

Caractérisation des cinétiques de polymérisation

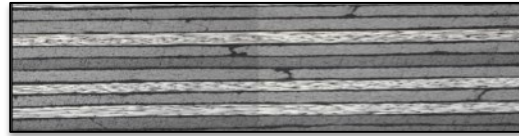
MAPI/Composites

2024-2025

vincent.sobotka@univ-nantes.fr

$$\rho(\alpha, T).C_p(\alpha, T).\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(\alpha, T) \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho(\alpha, T).X.\Delta H \frac{\partial \alpha}{\partial t}$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = f(\alpha, T)$$

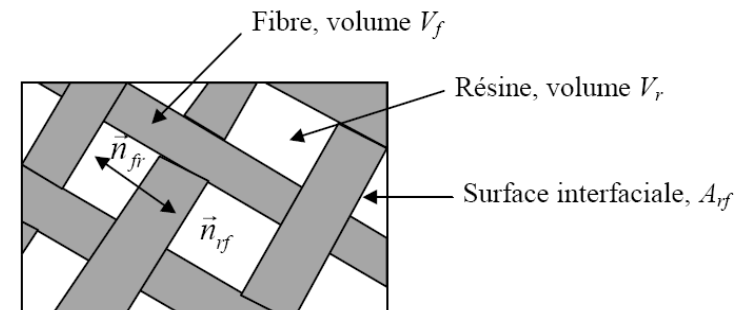


X : Taux massique de résine

ΔH : Enthalpie de polymérisation (J.kg⁻¹)

$d\alpha/dt$: Vitesse de polymérisation (s⁻¹)

α : Taux de polymérisation



$\rho, C_p, \lambda, f, X, \Delta H$ sont à déterminer expérimentalement

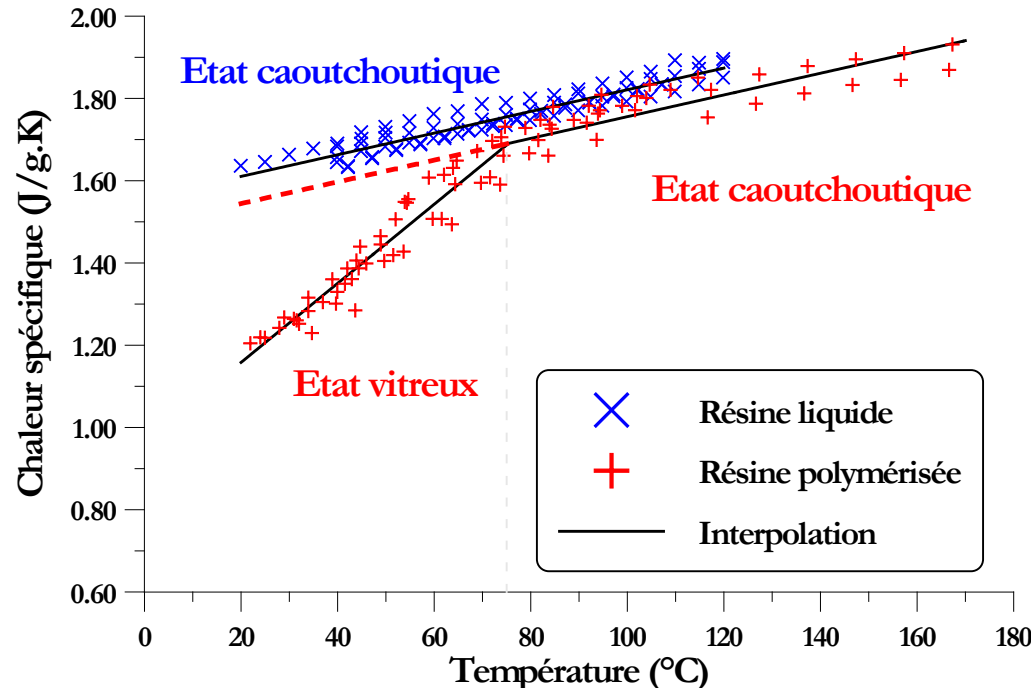
Une des façons de modéliser cette évolution → Utilisation de la loi des mélanges
Pour la résine:

$$\rho_{\text{résine}}(\alpha, T) = \alpha \rho_{\text{résine Caoutchoutique}}(1, T) + (1 - \alpha) \rho_{\text{résine}}(0, T)$$

Pour le composite:

$$\rho_{\text{composite}}(\alpha, T) = (1 - \tau_f) \rho_{\text{résine}}(\alpha, T) + \tau_f \rho_{\text{fibre}}(T)$$

Avec τ_f : Taux volumique de fibre

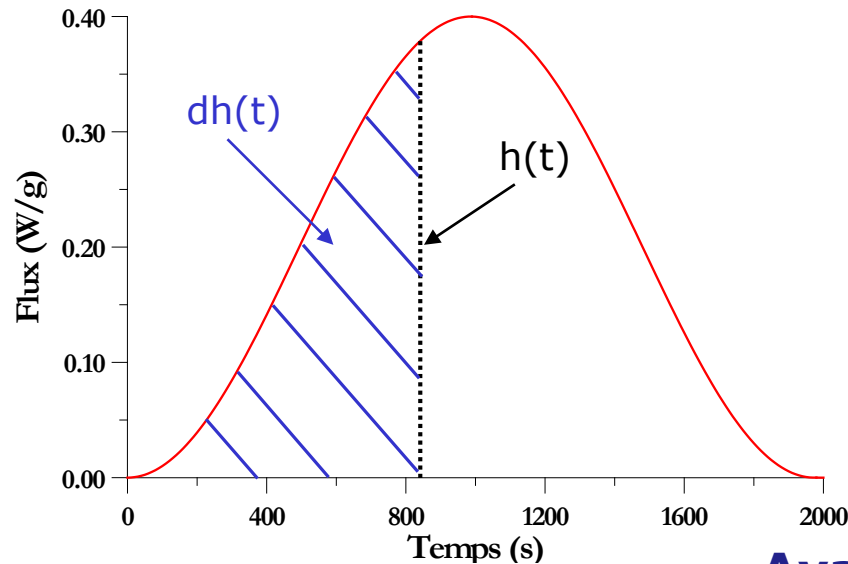


Exemple : évolution
de C_p pour une
résine polyester

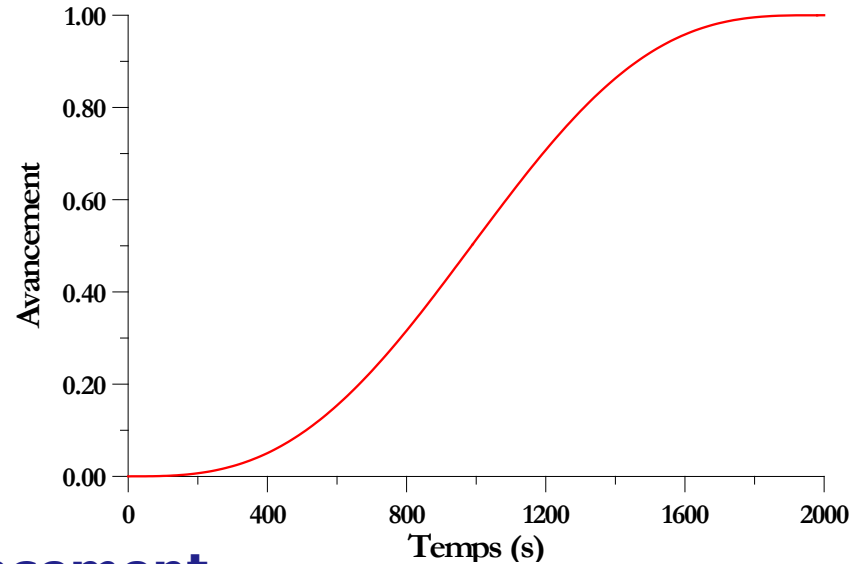
$$C_{p_{résine}}(\alpha, T) = \alpha C_{p_{résine \text{ Caoutchoutique}}}(1, T) + (1 - \alpha) C_{p_{résine}}(0, T)$$

$$C_{p_{composite}}(\alpha, T) = X C_{p_{résine}}(\alpha, T) + (1 - X) C_{p_{fibre}}(T)$$

- Détermination de l'enthalpie réactionnelle (utilisation de la DSC),
- Détermination de la cinétique et de l'avancement de la réaction : par DSC, fluxmétrie, spectroscopie...



Avancement



Enthalpie totale

$$\Delta H = \int \phi(t) dt$$

$$\alpha(t) = \int_0^{t_{\max}} \frac{\partial \alpha}{\partial t} dt = \frac{dh(t)}{\Delta H}$$

$$0 \leq \alpha \leq 1$$

Vitesse

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{h(t)}{\Delta H}$$

Modèle catalytique

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_0 \cdot \text{Exp}\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot (1-\alpha)^n$$

Modèle autocatalytique

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_0 \cdot \text{Exp}\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \alpha^m \cdot (1-\alpha)^n$$

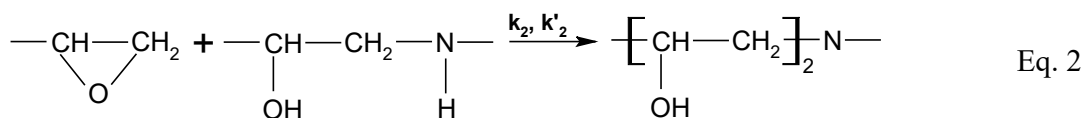
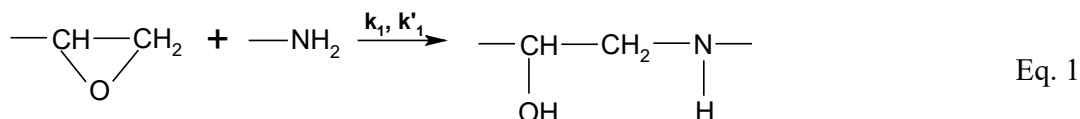
Modèle de Kamal et Sourour

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(K_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) + K_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \cdot \alpha^m \right) \cdot (1-\alpha)^n$$

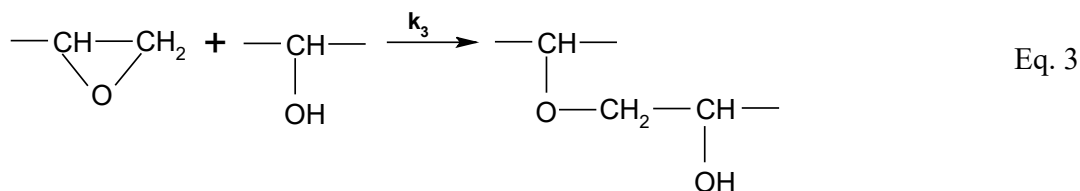
Modèle de Bailleul

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot G(\alpha) \quad \text{avec } G(\alpha) \begin{cases} > 0 \text{ pour } 0 \leq \alpha < 1 \\ = 0 \text{ pour } \alpha = 1 \end{cases}$$

→ Modèles mécanistiques : Toutes les réaction élémentaires sont décrites. Problème principal : ils sont très complexes.



Système
époxy - amine



$$-\frac{d[e]}{dt} = [e]\{[k'_1 + k_1[OH]][a_1] + [k'_2 + k_2[OH]][a_2] + [k'_3 + k_3[OH]][OH]\} \quad \text{Eq. 4}$$

$$-\frac{d[a_1]}{dt} = 2[a_1][e]\{k_1[OH] + k'_1\} \quad \text{Eq. 5}$$

$$\frac{d[a_2]}{dt} = [e]\{[k'_1 + k_1[OH]][a_1] + [k'_2 + k_2[OH]][a_2]\} \quad \text{Eq. 6}$$

$$\frac{d[OH]}{dt} = [e]\{[k'_1 + k_1[OH]][a_1] + [k'_2 + k_2[OH]][a_2]\} \quad \text{Eq. 7}$$

a_1 : amine primaire
 e : groupe époxy
 k_1, k'_1 : constante de vitesse avec
 et sans catalyse par groupes
 hydroxyles

→ Modèles empiriques : Description empirique de la réaction globale de réaction.

Modèle d'ordre n

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot (1-\alpha)^n$$

- Réaction proportionnelle à la concentration des réactifs (et pas d'influence des produits).
- Le modèle implique que la vitesse est max à t=0.

Modèles auto-catalytique

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \alpha^m \cdot (1-\alpha)^n$$

- Au moins 1 des produits de réaction peut participer à la réticulation
- Vitesse max pour $0.2 < \alpha < 0.4$ (très souvent).

Kamal et Sourour model

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(K_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) + K_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \cdot \alpha^m \right) \cdot (1-\alpha)^n$$

→ tient compte de la possibilité d'avoir une vitesse non nulle à t=0.

Modèle de Bailleul

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T).G(\alpha) \quad \text{avec } G(\alpha) \begin{cases} > 0 \text{ pour } 0 \leq \alpha < 1 \\ = 0 \text{ pour } \alpha = 1 \end{cases} \quad K(T) = (k_{ref}) \exp \left[-A \left(\frac{T_{ref}}{T(t)} - 1 \right) \right]$$

Modèle de Ruiz

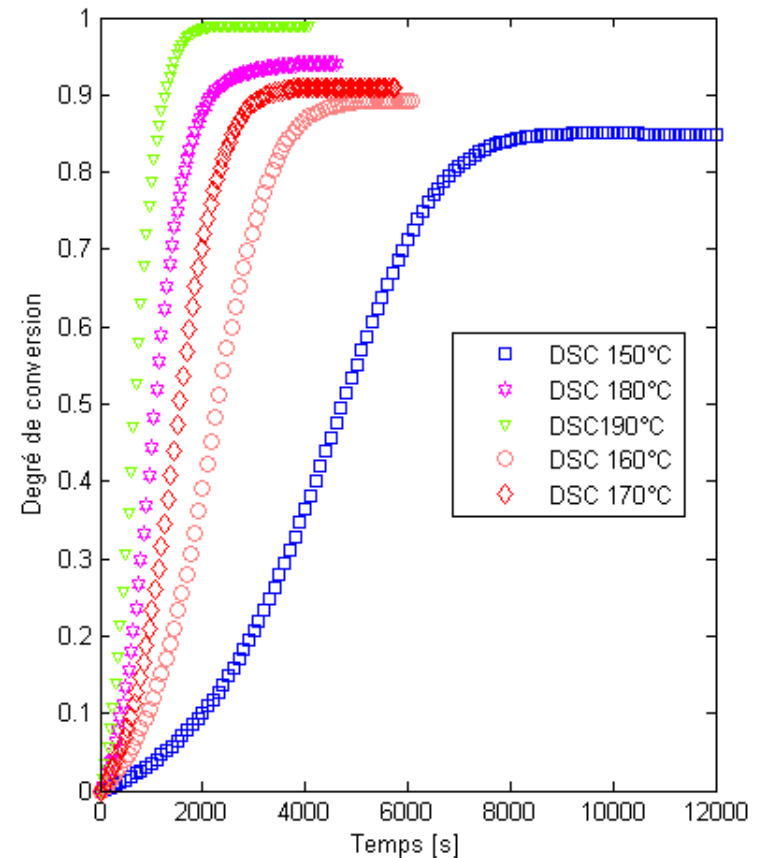
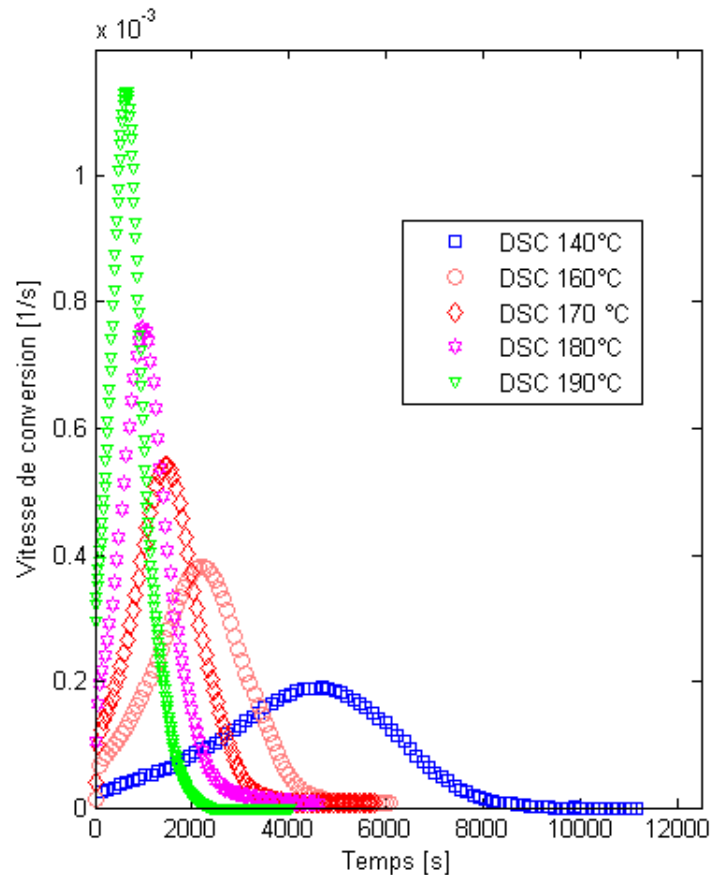
$$\frac{d\alpha}{dt} = K_1 \exp \left[-E_1 \left(\frac{T_{ref}}{T} - 1 \right) \right] G(\alpha)(1-\alpha)^n$$

Il peut être aussi nécessaire de tenir compte d'une période d'inhibition (W) et des effets de diffusion.

$$W(v(T)) = \begin{cases} 1 \text{ si } v(T) > 0 \\ 0 \text{ si } v(T) \leq 0 \end{cases} \quad \text{ave } v(T) = \int_0^t \exp \left(-B \left(\frac{T_{ref}}{T} - 1 \right) \right) dt - (t_{ref})$$

C

Exemple de mesures expérimentales (Epoxy RTM6)

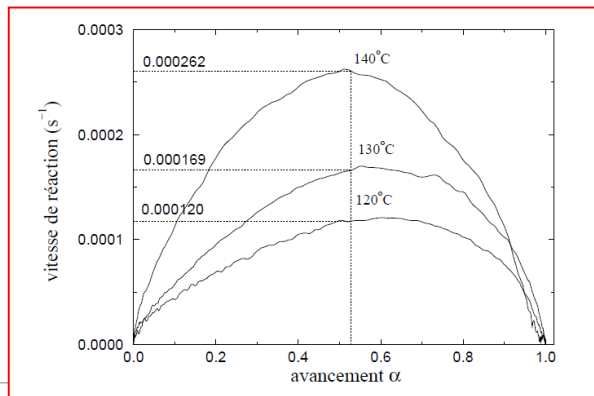


$$\text{Avancement max} = \frac{DH_{\text{iso}}}{DH_{\text{totale}}}$$

2.2) Modèle de Bailleul

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) \cdot G(\alpha) \quad \text{avec } G(\alpha) \begin{cases} > 0 \text{ pour } 0 \leq \alpha < 1 \\ = 0 \text{ pour } \alpha = 1 \end{cases} \quad K(T) = (k_{\text{réf}}) \exp \left[-A \left(\frac{T_{\text{réf}}}{T(t)} - 1 \right) \right]$$

2 approches expérimentales : à partir de mesures DSC pendant des paliers isothermes ou bien pendant des rampes en température (*plus délicat*).

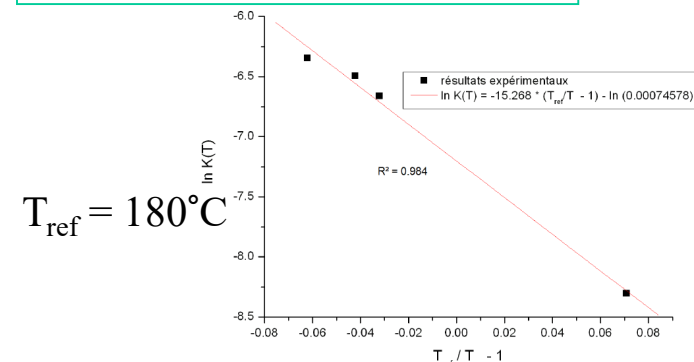
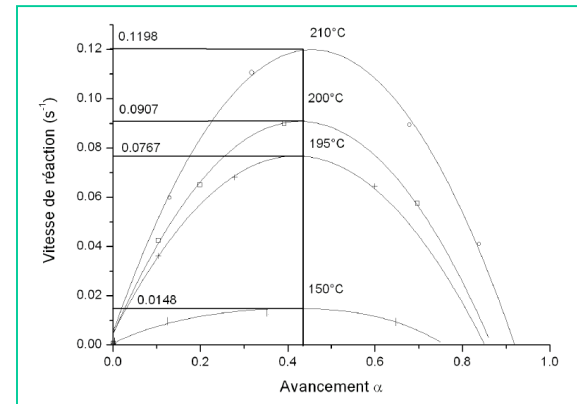


$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = K(T) \cdot G(\alpha)$$

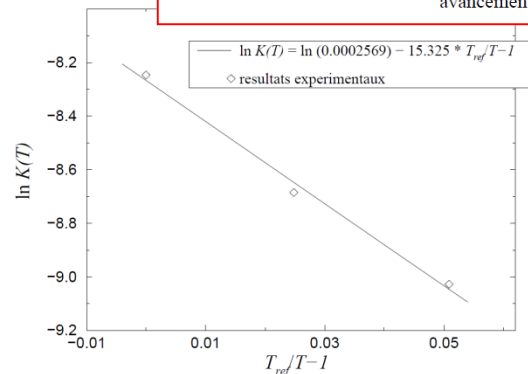
Hypothèse

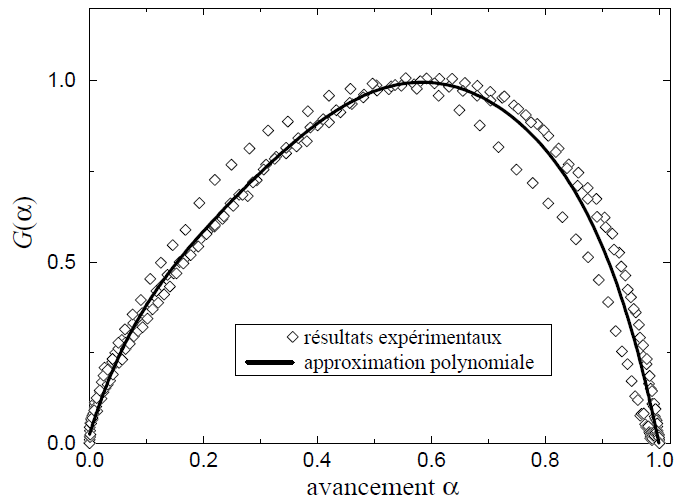
$$\left. \frac{\partial \alpha}{\partial t} \right|_{\alpha=\alpha^*} = K(T)$$

T_{ref} = 140°C

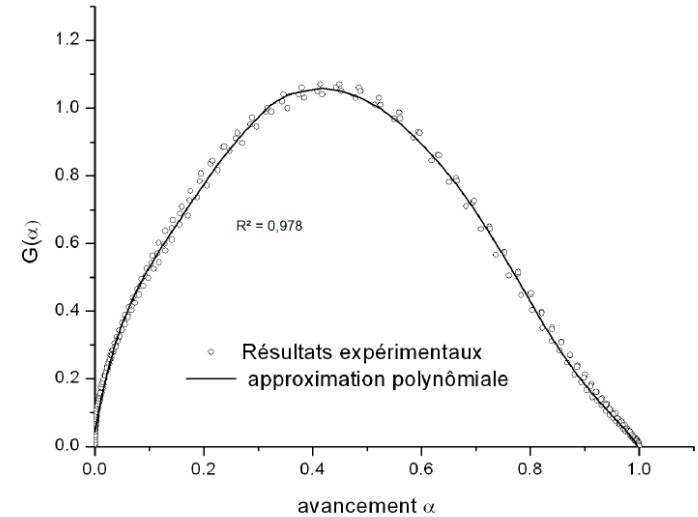


T_{ref} = 180°C





$$G(\alpha) = \frac{\partial \alpha / \partial t|_{\alpha}}{K(T)}$$



$$T_{\text{ref}} = 140^{\circ}\text{C}$$

$$k_{\text{réf}} = 2.57 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$A = 15.325$$

$$\begin{cases} a_0 = 0.02438 \\ a_1 = 5.07537 \\ a_2 = -20.712 \\ a_3 = 66.2303 \\ a_4 = -116.075 \\ a_5 = 98.5327 \\ a_6 = -33.0794 \end{cases}$$

$$T_{\text{ref}} = 180^{\circ}\text{C}$$

$$k_{\text{réf}} = 7.457 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$A = 15.268$$

$$\begin{cases} a_0 = 0.04385 \\ a_1 = 9.1805 \\ a_2 = -75.357 \\ a_3 = 443.524 \\ a_4 = -1474.31 \\ a_5 = 2783.64 \\ a_6 = -3006.54 \\ a_7 = 1731.88 \end{cases}$$