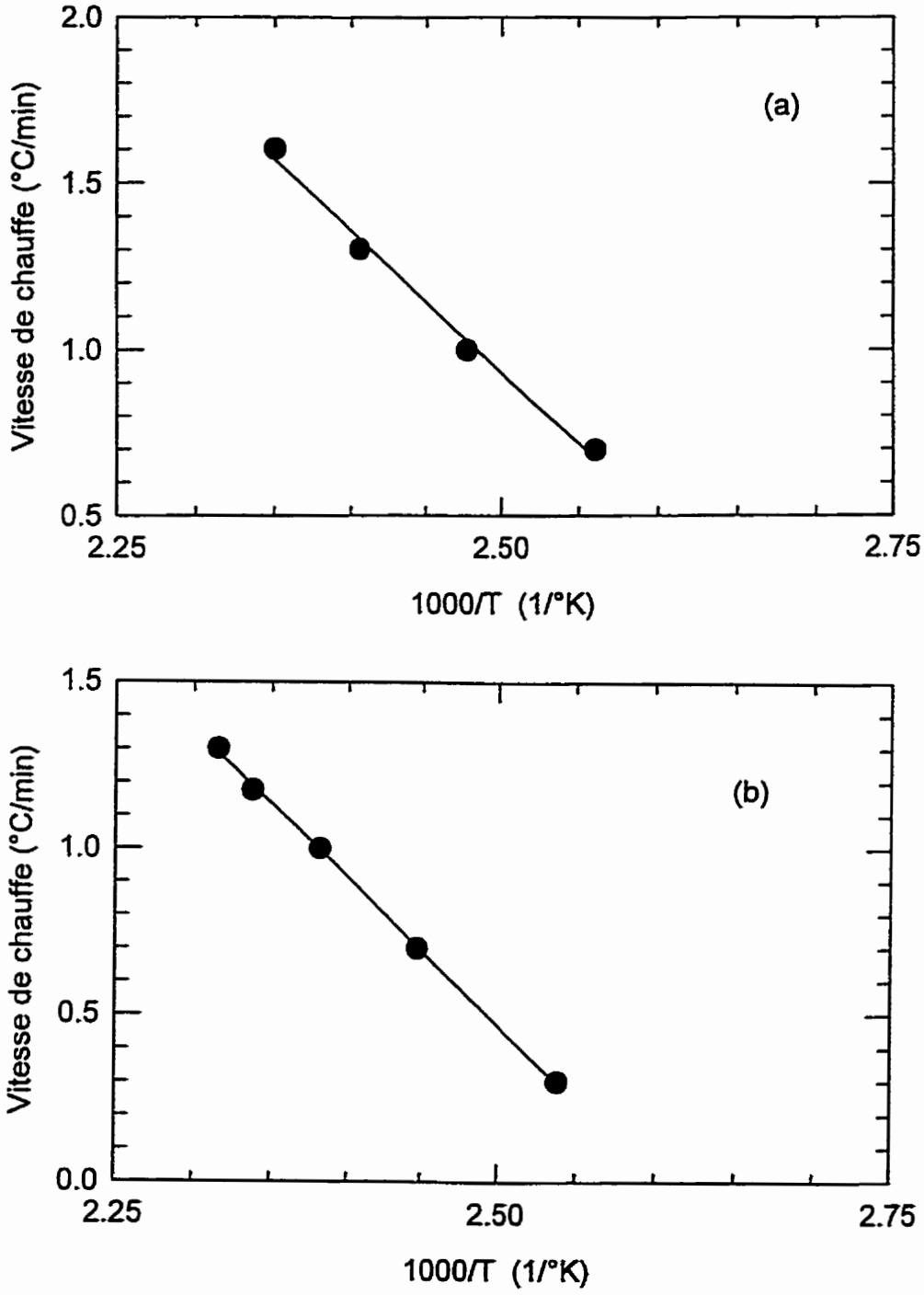


Figure 3.4: Détermination de l'énergie d'activation et du facteur pre-exponentiel

(a) Polyester, (b) Epoxy

L'ajout des charges dans les formulations des résines considérées, a aussi été étudié pour dévoiler l'influence de leur présence sur le mécanisme de cuisson en mode dynamique. Dans notre cas et comme on l'a déjà signalé dans le chapitre précédant, les charges utilisées sont de l'argile et commercialisées sous le nom de ASP 400. Le tableau 3.2 regroupe les résultats des essais dynamiques à 10°C/min sur les résines chargées et non chargées. Ce qu'on peut déduire de ces résultats, c'est que la présence de charges n'affecte pas du tout le déroulement de la réaction en termes de température d'initiation Ti, de pic Tp et de terminaison Tf. Par ailleurs, on constate une diminution de la quantité de chaleur exothermique dégagée en présence de ces charges. En ce point, il a été conclu que que les charges renforçantes agissent comme des puits de chaleurs absorbants une quantité de l'énergie que dégage la résine au cours de sa réaction de cuisson [12,66]. Cette conclusion manque de sens physique vu que la structure du matériau de ces charges ne subit aucun changement physique ou morphologique sous l'effet thermique qu'on lui fait subir au cours d'un essai dynamique.

La diminution de quantité de chaleur exothermique en présence des charges est plutôt reliée à la proportionnalité en masse de résine dans les échantillons testés. Dans ce cas, la présence d'un pourcentage (p%) de charges dans la formulation de résine diminuera la valeur de la quantité de chaleur H de p%. C'est pourquoi, il est d'une grande importance de tenir compte du pourcentage des charges ou du renfort lors de la modélisation du processus de cuisson d'un composite par un procédé donné.

Tableau 3.2: Influence des charges sur la cuisson des résines epoxy et polyester

% Charges	H_{dyn}	T_g	T_p	T_f
10	404	73	143	230
15	384	71	147	235
20	340	70	143	229

3-3 Cuisson en mode isotherme

Comme dans toutes les études antérieures établies sur la cinétique de cuisson des résines thermodurcissables, l'utilisation de la calorimétrie en mode isotherme mène d'un coté à modéliser le processus de cuisson et d'un autre coté, à étudier l'évolution de certains paramètres physiques et chimiques en fonction du temps et de la température. Les propriétés les plus étudiées sont le gel et la transition vitreuse de la résine en question et ce, en fonction du degré de conversion des monomères. Le travail de Gillham et al [67] ainsi que Neag et al [68] forment une excellente revue faisant état de ses recherches entreprises à ce sujet.

Dans cette étude et au tout début, il serait important de connaître le mécanisme de cuisson en mode isotherme afin de mieux interpréter les résultats et modéliser la cinétique de cuisson. Les figures 3.5. a et b montrent l'évolution du flux exothermique dans le cas d'une isotherme à 80°C. L'allure du flux exothermique pour les deux résines, montre bien que le maximum ou le pic a eu lieu à un temps supérieur à zéro et dire même, équivalent environ à 30 ou 40% de la durée totale de l'essai isotherme. En outre, on a mentionné dans

le chapitre précédant que d'une part la résine epoxy est catalysée par une amine aromatique qui à nécessite à cause de sa faible réactivité, un apport de chaleur pour se décomposer même en présence d'un accélérateur. D'autre part, la résine polyester insaturée, est de moyenne réactivité impliquant la présence de deux catalyseurs dont l'un est primaire et l'autre est intermédiaire et final. Suite à cette situation, on peut déduire que le mécanisme de cuisson en mode isotherme est régit par le caractère autocatalytique des résines.

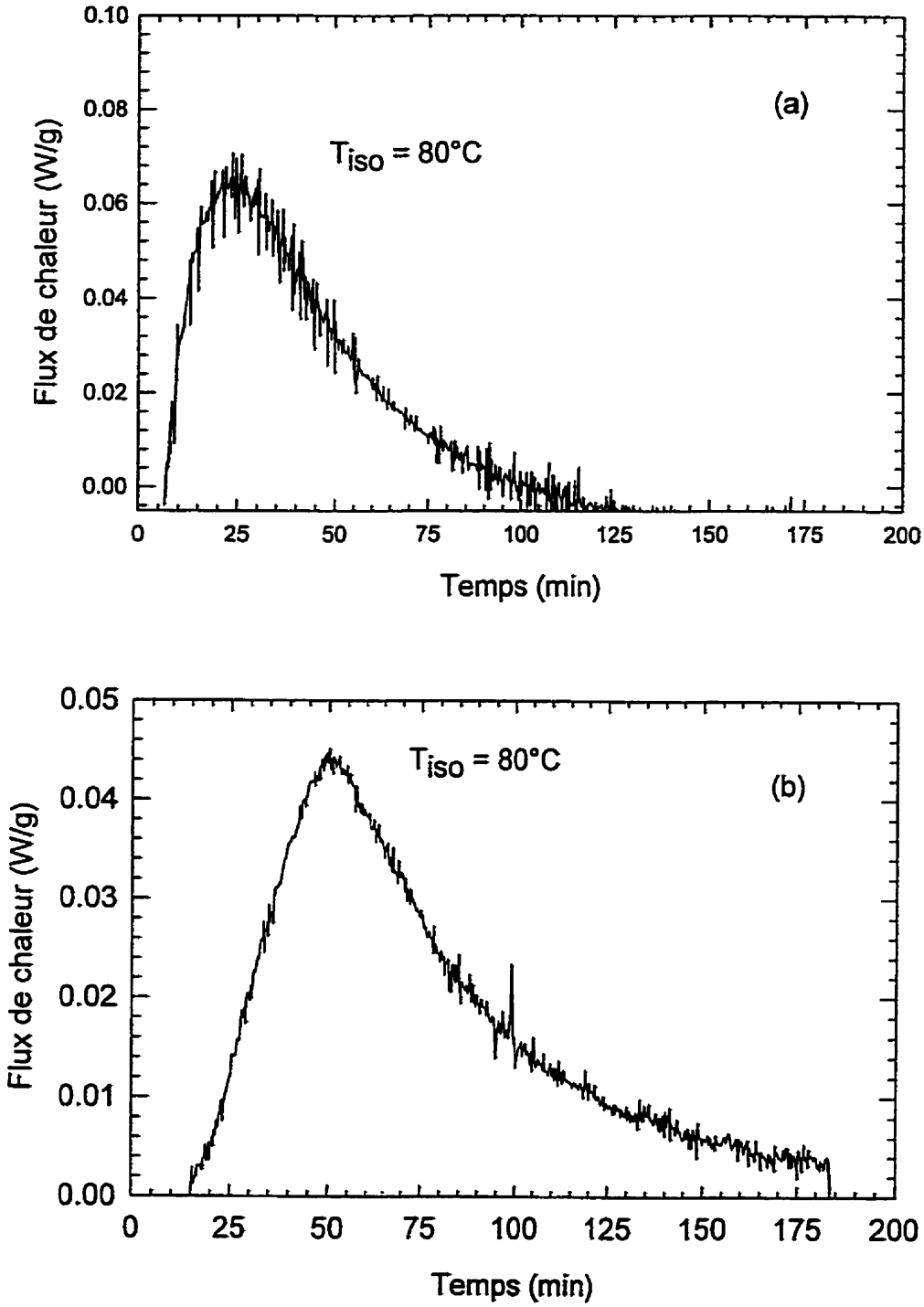


Figure 3.5: Évolution du flux exothermique pour une isotherme à 80°C
(a) Polyester, (b) Epoxy

Les quantités de chaleur dégagées en mode isotherme montrent selon les figures 3.6 a et b, une certaine évolution avec les températures des essais effectués. Pour la majorité des isothermes considérées, cette quantité reste inférieure à celle retrouvée en mode dynamique. Ceci est du fait que le matériau arrête son processus de réticulation suite au phénomène de vitrification. Ce phénomène souvent discuté dans la littérature est la conséquence directe de la diminution de mobilité des chaînes moléculaires liée à l'augmentation de la masse moléculaire du matériau. À ce stade de la réaction, la vitesse de transformation des monomères devient très lente ce qui est accompagné du changement du contrôle cinétique au contrôle par diffusion. Les degrés de polymérisation jusqu'au point de vitrification sont calculés en utilisant la formule suivante:

$$\alpha(t) = \frac{\int_{t_i}^{t_f} \frac{dH}{dt} d}{H_T} t \qquad (3.2)$$

Où α(t) est le degré de polymérisation à un instant donné. Les résultats sont montrés sur les figures 3.7. a et b. Remarquons sur ces figures que le degré de polymérisation final n'atteint pas le maximum de 100% mais augmente avec la température d'isotherme. Ceci s'explique par le fait qu'au cours d'un essai isotherme, la température de transition vitreuse Tg du matériau évolue en augmentant jusqu'à plafonner à une valeur proche de la température de cuisson isotherme Tiso.

De plus, cette température de transition vitreuse augmente en augmentant la température de cuisson Tiso, et comme la vitrification a lieu à cette température Tg, le degré de polymérisation isotherme aura donc le même comportement vis à vis de la température isotherme jusqu'à la vitrification.

Dans le but de poursuivre le processus de réticulation, une post-cuisson dynamique est effectuée pour dévitrifier le matériau en lui faisant subir un essai dynamique à 10°C/min jusqu'à 300°C. Le choix de la température finale pour cette étape de vitrification doit être fait de telle manière à dépasser la température de transition vitreuse maximale que le matériau considéré peut atteindre. En effet, cet essai a permit de déterminer la chaleur de réaction résiduelle Hr. Les figures 3.6.a et b illustrent aussi l'évolution de cette quantité de chaleur pour la réaction résiduelle et se voit diminuer en augmentant la température de cuisson isotherme. En fin de cette post cuisson dynamique, on considère que le réseau tridimensionnel est entièrement construit et la réticulation à eu lieu complètement.

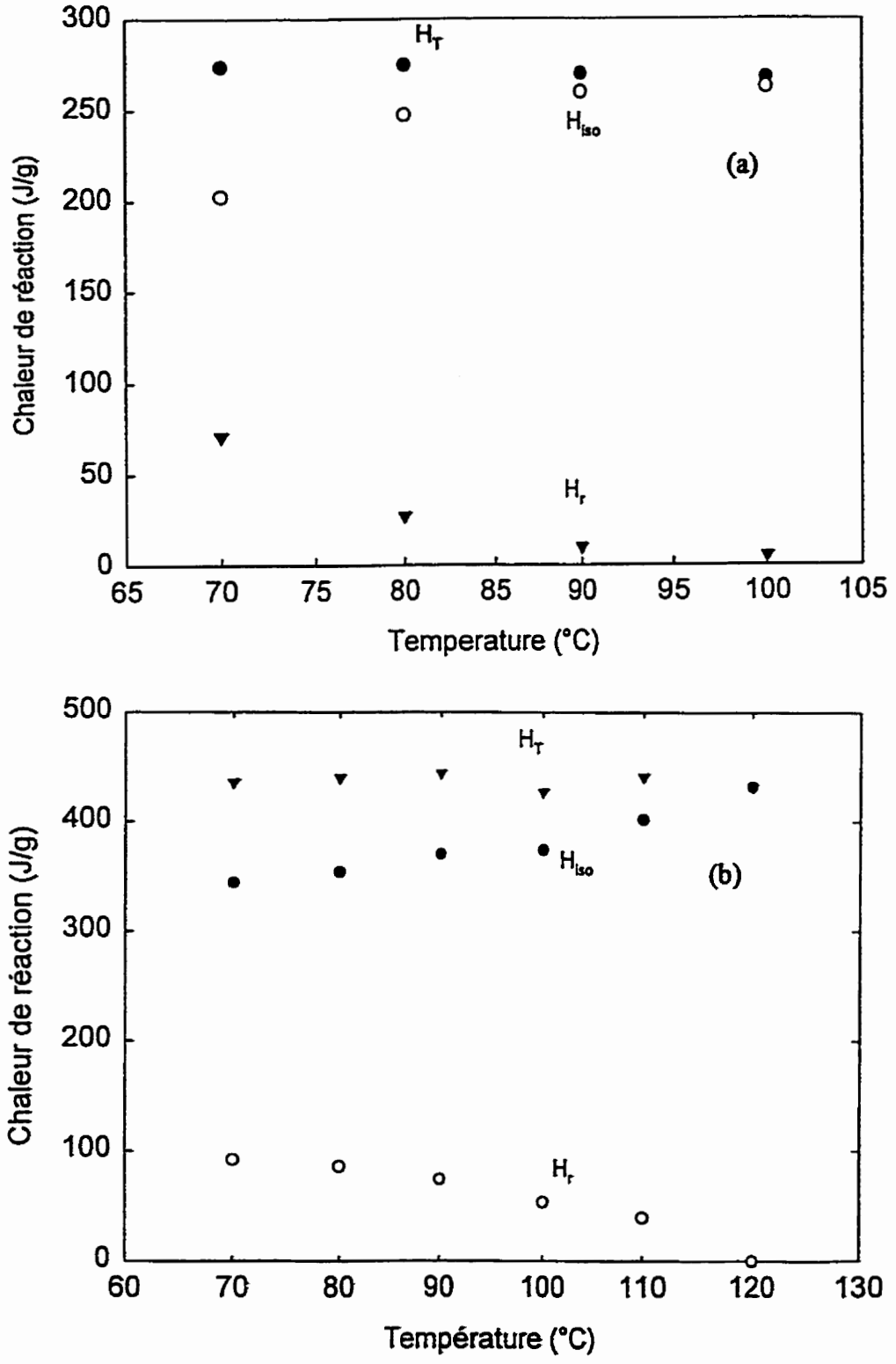


Figure 3.6: Quantités de chaleurs dégagées durant le processus isotherme
(a) Polyester, (b) Epoxy

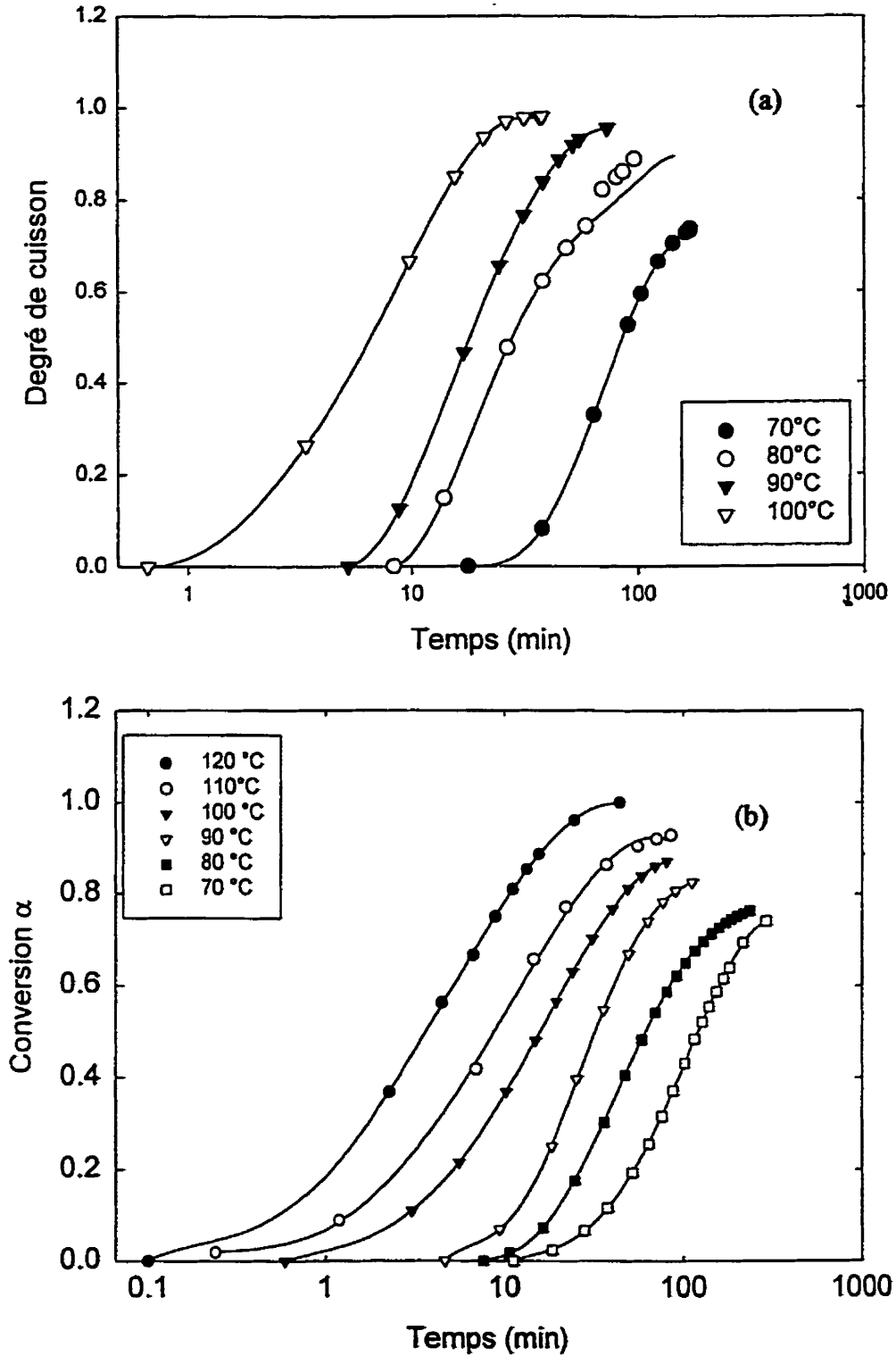


Figure 3.7: Degré de conversion en mode isotherme (a) Polyester, (b) Epoxy

La détermination de la quantité de chaleur totale H_T se fait par addition de la quantité dégagée au cours de l'essai isotherme H_{iso} et ce, jusqu'à vitrification et de celle libérée par la réaction résiduelle H_r. Notons dans la figure 3.6.a et b que cette quantité de chaleur totale reste inchangée et indépendante de la température de l'essai isotherme. De plus, sa valeur se rapproche considérablement de celle dégagée par un essai en mode de cuisson dynamique H. De là, on pourrait conclure que la polymérisation complète d'une formulation de résine thermodurcissable qu'elle soit faite en mode dynamique ou isotherme résultera toujours en un dégagement d'une quantité de chaleur bien déterminée.

Les figures 3.8.a et b montrent le taux de cuisson en fonction du degré de polymérisation pour chacune des résines étudiées. On constate à priori qu'à un temps nul (t = 0), une réaction a lieu dans la formulation de résine ce qui est dû à la présence des groupements hydroxyles (OH) dans les molécules des résines considérées. Suite à ceci, la réaction aura lieu par les mécanismes décrit précédemment. De ce fait, on a conclut que le mécanisme entier des réactions des deux résines étudiées se modélise par l'équation (1.7) du modèle autocatalytique mis au point par Kamal et al [17]. Dans cette équation la valeur de la constante de vitesse k1 est déterminée directement comme étant la valeur initiale du taux de vitesse à un temps nul:

$$k_1 = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{t=0} \tag{3.3}$$

La constante de vitesse de réaction k_2 ainsi que les exposants m et n sont déterminés par ajustement de l'équation du modèle autocatalytique aux résultas expérimentaux tout en se servant de la technique des moindres carrés non linéaires. Les valeurs des taux de constante k_1 et k_2 ainsi que les exposants m et n, montrent une dépendance de la température de cuisson isotherme. Les figures 3.9.a et b ainsi que 3.10.a et b montrent bien les relations entre ces paramètres cinétiques et la température de cuisson. Les équations décrivant ces dépendances sont regroupées dans le tableau 3.3 et nous montrent d'une part que la constante de vitesse k_1 reste toujours nettement inférieure à celle de la constante de vitesse k_2 ; ce qui indique la dominance de la réaction autocatalytique durant la réaction de cuisson. Par contre, en ce qui concerne les exposants m et n, on trouve que leur somme est bien proche de deux pour l'ensemble des résultats des essais isothermes. De plus on constate sur la figure 3.10.a et b, que le paramètre m évolue en diminuant jusqu'à une valeur de température d'essai pour ensuite augmenter. Ce phénomène fut aussi constaté dans certaines études [12,34] évoquant un changement au niveau du mécanisme de cuisson pour une résine étudiée. Les résultats regroupés dans le tableau 3.3 serviront dans les chapitres qui suivent pour modéliser l'évolution des paramètres cinétiques au cours du moulage par pultrusion des composites.

Tableau 3.3: Paramètres cinétiques pour la cuisson des résines epoxy et polyester

Epoxy		Polyester	
Paramètres cinétiques	Equation	Paramètres cinétiques	Equation
k_1 (min^{-1})	$7.22*10^{10}$ exp (-10770/T)	k_1	10^{17} exp(-15900/T)
k_2 (min^{-1})	$5.12*10^{5}$ exp (-6000/T)	k_2	$5.56*10^{9}$ exp (-8920/T)
m	0.936-0.0071T for T< 100°C -0.238+0.0045T for T > 100°	m	0.969 - 0.0078T for T < 80°C 0.0895+0.00325T for T> 80°
n	2-m	n	2-m

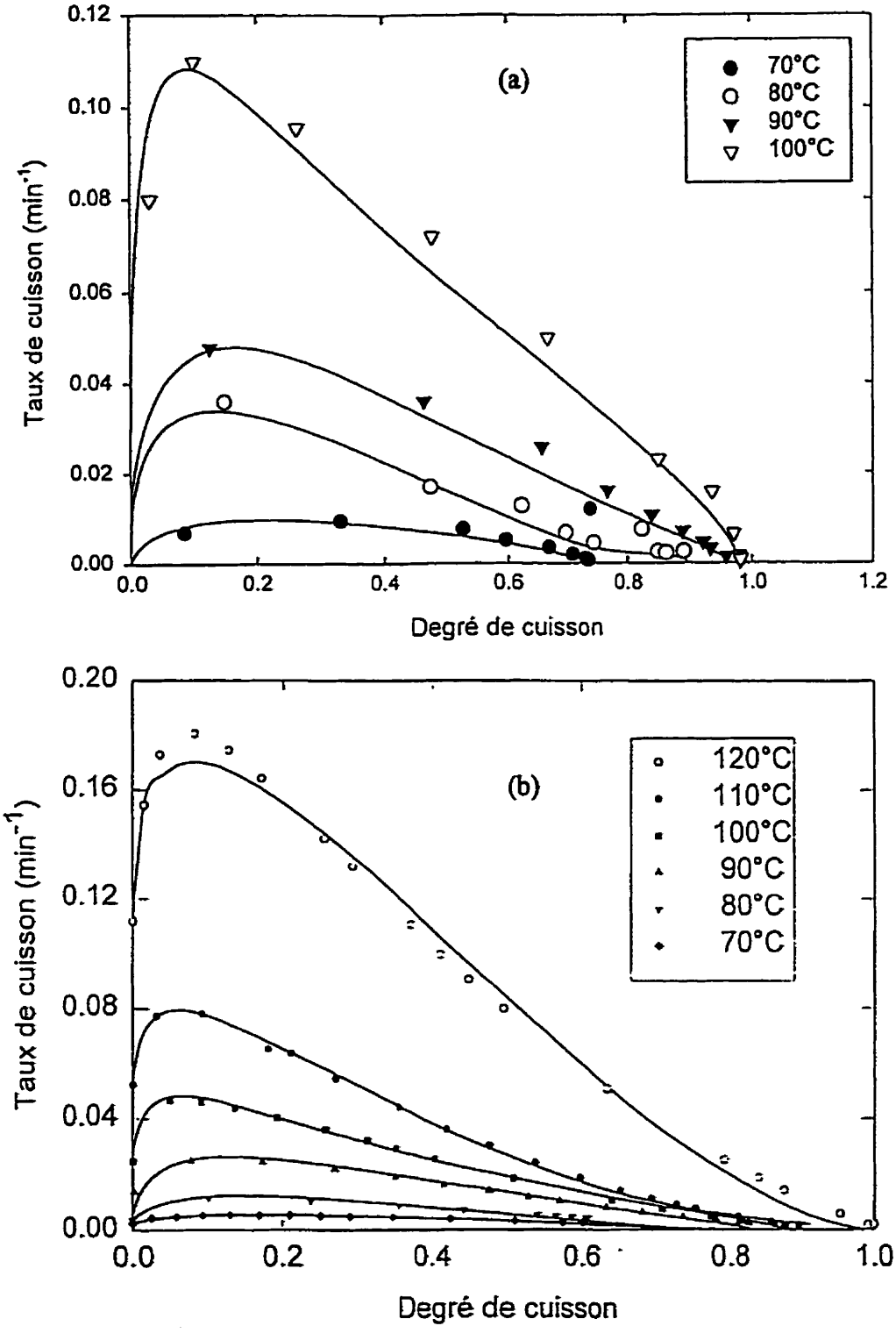


Figure 3.8: Taux de conversion en mode isotherme (a) Polyester, (b) Epoxy

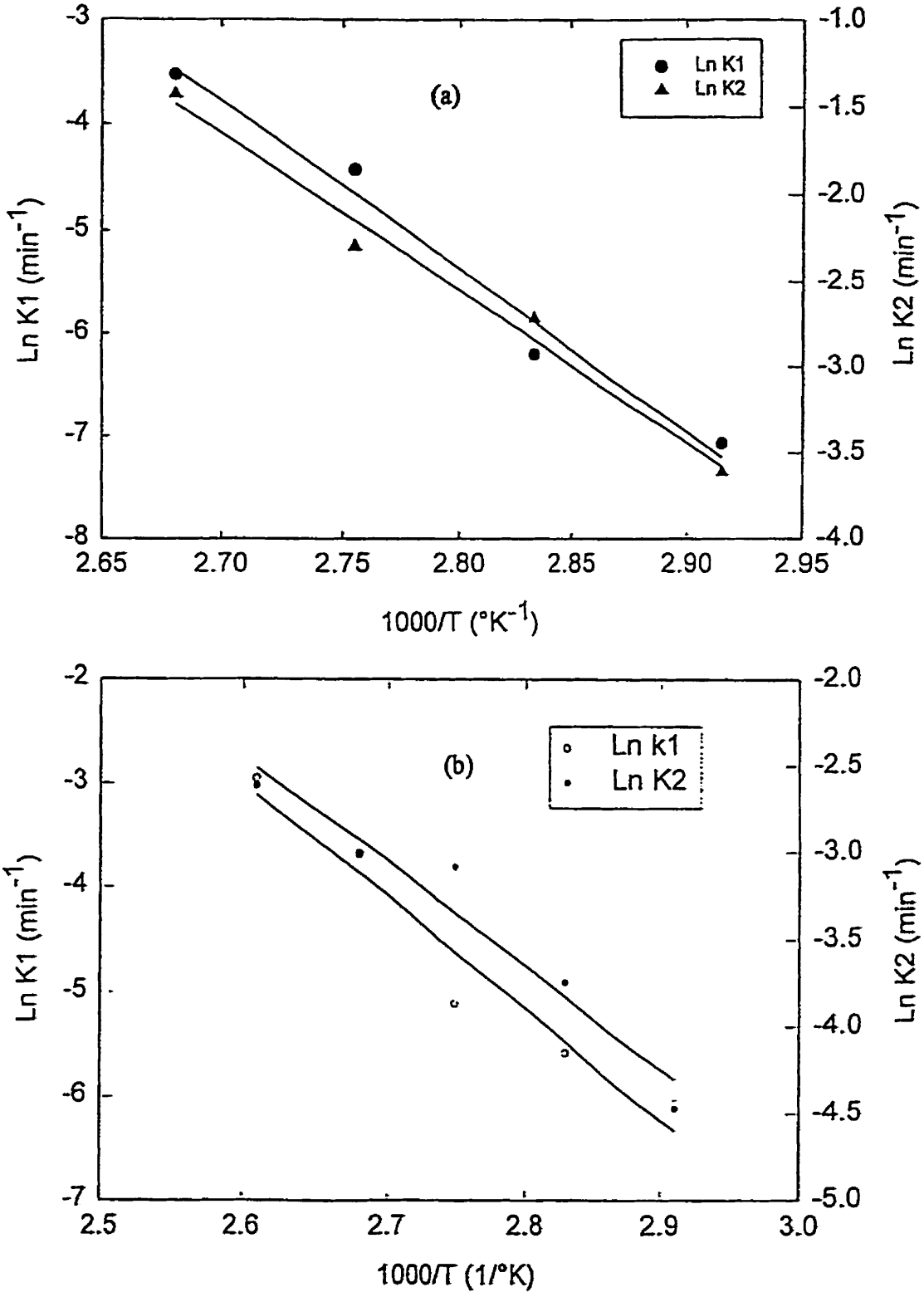


Figure 3.9: Constantes de vitesse de réaction en mode isotherme (a) Polyester, (b) Epoxy

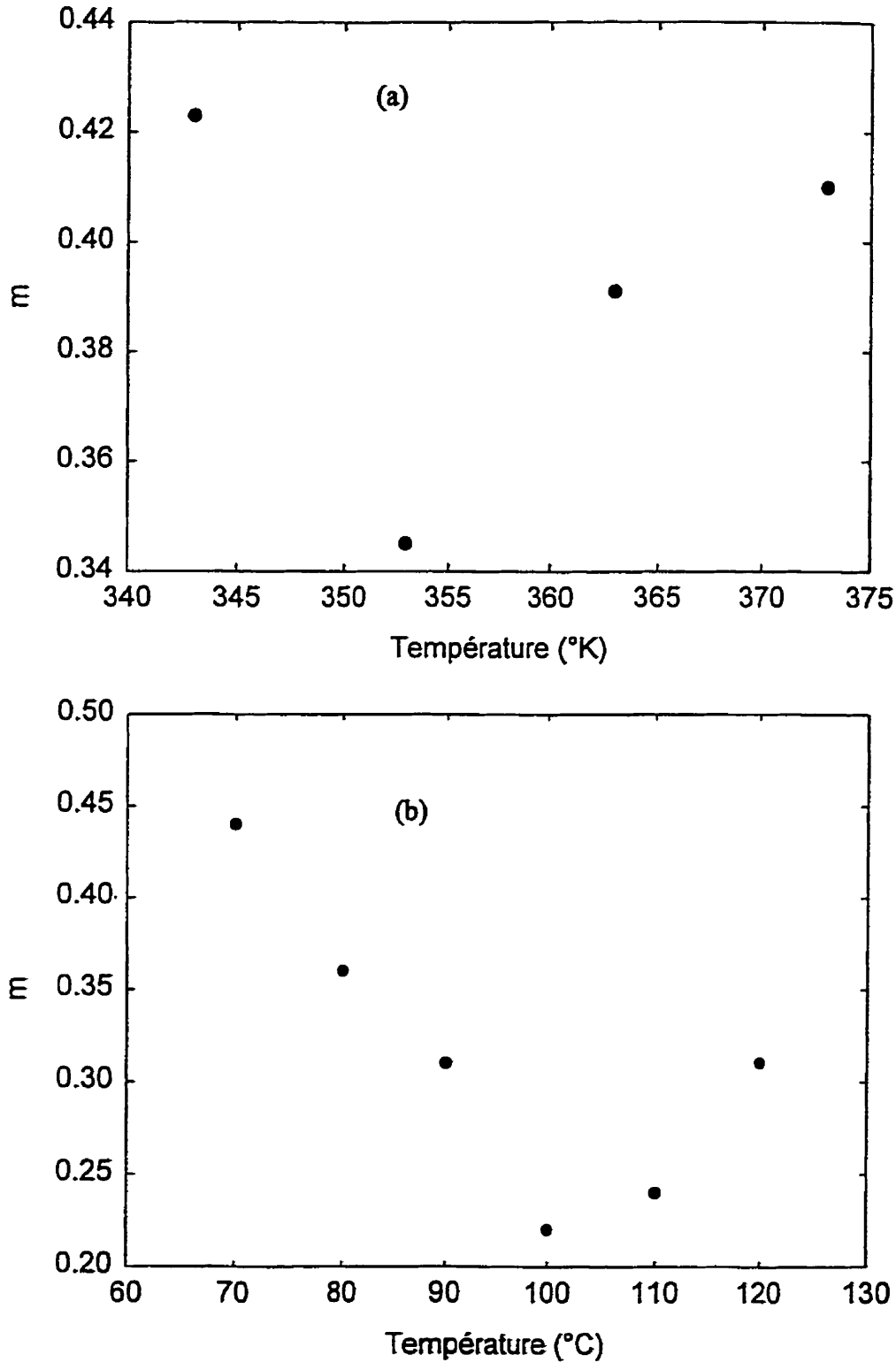


Figure 3.10: Évolution de l'exposant m en fonction de la température isotherme (a) Polyester, (b) Epoxy

Une fois rendue à ce stade, il est maintenant possible de modéliser la cinétique de cuisson en mode isotherme des résines considérées. Sur les figures 3.8.a et b, on compare les résultats expérimentaux à ceux obtenus par l'équation du modèle autocalytique pris en compte. La concordance entre ces résultats montre bien la validité d'application de ce type de modèle à la cuisson des résines dans notre cas et par conséquent, il devient alors possible de modéliser et prédire adéquatement le processus de cuisson à des températures autres que celles utilisées dans cette approche. En effet, il est d'autant plus important de modéliser la cinétique de cuisson d'une part, à de basses températures et éliminant ainsi les pertes de temps d'expériences et d'autres part, à des températures élevées afin de diminuer le doute des pertes thermiques pouvant avoir lieu lors des essais isothermes dans un analyseur thermique tel que le calorimètre. Cependant, il reste à la responsabilité de l'utilisateur de ce modèle de tenir compte du changement de certains paramètres physiques tels que la chaleur spécifique, la densité ainsi que la conductivité thermique. Il est aussi question de l'effet de la vitrification du matériau qui joue un rôle prépondérant durant la cuisson isotherme de tels polymères. La modélisation de la cinétique de cuisson isotherme se trouve alors d'une grande nécessité notamment dans le cas du moulage des polymères ou polymères renforcés à des températures constantes.

3-4 Relation entre la cuisson en mode dynamique et en mode isotherme

Dans les deux sections précédentes, nous avons étudié séparément la cinétique de

cuisson en mode isotherme et en mode dynamique des formulations de résine epoxy et polyester insaturée. Suite à ceci, nous allons présenter une nouvelle approche basée sur un développement semi-empirique pour lier la cuisson en mode dynamique et en mode isotherme. Pour ce faire, nous allons procéder en deux grandes parties. Une partie où l'on expliquera le passage du mode isotherme au mode dynamique et la deuxième partie sera consacrée à l'inverse. Pour chacune de ces deux parties, les étapes à suivre seront établies par succession.

3-4-1 Passage du mode isotherme au mode dynamique

Pour cette première partie de la relation entre le mode isotherme et le mode dynamique, nous nous sommes basés sur les résultats des degrés de cuisson en mode isotherme et ce, pour les températures utilisées lors des essais. Le fait de connaître le mécanisme de cuisson des résines considérées, cela nous a permit de choisir le modèle le mieux approprié pour représenter leurs cinétiques de cuisson en mode isotherme. Dans ce qui suit, nous présentons étape par étape, le passage du mode isotherme au mode dynamique:

1- Connaissant l'équation du modèle cinétique qui représente le mieux le taux de cuisson en fonction du degré de cuisson, déduire la dépendance des paramètres cinétiques tels que k_1, k_2, m et n en fonction de la température. Ces paramètres sont illustrés dans le tableau 3.3.

2- Utiliser les équations liant les paramètres cinétiques à la température pour produire les courbes du degré de cuisson α en fonction du temps $[\alpha - t]_T$, et ce pour des isothermes allant

de la température ambiante (T = 25°C) jusqu'à une température assez élevée. Dans notre cas, ces prédictions ont été établies jusqu'à une température de 160°C pour la cuisson des deux résines.

3- Transformer les diagrammes des degrés de cuissons isothermes $[\alpha - t]_T$ en digrammes d'isoconversions $[t\text{-}T]_\alpha$. Ce type de représentation illustre le temps consommé durant un essai isotherme à une température donnée pour atteindre un degré de cuisson bien défini. Un tel processus pourrait être lent ce qui peut provoquer certaines erreurs de traitement. C'est pourquoi dans notre cas; un programme simple de calcul matriciel établi en langage C++, nous a permit de minimiser considérablement le temps de traitement et d'éviter les erreurs. Ainsi, les résultats sont regroupés dans la figure 3.11.qui représente les courbes d'isoconversions obtenues suite au traitement décrit dans cette étape.

4- Sur les diagrammes d'isoconversions, représenter la relation liant la température durant un essai dynamique au temps pour une vitesse de balayage donnée. Ainsi, cette représentation sera une droite avec une pente égale à l'inverse de la vitesse de chauffe durant l'essai dynamique à prédire.

5- Une fois la droite schématisée, on prélève un par un, les points de son intersection avec les courbes consécutives des degrés de conversions. Ces points auront pour coordonnées (t_i, α_i). Il est à noter que la coordonnée t_i pour chacun des points prélevés, représente le temps mis par le matériau pour passer d'un degré de cuisson α_{i-1} à un degré de cuisson supérieur α_i. Cette opération doit se répéter jusqu'à un degré maximal allant jusqu'à 100% de conversion.

6- La procédure dans l'étape précédente (étape 5) doit être reproduite pour toutes les vitesses de chauffe dont on veut chercher les degrés de conversions correspondants.

7- Sur un diagramme $[\alpha - t]_v$, présenter les résultats découlant des étapes 5 et 6 pour illustrer le degré de conversion dynamique à des vitesses choisies. Les figures 3.12.a et b montrent les résultats de cette approche tout en les comparant aux résultats expérimentaux déjà discutés précédemment. Selon ces figures, on constate que la bonne concordance des résultats démontre bien la validité de la présente technique. De plus, cette reproduction des degrés de cuisson des essais dynamiques établie à partir des résultats en mode isotherme confirme bien l'existence du lien entre la cinétique de cuisson d'une résine quelconque qu'elle soit étudiée en mode dynamique ou en mode isotherme.

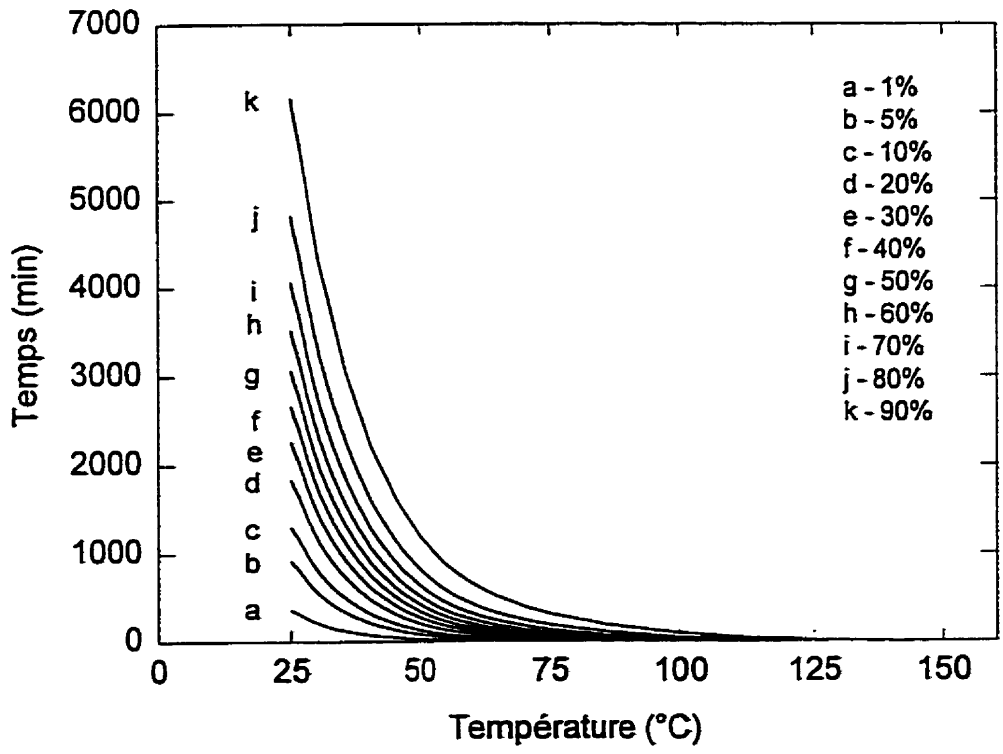


Figure 3.11: Courbes d'isoconversions isothermes

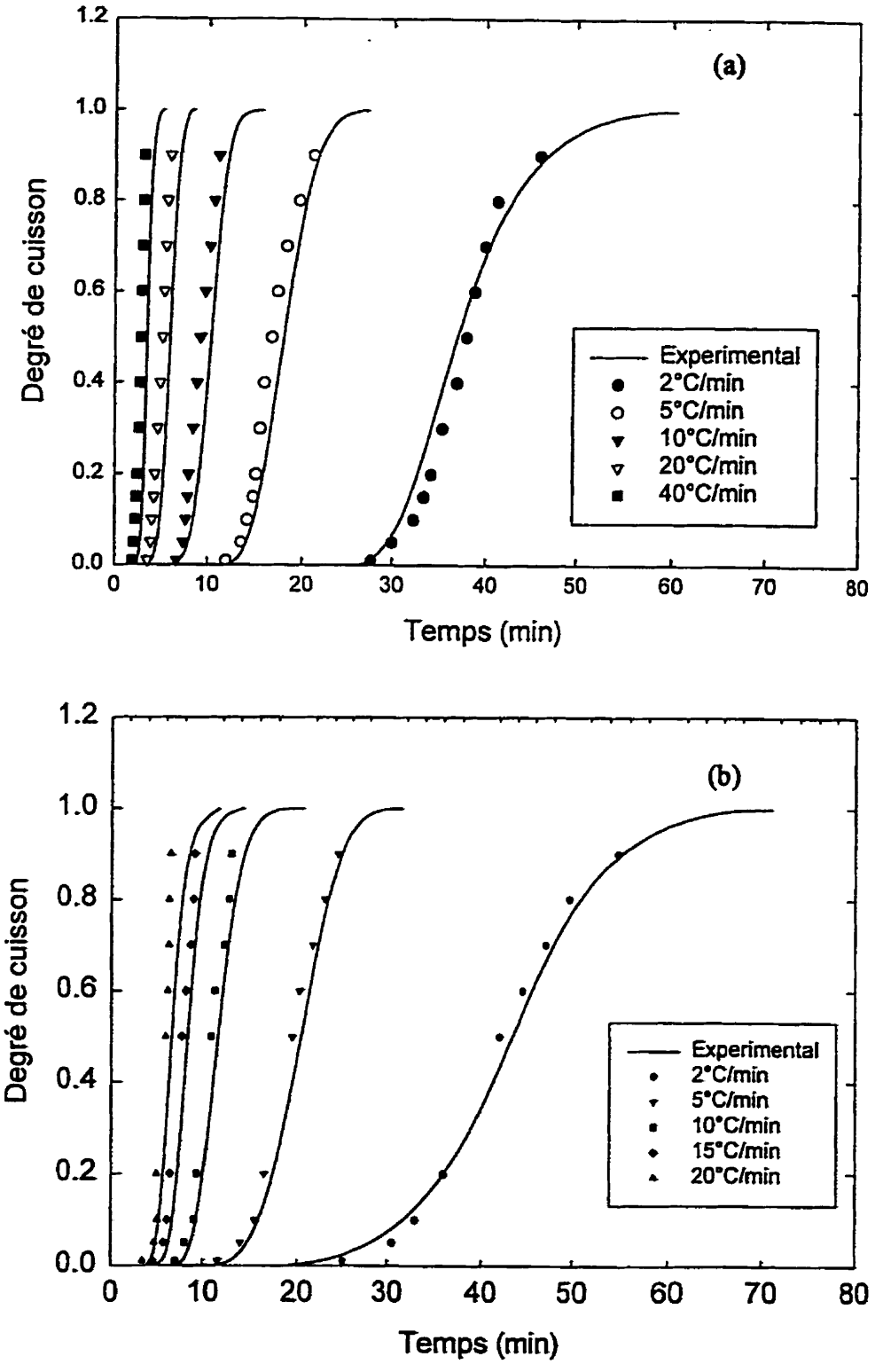


Figure 3.12: Comparaison des résultats prédits avec les résultats expérimentaux (a) Polyester, (b) Epoxy

3-4-2 Passage du mode dynamique au mode isotherme

Contrairement au mode isotherme, la littérature ne fait pas état de recherches établies pour modéliser la cinétique de cuisson en mode dynamique. D'un autre coté, les modèles cinétiques existant ne sont développés que pour prédire un mécanisme de cuisson en mode isotherme et ce à des températures ne pouvant être réalisées expérimentalement. Par ailleurs, la présente étude nécessite comme il a été dans le cas de la cuisson en isotherme, un ensemble de données sous forme de courbes d'isoconversion. Cette fois ci, les courbes isoconversions sont plutôt représentées par le temps nécessaire pour atteindre un degré de cuisson donnée pour une vitesse bien déterminée $[t\text{-}V]_\alpha$. Le résultat de cette représentation est illustré sur la figure 3.13 a et b. Comme on peut le constater, la représentation logarithmique de ces courbes d'isoconversions est bien décrite par l'équation d'une droite qui dans notre cas, prend la forme suivante:

$$t = 10^a V^b \tag{3.4}$$

où le symbole t représente le temps nécessaire à une résine pour atteindre un degré de conversion donné durant un essai dynamique à une vitesse de balayage V. Les exposants a et b sont respectivement l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite sur la figure 3.13. Dans le cas des résines epoxy et polyester étudiées, l'exposant b se trouve avoir une valeur fixe et égale à -0.8.

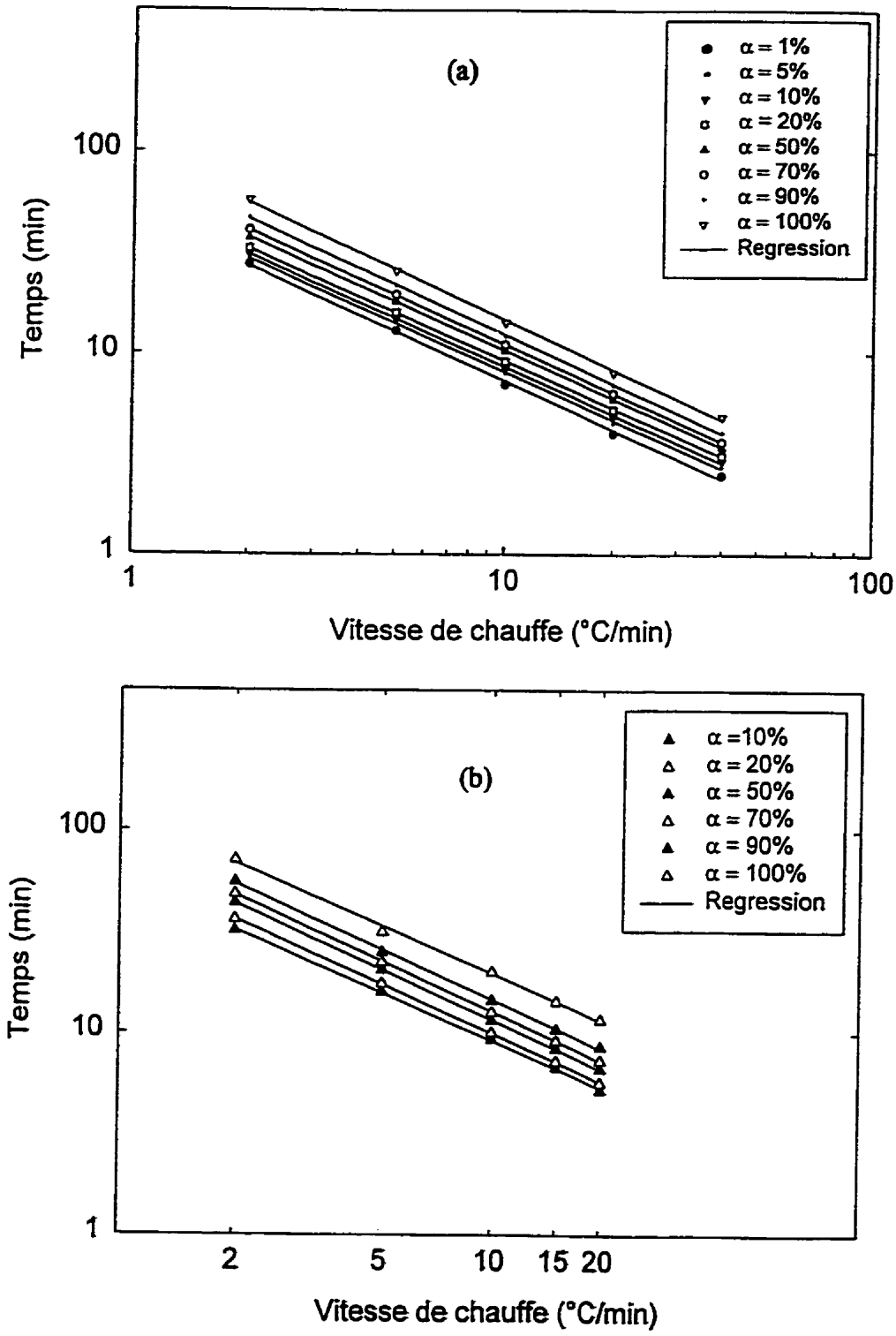


Figure 3.13: Représentation logarithmique de l'isoconversion en mode dynamique
(a) Polyester, (b) Epoxy

Basé sur les données d'isoconversions tel que montré précédemment, le passage du mode dynamique au mode isotherme en terme de degré de conversion se fera alors à travers les étapes suivantes:

1- Produire un ensemble de données d'isoconversions $[t\text{-}V]_\alpha$ et ce, en utilisant l'équation (3.5) pour prédire les degrés de conversion à des vitesses plus petites et plus grandes que celles utilisées lors des essais dynamiques.

2- Transformer les courbes d'isoconversions $[t\text{-}V]_\alpha$ en courbes isoconversions $[t\text{-}T]_\alpha$ similaires à celles obtenues pour le mode isotherme mais en tenant compte que la température en abscisse est définie par l'équation:

$$T = Vt + T_0 \qquad (3.5)$$

où T est la température de l'échantillon durant un essai dynamique et T_0 est la température initiale de l'essai. Les figures 3.14 a et b montrent le résultat de cette transformation.

3- Sur ces figures 3.14, une droite verticale démarrant de l'axe de température croisera les courbes isoconversions et ce, en commençant par un degré de conversion assez petit. On note alors le temps nécessaire pour passer d'un degré de conversion donné à degré de conversion plus élevé afin de recueillir un maximum de données sous forme de $[\alpha\text{-}t]_T$.

4- Finalement, les données recueillies en terme de degré de cuisson $[\alpha\text{-}t]_T$ seront représentés sur un digramme illustrant l'évolution de la conversion isotherme en fonction du temps. Dans les figures 3.15 a et b, on compare les résultats de cette technique avec ceux obtenus expérimentalement par le moyen de la calorimétrie différentielle (DSC). La bonne concordance de ces résultats pour l'ensemble des essais isothermes démontre l'aptitude d'une telle technique à bien prédire la conversion isotherme en partant de la conversion dynamique.

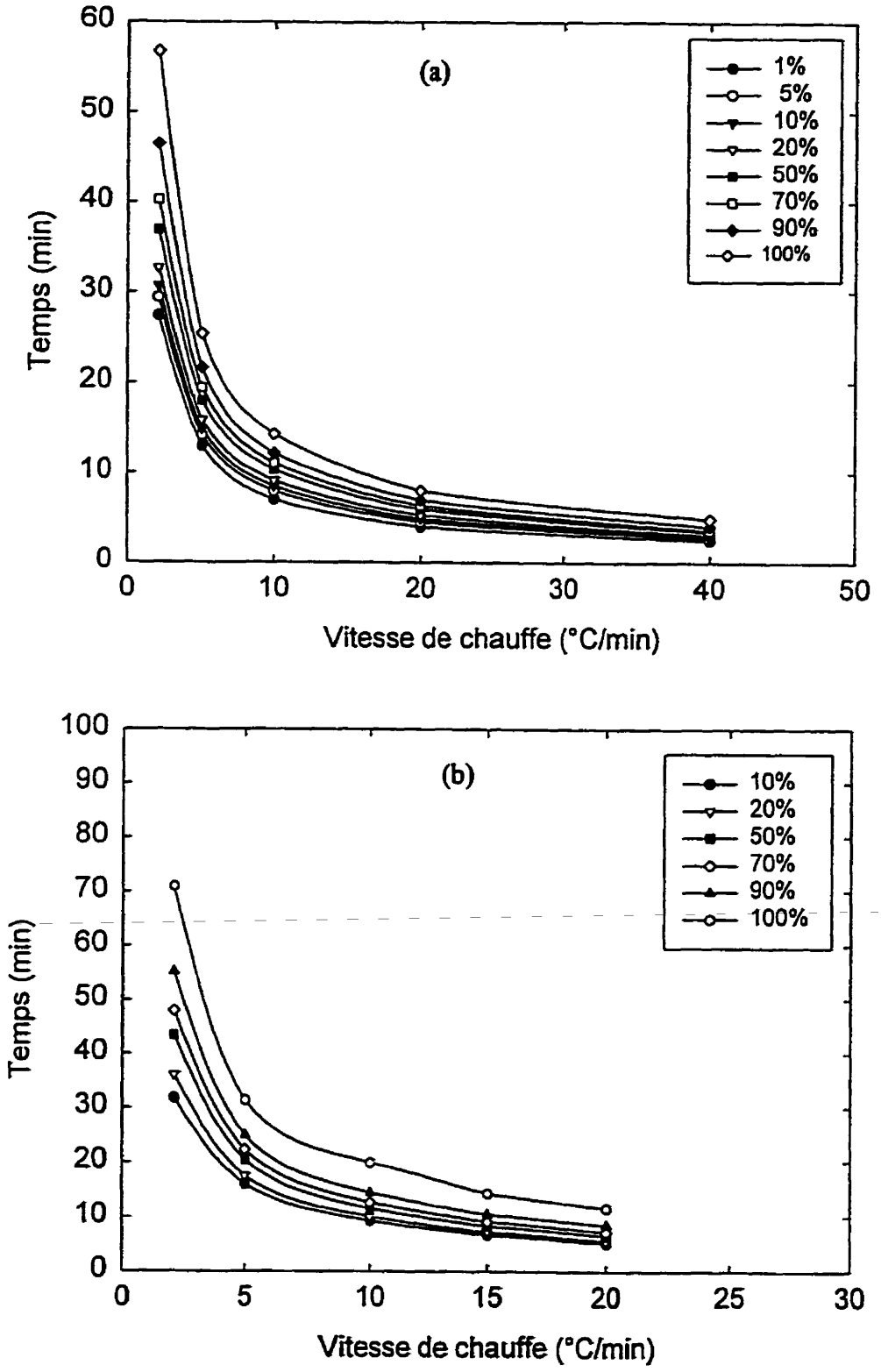


Figure 3.14: Courbes temps-température en mode dynamique (a) Polyester, (b) Epoxy

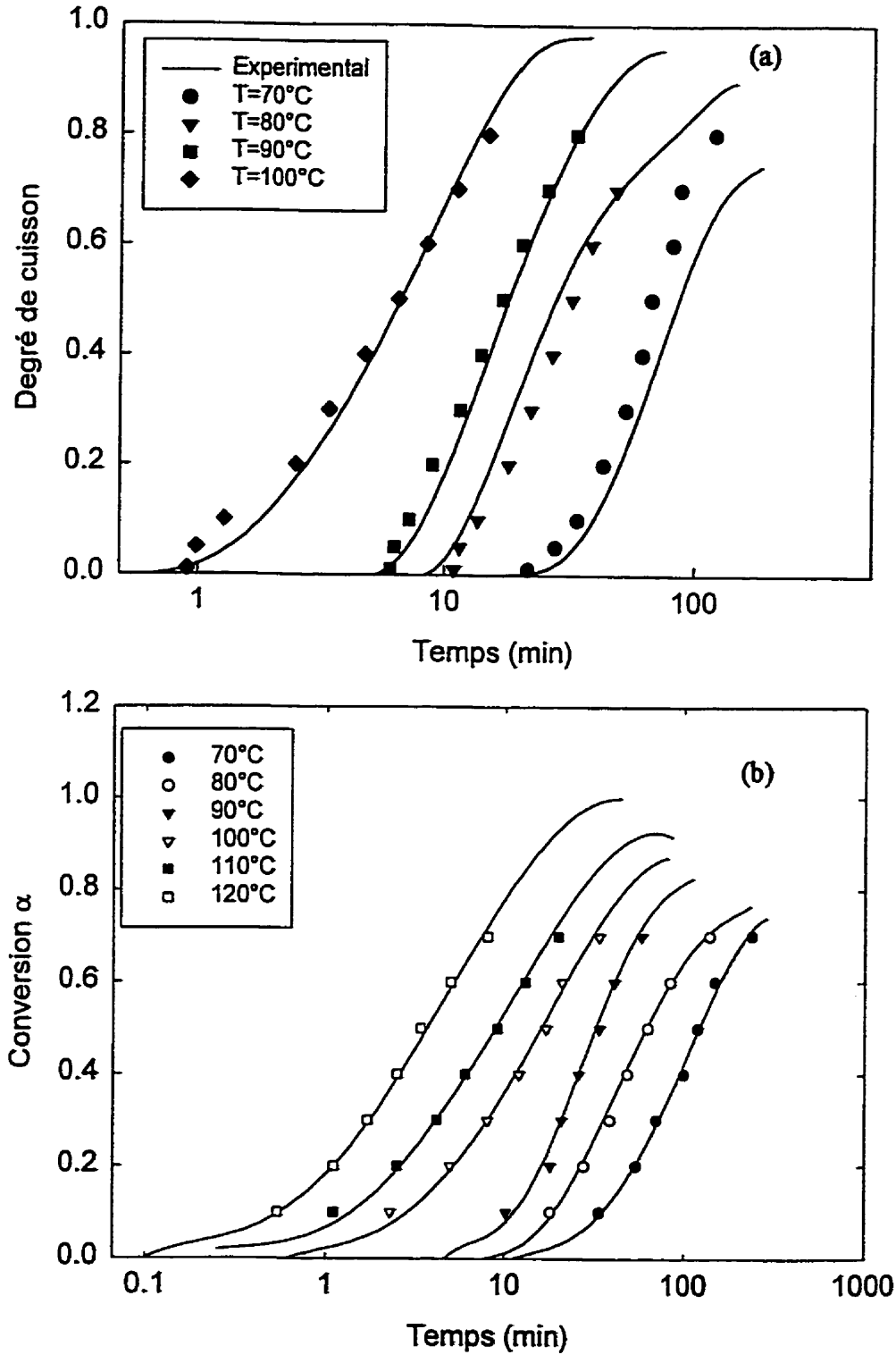


Figure 3.15: Comparaison des résultats prédits avec les résultats des essais isothermes (a) Polyester, (b) Epoxy

Par le passage du mode dynamique au mode isotherme, la relation entre la cuisson d'un polymère en mode dynamique et mode isotherme se trouve existante et ce par une méthode semi-empirique basée sur l'isoconversion issue de la conversion selon les deux modes de cuisson. La représentation de la conversion d'un polymère au cours de sa cuisson qu'elle soit en mode dynamique ou en mode isotherme sous forme d'isoconversion est d'autant plus utile qu'elle sert d'une part à l'établissement de fenêtres opératoires pour un procédé donné et d'autre part, au lien existant entre les différents modes de cuisson tel qu'il a été démontré dans le présent chapitre. En effet, l'existence du lien entre la cuisson en mode dynamique et celle en mode isotherme vient soulever l'ambiguïté de ce phénomène longuement discuté dans la littérature [42,43,44].

La technique proposée se trouve très utile pour la modélisation et la simulation des phénomènes thermiques engendrant la cuisson des polymères durant les procédés de mise en oeuvre des matériaux composites. En ce point, l'ensemble des travaux traitant de la modélisation de ces phénomènes a été basé sur des résultats de cuisson expérimentaux et plus spécifiquement sur la conversion des polymères en mode isotherme. Cependant, et comme il a été souvent mentionné dans la littérature, la pertinence de ce mode de cuisson n'est discutable qu'en terme de temps nécessaire à l'obtention d'un résultat utilisable. La durée des essais pour les isothermes réalisables expérimentalement est tellement longue que les tendances vers leur modélisation par des simplifications majeures devient un débouché unique mais résultant parfois en des erreurs considérables. C'est à cet effet que la présente

technique vient jouer un rôle majeur en diminuant d'une façon significative, la durée de traitement et d'obtention des résultats nécessaires. En effet, dans les chapitres qui suivent, nous allons démontrer qu'avec de simples essais dynamiques réalisés sur une formulation de résine destinée à la mise en oeuvre d'un composite; il devient possible de prédire la cuisson en mode isotherme et d'injecter ce résultat dans les équations à résoudre pour déterminer les paramètres recherchés pour optimiser le procédé de pultrusion.

CHAPITRE IV : ÉTUDE DU PROFIL DE TEMPÉRATURE ET DU DEGRÉ DE CONVERSION DU MATÉRIAU DANS LA FILIÈRE DE PULTRUSION

4-1 Introduction

Le présent chapitre traite de l'étude des phénomènes thermique et chimique ayant lieu durant la mise en oeuvre d'un composite par le procédé de pultrusion. Plus spécifiquement, nous allons nous concentrer sur le déroulement de ces phénomènes dans la filière chauffée en vue de déterminer le profil de température et du degré de cuisson du composite voyageant à travers cette filière. Évidement, l'influence de certains paramètres de mise en oeuvre sur la température et la cuisson du matériau sera discutée au cours de ce chapitre. Ce point fera l'objet d'une discussion et une comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats obtenues par modélisation numérique.

4-2 Étude des phénomènes dans le procédé de pultrusion

Lors de la mise en oeuvre par pultrusion, l'ensemble renfort et matrice constituant le composite est en contact continu avec la paroi interne de la filière chauffée. Cette filière est constituée principalement d'un bloc d'acier chauffé d'une manière thermorégulée créant ainsi un profil de température bien déterminé. C'est ainsi qu'on la considère comme étant la source principale de chaleur nécessaire à la polymérisation de la résine. Le passage du

matériau à travers cette source de chaleur engendre des transformations de type morphologique dont la résine est le siège. Ces transformations se résument par le passage d'un état liquide visqueux à un état de gel et par la suite d'un état de gel à un état solide vitreux. Ces transformations sont le résultat d'une part du transfert thermique par conduction entre la filière chauffée et le matériau ce qui constitue le phénomène thermique. D'autre part, les transformations se poursuivent sous l'effet du phénomène chimique où la chaleur exothermique dégagée par la réaction de cuisson de la résine constitue la seconde source de chaleur dans l'étude du procédé.

Dans le procédé de pultrusion, le phénomène thermique est subdivisé en deux phases. La première phase se déroule dans le moule et ce, par conduction de la chaleur provenant de la surface externe chauffée par des cartouches ou de plaques chauffantes jusqu'à la paroi interne chromée où le contact a lieu avec le matériau. Le démarrage de production n'a lieu que si l'état stable en température dans la paroi interne est atteint, le transfert thermique par conduction dans la filière n'est souvent pas pris en compte lors de l'étude des phénomènes thermiques en pultrusion. Toujours dans cette première phase de transfert thermique, il y'a les pertes de chaleur en surface par convection et rayonnement. Ces pertes n'ont pas été considérées dans la majorité des études établies dans le cadre de la pultrusion du moment où elles sont compensées automatiquement par un apport de chaleur régulé provenant du système de chauffage en place. En effet, dans le cadre de la présente étude, cette phase de transfert thermique ne sera pas considérée vu que les dispositions actuelles en terme de

moyen de chauffage font en sorte qu'elle n'influence pas le déroulement du procédé.

La deuxième phase du transfert thermique est bien celle ayant lieu entre la paroi interne de la filière et le matériau au cours de sa résidence dans la cavité de la filière. Ce phénomène est toutefois plus complexe à étudier. Notons en ce point que le matériau en question est formé de deux constituants distincts qui sont le renfort fibreux et la matrice résineuse. Dans ce cas, le renfort (fibre de verre, carbone ou kevlar) est considéré comme la partie solide qui est le siège de transfert de chaleur par conduction et rayonnement comme dans tout corps solide soumis à un changement de température. Cependant, dans le cas de la pultrusion et en passant par la filière chauffée, le renfort ne subit aucun changement morphologique sous l'effet de la chaleur susceptible de se produire au cours du procédé. Par ailleurs, la présence du renfort joue un rôle majeur pour faciliter la conduction de chaleur de la filière vers la résine et ce ci se traduit par sa forte conductivité thermique comparée à celle des résines. Pour ce qui est de la résine qui constitue la phase liquide du matériau à son entrée dans la filière, le phénomène thermique est d'une importance majeure durant son déplacement dans la cavité. Le transfert thermique se produit alors par conduction entre la filière et la résine créant un champs thermique dans la résine évoluant de la surface externe au centre du profilé à pultruder. À un moment donné et ce à l'intérieur de la filière, le champs thermique créé dans la résine incite le catalyseur ou l'agent de cuisson à amorcer la réaction de cuisson qui en se déroulant; dégage une certaine quantité de chaleur exothermique considérée comme une source d'apport de chaleur jusqu'à la vitrification ou

la solidification du matériau. Cette source de chaleur fait en sorte que le transfert thermique commence par le centre du profilé en se dirigeant vers sa paroi externe créant ainsi une surchauffe en ce qui concerne la filière qui sera régulée pour compenser l'écart de température.

Le deuxième phénomène ou phénomène chimique est à son tour créé par la réaction de polymérisation qui a lieu sous l'effet de la température. Ce phénomène influence en majeure partie le degré de conversion de la résine sans pour autant négliger son impact sur les propriétés du matériau qu'elles soient de type mécanique, physique, chimique... etc. Ce type de phénomène se présente par le transport des espèces chimiques produit par l'écoulement de la résine dans une partie de la filière et par la réticulation du polymère. On tient compte de la réticulation du polymère à l'aide d'un terme source dépendant de la réactivité du polymère en question et ce en la reliant à son degré de conversion et sa température par le moyen d'un modèle cinétique bien approprié. Dans le cas de la présente étude, le modèle cinétique est déjà discuté dans le chapitre précédent.

Le dernier phénomène à étudier au cours de ce travail est celui relié au changement de viscosité du polymère durant sa polymérisation. Ce phénomène dit rhéologique est fortement dépendant des phénomènes discutés précédemment et concerne la relation entre la viscosité et la température du matériau ainsi que l'évolution de cette viscosité en fonction du degré de conversion. En réalité, ces relations font partie intégrante du processus de

modélisation du procédé du moment où elles déterminent le champs des vitesses qui caractérise l'écoulement de la résine aussi bien que sa nature durant sa polymérisation. L'évolution de la viscosité en fonction des paramètres température et degré de conversion détermine l'état de la résine jusqu'à certain stade durant le procédé de pultrusion et ce par des relations constitutives. Ces relations restent donc valables tant qu'on est en présence d'un certain écoulement de la résine. Notons que cet écoulement prend fin juste au moment où la résine atteint sa phase de gel. Au-delà du point de gel, la résine ne coule plus et ces lois constitutives ne s'appliquent. Ce changement d'état de matière du matériau au cours de sa cuisson sera traité plus en détail au cours du prochain chapitre.

Finalement, il est question de prendre en compte l'effet de la température et de l'avancement du degré de conversion de la résine sur les propriétés physiques du composite à fabriquer. Certains de ces paramètres évoluent mais d'une façon non significative ne pouvant pas affecter le déroulement du processus de cuisson. Ceci est le cas de la chaleur spécifique C_{pc}, la densité ρ_c ainsi que la conductivité thermique k_c du composite. Par ailleurs, l'évolution d'autres paramètres tel que la transition vitreuse Tg et les propriétés mécaniques seraient un point clé à étudier du moment où elles sont affectées par le déroulement du procédé de fabrication.

4-3 Modélisation mathématique des phénomènes thermique et chimique en pultrusion

4-3-1 Méthodes numériques

Plusieurs modèles mathématiques ont été développés dans la littérature pour l'étude des phénomènes surgissant dans une filière de pultrusion. Ces modèles ont été basés sur des hypothèses qui différent d'une étude à une autre et ont été établis par des méthodes numériques bien connues telles que les éléments finis [69,70], les différences finies [71-74] ainsi que la méthode du volume de contrôle [55].

La méthode des éléments finis est en bref, un moyen de modélisation visant la recherche de solutions à l'aide des fonctions d'interpolations. Ça consiste à discrétiser un domaine donné en un nombre de domaines élémentaires appelés éléments. C'est alors une méthode qui aborde un problème par des solutions approchées basées sur les approximations.

La méthode de volume de contrôle ou volume fini est beaucoup plus spécifique à la résolution des équations de conservations de masse, d'énergie et de quantité de mouvement. Le travail de Pathankar [75] décrit clairement la construction des volumes de contrôle à partir des noeuds de maillage. La solution ainsi obtenue à l'intérieur d'un volume construit est supposée par hypothèse comme étant constante reliant par le fait même les solutions retrouvées sur les noeuds délimitant le volume en question.

La méthode de différences finies consiste à remplacer le domaine physique à étudier par un ensemble de noeuds obtenus par discrétisation où toutes les inconnues sont ramenées. De ce fait, les équations aux dérivés partielles sont développées et remplacées par des combinaisons linéaires basées sur le développement en série de Taylor.

Dans le cadre de ce projet, la méthode des différences finies a été adoptée pour étudier les phénomènes thermiques et chimiques pour la simplicité du concept mathématique de la discrétisation employée dans ce cas. En effet, cette méthode est facilement applicable aux géométries de profilés possibles à fabriquer par pultrusion. Les hypothèses et les conditions rentrant dans le cadre de la recherche de solutions sont aussi imposées d'une façon aisée. Pour plusieurs catégories de problèmes déjà abordés, elle a démontré une aptitude de recherche de solutions assez prometteuse.

4-3-2 Résolution du problème

4-3-2-1 Bilan énergétique

Dans une filière de pultrusion, le bilan énergétique s'exprime comme étant l'énergie stockée par la masse du composite (renfort/matrice) qui est égale à la somme de l'énergie transférée à cette masse et celle générée par la réaction de cuisson. La représentation mathématique en trois dimensions de ce bilan énergétique peut s'exprimer sous la forme

suivante:

$$\rho_c C_{pc} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(k_x \frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(k_y \frac{\partial T}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(k_z \frac{\partial T}{\partial z}\right) + \rho_r w_r \Delta H \frac{d\alpha}{dt} \qquad (4.1)$$

Où les symboles ρ_c, C_{pc}, k_x, k_y et k_z représentent respectivement la densité, la chaleur spécifique, la conductivité thermique dans la direction x, y et z du système d'axes choisi. ρ_r et w_r sont la densité et le pourcentage massique de la résine. Le symbole T représente la température absolue du matériau exprimée en degré Kelvin.

Les termes de cette équation aux dérivées partielles sont respectivement le terme transitoire (terme de gauche), les termes de transfert de chaleur par conduction dans la direction longitudinale x et les directions transversales y et z et le terme source de génération de chaleur par la réaction de polymérisation (terme complètement à droite). Ce bilan énergétique illustre alors la variation spatiale et temporelle de la température T du matériau ainsi que sa conversion au cours de sa cuisson dans la filière.

La résolution de cette équation de conservation d'énergie (4.1) est basée donc sur la recherche de la valeur numérique de la température T du matériau en tout point du système discrétisé. Ainsi la méthode des différences finies sous forme explicite est adoptée. De plus nous considérons pour cette résolution que la quantité de chaleur ΔH dégagée par la réaction de polymérisation est fixe et égale à celle calculée précédemment durant les essais dynamiques de calorimétrie (chapitre III). Par ailleurs, l'évolution de la cuisson est évaluée

par le taux de réaction $d\alpha/dt$ exprimé par l'équation du modèle cinétique discuté dans le chapitre précédant.

4-3-2-2 Discrétisation cartésienne

Nous présentons dans ce qui suit la discrétisation cartésienne du système d'équations dans le bilan énergétique. Pour ce faire, nous allons utiliser un repère cartésien où nous supposons que les coordonnées x, y et z sont comprises dans les intervalles $0 \le x \le L$, $0 \le y \le H$ et $0 \le z \le B$, où L, H et B sont respectivement la longueur, la hauteur et la largeur de la cavité de la filière de pultrusion.

Pour le terme transitoire, nous considérons qu'à un instant $t+\Delta t$, la température en tout point $T(x,y,z,t+\Delta t)$ est évaluée comme suit:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{T(x,y,z,t+\Delta t) - T(x,y,z,t)}{\Delta t} \tag{4.2}$$

Pour le terme de conduction, les expressions des températures en trois dimensions sont discrétisées comme suit:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} &= \frac{T(x+\Delta x,y,z,t) - 2T(x,y,z,t) + T(x-\Delta x,y,z,t)}{(\Delta x)^2} \\
\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} &= \frac{T(x,y+\Delta y,z,t) - 2T(x,y,z,t) + T(x,y-\Delta y,z,t)}{(\Delta y)^2} \\
\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} &= \frac{T(x,y,z+\Delta z,t) - 2T(x,y,z,t) + T(x,y,z-\Delta z,t)}{(\Delta z)^2}
\end{aligned} \tag{4.3}$$

Les notations utilisées pour résoudre le système d'équations précédentes sont les suivantes:

$$\begin{aligned} &T(x,y,z,t) = T_0(x,y,z) = T_0[i][j][k] \\ &T(x,y,z,t+\Delta t) = T(x,y,z) = T[i][j][k] \\ &x+\Delta x \rightarrow i+1 \\ &x-\Delta x \rightarrow i-1 \\ &x \rightarrow i \end{aligned} \tag{4.4}$$

En appliquant ces notations au système d'équations (4.2) et (4.3), on aura:

$$\begin{aligned} &\frac{\partial T}{\partial t} = \left(\frac{1}{\Delta t}\right)\left(T[i][j][k] - T_0[i][j][k]\right) \\ &\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{(\Delta x)^2}\left(T_0[i+1][j][k] - 2T_0[i][j][k] + T_0[i-1][j][k]\right) \\ &\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = \frac{1}{(\Delta y)^2}\left(T_0[i][j+1][k] - 2T_0[i][j][k] + T_0[i][j-1][k]\right) \\ &\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{(\Delta z)^2}\left(T_0[i][j][k+1] - 2T_0[i][j][k] + T_0[i][j][k-1]\right) \end{aligned} \tag{4.5}$$

L'équation d'énergie (4.1) s'écrira alors sous la forme dicrétisée suivante :

$$\left(\frac{1}{\Delta t}\right)\left(T[i][j][k]-T_0[i][j][k]\right)=\left(\frac{k_x}{\rho C}\right)\frac{1}{(\Delta x)^2}\left(T_0[i+1][j][k]-2T_0[i][j][k]+T_0[i-1][j][k]\right)+$$
$$\left(\frac{k_y}{\rho C}\right)\frac{1}{(\Delta y)^2}\left(T_0[i][j+1][k]-2T_0[i][j][k]+T_0[i][j-1][k]\right)+ \qquad (4.6)$$
$$\left(\frac{k_z}{\rho C}\right)\frac{1}{(\Delta z)^2}\left(T_0[i][j][k+1]-2T_0[i][j][k]+T_0[i][j][k-1]\right)+\left(\rho_r\frac{w_r\Delta H}{\rho C}\right)\frac{\partial\alpha}{\partial t}$$

En arrangeant l'équation (4.6), la température en tout point du profilé le long de la filière est donnée par :

$$T[i][j][k]=T_0[i][j][k]\left(1-2\left(\frac{k_x}{\rho C}\right)\frac{\Delta t}{(\Delta x)^2}-2\left(\frac{k_y}{\rho C}\right)\frac{\Delta t}{(\Delta y)^2}-2\left(\frac{k_z}{\rho C}\right)\frac{\Delta t}{(\Delta z)^2}\right)+$$
$$\left(\frac{k_x}{\rho C}\right)\frac{\Delta t}{(\Delta x)^2}\left(T_0[i+1][j][k]+T_0[i-1][j][k]\right)+\left(\frac{k_y}{\rho C}\right)\frac{\Delta t}{(\Delta y)^2}\left(T_0[i][j+1][k]+T_0[i][j-1][k]\right)+ \qquad (4.7)$$
$$\left(\frac{k_z}{\rho C}\right)\frac{\Delta t}{(\Delta z)^2}\left(T_0[i][j][k+1]+T_0[i][j][k-1]\right)+\left(\rho_r\frac{w_r\Delta H}{\rho C}\Delta t\right)\frac{\partial\alpha}{\partial t}$$

Pour le terme source, on discrétise l'équation du modèle cinétique de la façon suivante:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \left[K_{01} \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) + K_{02} \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \alpha^m \right] (1-\alpha)^n$$
$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{\alpha(x,y,z,t+\Delta t) - \alpha(x,y,z,t)}{\Delta t} \qquad (4.8)$$

De la même manière que précédemment, on opte pour la notation suivante :

$$\alpha\,(x, y, z, t+\Delta t) = \alpha\,[i]\,[j]\,[k]$$
$$\alpha\,(x, y, z, t) = \alpha_0\,[i]\,[j]\,[k] \qquad (4.9)$$

Ceci nous amène à déduire le degré de conversion à un instant donné pour tout les points de la discrétisation utilisée:

$$\alpha[i][j][k] = \alpha_0[i][j][k] + \Delta t\left(K_{01} \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) + K_{02} \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right)\left(\alpha_0[i][j][k]\right)^m \right) * \left(1-\alpha_0[i][j][k]\right)^n \qquad (4.10)$$

4-3-2-3 Conditions initiales et aux limites

Un bilan énergétique comme celui illustré par l'équation 4.1, nécessite pour sa résolution numérique l'imposition de certaines conditions de différents types. Ces conditions se résument pour la présente étude aux conditions initiales, aux limites et de convection. Les

conditions initiales sont basées sur les valeurs de température et du degré de conversion de la résine et ce, juste à l'entrée de la filière de pultrusion. Pour ce faire, la température initiale mesurée au laboratoire de pultrusion est de l'ordre de 50°C, alors que le degré de conversion de la résine juste en ce point demeure toujours nul vu que d'une part la décomposition des catalyseurs utilisés pour les résines étudiées nécessite de plus hautes températures et d'autre part, aucun système de préchauffage n'est mis en place pour amorcer une réaction de la résine. À cet effet, les conditions initiales imposées pour la résolution du bilan énergétique sont représentées par les deux équations suivantes:

$$x = 0; T_0 = 50°C = 323° K \tag{4.11}$$

$$x = 0; \alpha_0 = 0 \tag{4.12}$$

Où x désigne la position longitudinale du mouvement, T_0 et α_0 sont la température et la conversion initiales de la résine. Ces conditions initiales sont toutefois sujettes à des changements si l'on considère une variation quelconque de la température ambiante du milieu du travail et son interaction avec la température de la première zone de chauffage. Il est aussi question de la durée de vie en pot de la résine dans le bain, ce qui peut à un instant donné faire amorcer une réaction de la résine tout en augmentant la valeur de son degré de conversion bien avant de rentrer dans la filière.

En ce qui a trait aux conditions aux limites, elles concernent plutôt les températures de la paroi interne de la filière qui sont mesurées dans notre cas en douze positions et ce en

faisant passer un thermocouple à une vitesse assez lente afin de pouvoir mesurer avec plus de précision la valeur de ces températures et minimiser la perte due au retard de lecture du thermocouple. Ces températures considérées comme températures aux frontières sont la base du transfert de chaleur obtenu lors de l'écoulement d'un fluide à travers un canal solide chauffé. Ceci s'exprime par la loi de Newton qui prend la forme suivante:

$$q = h\left(T - T_{\infty}\right) \tag{4.13}$$

Les symboles q et h représentent le flux de chaleur et le coefficient de transfert de chaleur par convection à la surface du matériau alors que T_{∞} représente la température de la paroi mesurée par le thermocouple. Pour résoudre un tel problème, on suppose l'existence d'une couche mince thermique de fluide en surface qui est immobile c'est à dire non glissante et en contact parfait avec la paroi de la filière. Ainsi, nous pouvons déduire que le transfert de chaleur ayant lieu dans cette mince couche se fait par conduction pure ce qui nous amène à exprimer la valeur du flux de chaleur q par l'équation de conduction de Newton:

$$q = -k_y\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_{y=0 \text{ et } y=ymax} \tag{4.14}$$

et

$$q = -k_z\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{z=0 \text{ et } z=zmax} \tag{4.15}$$

Ainsi, en considérant une uniformité de température dans la paroi interne de la filière, c'est-à-dire les températures sur les faces en y et en z à une position donnée dans la filière sont égales, l'équation (4.4) deviendra :

$$-k_y\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_{y=0ety=ymax} = -k_z\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{z=0etz=zmax} = h\left(T - T_\infty\right) \qquad (4.16)$$

4-3-2-4 Procédure de résolution du système

Comme on l'a déjà mentionné, la méthode des différences finies sous forme explicite a été adoptée pour la résolution du système algébrique présenté dans la section 4-3-2-3. Avant d'entreprendre les étapes de résolution du système, il est important de mentionner ou mettre au point les hypothèses sur lesquelles on se base pour franchir les différentes étapes de la résolution. Ces hypothèses se présentent alors comme suit:

1- Le transfert thermique dans le matériau composite est considéré comme étant un transfert par conduction en régime transitoire et ce, durant tout le processus de cuisson.

2- Le transfert thermique entre la filière et le milieu extérieur qui se fait par convection et radiation est négligeable du moment où la filière est thermorégulée.

3- La présence du renfort ne vient pas altérer le processus de polymérisation de la résine à

l'intérieur de la filière.

4- Le composite est considéré en contact parfait avec la paroi interne de la filière durant sa polymérisation.

5- La diffusion des espèces chimiques provoquée par la réaction de cuisson de la résine est négligeable.

6- L'évolution des paramètres physiques du composite est aussi négligeable dans l'intervalle de température considéré lors de sa cuisson.

Pour ce faire, différentes étapes sont à franchir afin d'aboutir aux valeurs numériques de température et degré de cuisson du composite le long de son parcours dans la filière. Ces différentes étapes seront présentées dans ce qui suit et seront aussi regroupées dans l'organigramme de calcul pour faciliter la compréhension du programme établi à cette fin.

Étape1: Les données de base pour cette étape sont le pourcentage volumique et massique des constituants du composite (renfort et résine), ainsi que leurs propriétés physiques c'est à dire la chaleur spécifique, la densité et la conductivité thermique. Cette étape du programme consiste alors à calculer les propriétés physiques du matériau et par le fait même sa diffusivité thermique A en se servant des équations suivantes:

$$\frac{1}{\rho_c} = \frac{w_f}{\rho_f} + \frac{w_r}{\rho_r}$$

$$Cp_c = w_f Cp_f + w_r Cp_r \qquad (4.17)$$

$$\frac{1}{ky_c} = \frac{1}{kz_c} = \frac{V_f}{k_f} + \frac{V_r}{k_r}$$

Étape 2 : Discrétiser la section du profilé de telle façon à avoir un nombre suffisant de noeuds où l'on doit calculer la température et le degré de conversion correspondants. Dans notre cas, on utilise une discrétisation cartésienne vue sa simplicité à traiter des géométries cartésiennes tel est le cas de la section étudiée dans la présente étude. Pour ce faire, on considère le nombre de noeuds dans les directions y et z comme étant Ny et Nz que l'on doit inclure dans le programme de calcul.

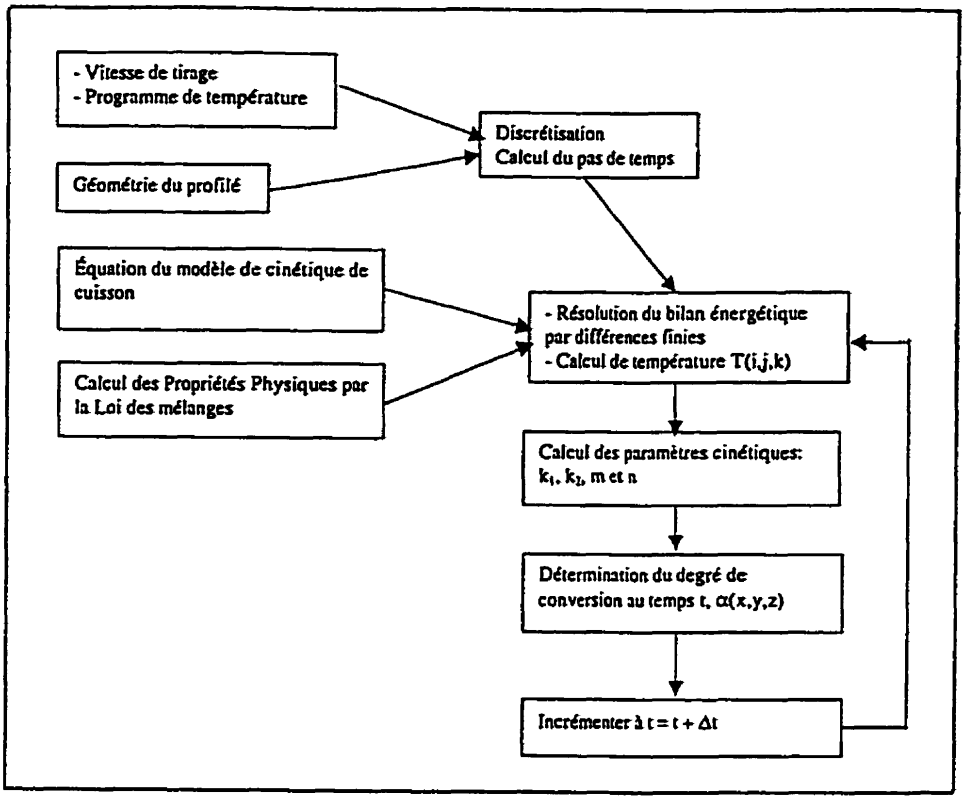
Étape 3 : Cette étape consiste à transcrire toutes les données reliées à la cinétique de cuisson de la résine utilisée et ce en introduisant tous les paramètres cinétiques regroupés dans le tableau 3.2 ainsi que les équations illustrant leur évolution en fonction de la température.

Étape 4 : Dans la présente étape, on commence par calculer le champs thermique aux noeuds d'une section se trouvant à un pas Δx. Cette étape de calcul est beaucoup plus basée sur la condition initiale déjà imposée pour la température. Suite à ceci, il devient alors possible de déterminer le degré de conversion en tout noeud de la section connaissant la distribution de la température.

Étape 5 : De la même manière que dans l'étape précédente, on recalcule le champs thermique à la section situé à une distance $2*\Delta x$, sauf que cette fois ci, on prendra comme valeurs initiales du degré de conversion et de la température, celles calculées dans la première étape. Notons qu'à cette étape, la distribution de température au niveau du contact avec la paroi chauffée de la filière est calculé par la condition aux limites ou de convection et contribue entre temps aux calcul du champs thermique à l'intérieur de la section considérée. Par la suite, on recalcule la nouvelle valeur du degré de conversion atteint par la résine sous l'effet du nouveau champs thermique que l'on injectera comme valeur initiale dans le calcul du champs thermique à la position $3*\Delta x$.

Étape 6 : les résultats retrouvés sous forme de distribution de température et de degré de conversion pour chacune des sections seront enregistrés dans un fichier cumulatif et ce jusqu'à la position finale représentée par la sortie de la filière.

4-3-2-5 Organigramme de résolution



4-4 Résultats et discussion

Dans cette section, nous présentons les résultats obtenus pour la température et le degré de conversion du matériau issus des mesures expérimentales ainsi que ceux obtenus suite à l'utilisation du programme numérique élaboré. Les résultats expérimentaux seront d'abord présentés et discutés en terme d'influence de certains paramètres sur l'évolution de la température et du degré de cuisson du matériau. Par la suite, et pour les mêmes conditions opératoires, on présentera les résultats du programme numérique qui seront comparés aux

résultats expérimentaux afin de vérifier la validité de la simulation.

4-4-1 Résultats expérimentaux

Nous allons commencer la présentation des résultats expérimentaux par les mesures de températures prises à douze positions de la filière bien avant le début de la production. Comme on l'a déjà mentionné, ces mesures sont faites à une basse vitesse de ligne de l'ordre de 0.33mm/min tout en arrêtant le thermocouple à tous les 85 mm dans la filière et ce pour lui donner le temps de fournir la bonne valeur de température et éviter le retard de lecture. La figure 4.1 illustre les températures lues aux douze points de mesure. Notons que ces valeurs prises expérimentalement seront par la suite considérées comme valeurs de conditions aux limites à injecter dans le programme numérique pour fin de simulation. Sur la figure 4.1, les faibles températures qu'on remarque à l'entrée de la filière sont dues aux pertes thermiques de chaleur avec le milieu ambiant. Comme on peut le constater, le pic de température atteint dans la filière juste par effet du chauffage imposé se rapproche de la température de la deuxième zone (cas du polyester). Cette constatation démontre bien l'effet de la régulation de température qui est en place.

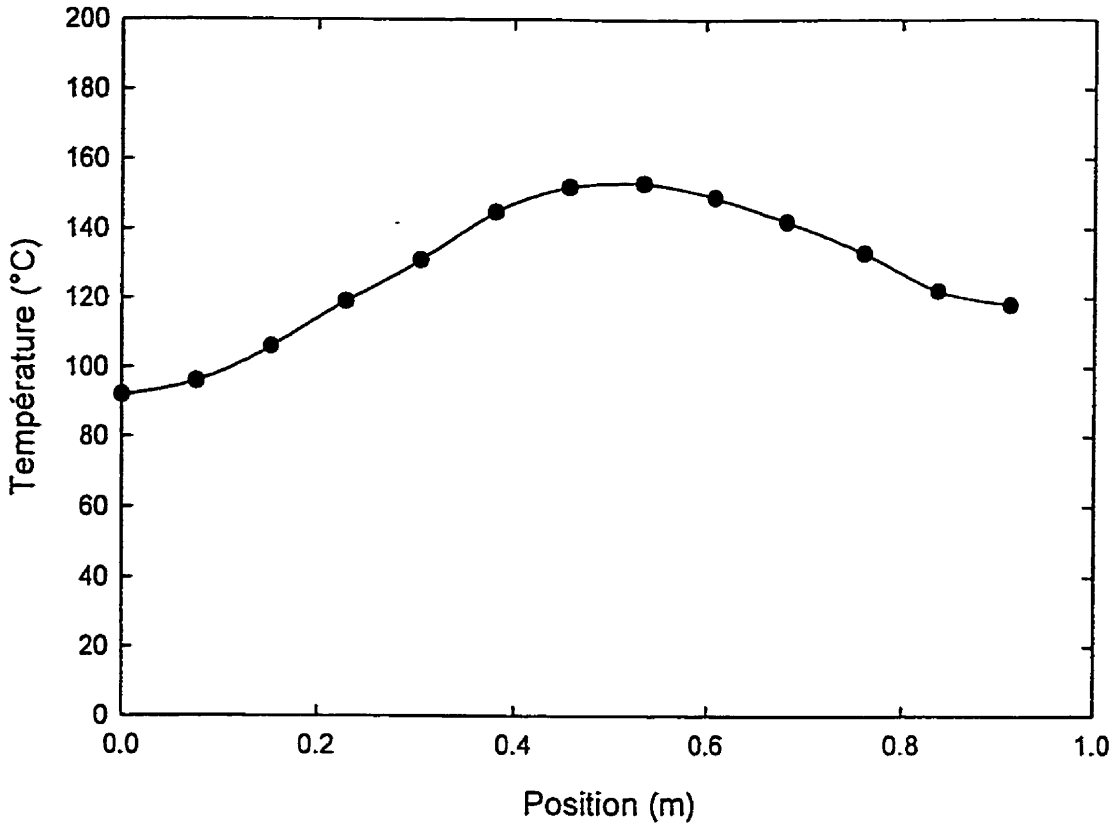


Figure 4.1: Mesures du thermocouple en douze positions dans la filière

4-4-1-1 Profil de température

Comme il a été mentionné dans le chapitre II, la température du matériau est mesurée en deux positions c'est-à-dire au centre et à la surface du matériau qui est en contact avec la paroi de la filière et ce par le passage d'un thermocouple à la fois dans la position de mesure désirée afin de ne pas perturber le déroulement du procédé. En commençant par de faibles vitesses de pultrusion, les figures 4.2 a et b montrent les températures lues aux centres et en surface pour les composites verre/polyester et verre/epoxy. Pour les deux cas de matériaux,

on constate à priori que la température au centre reste inférieure à celle de la surface mais augmente graduellement jusqu'à une certaine position dans la filière ou elle atteint la même valeur. L'évolution du gradient de température entre la paroi et le centre du matériau est du à la fois à la vitesse de ligne utilisée dans ce cas de production et aussi à la conductivité thermique du matériau qui se présente assez faible comparée à celle du matériau de la filière. Au-delà de ce point de rencontre entre les deux températures, on remarque que la température au centre évolue beaucoup plus rapidement que celle en surface pour atteindre un pic dont la valeur est plus élevée que celle de la filière. Cet écart s'explique par la présence d'une réaction de cuisson qui dégage de la chaleur exothermique faisant augmenter la température du matériau jusqu'à une valeur plus élevée que celle de la filière. Cette chaleur se dissipe du centre vers la surface du matériau au fur et à mesure que celui-ci se déplace dans la filière. L'écart de température est plus remarquable dans le cas du composite verre/epoxy que dans le cas du verre/polyester ce qui implique une forte exothermie de la résine epoxy. Ceci est validé par les résultats des essais de calorimétrie dans le chapitre précédant en terme de quantités de chaleur dégagées par les deux types de résines. Notons aussi que l'écart de température est influencé par le pourcentage massique de résine présente dans le composite. Plus il y'a de résine dans le matériau, plus le terme source de chaleur illustré dans l'équation (4.1) est assez important.

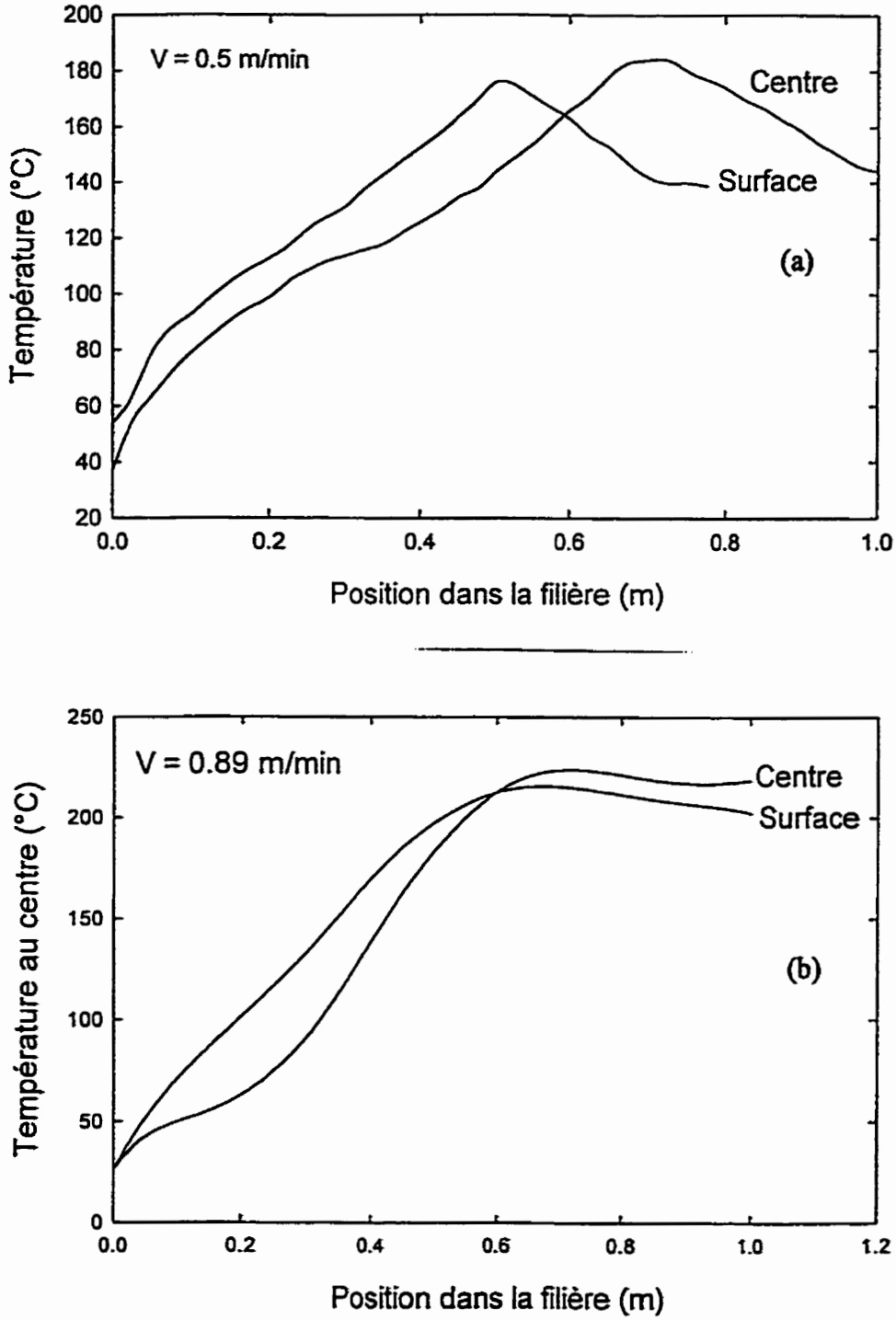


Figure 4.2: Profil de température au centre et en surface du matériau (a) Polyester, (b) Epoxy

Concernant les températures aux surfaces des deux matériaux, celles-ci ont tendance à suivre un profil assez régulier en augmentant jusqu'à atteindre un pic qui se rapproche de la température de la filière à une position donnée. Ceci est du au fait que la surface du matériau est beaucoup plus influencé par le phénomène thermique provenant de la filière thermorégulée avec laquelle elle reste en contact continu au cours du moulage. De ce fait, on peut conclure à priori que la température dans une section donnée est plus élevée à l'interface filière/matériau qu'au centre du matériau. Ceci reste valide jusqu'au moment où la réaction de cuisson de la résine commence, ce qui fait évoluer la température au centre beaucoup plus rapidement qu'à l'interface. Ce dernier phénomène est du au dégagement de chaleur exothermique qui débute au centre du profilé.

4-4-1-2 Degré de conversion

En ce qui concerne le degré de conversion du matériau aux positions étudiées, il n'existe jusqu'à présent aucune technique expérimentale visant le suivi de la conversion de la résine au cours de la pultrusion. Ceci est du d'une part aux grandes vitesses de chauffe du matériau à l'intérieur de la filière et d'autre part à l'incapacité de reproduire les mêmes essais à de telles vitesses sur un calorimètre par crainte d'erreurs importantes à cause du temps d'acquisition. De plus, on constate dans la littérature que les travaux consacrés à l'étude du degré de conversion durant le procédé de pultrusion ou autre se sont basés sur la détermination de ce paramètre soit par des techniques numériques soit en évaluant sa valeur

en fin de production à une position donnée de la section.

Pour la présente étude, on va se servir de la technique développée dans le chapitre précédant pour déterminer le degré de conversion d'une résine cuite à une vitesse de chauffe difficile ou dire même techniquement impossible à réaliser par calorimétrie. Pour ce faire, la courbe de température au centre du matériau versus le temps de séjour dans la filière donnera les différentes vitesses de chauffe pour les portions droites sur un profil donné. Dans le cas des profils sur les figures 4.2 a et b, les vitesses de chauffe ainsi que les intervalles de températures délimitant le changement de profil de chauffe sont regroupés au tableau 4.1 pour les deux composites étudiés.

Tableau 4.1: Vitesses et intervalles de températures de chauffe

Verre/epoxy			Verre/polyester		
Intervalle de température [°C]	**Vitesse de chauffe [°C/min]**	**Degré de cuisson**	**Intervalle de température [°C]**	**Vitesse de chauffe [°C/min]**	**Degré de cuisson**
30-70	155	2	40-115	120	1
70-225	370	9	116-185	96	5
isotherme à 225°C - 2.5 min	0	100	186-144	-75	100

En se servant des essais dynamiques à des vitesses réalisables par calorimétrie tel que déjà discuté dans le chapitre III, la représentation des résultats sous formes de courbes d'isoconversions desquelles découle le modèle de cuisson en mode dynamique représenté par l'équation 3.4; nous a permit de remonter à la recherche du degré de conversion dans le matériau durant la pultrusion pour les vitesses indiquées dans le tableau 4.1. L'extrapolation de l'équation 3.4 aux vitesses de chauffe en pultrusion mène aux degrés de conversion correspondant à chacun des intervalles de températures de chauffe tel qu'indiqué sur le tableau 4.1. De plus, l'échantillon de l'epoxy se trouve soumis en fin de son cycle de cuisson à une isotherme de 225°C durant 2.5 minutes. Dans ce cas, on utilise plutôt le modèle cinétique pour retrouver son degré de conversion. Cependant, on constate que la dernière étape pour la cuisson du polyester est un refroidissement mais commençant à une température de 186°C. C'est ainsi que l'on considère que cette étape peut plus ou moins être similaire à une isotherme durant 0.56 minute.

La valeur de ce degré de conversion atteinte après chaque étape ou intervalle de chauffe est considérée comme conversion initiale pour le calcul succédant. D'après cette procédure de calcul de conversion, on constate que les centres des deux matériaux étudiés achèvent leur cuisson dans la deuxième zone de la filière, ce qui est du en grande partie aux faibles vitesses de tirage. De ce fait, il devient alors possible d'augmenter la vitesse de tirage et réduire par conséquent le temps du cycle de moulage qui se présente comme facteur d'une importance majeure. Pour un même profil de température dans la filière, cette augmentation

de vitesse de tirage se ferra alors sans pour autant dépasser une vitesse critique. Au-delà de cette vitesse critique, certains problèmes peuvent avoir lieu dans le déroulement du procédé. D'un coté, une vitesse rapide peut influencer la mouillabilité du renfort ce qui résulte en de mauvaises propriétés mécaniques du matériau. D'un autre coté, la cuisson du matériau ne se complétera pas dans la filière, ce qui crée une source évidente de contraintes thermiques dans le matériau affectant par le fait même ses propriétés et ses qualités. Finalement, la grande vitesse de tirage implique forcement une augmentation de la force de tirage qui peut atteindre un maximum à un moment donné du cycle de cuisson ce qui provoque un arrêt immédiat de la production. À ce propos, nous allons étudier l'effet de la vitesse de tirage sur la cuisson du matériau dans la prochaine section.

4-4-1-3 Effet de la vitesse de tirage sur la température et la cuisson dans le matériau

Les figures 4.3 a et b montrent les résultats des lectures des thermocouples localisés aux centres des matériaux utilisés pour des vitesses de tirage de 0.5, 0.75, 0.89 et 1.13 m/min pour le verre/polyester et 0.77, 0.89, 0.96 m/min pour le verre/epoxy. À première vue, on remarque l'influence de l'augmentation de vitesse sur le profil de température et notamment l'amplitude et la position du pic exothermique dans le centre.

Pour les faibles vitesses de tirage sur les figures 4.3 a et b, la température au centre commence par augmenter plus rapidement que celles obtenues à de hautes vitesses. Ceci est

du au fait que les faibles vitesses favorisent une bonne conduction de chaleur provenant de la filière qui sera absorbé en dernier lieu par le centre du profilé. Par contre, les hautes vitesses retardent le phénomène de conduction à travers la section du matériau ce qui résulte en un gradient de température moins élevé dans une certaine portion parcourue dans la filière.

Sur la figure 4.3 b, on remarque une influence de la vitesse de tirage sur la valeur et la position du pic de température au centre du profilé. L'augmentation de la valeur au pic est due au taux élevé de réaction de cuisson. lors du dégagement de chaleur. Ceci fut déjà constaté lors des essais dynamiques de calorimétrie en comparant les vitesses de chauffe. Pour ce qui est de la position du pic exothermique, le décalage de ce dernier vers la sortie de la filière est plutôt du au temps assez court de transfert thermique de chaleur soit de la filière vers le matériau, soit le dégagement de chaleur du matériau vers la filière.

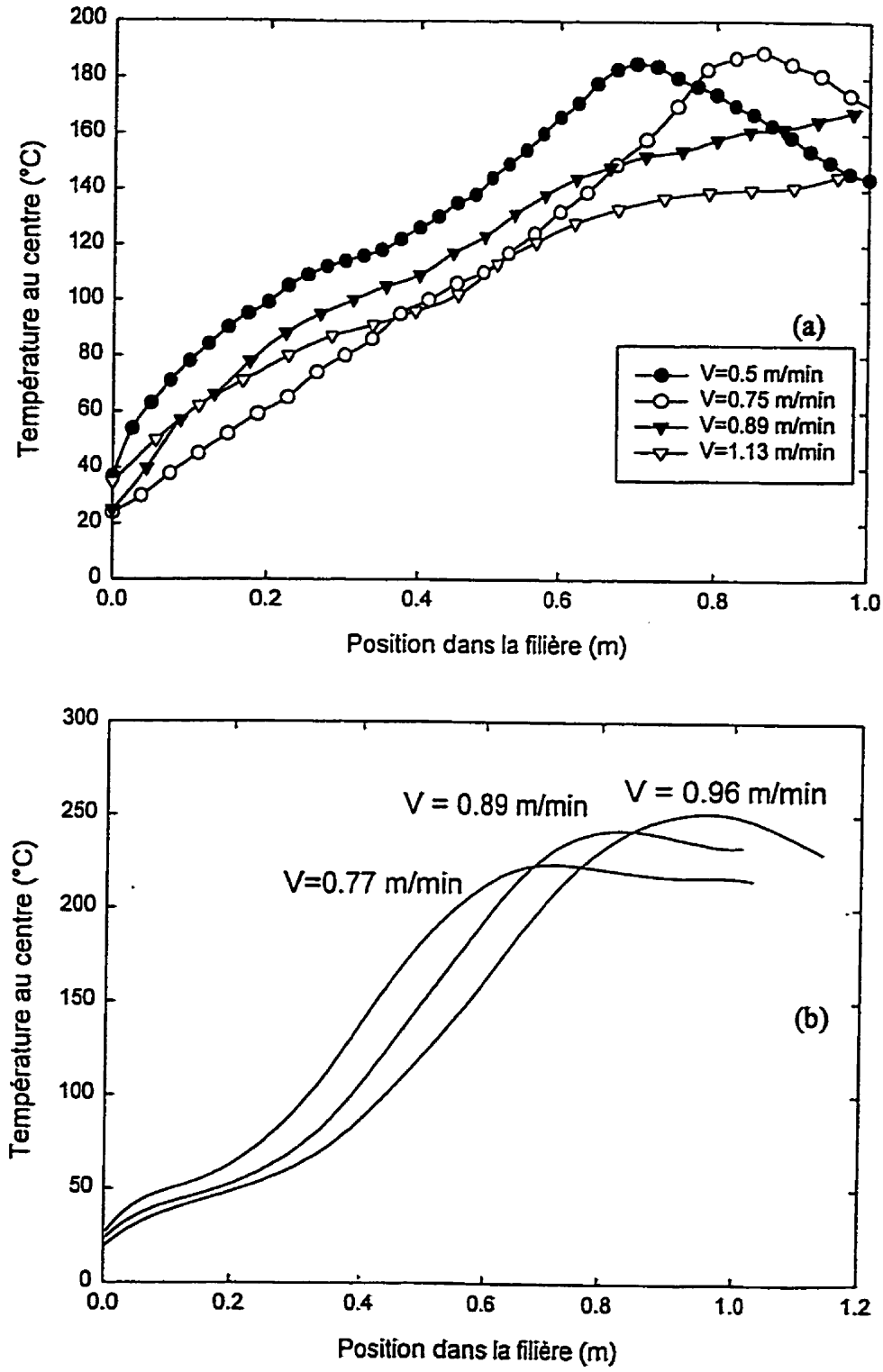


Figure 4.3 : Effet de la vitesse de tirage sur la température au centre du profilé (a) Polyester, (b) Epoxy

Pour ce qui est du degré de conversion, on remarque sur la figure 4.4 a et b que l'augmentation de la vitesse de tirage retarde le déclenchement de la réaction de cuisson au centre. Ce ci est déjà expliqué ci haut par l'effet de la vitesse sur la conduction de chaleur de la filière vers le centre du profilé. De même, l'augmentation rapide dans l'allure de la conversion pour les basses vitesses est due à son tour au temps de résidence du matériau dans la filière. Le maximum atteint en terme de conversion représente probablement le critère le plus important dans l'étude de l'effet de la vitesse.

Dans ce cas, il est bien clair que les hautes vitesses utilisées pour la pultrusion des deux types de matériaux résultent en des conversions non complètes c'est à dire inférieures à 100%, ce qui explique le non achèvement des réactions de cuisson. Cette constatation est très utile du moment où l'on s'est rendu compte de la présence d'un délaminage interne dans le cas du verre/polyester. Ce délaminage est le résultat direct des contraintes thermiques résiduelles ayant pris naissance suite à une cuisson incomplète au niveau du centre du profilé et aussi au contact du matériau assez chaud à sa sortie de la filière avec l'air ambiant.

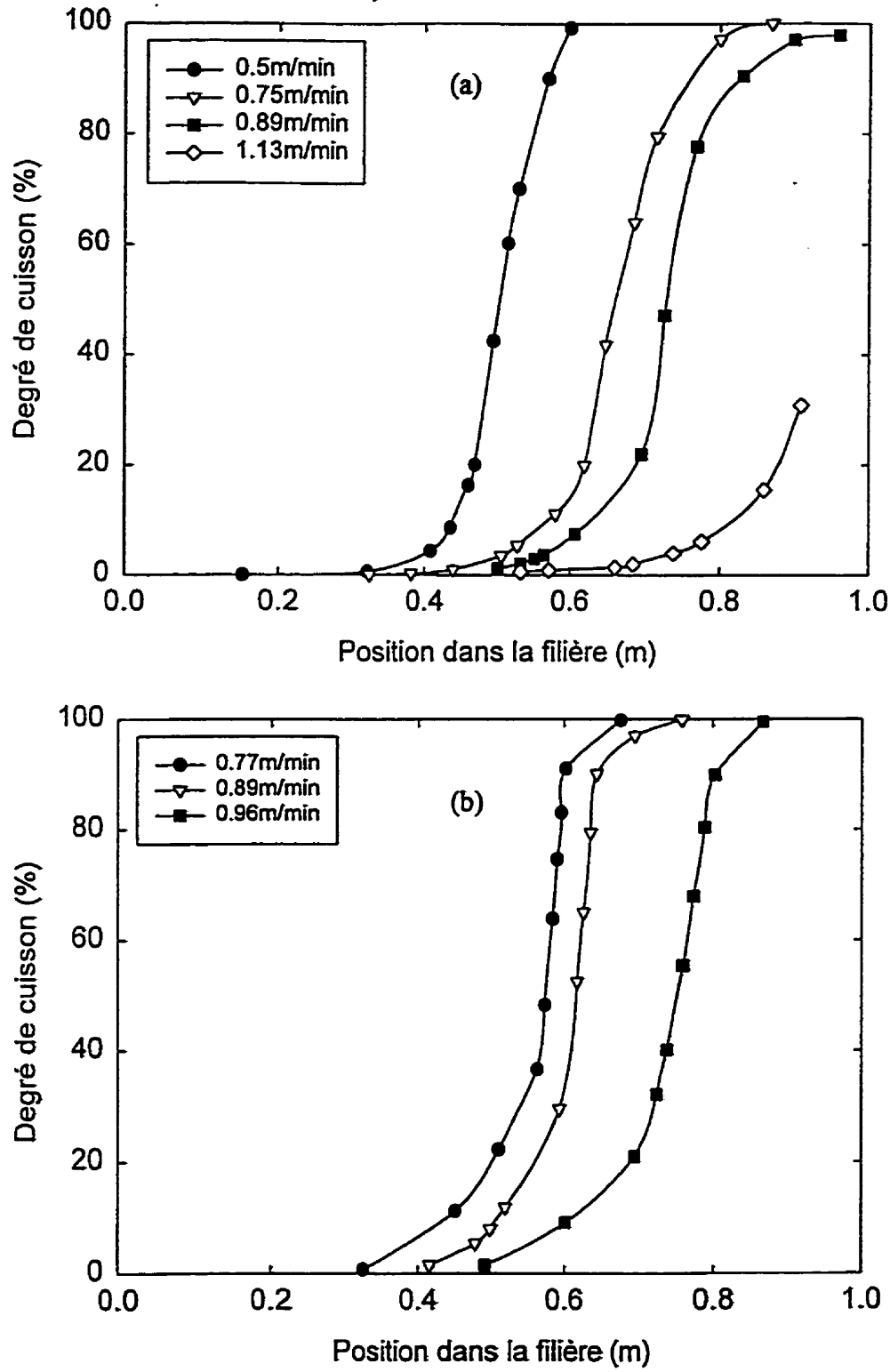


Figure 4.4: Effet de la vitesse de tirage sur le degré de conversion au centre du profilé (a) Polyester, (b) Epoxy

4-4-2 Résultats numériques et validation

À la section 4-3-2, nous avons présenté la méthode de résolution du bilan énergétique à l'intérieur d'une filière de pultrusion tout en établissant un algorithme pour résoudre les équations découlant de l'analyse thermique et chimique du procédé. Ainsi, le programme établi par la méthode de différences finies sous forme explicite est conçu en langage C++ en utilisant les librairies disponibles standard et mathématique pour résoudre le système d'équations posées et enregistrer l'information concernant la température et le degré de cuisson aux noeuds de discrétisation. Les résultats qui seront discutés en ce qui suit, sont ceux des noeuds situés sur le quart de la section vu que cette dernière est symétrique dans les deux plans soit y et z.

4-4-2-1 Simulation du profil de température

La filière utilisée dans la présente étude a une cavité dont la section est de $50.8*6.35mm^2$. La discrétisation dans le plan de la section nous a mené à choisir Nz = 200 noeuds en largeur et Ny = 100 noeuds en hauteur ce qui parait largement suffisant pour prédire la température et le degré de conversion sur chacune des sections le long de la filière. En ce qui concerne le pas de temps qui correspond à la discrétisation dans le sens longitudinal, nous avons opté pour l'incrémentation en longueur Δx avec Nx = 1000, sachant que Δx est relié au pas de temps Δt par la vitesse de tirage V:

$$\Delta x = V * \Delta t \tag{4.18}$$

Suite à cette discrétisation, la simulation numérique en terme de température dans le matériau a donné les résultats montrés sur la figure 4.5 a et b concernant la température des différents noeuds sur la section du profilé. Remarquons sur cette figure que la température en chaque point voyageant le long de la filière dépend largement de sa position dans la section considérée. La température du point en surface évolue jusqu'à se rapprocher de la température de la filière pour suivre pratiquement le même profil jusqu'à la sortie. Par ailleurs, le point situé à mi-chemin entre le bord et le centre se voit soumis à deux phénomènes thermiques. Un premier phénomène provenant de la conduction de chaleur émise par la filière et un deuxième découlant du dégagement de chaleur exothermique dont le centre du profilé est la source initiale. C'est ainsi que le profil de température en ce point se présente avec une allure se situant entre les profils des points extrêmes.

Le résultat de la simulation numérique de température au centre du profilé est comparé sur la figure 4.6 a et b à celui de la lecture du thermocouple pour les mêmes conditions de pultrusion. Pour la première tranche du profil expérimental, on constate que la température mesurée est légèrement supérieure à celle obtenue par simulation. En ce point, la cause probable de cette différence de température peut bien être la conductivité thermique du matériau k_y et k_z qui peut augmenter avec l'élévation de température dans la filière résultant en une simulation qui ne tient pas compte de cette évolution. Par ailleurs, le décalage du pic exothermique expérimental vers la sortie de la filière est grandement lié

au retard de lecture du thermocouple surtout en milieu à hautes températures. Ce point fut déjà discuté dans la littérature par un nombre de chercheurs [12] et l'on a trouvé qu'il est difficile d'extraire une relation permettant d'identifier l'ampleur du retard de lecture en fonction des conditions opératoires durant un procédé quelconque de mise en oeuvre à chaud. Le seul remède présenté pour minimiser ce retard de lecture est l'utilisation de thermocouples ayant un compromis entre le temps de réponse et la sensibilité au milieu dans lesquels seront utilisés.

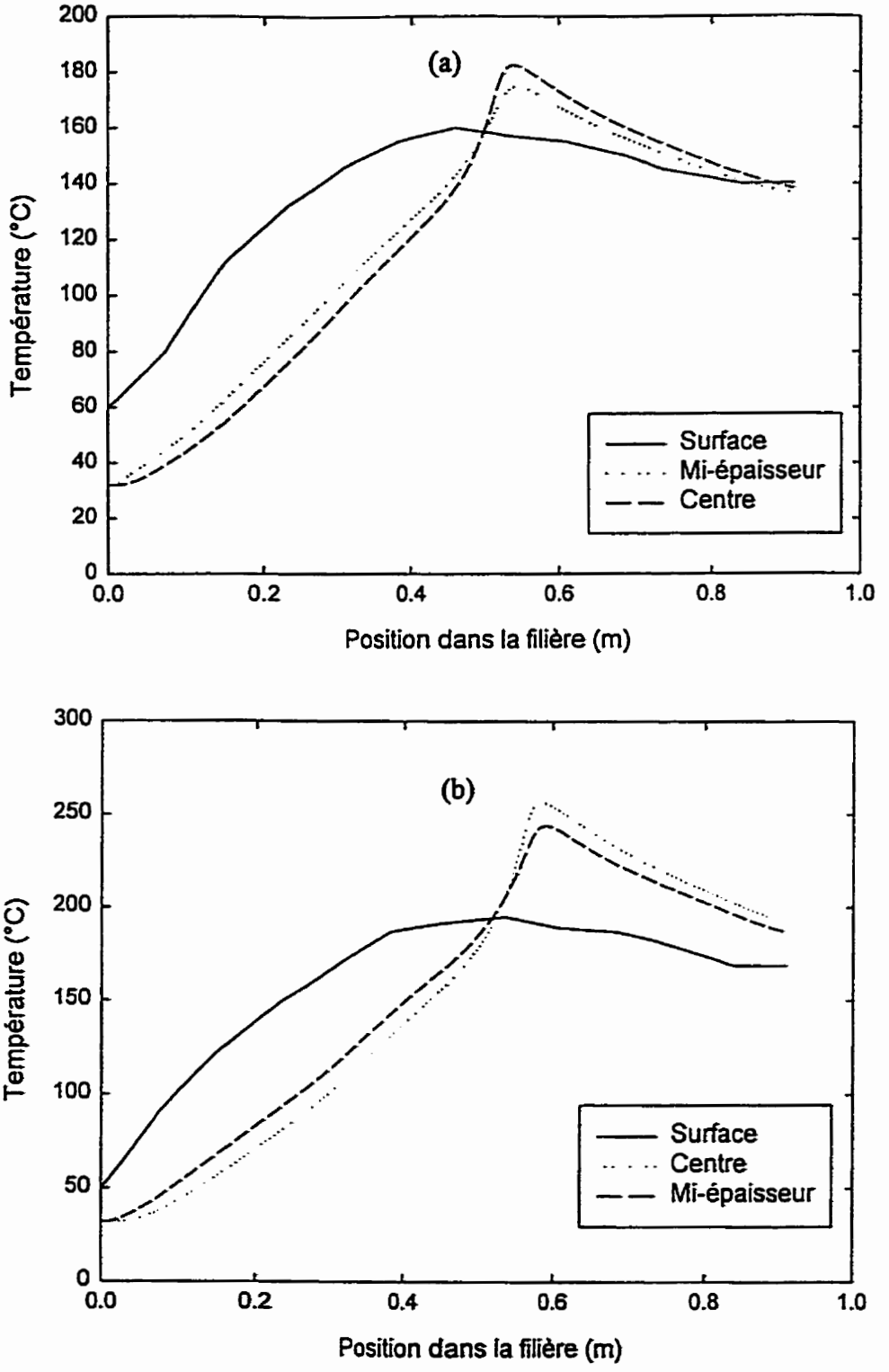


Figure 4.5: Profil de température simulé à différentes positions sur la section du profilé (a) Polyester, (b) Epoxy

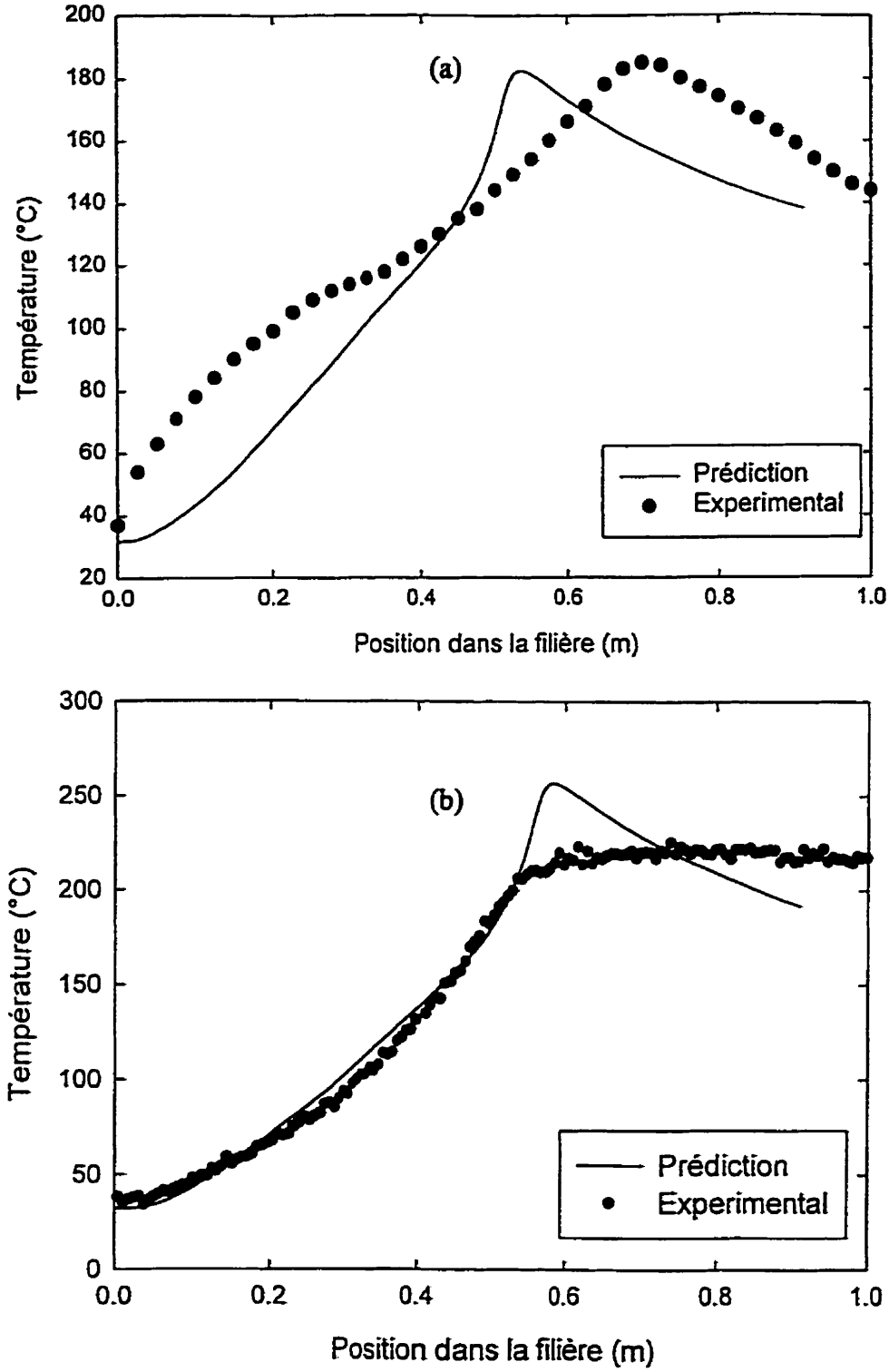


Figure 4.6: Comparaison du profil de température expérimental avec le profil simulé (a) Polyester, (b) Epoxy

L'effet de la vitesse de tirage a été étudié en trois différentes positions sur la section qui sont le centre, la surface et au point situé à mi-chemin entre les deux sur la largeur de la cavité comme l'indique la figure 4.7. Les prédictions du profil de température au centre du matériau (point P1) est montrée sur les figures 4.8 a et b. Ces résultats montrent à priori le même effet de la vitesse de tirage tel qu'il a déjà été discuté dans le cas des résultats expérimentaux. En comparant les résultats de cette figure avec ceux de la figure 4.3 a et b, nous pouvons constater que le retard de lecture des thermocouples s'intensifie avec l'augmentation de la vitesse de tirage. La comparaison entre les résultats de simulation et expérimentaux démontre à part ce problème de retard, une bonne concordance notamment en ce qui concerne les valeurs des pics de températures atteints.

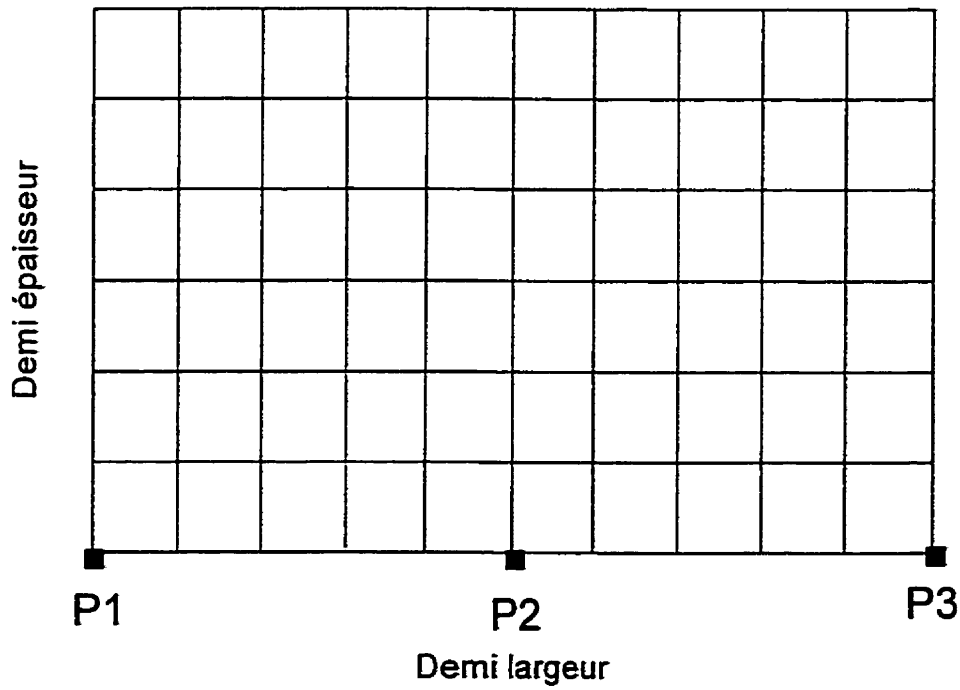


Figure 4.7: Positions des points de simulation du profil de température dans la section

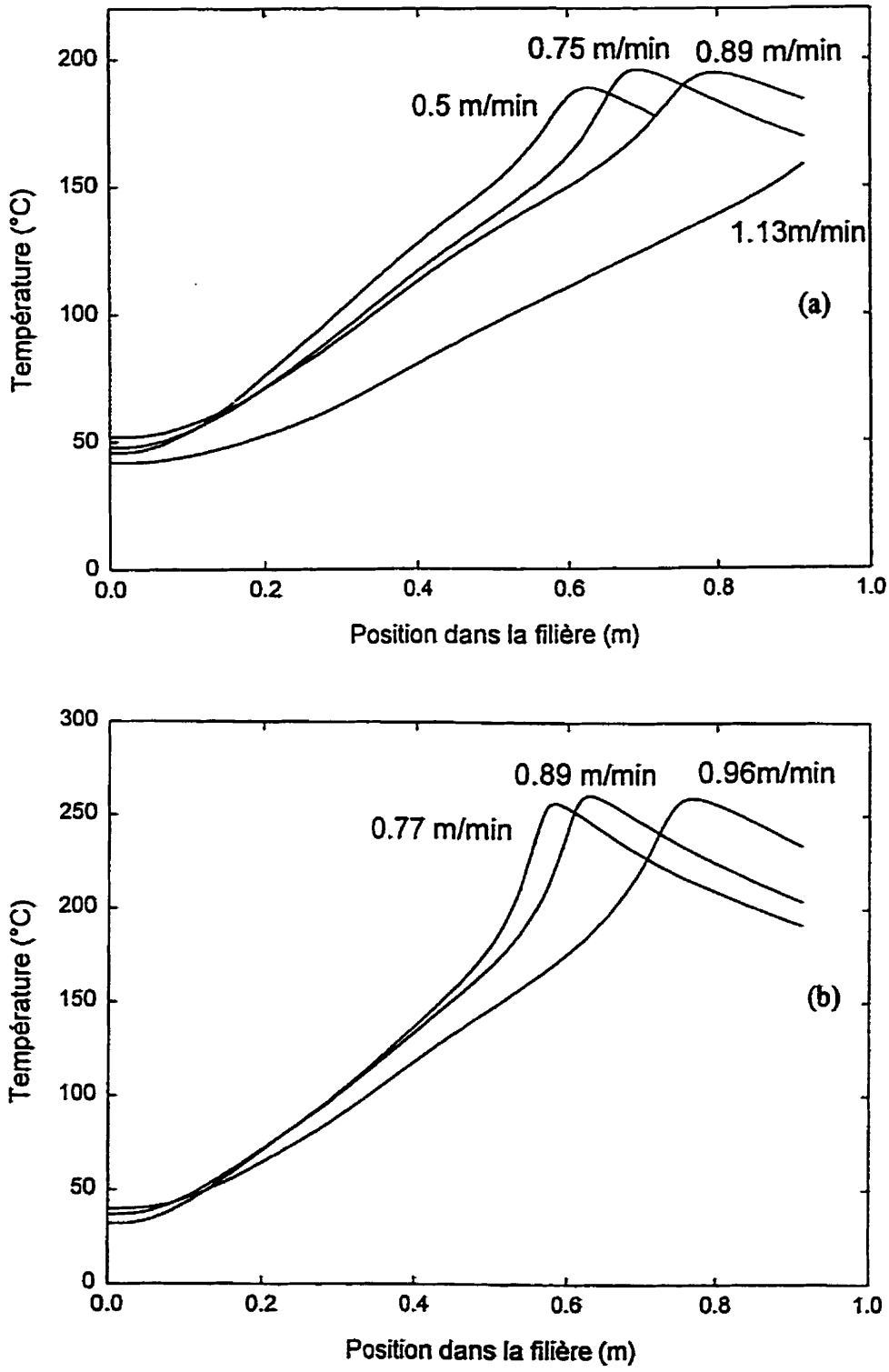
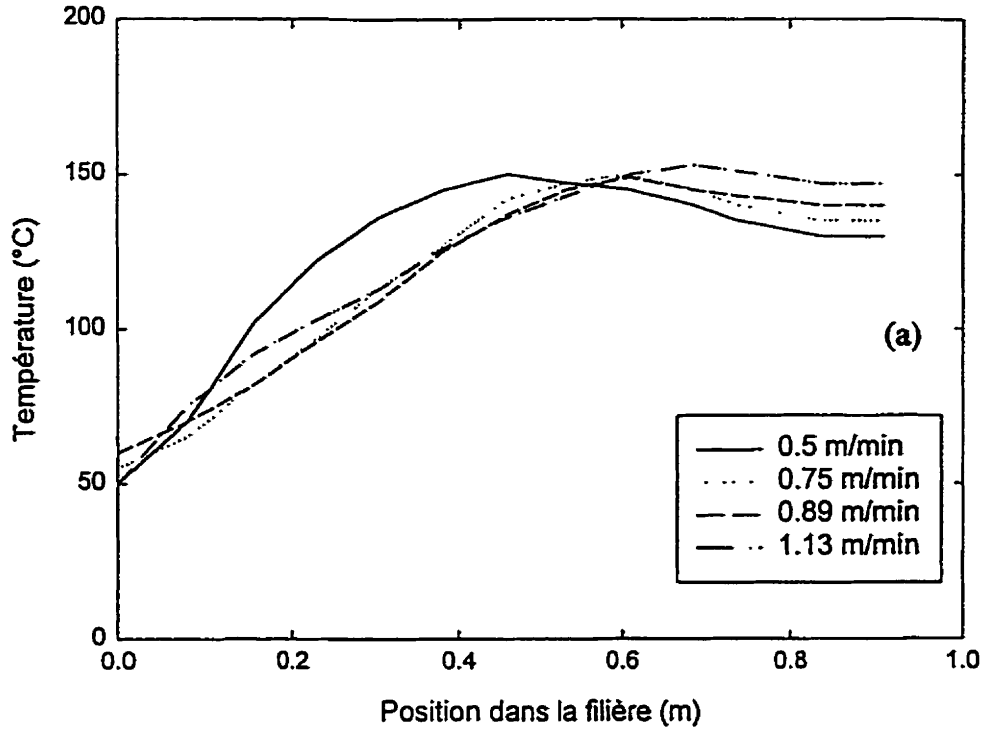


Figure 4.8: Simulation de l'effet de la vitesse sur la température au centre du profilé (a) Polyester, (b) Epoxy

Pour ce qui à trait des profils en surface, l'influence de la vitesse telle que l'illustre la figure 4.9 a et b montre un aspect plus rigoureux que dans le cas du point au centre du profilé. On remarque dans ce cas que pour l'ensemble des vitesses de tirage, la valeur maximale de température atteinte en surface n'évolue presque pas avec l'augmentation de vitesse et se rapproche le plus de la température de la paroi interne de la filière à cause du contact continu avec celle-ci. Par contre, la position du pic de température en surface a tendance à se décaler aussi vers la sortie de la filière sous l'effet de l'augmentation de la vitesse.

Dans le cas du point (P2) situé à mi-chemin entre les points discutés précédemment, les profils de température sont illustrés sur les figures 4.10 a et b. Ces figures montrent une influence de la vitesse de tirage en terme de pic de température atteint, qui se déplace vers la sortie de la filière mais d'une façon moins prononcée que celle constaté pour le point au centre du profilé. Étant donnée la position à mi-chemin du point P2, les résultats numériques valident la discussion déjà établie concernant l'interaction du phénomène de transfert par conduction de la chaleur émise par la filière avec celui du dégagement de chaleur suite au déclenchement de la réaction de cuisson.



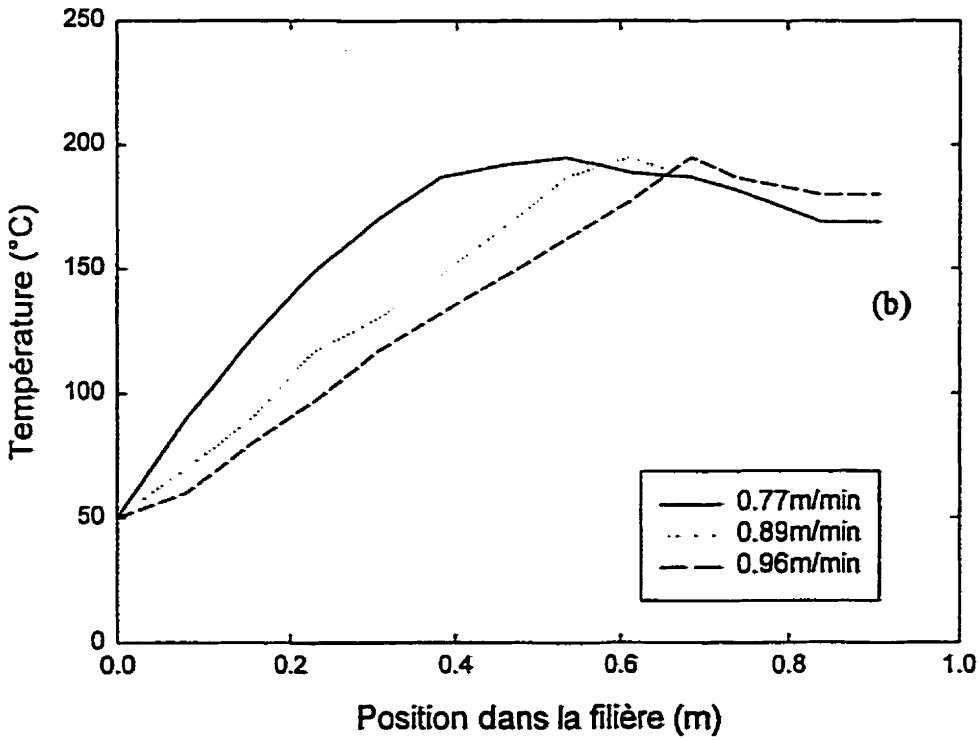
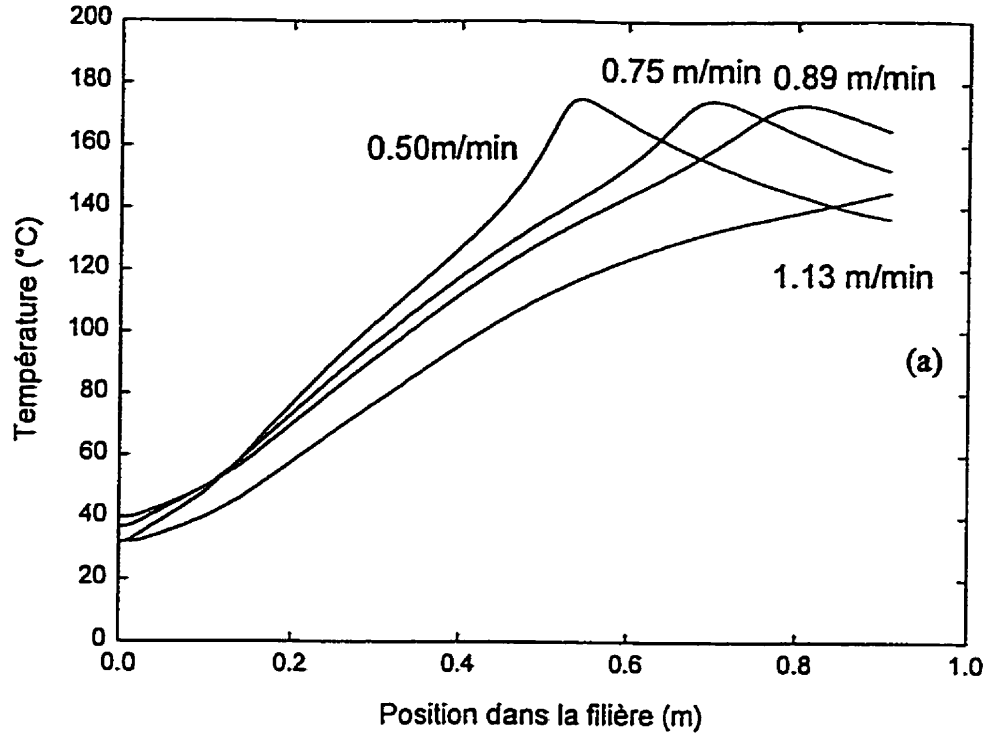


Figure 4.9: Comparaison des résultats pour l'effet de la vitesse sur la température en surface du profilé (a) Polyester, (b) Epoxy



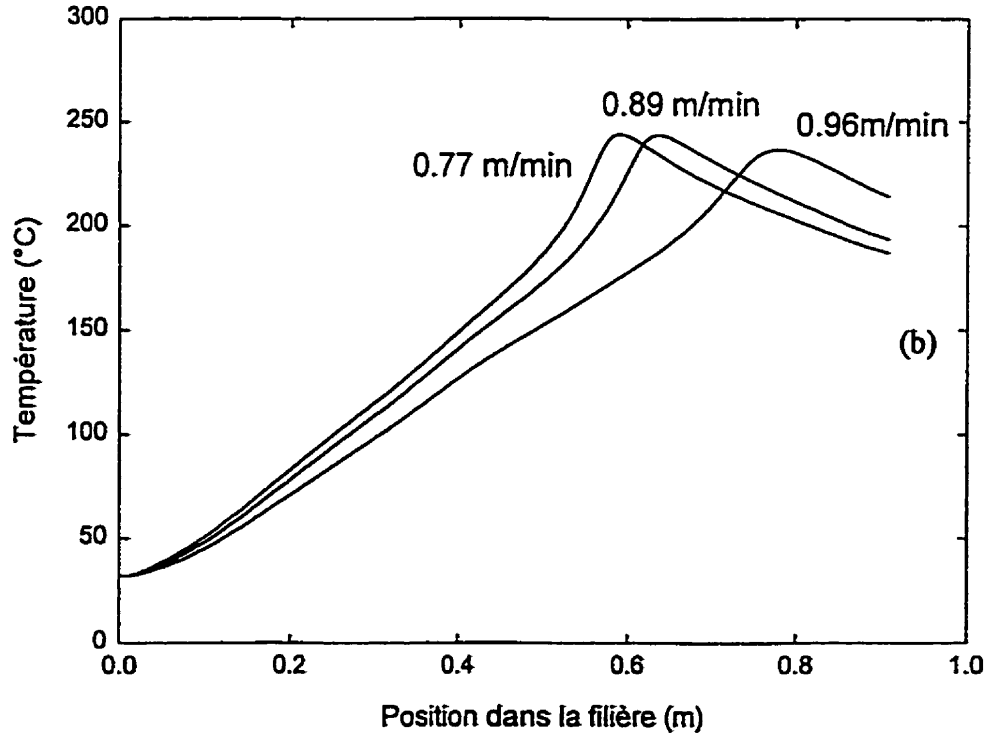


Figure 4.10: Effet de la vitesse sur la température simulée au point P2
(a) Polyester, (b) Epoxy

4-4-2-2 Simulation du degré de conversion

Pour la prédiction du degré de conversion, nous avons d'abord à signaler que la technique développée dans le chapitre précédant pour passer de la conversion du mode dynamique à la conversion en mode isotherme est utilisée afin d'extraire l'équation du modèle cinétique incluse dans la formulation du problème énergétique. Ainsi, pour les points situés aux positions P1 et P3 illustrées sur la figure 4.7, le degré de conversion est simulé suite aux prédictions du profil de température en chacun des points. La figure 4.11 a et b comparent les résultats obtenus par simulation et ceux prédits par l'équation 3.7 basée sur les profils expérimentaux de température au centre et en surface du profilé.

La conversion au centre du profilé telle que calculée par le programme numérique suit bien la conversion expérimentale jusqu'à un certain degré de conversion au-delà duquel une déviation du profil expérimental vers la droite commence à avoir lieu. Ce point fut déjà dévoilé en comparant les profils de température correspondants tout en identifiant la cause de ce phénomène comme étant reliée au retard de lecture du thermocouple. De ce fait, il paraît que la représentation d'une telle erreur en terme de conversion est plus significative qu'en terme de profil de température car le degré de cuisson est un paramètre qui renseigne mieux sur le déroulement de la réaction aussi bien que l'évolution des propriétés du produit à pultruder ainsi que sa qualité.

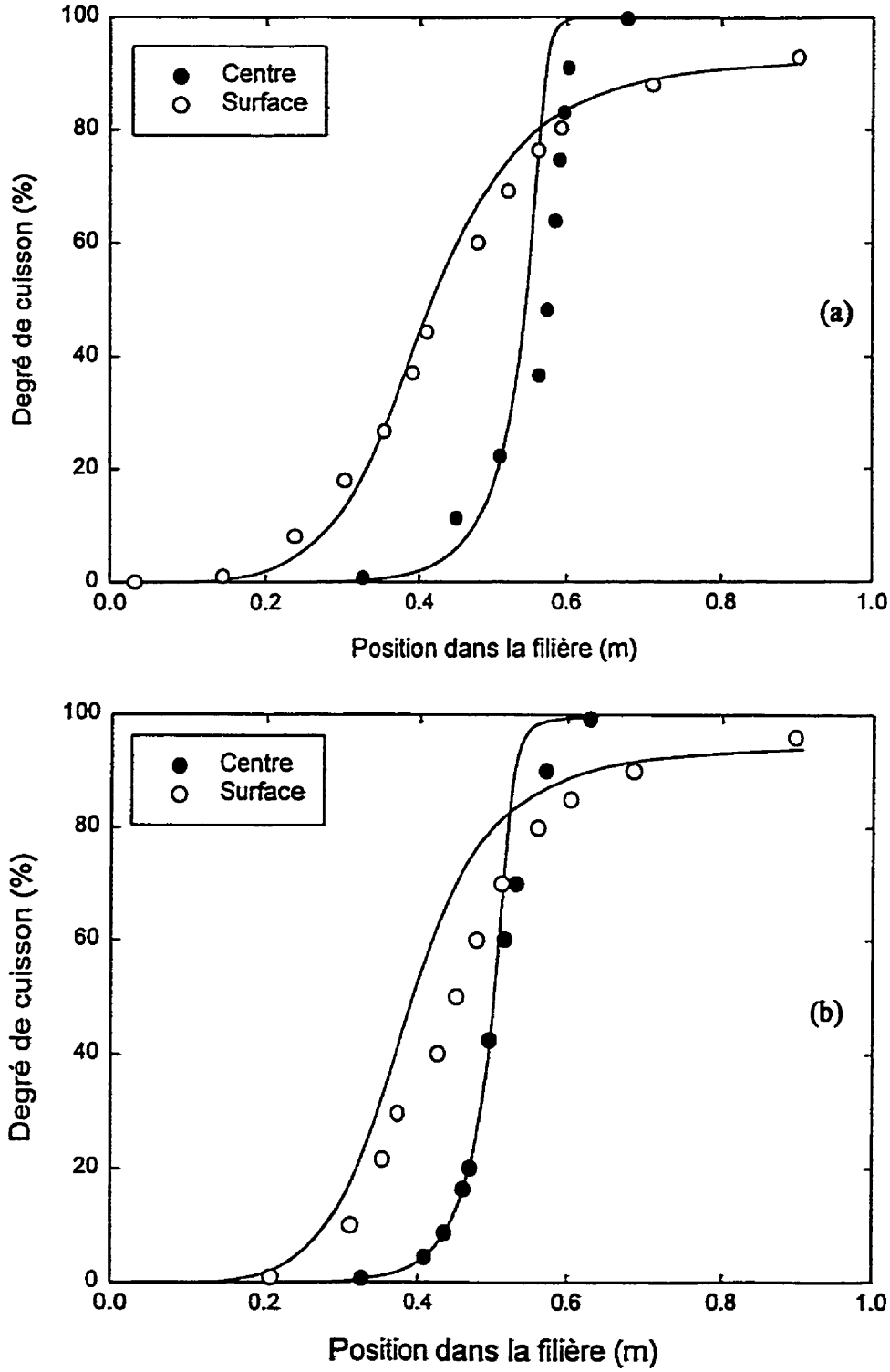


Figure 4.11: Comparaison entre le degré de conversion simulé et expérimental (a) Polyester, (b) Epoxy

La déviation du profil de conversion expérimental par rapport au profil simulé s'atténue nettement en remontant à la surface du profilé tel que l'indiquent les figures 4.11 a et b. La bonne concordance du profilé de conversion simulé en surface avec le profil expérimental reflète la validité du programme de simulation développé dans le présent travail. De ce fait, on peut conclure que le programme de simulation développé dans le présent travail est bien fonctionnel et utile pour la prédiction des paramètres température et degré de conversion du matériau le long de la filière.

L'influence de la vitesse de tirage sur le degré de cuisson est montrée sur les figures 4.12 a et b pour les points à la position P1 ainsi que 4.14 a et b pour les points à la position P3. Sur ces figures, on note tout d'abord, une similitude dans l'allure générale des courbes de conversion en une position donnée. Les grandes vitesses de tirage favorisent une cuisson retardée qu'elle soit en surface ou au centre du matériau du au minimum de temps de résidence du matériau dans la filière. Quoique la température au pic atteinte pour une grande vitesse est nettement supérieure à celle obtenue dans le cas des basses vitesses, il demeure que le degré de conversion est beaucoup plus influencé par le temps de résidence du matériau dans la filière. Cette dernière remarque est analogue à ce qu'on a déjà constaté dans le cas de l'influence de la vitesse de chauffe en calorimétrie dynamique sur le pic de l'exotherme et le degré de conversion.

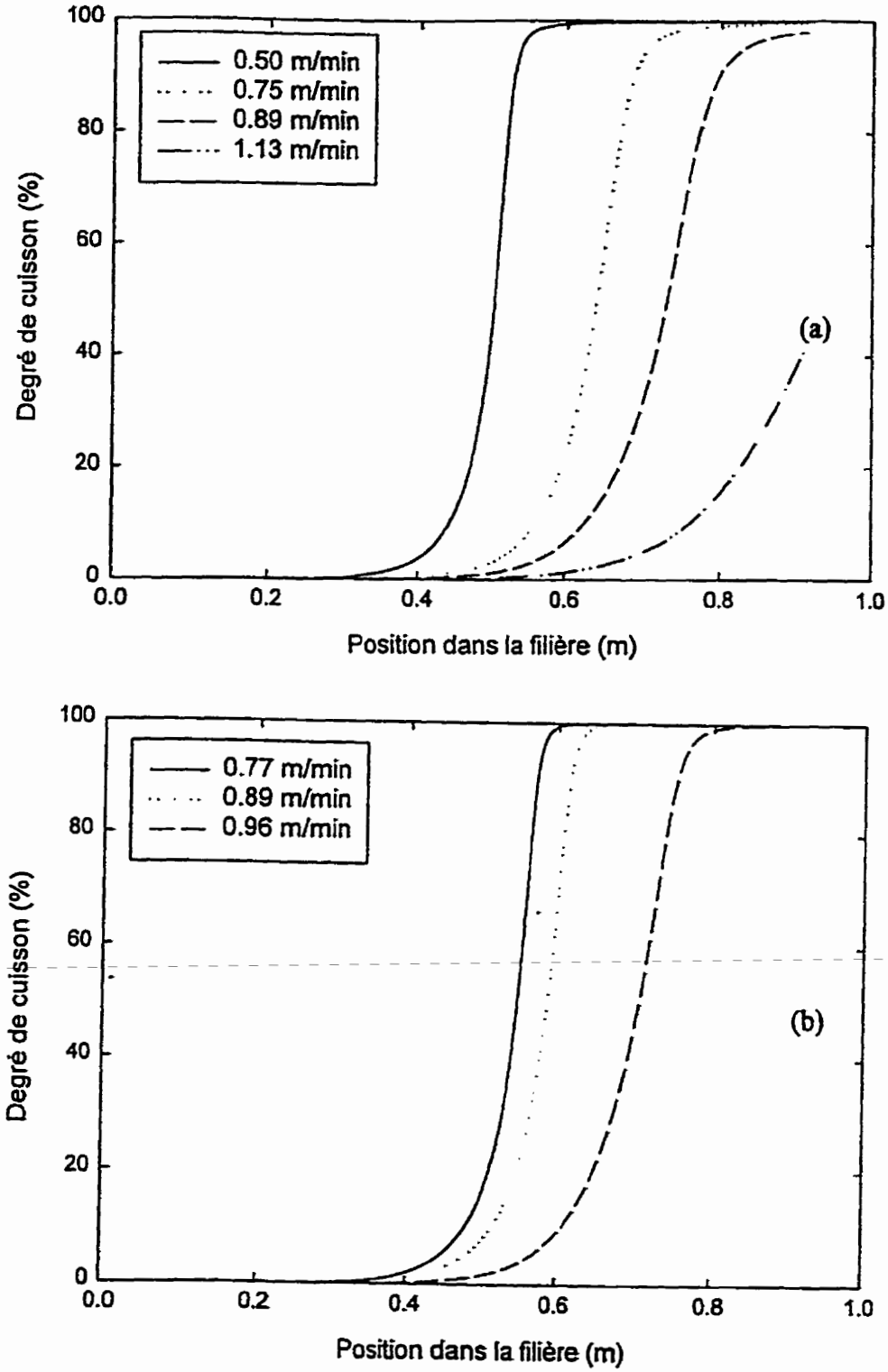


Figure 4.12: Effet de la vitesse sur le degré de conversion simulé au centre du profilé (a) Polyester, (b) Epoxy

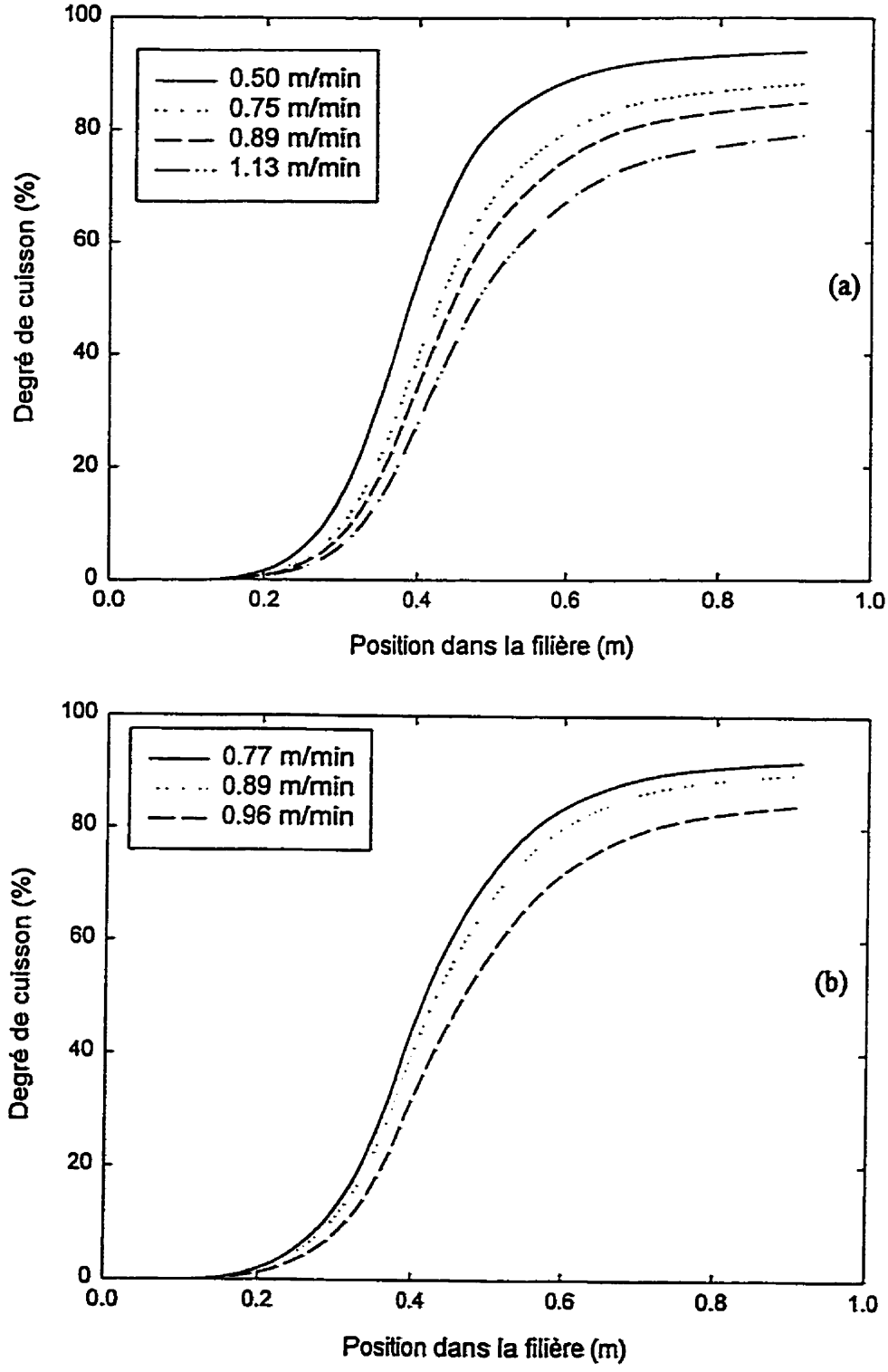


Figure 4.13: Effet de la vitesse sur le degré de conversion simulé en surface du profilé (a) Polyester, (b) Epoxy

4-4-3 Discussion

Dans les sections précédentes, nous avons en première partie exposés les résultats expérimentaux concernant le profil de température et le degré de conversion obtenus sur une pultrudeuse industrielle pour les deux types de composites soit le verre/polyester et le verre/epoxy. Ces résultats ont été limités au centre et à la surface du matériau sans pour autant aller chercher d'autres profils à d'autres positions dans la section du matériau.

À toute fin pratique, les positions choisies pour l'étude expérimentale demeurent les plus importantes à étudier du moment où elles présentent les points extrêmes où les phénomènes thermiques que ce soit le transfert de chaleur par conduction ou le dégagement de chaleur exothermique ont plus d'ampleur. À cet effet, le profil de température en ces positions montre une tendance beaucoup plus affectée par la nature du phénomène en cours. Le transfert de chaleur par conduction de la paroi chauffée vers la surface du matériau en contact avec la paroi, affecte le plus le profil de température en surface que celui du centre du profilé. Cette remarque prend plus d'importance une fois l'épaisseur du matériau à fabriquer devient de plus en plus grande.

À propos du dégagement de chaleur suite au déclenchement de la réaction de polymérisation de la résine, la température au centre du matériau subit un accroissement très significatif. En effet, il s'agit d'une augmentation de température au centre jusqu'au pic de

l'exotherme qui dépasse nettement la température de la filière. Ceci est surtout remarquable dans le cas des grandes vitesses de tirage qui impliquent un raccourcissement dans la durée de séjour du matériau dans la filière.

Dans la même optique, les résultats de la simulation numérique nous ont permit de comprendre et détailler certains aspects méconnus dans les résultats expérimentaux. Ceci nous a été accessible suite à la comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques. D'une part, la position du pic exothermique sur le profil de température obtenu expérimentalement dépend de la lecture du thermocouple. En effet, l'influence du retard de lecture du thermocouple est très apparente lorsqu'on compare le profil expérimental avec le profil simulé en ce point. Par ailleurs, la validité des résultats expérimentaux est bien vérifiée pour les profils en surface du matériau. Ceci remet en question l'utilisation du profil de température expérimental tel que pratiqué jusque là dans l'industrie et la recherche expérimentale. .

Pour les mêmes points discutés concernant le profil de température, nous avons déterminé le degré de conversion d'une part par le moyen de la technique développée dans le chapitre précédant et d'autre part, en utilisant la simulation numérique. Les résultats de cette étape de l'étude, montrent et justifient encore plus la présence d'erreur dans le profil de température au centre ainsi que la validité de simulation en surface. Par conséquent, il est important de noter que la présence d'erreurs dans les résultats expérimentaux diminuera une

fois qu'on se déplace du centre vers la surface du matériau. En ce point, il est évident que l'étude détaillée des phénomènes thermiques et chimiques à travers la section du profilé serait le moyen le plus adéquat pour comprendre l'évolution de cette erreur à travers la section. Une fois l'ambiguïté soulevée, le recours à de simples tests expérimentaux sera largement suffisant afin d'extraire les paramètres ou les données utilisables lors de la programmation du processus de cuisson dans une filière de pultrusion.

L'influence des paramètres de moulage a été étudiée dans notre cas en terme de l'effet de la vitesse de tirage sur la température et le degré de cuisson du matériau. Ceci n'exclut pas l'importance des autres paramètres tels que le programme de température dans la filière, la température du bain de résine, l'évolution de sa viscosité dans le bain en fonction du temps....etc. Sans doute, la vitesse de tirage pour un programme de température donnée est le facteur le plus influant quant au déroulement du procédé pour mieux comprendre les phénomènes en cours et optimiser par le fait même le temps du cycle de cuisson. Suite à ce ci, les résultats obtenus expérimentalement et numériquement ont montré que le paramètre vitesse de tirage influence grandement le processus de cuisson.

Compte tenu du nombre limité des expériences réalisées pour l'effet de la vitesse sur les paramètres étudiés, nous avons opté pour l'étude détaillée de l'effet de la vitesse par le moyen de la simulation numérique dont nous avons vérifié la validité. Ainsi, les résultats numériques montrent que les aspects suivants sont les plus remarquables en modifiant la

vitesse de tirage:

1- Avant le commencement de la réaction de cuisson de la résine, on s'aperçoit que la conduction de la chaleur de la filière vers le centre du matériau est plus prononcée dans le cas des basses vitesses que pour les grandes vitesses.

2- Une fois la réaction de cuisson prend naissance, le profil de température au centre du matériau change de direction en faisant augmenter la température jusqu'à son pic qui se trouve plus haut que la température de la filière. L'amplitude du pic se trouve croissante avec la vitesse de tirage et en même temps décalé en position vers la sortie de la filière.

3- Le degré de conversion se montre aussi très influencé par la vitesse de tirage du moment où cela montre clairement son effet d'une part sur la position du début de la réaction et d'autre part le maximum atteint en conversion pour chacune des vitesses utilisées.

4- L'influence de la vitesse de tirage sur le degré de conversion du matériau devient de plus en plus déterminante dans le sens où l'on veut étudier le lien avec les propriétés du produit fini.

Enfin de cette discussion, il est important de noter que les résultats numériques faisant objet de la discussion du présent chapitre, montrent également que la facilité de la

méthode de programmation utilisée est le fruit d'un traitement bien soigné de l'organigramme de programmation établi. Sans quoi, le système d'équations représentant les phénomènes étudiés dans le bilan énergétique ne serait pas résolvable ou du moins la durée de convergence serait assez lente. Les résultats obtenus sont bien représentatifs et très utiles en terme de prédictions de plusieurs aspects difficiles ou impossibles à dévoiler expérimentalement. En ce point, même si tout porte à croire que la réalité est mieux reflétée par les données et les résultats expérimentaux, il reste à croire aussi que la simulation numérique une fois validée, demeure un atout majeur dans le sens où l'on a accès à de plus en plus d'informations et de connaissances de phénomènes.

CHAPITRE V : EFFET DE LA VITESSE DE TIRAGE SUR LA TAILLE DES ZONES LIQUIDE, GEL ET SOLIDE DU MATÉRIAU DANS UNE FILIÈRE DE PULTRUSION

Après avoir étudié le profil de température et le degré de cuisson du matériau dans une filière de pultrusion, il est temps d'exploiter le programme de simulation pour étudier certains paramètres restant jusqu'à date méconnus à cause des limitations découlant des procédures expérimentales. Dans le présent chapitre, nous allons étudier les différentes phases de transformation du matériau et plus particulièrement de la résine epoxy au cours de sa cuisson dans la filière. Entre autre, il sera question de définir les frontières délimitant les différentes zones formées par chacune de ces phases. Par la suite, l'effet de la vitesse de tirage fera l'objet de l'utilisation du programme numérique développé. En fin de ce chapitre, nous allons entreprendre une discussion qui se rapporte à l'analyse des besoins reliée à cette étude.

5-1 Transformation de phases durant la cuisson d'une résine

Dans le chapitre IIII, nous avons étudié la cinétique de cuisson qui révèle que la polymérisation complète d'une résine thermodurcissable implique sa transformation d'un état liquide visqueux à un état solide vitreux. Le passage d'un état extrême à un autre est dicté par la morphologie de transformation qui a été étudié en mode isotherme de cuisson [67].

La littérature en ce point, fait état de plusieurs recherches entreprises pour identifier les points et les phénomènes critiques durant ces transformations. Les résultats ainsi obtenus montrent l'existence de deux points très critiques rentrant en jeu durant ces transformations et ont été identifiés comme étant le point de gel et celui de la vitrification. Ceci a ouvert un nouveau volet de recherches basées sur l'étude et la détermination expérimentale et théorique des phénomènes de gel et de vitrification.

5-1-1 Détermination du point de gel

Le point de gel est un paramètre très important à tenir compte durant la mise en oeuvre des plastiques et composites. D'ailleurs, il représente un aspect incontournable lors du contrôle de qualité que doivent subir les résines en industrie des composites. Ce contrôle peut se faire par une méthode propre à chaque industrie mais il est aussi documenté dans les livres des normes et des standards fréquemment utilisés. À ce propos, nous avons opté pour les standards ASTM (*American Society for Testing and Materials*) et plus précisément la norme ASTM D3056-96 [76] pour la détermination du point de gel de la résine epoxy. Pour l'application de cette norme, une étude portant sur l'évolution de la viscosité de la résine en fonction du temps pour différentes températures d'essais isothermes a été réalisée [77].

Pour un essai isotherme à une température donnée, la viscosité évolue dans le temps tout en passant par des stades où l'on constate des interactions entre les effets thermiques et

ceux de cuisson comme l'indique la figure 5.1. Sur cette figure, le point de gel de la résine en question apparaît comme le point où la valeur de la viscosité a tendance à devenir infinie. Comme il est pratiquement difficile d'identifier avec assez de précision le point de gel sur une telle représentation, l'auteur [77] a représenté le même résultat mais d'une façon différente liant cette fois ci, l'inverse de la viscosité au temps de cuisson tel que présenté sur la figure 5.2. Effectivement, on constate qu'une telle représentation montre bien la position du point de gel pour chacune des températures utilisées. Cette position est indiquée par le début de la forme asymptotique sur la figure 5.2.

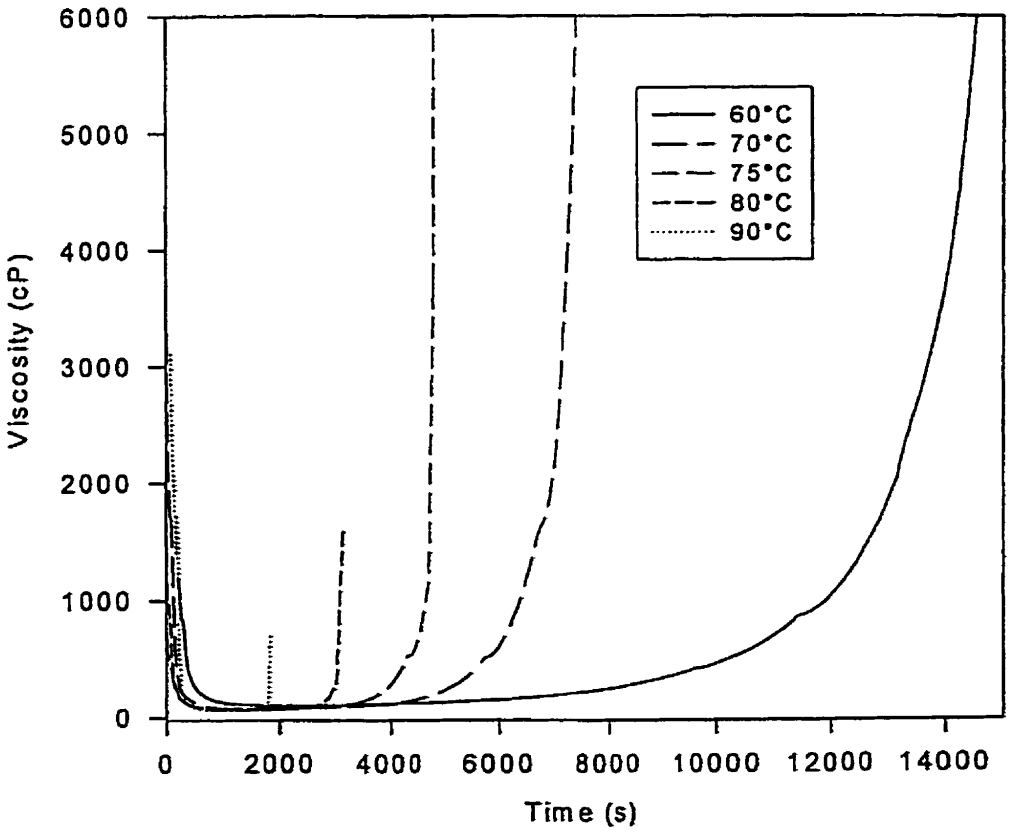


Figure 5.1: Viscosité de l'epoxy en fonction du temps en essais isothermes [77]

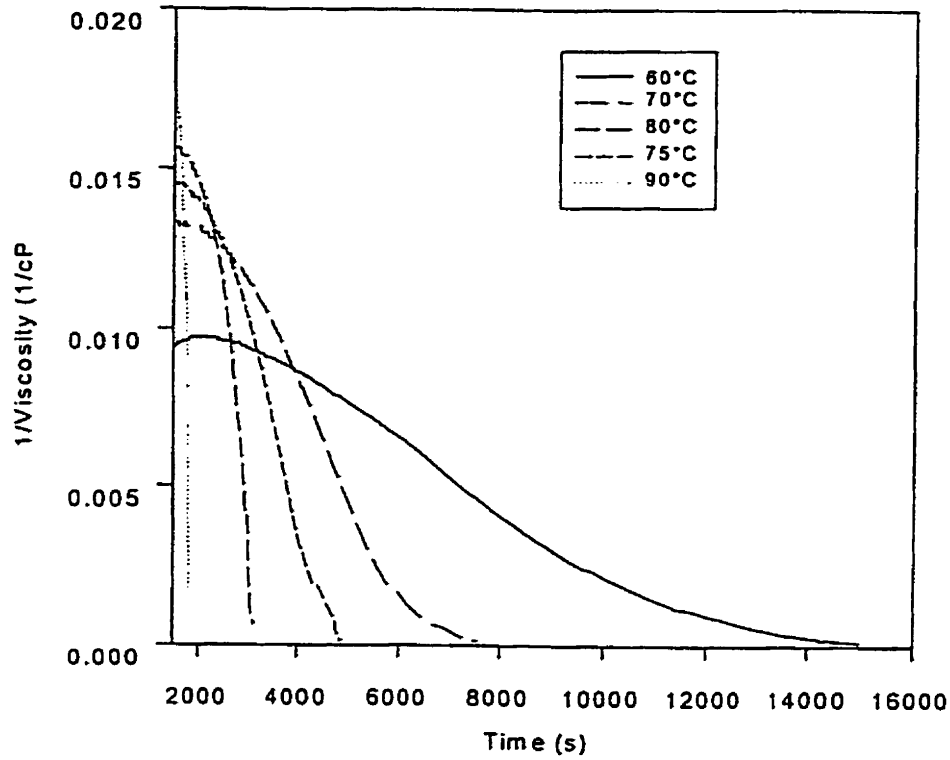


Figure 5.2: L'inverse de la viscosité en fonction du temps en essais isothermes [77]

Une fois le temps de gel déterminé, on se reporte maintenant aux résultats des essais de conversions isothermes illustrés sur les figures 3.7 a et b du chapitre III afin de pouvoir relier chaque temps de cuisson au gel à une conversion correspondante qui sera considérée dans notre cas comme étant le degré de cuisson au point de gel. La figure 5.3 montre le résultat de cette démarche qui résulte en une forme linéaire parallèle à l'axe des températures d'essais signifiant une indépendance totale du degré de conversion au gel en fonction de la température. De ce résultat, on déduit alors que le gel de la résine epoxy eu lieu à 54% de

conversion et ce quelque soit la température utilisée pour l'essai [78]. Des valeurs similaires ont déjà été retrouvées dans plusieurs travaux publiés dans la littérature pour la même famille de résine [79, 80], ce qui valide entre autre la démarche suivie à ce propos au cours de ce travail.

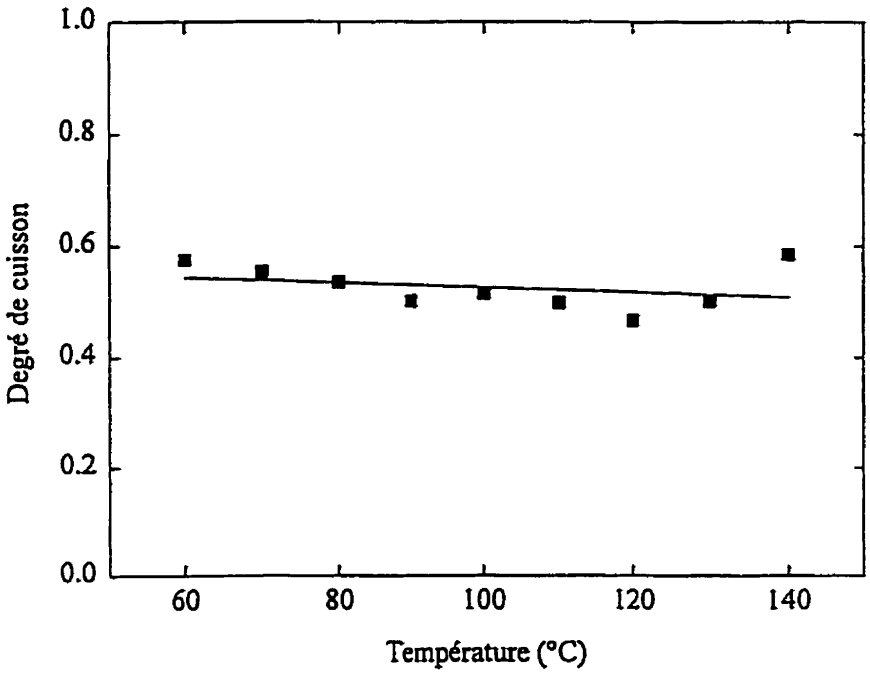


Figure 5.3: Degré de cuisson au point de gel de l'epoxy en fonction de la température isotherme [78]

5-1-2 Détermination du point solide

La mise en oeuvre des matériaux composites par pultrusion est non seulement consacrée à la production des profilés à sections constantes mais aussi à l'obtention de produits finis ayant des propriétés mécaniques très élevées dans le sens longitudinal qui est le sens des fibres. Lorsqu'un tel critère s'impose, il devient alors important d'étudier le lien

entre les propriétés mécaniques et la cuisson du polymère mais plus spécifiquement leur relation avec le degré de conversion du matériau.

Les propriétés les plus critiques souvent étudiées dans des cas pareils sont la résistance au cisaillement interlaminaire et en flexion. Par ailleurs, nous constatons déjà que le cisaillement interlaminaire est de nature liée au type et état de l'interface entre la fibre et la résine. Ce facteur dépend beaucoup plus de la nature des constituants (fibres et résines), de leur compatibilité et de la qualité du moulage sans pour autant négliger l'influence de la cuisson. D'un autre coté, la résistance en flexion et mieux dire la rigidité en flexion est plus influencée par la cuisson de la résine du fait que cette dernière joue un rôle plus ou important dans le transfert de charges que doit supporter un composite en service.

L'intérêt recherché derrière une telle investigation est basé sur le fait que la rigidité d'un composite à matrice thermodurcissable qu'il soit pultrudé ou autre, représente un facteur assez significatif pour renseigner sur la solidité du matériau en question. C'est pourquoi l'ensemble des utilisateurs ont tendance à postcuire leur matériau par manque de propriétés et notamment de rigidité. Dans cette optique nous allons exposer les résultats de la technique mise au point pour étudier la relation entre la rigidité et la conversion du matériau et extraire par conséquent la notion du point de solidification.

La figure 5.4 montre des courbes d'analyse mécanique dynamique concernant l'évolution du module élastique en fonction de la température pour des échantillons de résines moulés à une même température de 120°C pendant des durées croissantes. Parallèlement à ceci, les degrés de conversion de chacun des échantillons testés ont été déterminés par le moyen des données sur la figure 3.7 pour la même température de cuisson. En regroupant les valeurs du module élastique pris à 25°C sur la figure 5.4 avec les résultats correspondant en terme de degré de conversion, nous aboutissons à la courbe représentée sur la figure 5.5. Cette figure montre alors l'évolution du module élastique à température ambiante en fonction du degré de conversion de la résine. Le profil retrouvé indique que le module élastique prend de la valeur au cours de la cuisson jusqu'à un point où il atteint son maximum qui ne signifie pas forcement l'achèvement de la réaction de cuisson de la résine. Au-delà de ce point, le module élastique n'évolue plus tout en suivant un plateau horizontal signalant par cet effet qu'une cuisson de 81% est suffisante pour atteindre le maximum voulu si l'objectif désiré était le module. C'est ainsi qu'on définit que la valeur de 81 % atteinte en conversion représente le début de l'état solide du matériau et par conséquent la fin de la phase gel qui succède cette étape de transformation.

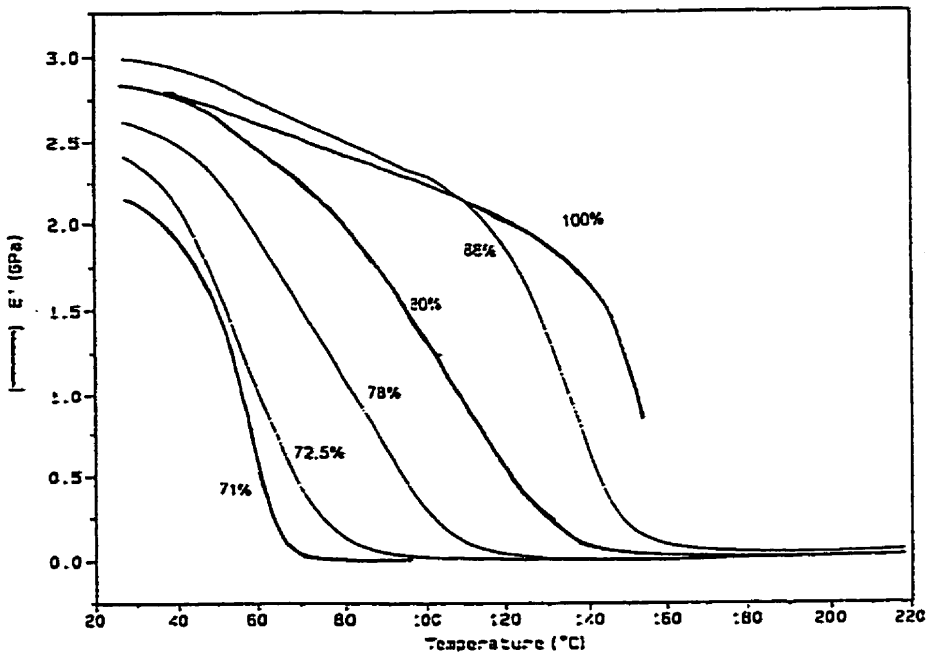


Figure 5.4: Module élastique en fonction de la température pour différents degrés de conversion

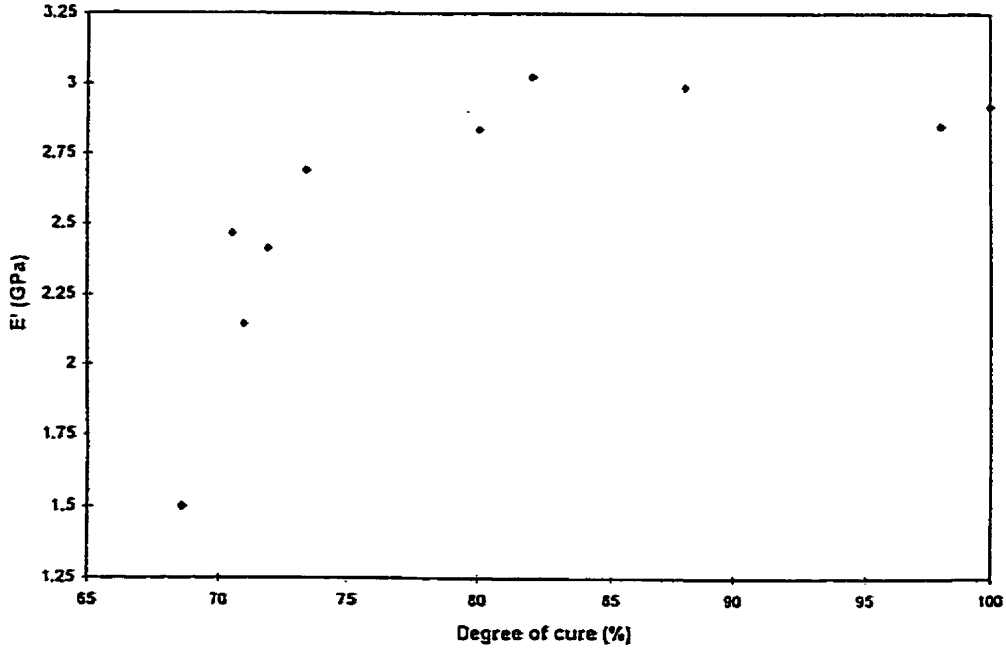


Figure 5.5: Évolution du module élastique en fonction du degré de conversion

5-2 Transformation de phases dans une filière de pultrusion

Comme on l'a déjà constaté dans la revue de la littérature, l'historique des transformations morphologiques d'une résine thermodurcissable à l'intérieur d'une filière de pultrusion présente un aspect très peu traité dans les travaux reliés à l'étude et la modélisation du procédé. Ces travaux ont tendance à expliquer la présence de trois phases liquide, gel et solide sans pour autant identifier ni leurs tailles ni leur positions dans la filière.

Dans cette section et conjointement avec le travail effectué dans le chapitre IV, nous allons d'abord simuler la position des points où le gel a lieu durant la cuisson dans la filière. Par la suite, ca sera le tour des points où l'état solide est atteint et ce, en utilisant le programme numérique développé dans la présente étude. Ainsi, en injectant les données recueillis dans les sections précédentes portant sur la valeur du degré de conversion au point de gel et celle du point solide, le programme numérique a nécessité l'ajout d'une séquence à la fin du processus de calcul afin d'identifier les coordonnées des points où le gel et l'état solide ont lieu.

La figure 5.6 montre le résultat de la simulation des frontières délimitant les différentes phases possibles lors de la cuisson de la résine dans la filière à une vitesse de tirage donnée et ce, pour les points situés sur l'épaisseur du profilé considéré. Remarquons sue cette figure que les contours obtenus représentent des courbes d'isoconversions prises

au point de gel et au point solide d'une façon analogue à celle déjà établie dans le chapitre III.

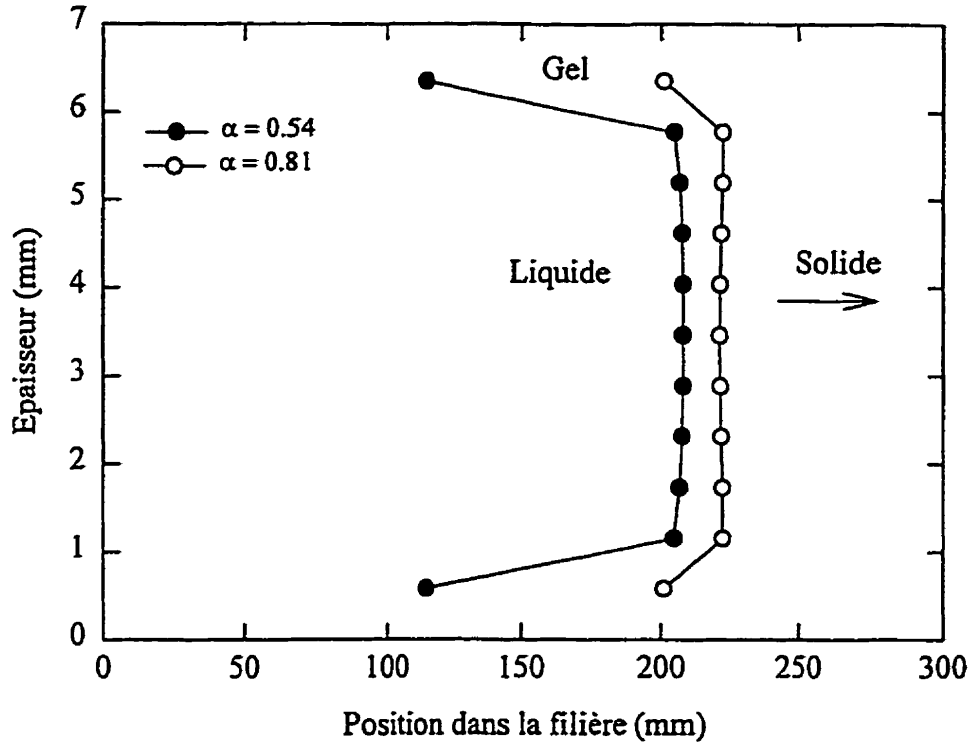


Figure 5.6: Identification des zones liquide, gel et solide de la résine dans une filière de pultrusion

5-2-1 Contour d'isoconversion au gel

Sur la figure 5.6, le contour d'isoconversion au point de gel montre à priori que le point en surface du matériau est le premier siège du phénomène de gel bien avant qu'il se

transmette au reste de la section. Ceci revient à dire que le gel en ce point découle plus de l'effet du contact avec la paroi chaude de la filière que de l'effet de la chaleur exothermique de la réaction de cuisson.

L'intervalle de temps qui sépare la position du gel en surface et celle du point voisin sur l'épaisseur du profilé est assez remarquable dans le cas de la figure 5.6. En réalité, il aurait été préférable dans ce cas d'étudier l'épaisseur de la couche limite thermique en surface du profilé et déduire par la suite la vraie position du point voisin sur l'épaisseur. Cependant, cet argument nécessite une étude détaillée et une modélisation de l'interface entre la surface du matériau et la paroi chauffée de la filière. Les travaux déjà consacrés à ce thème [62] ont déduit que l'épaisseur de cette couche dépend d'une part de la variation de la viscosité en surface du matériau et d'autre part de la variation des propriétés physiques du composite au cours de sa cuisson s'il y'a lieu. Les résultats de ces travaux ont mené à remarquer que les points situés sur l'épaisseur de cette couche sont sujet pratiquement aux mêmes profils de température et de conversion. Ainsi, une règle générale est établie concernant la discrétisation en surface qui doit se faire mieux en tenant compte de l'épaisseur de cette couche limite pour pouvoir identifier directement l'évolution des paramètres recherchés sur le voisinage en épaisseur.

Étant donné que ce phénomène de couche limite thermique ne fait pas partie de la présente étude, nous tenons quand même à justifier le grand intervalle de temps séparant les

positions de gel au point en surface et au point voisin par une discrétisation non optimale quoique la recherche de l'optimum dans ce cas nécessite un travail laborieux que nous recommanderons à la fin de ce travail pour faire une continuité à la présente étude.

En ce qui a trait du reste du contour d'isoconversion au point de gel, nous constatons une évolution parabolique mais cette fois ci séparés par des intervalles de temps assez courts jusqu'au point situé au du centre du profilé. Par cette tendance parabolique du contour de gel à travers l'épaisseur, nous pouvons conclure alors que le transfert par conduction de la chaleur provenant de la filière vers le centre du matériau reste au moment du gel le plus significatif si l'on compare son ampleur avec celui créé par la chaleur exothermique provenant de la réaction de cuisson. Ceci n'implique en aucun sens l'absence complète du dégagement de chaleur de réaction au moment du gel étant donné que ce dernier fait partie intégrante de la réaction de cuisson.

Par le moyen du contour au point de gel dans la filière de pultrusion, il est maintenant possible d'identifier la zone liquide de la résine ainsi que sa taille dans la filière. Cette zone est entre autre limitée dans notre cas par l'entrée de la filière et le contour au point de gel. L'identification de la zone liquide est d'une importance majeure notamment dans le déroulement du procédé de pultrusion et ceci, est reflété par son lien avec des paramètres décisifs du procédé tel que la force de tirage. De l'autre coté du contour au point de gel, il est évident de noter et conclure que l'ensemble des points étudiés en épaisseur du profilé

atteint une conversion au-delà du point de gel résultant en une phase de résine complètement gélatineuse. Ainsi on définit le début de la deuxième phase de transformation dans la filière.

5-2-2 Contour d'isoconversion au point solide

Le contour de droite sur la figure 5.6 représente les résultats de simulation consacrée à la position du degré de conversion au point solide tel qu'il a été déterminé dans le présent chapitre. À première vue, ce contour paraît complètement différent du contour au point de gel. À ce stade, nous tenons à préciser que la validité du résultat obtenu pour l'allure du contour au point solide ne serait pas discutable en terme de couche limite thermique de l'instant où l'écoulement de la résine est considéré comme achevé au moment du gel déjà discuté précédemment. Ainsi, nous constatons sur ce contour que le degré de conversion en surface reste toujours supérieur au reste de l'épaisseur considérée sur une même position verticale donnée. La même conversion a lieu au point voisin de la surface à un instant légèrement supérieur mais moins prononcé que dans le cas observé sur le contour au point de gel. À ce niveau, on peut conclure aussi que le phénomène de décalage en terme de conversion entre ces deux points reste viable durant le processus de cuisson jusqu'au moment où la résine achèvera une cuisson complète.

En voyageant plus vers le centre du matériau, on remarque selon la figure 5.6 que l'allure du contour passe d'une forme plus ou moins convexe à une forme concave dans la

direction du mouvement du matériau dans la filière. Le centre du matériau se trouve alors déjà en état solide bien avant le reste des points sur l'épaisseur à l'exception du point en surface. À vrai dire, nous nous attendions à un tel résultat une fois qu'on a évoqué la notion des phénomènes thermiques par conduction et chimique pour la réaction de cuisson. Ce changement de profil est alors du à une interaction assez remarquable entre la conduction de chaleur vers le centre du matériau et le dégagement de chaleur exothermique en ce même point. De ce point de vue, on peut alors déduire que dans la phase de gel, le transfert par conduction de la chaleur provenant de la paroi de la filière chauffée a beaucoup plus d'influence sur la cuisson des points situés au voisinage de la paroi.

D'une façon analogue, la conversion des points situés à proximité du centre du matériau est majoritairement influencée par le dégagement de chaleur exothermique suite à la réaction de cuisson. Cependant, l'ensemble des points situés entre les deux extrêmes se retrouve soumis à une interaction entre deux phénomènes présentant des sources de chaleur mais de capacités différentes. C'est pourquoi cette interaction provoque comme on peut le constater sur la figure 5.6, une irrégularité dans le contour au point solide du matériau. Il serait de valeur à étudier plus en détail comment interagissent ces phénomènes entre eux et développer si possible une technique pouvant la dicter avec plus de précision des paramètres menant à modéliser le changement dans l'allure du contour au point solide. Notons que cette remarque et recommandation n'influencent en aucun sens la validité du résultat obtenu vu que les phénomènes discutés sont déjà pris en compte et modélisés dans la présente étude.

Une fois le contour au point solide modélisé, nous pouvons maintenant détecter le reste des zones de transformations de la résine dans la filière. Comme le montre une autre fois la figure 5.6, la zone de gel se trouve alors intermédiaire entre la zone liquide et la zone solide du matériau. De plus, et pour las vitesse utilisée pour cet essai numérique, la zone de gel paraît la plus étroite par rapport aux deux autres. Ceci s'explique d'une part par la tendance très rapide vers une valeur infinie de la viscosité de la résine une fois cette dernière soumise à des températures assez élevées de l'ordre de celles utilisées pour chauffer la filière de pultrusion. D'autre part, on doit préciser que le maximum de taux de dégagement de chaleur de réaction se situe dans la phase de gel impliquant un échauffement de plus en plus rapide du matériau jusqu'au pic de l'exotherme.

La disposition des zones retrouvées dans la présente étude est faite de telle façon que la résine suive les transformations ordinaires telles que dictées dans le diagramme de phases illustré dans le travail de Prime [81]. Il est toutefois important de noter que les transformations étudiées dans le présent travail sont basées sur des paramètres expérimentaux reflétant de près la réalité dans le processus de cuisson durant le procédé de pultrusion. Or, le diagramme de phases en question est d'autant plus basé sur des essais de calorimétrie isotherme qui évoque une question de non conformité avec le processus de cuisson d'une résine lors de sa mise en oeuvre. Cet argument repose sur le fait déjà constaté en pultrusion démontrant que la cuisson a lieu sous un profil non uniforme de température.

5-3 Effet de la vitesse de tirage sur la position et taille des zones liquide, gel et solide

Comme dans le cas du degré de conversion, la vitesse de tirage est un paramètre dont l'effet est le plus significatif par rapport aux autres paramètres déjà discutés dans la description du procédé de pultrusion. En effet, nous avons tenu dans tout notre travail à discuter son impact sur le déroulement du procédé soit par étude de son effet sur la température du matériau soit sur le degré de conversion. Dans cette section, nous allons continuer à dévoiler l'influence du paramètre vitesse de tirage mais cette fois-ci, sur la position et la taille des zones liquide, gel et solide du matériau.

5-3-1 Effet sur la taille et la position de la zone liquide

Les résultats numériques concernant la position du contour de gel en fonction de la vitesse de tirage sont regroupés sur la figure 5.7. La première constatation à faire sur cette figure est le décalage du contour vers la sortie de la filière sous l'effet de l'augmentation de la vitesse de tirage. Cette constatation rejoint celle déjà discuté à propos de l'effet du même paramètre sur le degré de conversion du matériau. De plus, on remarque bien la tendance du contour à se fermer tout en allongeant l'intervalle de temps ou de distance séparant notamment le point en surface et celui au voisinage sur l'épaisseur du profilé.

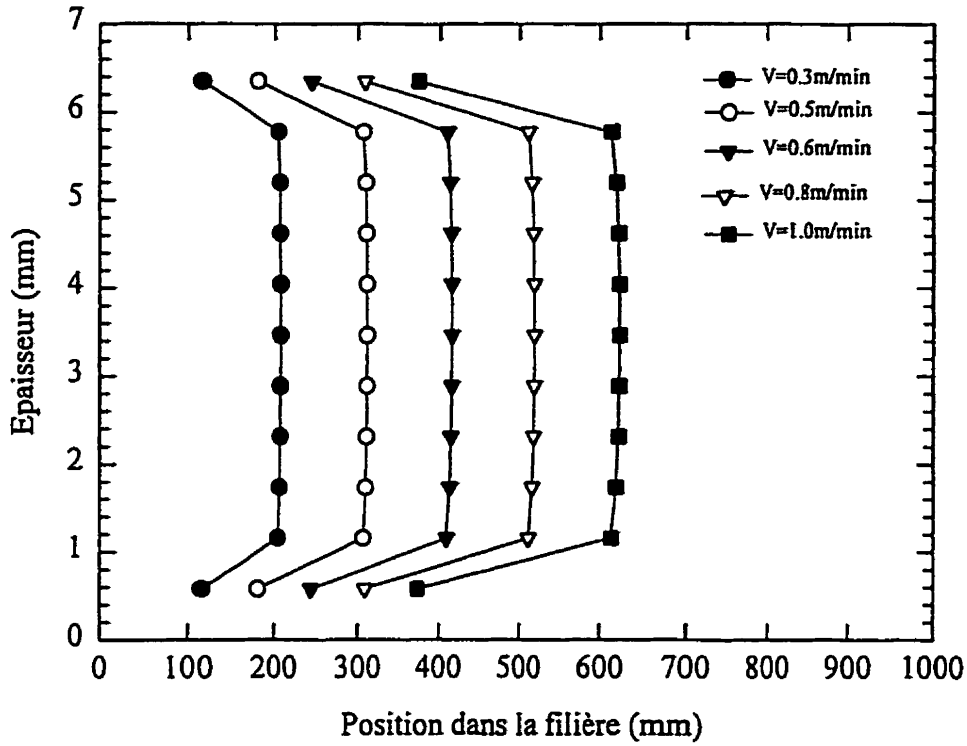


Figure 5.7: Effet de la vitesse de tirage sur la position et la forme du contour au point de gel

Dans ce cas, la vitesse de tirage joue un rôle prédominant dans le transfert de chaleur par conduction de la paroi vers le centre. Son effet est alors de diminuer le taux de conduction créant ainsi un retard de conversion pour les points au voisinage de surface. Par ce fait même, la taille de la zone liquide se retrouve alors très dépendante de la vitesse de tirage résultant en plus de grandeur dans la filière et retardant par conséquent la naissance du réseau tridimensionnel dans la structure de la résine. Ce résultat est d'une importance majeure une fois que l'on doit optimiser certains paramètres du procédé tels que la pression

et la force de tirage. De son coté, la pression se montre très dépendante de la taille de la zone liquide vu que ca représente son lieu et le commencement de son évolution qui se trouve assez rapide dans cette zone tel que montré dans la figure 5.8 tirée du travail de Reymond [77].

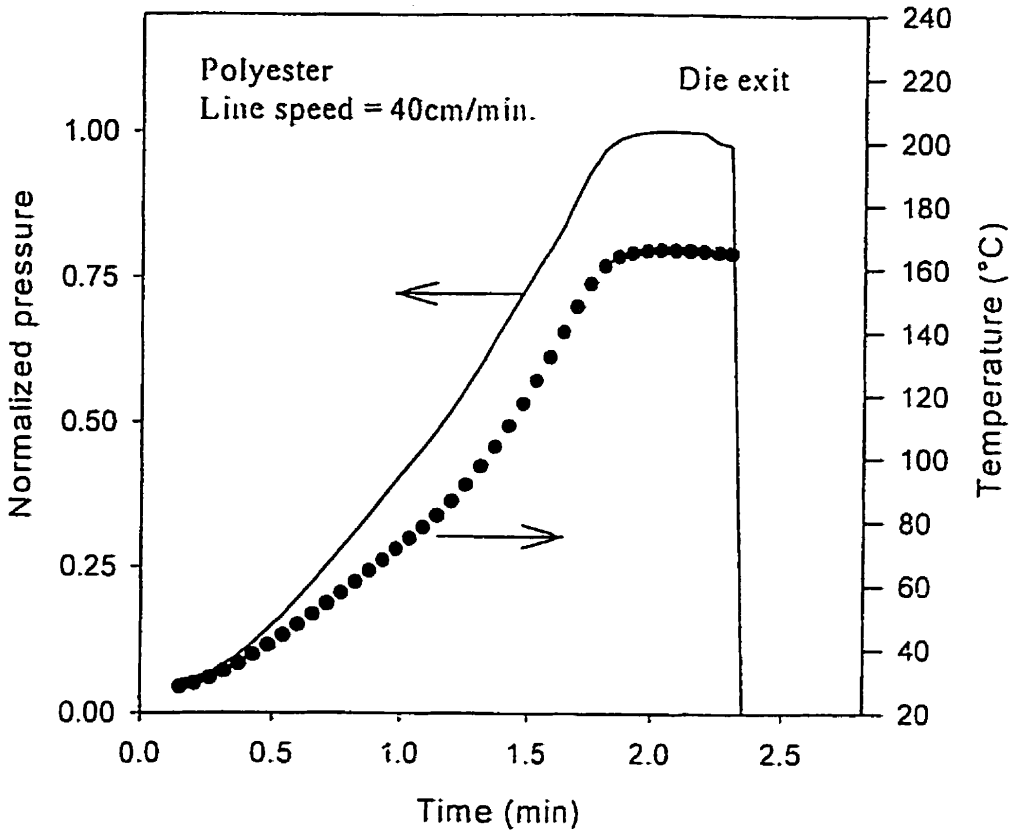


Figure 5.8: Évolution de la pression dans la filière de pultrusion [77]

D'un autre coté, la composante visqueuse de la force de tirage est aussi grandement influencée par la taille de la phase liquide de la résine. Cette constatation prend plus d'ampleur dans le cas de l'epoxy que dans d'autres cas de résines, à cause du caractère adhésif de cette résine. En effet, en étudiant l'effet de la vitesse de tirage sur l'évolution de

la force de tirage, ce même auteur [77] a trouvé une dépendance linéaire croissante entre les deux paramètres du procédé comme l'indique la figure 5.9. De ce fait, on conclut que la taille de la zone liquide est un facteur pouvant mener à une optimisation adéquate de la pression et la force de tirage dans le procédé de pultrusion. Il est aussi important de rappeler que la zone liquide présente le lieu où la majorité des phénomènes et les problèmes (ex : collage de la résine à la paroi de la filière, création de bulles d'air dans le composite...etc) ayant lieu durant la pultrusion prennent naissance.

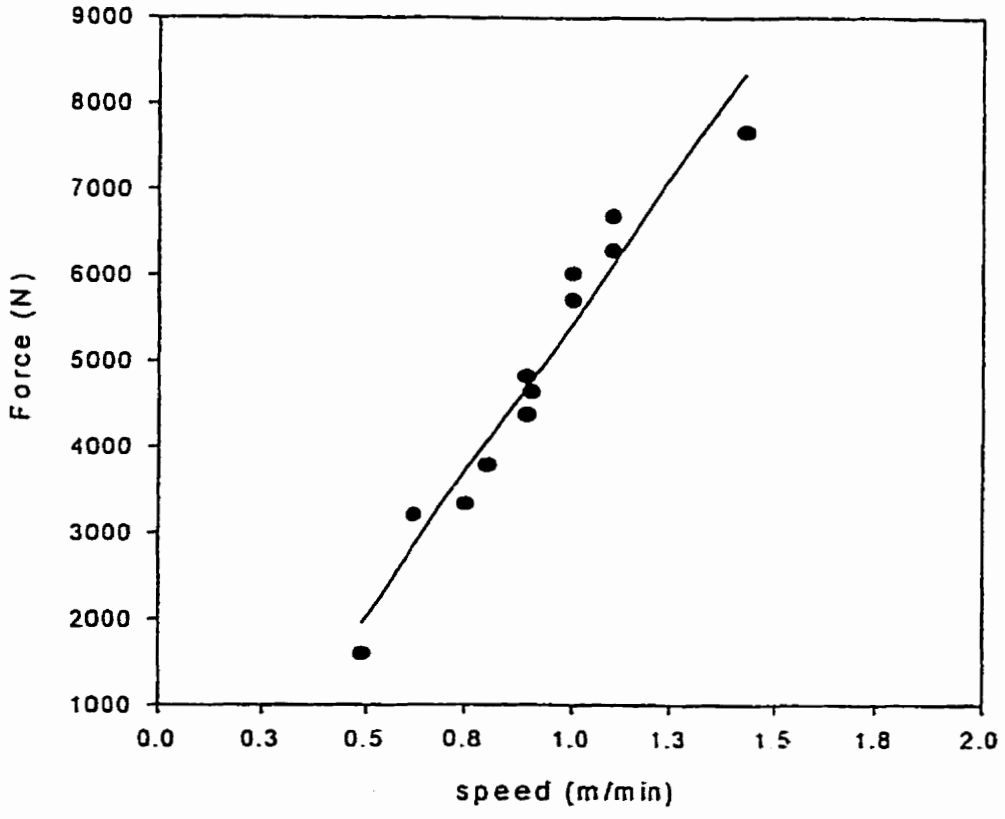


Figure 5.9: Force de tirage vs vitesse de tirage en pultrusion [77]

5-3-2 Effet sur la taille et la position des zones gel et solide

L'effet de la vitesse de tirage sur le contour au point solide reste moins prononcé que son effet sur le contour au point de gel comme le témoigne la figure 5.10. De cette figure, on tire que l'augmentation de la vitesse de tirage a tendance à favoriser le point en surface pour atteindre la phase solide bien avant le reste des points sur l'épaisseur. Cette augmentation de vitesse montre aussi que le contour au point solide se déforme plus rigoureusement pour bien montrer les formes convexes et concaves sur son allure.

Dans ce cas-ci, on remarque un effet combiné de la vitesse de tirage et de l'interaction entre le phénomène thermique et le phénomène chimique dans le matériau. Par conséquent, la zone solide du matériau se retrouve décalée sous l'effet de la vitesse et ce dans la direction du mouvement du matériau dans la filière. Toutefois, on constate selon les résultats obtenus que la zone de gel reste toujours la plus étroite ce qui implique que l'effet de la vitesse de tirage est beaucoup plus partagé entre la zone liquide et la zone solide. À toute fin pratique, la zone de gel est mieux d'être la plus étroite possible du moment où la résine dans sa phase gélatineuse représente une source de problèmes souvent rencontrés en pultrusion notamment le collage à la paroi de la filière menant à une augmentation instantanée de la force de tirage qui au-delà d'une valeur critique mettra fin à la production.

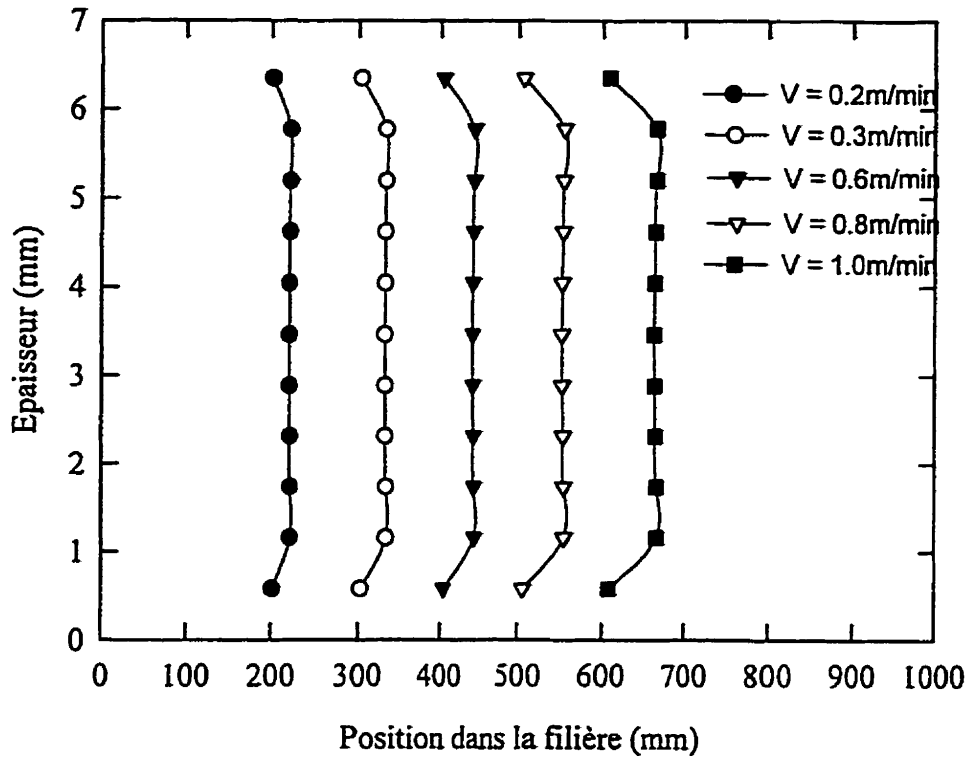


Figure 5.10: Effet de la vitesse de tirage sur la position et la forme du contour au point solide

Les résultats obtenus dans le présent chapitre forment une nouvelle génération de données exploitables pour l'optimisation des paramètres de mise en oeuvre par pultrusion. Sans doute, il reste à mettre au point le lien entre les différentes zones de transformations de la résine dans la filière et les paramètres pression et température qui demeurent jusqu'à l'heure actuelle un souci majeur souvent à l'origine des problèmes en industrie de pultrusion.

5-4 Adaptation du programme de simulation à l'établissement des fenêtres opératoires

L'implication de notre groupe de recherches dans le domaine des matériaux composites a poussé certains membres à développer ou participer au développement de programmes de simulation ou dire même des logiciels de simulation pour certains procédés de fabrication. Toutefois, le procédé de pultrusion est resté hors de ce contexte jusqu'au moment où l'on s'est aperçu de sa position dans le marché des matériaux composites. C'est ainsi qu'une partie des travaux de ce groupe s'est virée vers l'étude du procédé de pultrusion mettant pour objectifs principaux l'optimisation des paramètres de mise en oeuvre et la réponse aux besoins industriels. Ainsi, le programme numérique développé au cours du présent travail est un fruit de ce virage entrepris sur la pultrusion. Dans le cas présent, la simulation a été adoptée pour une géométrie et des paramètres de moulage bien spécifiques et par conséquent, le programme fera sujet à des modifications en vue d'adaptation aux différents thèmes du procédé.

Dans le présent travail, nous avons restreint la modélisation des paramètres aux formes géométriques cartésiennes pleines. Toutefois, la flexibilité de la programmation établie n'empêche pas la modélisation aisée des autres formes possibles. Dans ce contexte, nous proposons que pour les formes creuses, il suffirait d'introduire étape par étape la géométrie du profilé et surtout tenir compte de la présence d'un mandrin s'il y'a lieu. Pour ce cas-ci, le mandrin pourrait bien être chauffé et par conséquent, il sera considéré comme

une source de chaleur comme la paroi de la filière. Ainsi, l'intervention sera au niveau des conditions aux limites durant la programmation. D'un autre coté, il est aussi possible par le programme développé dans le présent travail de simuler la pultrusion des profilés avec des géométries polaires qu'elles soient circulaires ou autres. La transformation des coordonnées cartésiennes en coordonnées polaires est une procédure très utilisée et facile à inclure dans un programme numérique. Les paramètres ainsi étudiés seront alors dépendants des positions polaires, soit le rayon ou l'angle de rotation.

Du point de vue matériaux constituants, le programme permet à l'usager de spécifier et changer au temps voulu les propriétés physiques et chimiques bien avant d'entamer l'exécution des calculs. Un changement de constituants et notamment la résine implique le plus souvent un changement d'une part des températures dans le programme opératoire. Cette option est facilement accessible durant la programmation des données offrant plus de choix de changement de températures. D'autre part, il est aussi question de changer les paramètres cinétiques ou même le modèle cinétique menant au calcul de la conversion du matériau dans la filière.

La flexibilité du programme numérique tel que discuté précédemment offre alors à l'utilisateur une énorme opportunité de manipulations en vue de l'étude d'un paramètre quelconque et ce, bien avant de passer à la production proprement dite. Cette tâche est considérée comme étape importante dans le procédé de pultrusion comme dans tout autre

procédé de mise en oeuvre car elle dévoile avec précision le choix des paramètres de mise en oeuvre. Ce choix peut alors être facilement vérifié par la simulation numérique en même temps qu'on étudie l'influence de ces paramètres sur le déroulement du procédé aussi bien que sur les propriétés du produit fini. Cet argument fait de sorte que l'industrie de pultrusion qui a temps souffert de la recherche des paramètres optimaux, se trouve actuellement dans la possibilité de réduire énormément le temps consacré à la méthode des essais et erreurs.

Des constatations précédentes, il ressort que l'utilisation du programme numérique une fois établie pour plusieurs géométries et paramètres de mise en oeuvre, aboutira à l'établissement des fenêtres opératoires dont l'utilité reflète le succès de la programmation du procédé. Ces fenêtres seront alors considérées comme base de données ou abaques servant à entreprendre une production sans pour autant avoir recours à de multiples expériences réduisant par le fait même toute perte de temps comme c'est le cas de la technique des essais et erreurs. Notons aussi que l'établissement des fenêtres opératoires réduira significativement les pertes en matières premières ce qui présente un souci majeur en industrie notamment dans le cas des matériaux performants dont les prix sont excessivement élevés.

CHAPITRE VI : DISCUSSION GÉNÉRALE

L'étude du profil de température et du degré de conversion du matériau au cours du procédé de pultrusion a fait l'objet principal du présent travail. L'impact de ces paramètres sur le déroulement du procédé s'est montré déterminant pour l'optimisation des paramètres de mise en oeuvre aussi bien que pour la réduction du temps de cycle alloué à la production d'un profilé donné. On a d'ailleurs montré au cours de l'analyse des résultats obtenus que la connaissance et l'étude des phénomènes ayant lieu au cours de la cuisson du matériau dans la filière de pultrusion s'avère nécessaire, surtout en ce qui concerne la maîtrise du procédé et par conséquent la réduction du temps de cycle de production. Pour aboutir à ce stade de connaissance du procédé, il nous a fallu suivre une stratégie basée sur des thèmes bien planifiés de telle façon à comprendre et assimiler étape par étape l'historique des phénomènes thermique et chimique dans la filière.

En premier lieu, nous avons entamé une étude portant sur la cinétique de cuisson de deux résines utilisées en pultrusion et ce, par la méthode de la calorimétrie différentielle. Dans un premier volet, l'utilisation de cette méthode d'analyse thermique nous a permit de déterminer par des essais dynamiques et isothermes les paramètres et les propriétés nécessaires à mieux comprendre la cinétique de cuisson des résines étudiées. Ces paramètres se résument dans le cadre de ce travail à la quantité de chaleur exothermique dégagée par une réaction de polymérisation et au degré de conversion de la résine selon le mode de cuisson.

Pour les deux types de résines utilisées dans le cadre de ce travail, les réactions de cuisson en mode dynamique finissent par dégager la même quantité de chaleur qui s'avère indépendante de la vitesse de chauffe utilisée. De plus, les essais en mode isotherme établis selon la démarche prescrite dans la littérature, résultent à leur tour en un dégagement de chaleur dont la quantité totale est pratiquement identique à celle déjà retrouvée en mode dynamique. Une fois validé pour la cuisson des deux résines, nous pouvons conclure que le processus de polymérisation d'une résine thermodurcissable qu'il soit établi en mode dynamique ou isotherme ou même en mode de cuisson non uniforme; résultera en un dégagement d'une quantité de chaleur bien précise dont la valeur reste indépendante du mode de cuisson utilisé. D'un autre coté, le degré de conversion résultant des modes de cuisson a montré une dépendance totale d'une part de la vitesse de chauffe en mode dynamique et d'autre part, de la température de l'essai en mode isotherme. Cette dépendance se présente assez évidente en sachant que l'augmentation de la vitesse de chauffe durant un essai dynamique retarde le déclenchement de la réaction de cuisson tel que constaté dans les résultats des essais dynamiques. Dans le cas des essais isothermes, l'augmentation de la température de l'essai vient intensifier le processus de conduction de chaleur du milieu chauffé envers l'échantillon du matériau testé résultant en une conversion plus rapide de celui-ci.

Le deuxième volet dans l'étude de la cinétique de cuisson est consacré à l'établissement d'un lien rationnel entre la conversion en mode dynamique et celle en mode

isotherme. Ce lien longuement discuté dans la littérature, a déjà fait l'objet de controverses menant à plusieurs discussions. Dans notre cas, il nous a été possible d'établir un lien par une méthode semi-empirique basée sur la représentation des données sous formes d'isoconversions des résines. Ce type de représentation qui vient apporter une nouveauté à un tel sujet nous a permit entre autre de découvrir certains aspects dans la cinétique de cuisson restant jusqu'à l'heure actuelle ambiguës. Ces aspects sont d'une part liés à la prédiction de la conversion d'un polymère mais sous des conditions non réalisables par le moyen de l'appareillage nécessaire à cet effet tel que le calorimètre différentiel. Ceci revient aux difficultés ou du moins, aux nombreuses erreurs découlant de la reproduction de l'historique de polymérisation dans un cas réel de mise en oeuvre par un tel appareillage.

Le modèle développé dans cette étude permet alors de prédire la conversion d'un polymère sujet à un profil de température non uniforme combinant des essais dynamiques et isothermes pour pouvoir recueillir sa conversion en fin du cycle imposé. Pour ce qui est du passage de la conversion en mode dynamique au mode isotherme et vice-versa, la technique développée dans le présent travail montre une aptitude à bien prédire la conversion en un mode utilisant celle récoltée par l'autre mode de cuisson. La bonne cohérence obtenue entre les résultats prédits par cette technique et les résultats expérimentaux démontre l'existence réelle du lien entre les deux modes de cuisson. Cette technique met par son originalité entre les mains de l'utilisateur un moyen judicieux permettant de sauter de

maintes étapes laborieuses durant l'étude de la cinétique de cuisson d'un polymère et de son utilisation durant la modélisation des procédés de mise en oeuvre.

Par la suite, on s'est intéressé au procédé de pultrusion et plus spécifiquement à la distribution de température et du degré de conversion dans le matériau voyageant à travers la filière chauffée. Dans ce cas aussi, nous avons développé un programme de simulation basé sur la résolution du système d'équations constituant le bilan énergétique du procédé. Le développement de ce programme est rendu possible par l'assimilation des phénomènes de transfert de chaleur à l'intérieur de la filière et la maîtrise de la cinétique de cuisson des résines rentrant en jeu tout en utilisant la technique déjà développée dans le chapitre III.

Les profils de température obtenus par la simulation numérique au niveau de la surface du matériau en contact avec la paroi chauffée de la filière ont montré une bonne cohérence avec les résultats expérimentaux des essais réalisés sur la pultrudeuse au laboratoire. Toutefois, la température au centre du matériau lue par le thermocouple inséré dans celui-ci durant sa fabrication; montre un retard qui prend de plus en plus d'ampleur à l'approche du pic exothermique. Cette constatation fut tirée lors de la comparaison d'un tel résultat avec les prédictions du programme ce qui nous a amené à conclure que la lecture du thermocouple est à l'origine de ce retard notamment pour un cas de températures assez élevées.

Le suivi du degré de conversion du matériau au cours de la pultrusion est considéré comme une tâche non réalisable expérimentalement laissant sans validation les résultats obtenus numériquement dans ce contexte. Dans la présente étude et par le moyen de la technique développée au chapitre III, il devient actuellement possible de suivre l'évolution du degré de conversion sans pour autant faire intervenir une multitude d'essais de calorimétrie pour déterminer la chaleur de réaction résiduelle et déduire le degré de conversion du produit fini. Ainsi, par l'utilisation de résultats de conversion obtenus par des essais dynamiques réalisés à des vitesses standards, le modèle décrit par l'équation 3.7 prédit bien la conversion d'un polymère sujet à des gradients de température assez élevés. La validation de ce modèle par les résultats numériques fait rentrer une nouvelle approche dans le domaine de la cuisson des polymères lors de leur mise en oeuvre.

L'effet de la vitesse de tirage a fait l'objet du dernier thème traité dans le chapitre IV. En ce point, on a constaté que l'augmentation de la vitesse a pour influence d'augmenter la température au pic en décalant sa position vers la sortie de la filière. Cela nous permit aussi de réaliser que son influence est aussi significative sur le déroulement des phénomènes thermiques et chimiques dans la filière. Par conséquent, le degré de conversion se trouve à son tour complètement lié à la vitesse de tirage qui en augmentant retarde d'une part le déclenchement de la réaction de cuisson de la résine et implique d'autre part une cuisson rapide de la résine.

Finalement, nous avons élargi notre étude à la détermination des zones de transformations de la résines au cours de sa cuisson dans la filière de pultrusion. À cette étape de l'étude, nous avons mit au point une nouvelle technique menant à la détermination des frontières entre les différentes zones soit liquide, gélatineuse et solide. La frontière liquide/gel a été définit en terme de degré de conversion par le point où l'état de gel commence à avoir lieu. D'un autre coté, la frontière gel/solide est représentée par les points du matériau où l'état solide est atteint. Les frontières en question ont été alors établies par des contours d'isoconversions au point de gel et au point solide et ce, pour mieux repérer la position et la taille de chacune d'elles. Les contours d'isoconversions obtenus au point de gel montrent que la conversion aux points situés au niveau de l'interface filière/matériau sont influencés par la température de la filière. Par ailleurs, les points au centre du profilé montrent une grande influence de la part du phénomène chimique créé par la réaction de polymérisation faisant de sorte que le gel en ces points eu lieu après celui des points en surface. Pour ce qui est du contour d'isoconversions au point solide, les points en surface restent toujours les premiers à atteindre le degré de conversion pour la transformation solide. À ce niveau, on a constaté un changement dans l'allure du contour allant d'une forme convexe à une forme concave. Ce changement d'allure dans le contour au point solide découle d'une interaction intensive à cette étape du procédé entre le phénomène thermique et le phénomène chimique impliquant d'une part, une conversion assez rapide en surface et au centre et d'autre part une déformation du contour laissant en retard la conversion des points compris entre les deux extrêmes.

Encore une fois, la vitesse de tirage a montré une influence majeure sur la taille et la position des zones liquide, gel et solide du matériau dans la filière. L'augmentation de la vitesse élargit beaucoup plus la zone liquide tout en étendant l'intervalle de cuisson au gel entre l'interface du matériau avec la filière et les points avoisinants. Entre temps, les zones de gel et solide se trouvent poussées dans la direction de la sortie de la filière. À ce niveau, l'influence de la vitesse est plus prononcée sur la taille de la zone solide plus qu'elle en est sur la zone gélatineuse du moment où cette dernière reste la plus étroite comparé aux restes des zones.

L'extension de la zone liquide dans la filière sous l'effet de la vitesse est peut être le point le plus important à clarifier surtout pour son impact sur le déroulement du procédé et ce, en affectant certains paramètres importants tels que la pression dans la filière et la force de tirage. À toute fin pratique, l'étude des zones de transformations et leur influence cette fois ci sur les autres paramètres du procédé restent des sujets importants à entamer pour pouvoir maîtriser parfaitement le procédé de pultrusion.

CONCLUSION

Les thèmes évoqués au cours du présent travail ont permit de comprendre et d'assimiler un nombre d'aspects lors du moulage des matériaux composites par pultrusion. Ces aspects sont spécifiquement reliés d'une part à la cinétique de cuisson des résines thermodurcissables destinées au moulage par pultrusion et d'autre part aux phénomènes thermique et chimique ayant lieu dans la filière de pultrusion.

Dans la première partie du travail, nous avons passé en revue les différents travaux de recherche susceptibles d'être utilisés pour décrire le problème et décider sur l'objectif principal à atteindre. Suite à ceci, une méthodologie axée sur les aspects cités ci dessus a été établie en différentes étapes dont chacune est liée à un objectif bien spécifique.

L'étude de la cinétique de cuisson par calorimétrie différentielle nous a permit de suivre le processus de réticulation des résines utilisées sous différents modes d'essais (mode dynamique et mode isotherme). Les résultats obtenus ont montré que la quantité de chaleur dégagée par les réactions de cuisson des résines est complètement indépendante de la vitesse de chauffe dans un essai dynamique et de la température utilisée pour l'essai isotherme. Ceci nous a amené à conclure que cette quantité de chaleur est une propriété intrinsèque à une formulation de résine donnée.

La représentation des résultats de conversion sous forme d'isoconversion a constitué la base du lien établi entre la conversion en mode dynamique et en mode isotherme. La concordance des résultats obtenus par la technique développée avec les résultats expérimentaux confirme l'existence du lien rationnel entre la conversion d'une résine dans les deux modes de cuisson. Ceci reflète aussi l'utilité de ce lien à prédire la conversion d'une résine soumise à un programme de température non uniforme tel qu'on constate lors de la mise en oeuvre par pultrusion.

La suite du travail était consacrée à la distribution de température et la conversion du matériau dans une filière de pultrusion. À cet effet, des essais expérimentaux ont été effectués sur une machine industrielle et ce, en insérant des thermocouples dans le matériau afin de suivre son historique thermique lors de son passage à travers la filière. D'un autre coté, le bilan énergétique du processus de cuisson du matériau dans la filière a été établi et un modèle numérique fut développé pour résoudre le système d'équations constitutives. À partir de la comparaison des résultats recueillis, nous avons constaté l'importance de la fiabilité des mesures expérimentales dans le sens où des erreurs dues au retard de lecture des thermocouples constituent la source principale d'une déviation du profil de température expérimental par rapport au profil numérique. Cependant, on a constaté une excellente concordance entre le pic de température expérimental et numérique. Le degré de conversion calculé par la technique développée au chapitre III, s'est avéré aussi affecté par les erreurs de lecture des thermocouples du moment où il est déterminé à partir des températures

enregistrées. Suite à ces constatations, il nous a été possible d'étudier l'effet de la vitesse de tirage sur le profil de température et la conversion du matériau. Dans ce contexte, l'influence de la vitesse de tirage sur le déroulement du procédé a fait de sorte que ce paramètre demeure extrêmement important pour l'optimisation du cycle de moulage par pultrusion.

Les résultats des chapitres III et IV ont mené à l'étude consacrée à un nouvel aspect dans le procédé de pultrusion. Cet aspect fut la détermination des zones liquide, gel et solide de la résine au cours de sa cuisson dans la filière. Cette étude a été possible par la modélisation numérique des frontières liquide-gel et gel-solide dont les données ont été recueillies de la démarche expérimentale développé au cours de ce travail. Ainsi, la localisation de ces frontières à l'intérieur de la filière de pultrusion nous a permis de connaître la position et la dimension de chacune des zones en question. Ces résultats viennent apporter une transparence de vue à travers la filière de pultrusion, et établir par le fait même un tout nouveau chemin à suivre pour la modélisation et l'optimisation des autres paramètres du procédé tel que la pression, la force de tirage et les changements volumiques de la résine.

BIBLIOGRAPHIE

[1] HUNTER, G.A., "Pultruding epoxy resin", Proceeding of the 43rd Annual Conference, Composite Institute, SPI, Session 6-C, 1988.

[2] DUBÉ, M.G., BATCH, G.L., VOGEL, J.H and MACOSCKO, C.W., "Reaction injection pultrusion of thermoplastic and thermoset composites", Polmer Composites, Vol 16, N° 5, pp 378-385, 1995.

[3] KIM, Y.R., McCARTHY, S.P., FANUCCI, J.P and NOLET, S.C., "An experimental study of compaction and internal die pressure forces generated by reinforcing materials during pultrusion", Proceeding of the 46th Annual Conference, Composite Institute, SPI, Session 4-C, 1991.

[4]SUMERAK, J.E., ``understanding pultrusion process variables for the first time``, Plastics Technology, pp 83-85, March 1985.

[5] BORCHARDT, H.J and DANIELS, F., ``The application of differential thermal analysis to the study of reaction kinetics``, Journal of Am. Chem. Soc., Vol 79, pp 41-46, 1957.

[6] KISSINGER, H.E., ``Reaction kinetics in differential thermal analysis``, Anal. Chem.,

Vol 29, N° 11, pp 1702-1706, November 1957.

[7] LEM, K and HAN, C.D., ``Thermokinetics of unsaturated polyester and vinylester resins``, Poly. Eng. Sci, Vol 24, N° 3, pp 175-184, February 1984.

[8] SOUROUR, S and KAMAL, M.,``A new apparatus to measure the thermal conductivity and diffusivity of thermoplastic and thermosetting polymers``, Poly. Eng. Sci, Vol 16, N° 7, pp 480-489, July 1976.

[9] PUSATCIOGLU, S.Y., FRICKE, A.L and HASSLER, J.C., "Variation of thermal conductivity and specific heat during cure of thermoset polyesters", J of Appl. Poly. Sci, Vol 24, pp 947-952, 1979.

[10] PRIME, R.B.,``Differential scanning calorimetry of the epoxy cure reaction``, Poly. Eng. Sci, Vol 13, N° 5, pp 365-371, September 1973.

[11] GONZALEZ-ROMERO, V.M and CASILLAS, M., ``Isothermal and temperature programmed kinetic studies of thermosets``, Poly. Eng. Sci, Vol 29, N° 5, pp 295-301, Mid-March 1989.

[12] YOUSSEFI, A. M., ``Cure analysis of promoted polyester and vinylester reinforced

composites and heat transfer in RTM molds``, Thèse de Doctorat, École Polytechnique de montréal, 1997.

[13] SALLA, M.J and RAMIS, X., ``Comparative study of the cure kinetics of an unsaturated polyester resin using different procedures``, Poly. Eng. Sci, Vol 36, N° 6, pp 835-851, March 1996.

[14] BARTON, J.M., in "Advances in polymer science", Vol 72 : Epoxy Resins and Composites I, K. Dusek, Ed., Spriger Verlag, Berlin, 1985.

[15] STEVENSON, J.F., ``Free radical polymerization models for simulating reactive processing", Poly. Eng. Sci, Vol 26, N° 11, pp 746-759, June 1986.

[16] RICCARDI, C.C., ADABBO, H.E and WILLIAMS, R.J.J., " Curing reaction of epoxy resins with diamines", J of Appl. Poly. Sci, Vol 29, pp 2481-2492, 1984.

[17] KAMAL, M and SOUROUR, S., "Kinetics and thermal characterization of thermoset cure", Poly. Eng. Sci, Vol 13, N° 1, pp 59-64, January 1973.

[18] HAN, C.D and CHIN, H.B., "Development of a mathematical model for the pultrusion of unsaturated polyester resin", Poly. Eng. Sci, Vol 28, N° 5, pp 321-332, Mid-March 1988.

[19] FAVA, R.A., "Differential scanning calorimetry of epoxy resins", Polymer, Vol 9, N°3, pp 137-151, 1972.

[20] WIDMANN, G., "Quantitative isothermal DTA-studies" Thermochemica Acta, Vol.11, pp 331-333, 1975.

[21] SOUROUR, S and KAMAL, M.,``Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics", Thermochemica Acta, Vol 14, pp 41-59, 1976.

[22] ENNS, J.B and GILLHAM, J.K., "Time-Temperature-Transformation (TTT) cure diagram: Modeling the cure behavior of thermosets", J of Appl. Poly. Sci, Vol 28, pp 2567-2591, 1983.

[23] HORIE, K., HIURA, H., SAWADA, M., MITA, I and KAMBE, H., "Calorimteric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines", J of Polymer Science, Part A-1, Vol 8, pp 1357-1372, 1970.

[24] ACITELLI, M.A., PRIME, R.B and SACHER, E., "The kinetics of epoxy cure: (1) The system bisphenol-A diglicidyl ether/m-phenylene diamine", Polymer, Vol 13, pp 335-343, 1971.

[25] PRIME, R.B and SACHER, E., "The kinetics of epoxy cure: 2. The system bisphenol-A diglicidyl ether/ polyamide", Polymer, Vol 13, pp 455-458, 1972.

[26] JANG, W., "A review of DSC kinetic methods", Internal report, DuPont Instruments, 1993.

[27] HAN, C.D and LEM, K.W., "Chemorheology of thermosetting resins. I. The chemorheology and curing kinetics of unsaturated polyester resin", J of Appl. Poly. Sci, Vol 28, pp 3155-3183, 1983.

[28] DUTTA, A and RYAN, M.E., "Effect of fillers on kinetics of epoxy cure", J of Appl. Poly. Sci, Vol 24, pp 635-649, 1979.

[29] RYAN, M.E and DUTTA, A., "Kinetics of epoxy cure: a rapid technique for kinetic parameter estimation", Polymer, Vol 20, pp 203-206, February 1979.

[30] HAN, C.D and LEE.D.S., "Analysis of the curing behavior on unsaturated polyester resins using free radical polymerization", J of Appl. Poly. Sci, Vol 33, pp 2859-2876, 1987.

[31] HAN, C.D and LEM, K.W., "Chemorheology of thermosetting resins. IV. The chemolrheology and curing kinetics of vinyl ester resins", J of Appl. Poly. Sci, Vol 29, pp

1879-1902, 1984.

[32] MIJOVIC, J and LEE, C.H., "A comparison of chemorheological models for thermoset cure", J of Appl. Poly. Sci, Vol 38, pp 2155-2170, 1989.

[33] CHUNG, T.S., "Cure mechanism of a modified nitrile epoxy adhesive", J of Appl. Poly. Sci, Vol 29, pp 4403-4406, 1984.

[34] KEENAN, M.R., "Autocatalytic cure kinetics from DSC measurements: Zero initial cure rate", J of Appl. Poly. Sci, Vol 33, pp 1725-1734, 1987.

[35] PETROVIC, Z.S and ZAVARGO, Z.Z., "Reliability of methods for determination of kinetic parameters from thermogravimetry and DSC measurements", J of Appl. Poly. Sci, Vol
32, pp 4353-4367, 1986.

[36] OZAWA, T., "Kinetics analysis od derivative curves in thermal analysis", J. of Thermal Analysis, Vol 2, pp 301-324, 1970.

[37] Mac CALLUM, J.R and TANNER, J., "Derivation of rate equations used in thermogravimetry", Nature, Vol 225, pp 1127-1128, March 21st 1970.

[38] HILL, R.A.W., "Rate equations in thermogravimetry", Nature, Vol 227, pp 703-704, August 15th 1970.

[39] SIMMONS, E.L and WENDLANDT, W.W., "Non-isothermal rate equations", Themochimica Acta, Vol 3, pp 498-500, 1972.

[40] WILLARD, P.E., ALVAREZ, M and CHA, L.C., "Mathematics of linear-temperature programmed, first order kinetics in peroxide catalyzed polymerizations", Poly. Eng. Sci, Vol 11, N° 2, pp 160-164, March 1971.

[41] DUTTA, A and RYAN, M.E., "The relationship between isothermal and non-isothermal kinetics for thermoset characterization", Thermochimica Acta, Vol 33, pp 87-92, 1979.

[42] GORBATCHEV, V.M and LOGVINENKO, V.A., "The correlation between isothermal and non-isothermal kinetics in thermogravimetry", J. of Thermal Analysis, Vol 4, pp 475-477, 1972.

[43] KRATOCHVIL, J and SESTAK, J., "The role of constitutive equations in chemical kinetics", Thermochimica Acta, Vol 7, pp 330-332, 1973.

[44] SESTAK, J and KRATOCHVIL, J., "Rational approach to thermodynamic processes

and constitutive equations in isothermal and non-isothermal kinetics", J. of Thermal Analysis, Vol 5, pp 193-201, 1973.

[45] BARTON, J.M., "Monitoring the cross-linking of epoxide resins by thermoanalytical techniques", J. of Macromol. Sci-Chem, A8(1), pp 25-32, 1974.

[46] PRICE, H.L., "Curing and flow of thermosetting resins for composite materiai pultrusion", Thèse de Doctorat, Old Dominion University, Virginia, 1979.

[47] AYLWARD, L., DOUGLAS, C and ROYLANCE, D., "A transient finite element model for pultrusion processing", Polymer Process Engineering, Vol 3, pp 247-261, 1985.

[48] MA, C.C.M., LEE, K.Y., LEE, Y.D and HWANG, J.S., "The correlations of processing variables for optimizing the pultrusion process", SAMPE Journal, pp 42-48, September/October, 1986.

[49] KERSHAW, J.A., TULIG, T.J and YAMASHITA, G.I., "Pultrusion processing of epoxies into advanced composite structures", Technical Paper, Society of Manufacturing Engineers, 1986.

[50] GORTHALA, R., ROUX, J.A and VAUGHAN, J.G., "Comparison of graphite/epoxy

with glass/epoxy: A heat transfer analysis", Proceeding of the 47th Annual Conference, Composite Institute, SPI, Session 2-A, 1992.

[51] BATCH, G.L and MACOSKO, C.W., "Heat transfer and cure in pultrusion : model and experimental verification", AIChe Journal, Vol 39, pp 1228-1241, July 1993.

[52] NG, H and MANAS-ZLOCZOWER, I., "Kinetic studies of a composite thermoset cure-reaction-application in pultrusion simulations", Poly. Eng. Sci, Vol 29, N° 5, pp 302-307, Mid-March 1989.

[53] HAN, C.D., LEE, D.S and CHIN, H.B., "Development of a mathematical model for the pultrusion process", Poly. Eng. Sci, Vol 26, N° 6, pp 393-404, March 1986.

[54] HACKETT, R.M and ZHU, S.Z., "Two-dimensional finite element model of the pultrusion process", J. of Reinforced Plastics and Composites, Vol 11, pp 1322-1351, December 1992.

[55] CHACHAD, Y.R., ROUX, J.A and VAUGHAN, J.G., "Effects of pull speed on the die wall temperatures for flat composites of various sizes", J. of Reinforced Plastics and Composites, Vol 15, pp 718-739, July 1996.

[56] BATCH, G.L., "Analysis and optimization of heater placement in a pultrusion die", Proceeding of the 45th Annual Conference, Composite Institute, SPI, Session 7-C, 1990.

[57] BATCH, G.L and MACOSKO, C.W., "Integrated cure characterization and analysis for pultrusion processors", Proceeding of the 43rd Annual Conference, Composite Institute, SPI, Session 2-A, 1988.

[58] VALLIAPPAN, M., ROUX, J.A and VAUGHAN, J.G., "Tempearture and cure in pultruded composites using multi-step reaction model for resin", J. of Reinforced Plastics and Composites, Vol 15, pp 295-321, March 1996.

[59] SUMERAK, J.E and MARTIN, J.D., ``It's time we really understood pultrusion process variables``, Plastics Technology, February 1984, pp 13-19.

[60] BATCH, G.L and MACOSKO, C.W., "A computer analysis of temperature and pressure distributions in a pultrusion die", Proceeding of the 42nd Annual Conference, Composite Institute, SPI, Session 12-B, 1987.

[61] GORTHALA, R., ROUX, J.A and VAUGHAN, J.G., "A model to predict resin pressure/back flow in the tapered inlet of a pultrusion die", Proceeding of the 48th Annual Conference, Composite Institute, SPI, Session 2-D, 1993.

[62] GORTHALA, R., ROUX, J.A and VAUGHAN, J.G., "Resin flow, cure and heat transfer analysis for pultrusion process", J. of Composite Materials, Vol 28, N° 6, pp 486-506, 1994.

[63] DUSI, M.R., LEE, W.I., CIRISCIOLI, P.R and SPRINGER, G.S., "Cure kinetics and viscosity of fiberite 976 resin", J. of Composite Materials, Vol 21, pp 243-261, March 1987.

[64] NOLET, S.C and FANUCCI, J.P., "Measurement of the pressure distribution inside a pultrusion die", Proceeding of the 45th Annual Conference, Composite Institute, SPI, Session 3-B, 1990.

[65] Standard Test Method forArrhenius kinetic constants for thermally unstable materials. ASTM E 698-79, Reapproved 1993.

[66] DUTTA, A and RYAN, M.E., "Effect of fillers on kinetics of epoxy cure", J of Appl. Poly. Sci, Vol 24, pp 635-649, 1979.

[67] WISANRAKKIT, G and GILLHAM, K.K., "The glass transtion temperature (T_g) as an index of chemical conversion for a high-T_g amine/epoxy system: chemical and diffusion controlled reaction kinetics", J. of Coatings Technology, Vol 62, N° 783, pp 3550, April

1990.

[68] NEAG, C.M and PRIME, R.B., "Application of time temperature superposition techniques to powder coating cure", J. of Coatings Technology, Vol 63, N° 797, pp 37-45, 1991.

[69] KIM, D.H., HAN, P.G., JIN, G.H and LEE, W.I., "A model for thermosetting composite pultrusion process", J. of Composite Materials, Vol 31, N° 20, pp 2105-2122, 1997.

[70] LEE, W.I., SPRINGER, G.S, and SMITH, F.N., "Pultrusion of thermoplastics - A model", J. of Composite Materials, Vol 31, N° 20, pp 2105-2122, 1997.

[71] VALLO, C and VASQUEZ, A., "Pultrusion modelling of epoxy resins with glass fibres", Engineering Plastics, Vol 5, N° 2, pp 77-85, 1992.

[72] PITCHUMANI, R and YAO, S.C., "Non-dimensional analysis of an idealized thermoset composites manufacture", J. of Composite Materials, Vol 27, N° 6, pp 316-636, 1993.

[73] BUCK, H.J., BLANKENSHIP, L.T and BRYAN, P.C., "An optimal curing approach for pultruded vinyl ester parts", Proceeding of the 44th Annual Conference, Composite Institute, SPI, Session 4-C, 1989.

[74] HOJJATI, M, and HOA, S., "Models laws for curing of thermosetting composites", J. of Composite Materials, Vol 29, N° 13, pp 1741-1761, 1995.

[75] PATHANKAR, S.V., "Numerical heat transfer and fluid flow", McGraw-Hill, New York, 1980.

[76] Standard Test Method for Gel Time of Soventless Varnishes. ASTM D 3056-96, 1997.

[77] REYMOND, S., "Modelling the pull force while pultruding epoxy/glass and polyester/glass composites", Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, 1998.

[78] REYMOND, S and BOUKHILI, R., "A new approach to determining the boudary between the liquid and gelatinous zones in a pultrusion die", Proceeding of the Annual International Conference, ANTEC 99, pp 951-955, May 1999.

[79] FLORY, P. J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953.

[80] MIJOVIC, J., KENNY, J. M and NICOLAIS, L.," Comparison of kinetic and rheological evaluation of gel time for an amine-epoxy system", Polymer, Vol. 43, N°1, pp 207-209, 1993.

[81] PRIME, R.B., in "Thermal characterization of polymeric materials", E.A. TURI, Ed., Academic Press, New York, Chap 7, 1996.