

Modélisation thermique et contrôle de l'exothermie de polymérisation d'une résine thermoplastique réactive dans le procédé de pultrusion

Thermal Modeling and Control of Polymerization Exotherm of a Reactive Thermoplastic Resin in the Pultrusion Process

Farouk ZREIKA^{1*}, Arthur CANTAREL^{1,2} et Olivier DE ALMEIDA¹

Institut Clément Ader, Université de Toulouse, CNRS UMR 5312, IMT Mines Albi, UPS, INSA, ISAE-SUPAERO
Campus Jarlard, F-81013 Albi, France
e-mail : farouk.zreika@mines-albi.fr
Université de Technologie de Tarbes - UTTOP
1 rue Lautréamont – CS41624 – 65016 Tarbes, France

Résumé

Dans le procédé de pultrusion réactive, la température des composites et le degré de conversion de la matrice sont fortement couplés. Dans le cas de la matrice acrylique Elium®, la cinétique de polymérisation rapide, très exothermique, et caractérisée par un effet Trommsdorff marqué nécessite une parfaite maîtrise du régime thermique. Cette étude numérique vise ainsi à développer un modèle du procédé de pultrusion en couplant les équations du transfert thermique avec la cinétique de polymérisation de la résine. Ce modèle développé sur COMSOL Multiphysics permet d'analyser l'impact de la cinétique spécifique de la résine Elium® sur le régime thermique et d'analyser l'influence des différents paramètres procédés et matériaux sur l'évolution de la température et le taux de conversion. Il apparaît que la résistance thermique de contact entre le composite et l'outillage est un facteur affectant significativement le régime thermique.

Abstract

In the reactive pultrusion process, the temperature of the composites and the degree of conversion of the matrix are strongly coupled. In the case of the Elium® acrylic matrix, the rapid, highly exothermic polymerisation kinetics, characterised by a marked Trommsdorff effect, require perfect control of the thermal regime. This numerical study therefore aims to develop a model of the pultrusion process by coupling the heat transfer equations with the resin polymerisation kinetics. This model, implemented in COMSOL Multiphysics, is used to analyse the impact of the Elium® resin's specific kinetics on the thermal regime and to analyse the influence of the various process and material parameters on temperature and conversion rate. It appears that the thermal contact resistance between the composite and the tooling is a factor that significantly affects the thermal regime.

Mots Clés : Pultrusion, Résine Elium® C195E, Propriétés thermique, polymérisation, Simulation numérique

Keywords: Pultrusion, Elium® C195E resin, Thermal properties, Polymerization, Numerical simulation

1. Introduction

La pultrusion est un procédé continu utilisé pour produire des composites avec un profil de section transversale constante (Figure 1). Dans ce procédé, les fibres sont imprégnées de résine, puis tirées en continu à travers une filière chauffée, où la résine durcit progressivement et se solidifie. Le profil solidifié est ensuite coupé à la longueur souhaitée à l'aide d'un système de découpe automatisé, pour obtenir les produits finis aux dimensions et formes souhaitées. Ce procédé est déjà utilisé pour la fabrication des profils composites avec des résines thermodurcissables comme l'époxy [1], et de nombreuses études ont déjà examiné le comportement thermique au sein d'une filière de pultrusion, car la faible diffusion thermique des matériaux composites couplée à l'exothermie de polymérisation nécessite un contrôle précis du régime thermique pour garantir une polymérisation adéquate de la résine tout au long de la filière de pultrusion. La vitesse de pultrusion et les conditions de chauffage sont en effet délicates à optimiser, notamment car la polymérisation des résines thermodurcissables génère environ 410 J/g. Les approches numériques couplant l'équation de transfert thermique avec la cinétique de réaction de polymérisation, en utilisant l'équation de Kamal-Sourour, s'avèrent alors nécessaires pour définir des conditions optimales de mise en œuvre par pultrusion [1][2].

Le besoin de matériaux plus durables, recyclables, encourage par ailleurs le remplacement des composites thermodurcissables par des matériaux composites renforcés de fibres continues et à matrices thermoplastiques. Et parmi elles, les résines thermoplastiques réactives, comme la résine Elium® d'Arkema®, à base de méthacrylate de méthyle (MMA) et de copolymères acryliques, s'avèrent être une option intéressante car elles permettent une imprégnation à basse pression sans nécessiter de modifications majeures des procédés de fabrication existants contrairement à la pultrusion de thermoplastiques conventionnels [3]. Cette transition du procédé de pultrusion vers l'utilisation de cette matrice acrylique réactive est néanmoins extrêmement délicate du fait de son enthalpie de réaction de 450 J/g et de sa cinétique de polymérisation spécifique caractérisée par un effet Trommsdorff très marqué. Ce projet vise ainsi à étudier le comportement thermique de matériaux composites à base de résine Elium® dans le procédé de pultrusion par une approche numérique thermo-cinétique, dans le but de maîtriser la fabrication de pièces composites épaisses et complexes en vue d'optimiser la production de structures continues de forte épaisseur.

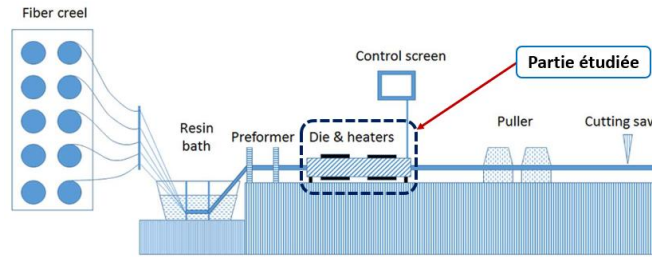


Figure 1: Schéma d'une ligne de pultrusion [1]

2. Modèles numériques du transfert de chaleur

Le transfert de chaleur et la polymérisation de la résine se produisant simultanément à l'intérieur de la filière chauffée lors de pultrusion, ces deux phénomènes sont interdépendants : le transfert de chaleur influence la polymérisation de la résine, et cette dernière affecte le transfert de chaleur. La modélisation thermique du procédé de pultrusion réactive nécessite donc la prise en compte des deux phénomènes en couplant les équations de transfert thermique avec la cinétique de la polymérisation.

1.1 Modèle thermique

L'équation de transfert thermique convectée dans la direction de pultrusion \vec{e}_x (Eq. 1) permet de décrire les échanges de chaleur se produisant au sein de la filière de pultrusion. Dans cette équation, le terme source exothermique Q représente l'apport de chaleur engendré par la réaction de polymérisation, et défini par l'Eq. 2. Dans ces équations, v_x désigne la vitesse de pultrusion, λ la conductivité thermique du matériau, V_f le taux de fibre, ρ_r la masse volumique de résine, ΔH_{tot} l'enthalpie totale de réaction de la matrice pour une polymérisation complète, et α le degré de polymérisation.

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \nabla(-\lambda \nabla T) = Q \quad (\text{Eq. 1})$$

$$Q = (1 - V_f) \rho_r \Delta H_{tot} v_x \frac{\partial \alpha}{\partial x} \quad (\text{Eq. 2})$$

1.2 Modèle cinétique

Cette étude se focalise sur la pultrusion d'un matériau composite à matrice résine Elium® C195E, dont la réaction est thermiquement initiée par un mélange de trois peroxydes organiques, renforcé de fibres de verre avec un taux volumique de fibres de 65%. La cinétique de polymérisation de la matrice $\frac{d\alpha}{dt}$ (Eq. 3) a été définie à partir de résultats expérimentaux de DSC et d'ATG par *Gacon et al.* [4]

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_p \sqrt{\frac{2f(k_{d,P_1}[P_1] + k_{d,P_2}[P_2] + k_{d,P_3}[P_3])}{k_t}} (1 - \alpha) \quad (\text{Eq. 3})$$

Dans ce modèle cinétique, k_p désigne la constante cinétique de polymérisation radicalaire, f l'efficacité de l'amorceur peroxyde, k_{d,P_i} et $[P_i]$ correspondent respectivement à la constante cinétique de dissociation et à la concentration en initiateur peroxyde P_i , k_t est la constante cinétique de terminaison, et α le degré de polymérisation.

Afin d'évaluer l'influence de la cinétique de polymérisation particulière de cette résine acrylique, la polymérisation de la résine Elium® a également été modélisée avec l'équation de Kamal-Sourour (Eq. 4) classiquement utilisée pour représenter la cinétique de polymérisation des résines époxy [5].

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) (1 - \alpha)^{n_1} + A_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \alpha^{n_2} (1 - \alpha)^{n_3} \quad (\text{Eq. 4})$$

Dans l'Eq. 4, A_1 et A_2 sont des constantes de réaction avec, E_1 et E_2 leurs énergies d'activation respectives, et n_i représentent les exposant cinétiques de la réaction. Chacun de ces paramètres a été identifié sur les mêmes courbes expérimentales que pour le modèle cinétique développé.

3. Analyse thermique du procédé

1.3 Implémentation numérique sur COMSOL Multiphysics et conditions limites

Le procédé étudié dans ces travaux est une ligne de pultrusion de l'IRT M2P composée d'une filière d'une longueur de 1 m destinée à la fabrication d'un matériau pultrudé de 10 mm d'épaisseur et de 100 mm de largeur. La mise en température de l'outillage est assurée par 8 plaques chauffantes réparties symétriquement sur les faces supérieure et inférieure de la filière. La cavité de la filière étant rectangulaire avec une largeur nettement supérieure à son épaisseur, le bilan énergétique défini par l'équation de transfert de chaleur couplé à l'équation cinétique a donc pu être traité en 2D.

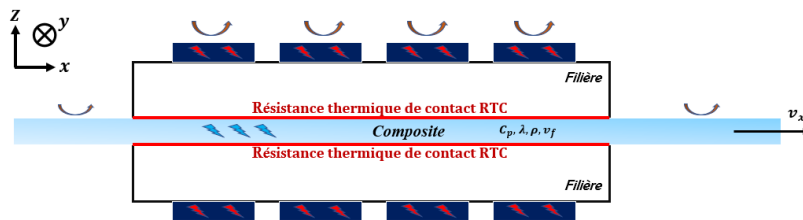


Figure 2: Schématisation des transferts de chaleur dans la filière de pultrusion

1.4 Régulation de l'outillage

La puissance délivrée par chaque plaque est pilotée par des régulateurs PID à partir de mesures réalisées au moyen de thermocouples à 10 mm de la surface de contact avec le matériau composite. Dans la configuration de production de plaque composite étudiée, chaque paire de plaques chauffantes était régulée à 110°C. Aussi, afin de reproduire la condition thermique de chauffage, la température surfacique de chaque élément chauffant a été déterminée afin d'obtenir une température constante de 110°C au niveau de chaque sonde de température (cf. courbe pointillée Fig. 4).

1.5 Comparaison des modèles cinétiques de polymérisation

La figure 3 compare l'évolution de la température et du taux de polymérisation de la résine à mi-épaisseur au cours du passage du matériau composite dans la filière de pultrusion en fonction du modèle cinétique. Les modèles cinétiques n'ont aucune influence sur l'augmentation de la température à l'entrée de la filière, celle-ci étant d'abord gouvernée par la diffusion thermique. Avec

l'élévation de la température, la polymérisation s'amorce et chaleur dégagée par la réaction engendre une élévation de température jusqu'à plus de 130°C, soit 20°C au-dessus de la température de régulation de l'outillage. Bien que la réaction de polymérisation démarre plus tard dans le cas du modèle hybride, la polymérisation est extrêmement rapide et ce qui se traduit par un effet exothermique plus élevé que dans le cas d'un modèle de Kamal-Sourour. La différence entre les modèles est en partie liée à l'effet Trommsdorff, qui accélère la réaction de polymérisation et augmente la cinétique de libération d'énergie [6]. Malgré une cinétique sensiblement différente, le pic de température atteint un niveau de température identique, ce qui s'explique par l'énergie totale de la réaction (450 J/g).

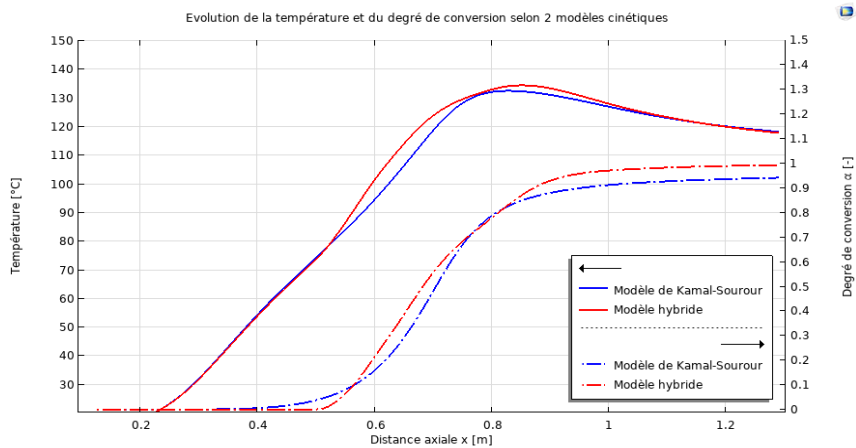


Figure 3: Évolution de la température du matériau composite et du degré de conversion de la matrice à mi-épaisseur de la filière le long de la filière en fonction du modèle considéré (kamal-Sourour ou modèle hybride développé [4]).

1.6 Influence des épaisseurs

L'analyse de l'évolution de la température et du taux de conversion à différentes profondeurs dans le matériau composite pour une régulation à 110°C de la filière (figure 4) révèle une cinétique extrêmement rapide au niveau de la surface en contact avec l'outillage et une cinétique rapide mais décalée dans la filière à mesure que l'on s'approche de la position à mi-épaisseur. Ce décalage spatio-temporel est lié à la faible diffusion thermique au sein du matériau qui retarde la polymérisation dans le cœur du composite. Lorsque la polymérisation devient massive, un pic de température soudain apparaît dans le cœur, dépassant les températures de surface. Ce profil thermique confirme l'importance de contrôler le flux de chaleur pour éviter les défauts et garantir une polymérisation uniforme sur toute la section de la pièce.

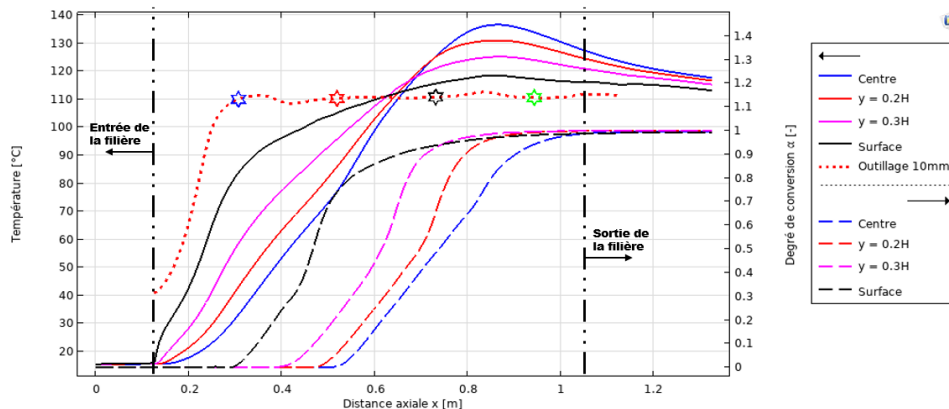


Figure 4: Evolution de la température du matériau composite Verre/Elium® et du taux de polymérisation de la matrice à différentes positions dans l'épaisseur du matériau au sein de la filière

1.7 Analyse de sensibilité

Si le couplage de l'équation de transfert de chaleur avec le modèle cinétique de polymérisation de la résine Elium® permet de révéler des comportements thermiques spécifiques, les évolutions de température obtenues ne sont pas parfaitement représentatives de l'évolution de température relevée expérimentalement dans la matière au cours de la pultrusion. Aussi, une analyse de sensibilité aux différents paramètres matériaux et procédé a été menée afin d'évaluer leur influence sur le régime de pultrusion.

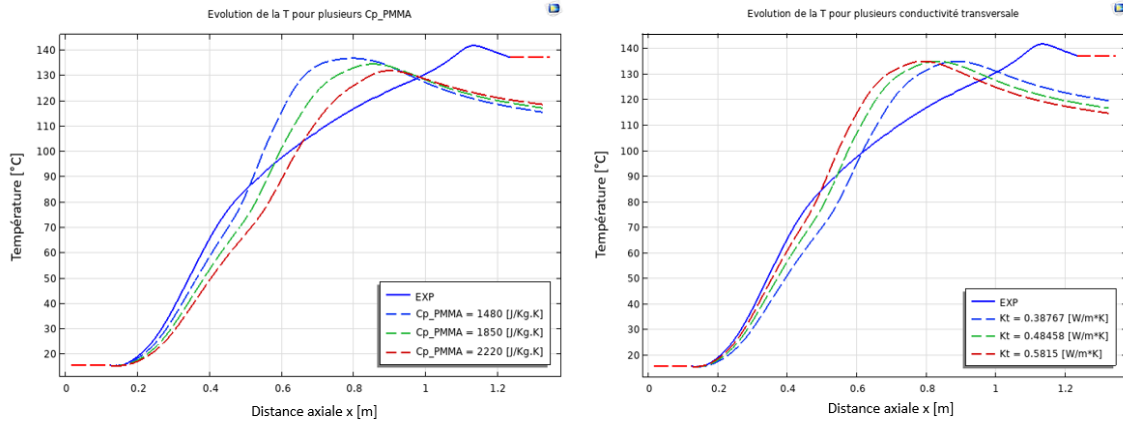


Figure 5: Influence des propriétés thermiques du matériau, le C_p et la conductivité thermique

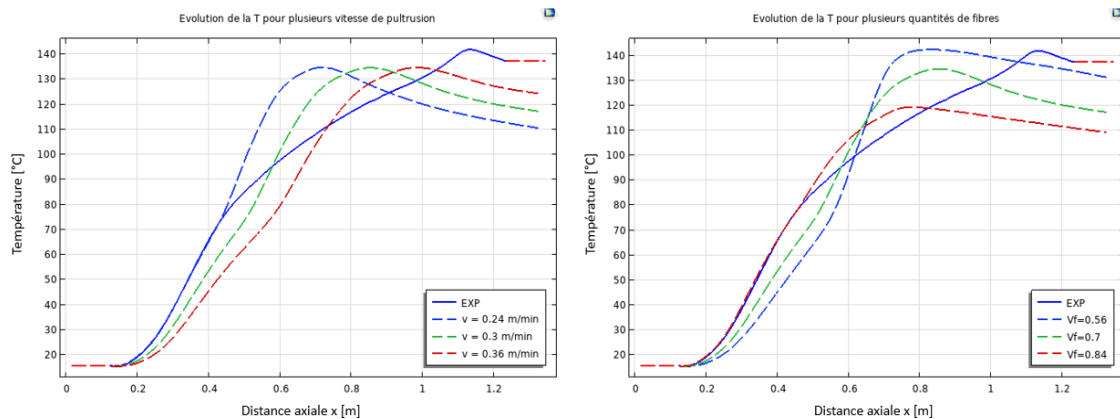


Figure 6: Influence de la vitesse de pultrusion et du taux de fibre sur le régime thermique dans la filière de pultrusion

Les figures 5 et 6 présentent l'influence des propriétés thermiques (conductivité thermique K_t et capacité calorifique C_p) de la vitesse de pultrusion v_x et du taux de fibres V_f sur la température au cœur du composite. Il apparaît qu'un K_t élevé ou un C_p faible accélèrent la montée en température, et qu'un taux de fibres élevé (V_f) augmente la conductivité thermique et donc la température, alors qu'un V_f faible, correspondant à une plus grande quantité de résine, engendre un pic thermique plus élevé. L'augmentation de la vitesse de pultrusion réduit en revanche le temps de résidence du composite dans la filière, ce qui se traduit par un décalage initial de l'augmentation de température et par une libération de la chaleur totale plus faible. Cependant, un décalage important est observé entre les résultats numériques et expérimentaux, dans certains cas, comme ceux avec un K_t et une vitesse élevée, un V_f important, et un C_p faible, la température calculée au début est bien conforme à l'expérimental, mais sa distribution change de manière significative par la suite. Cela suggère que d'autres phénomènes physiques non pris en compte dans ce modèle, comme l'apparition de porosités ou le retrait chimique de la matrice, ont une influence sur le régime thermique au sein de la filière. Ces mécanismes peuvent en effet modifier la conductivité thermique effective du composite, ou

conduire à une perte de contact du matériau avec la filière, et induire une résistance thermique de contact (RTC) [7].

1.8 Influence de la résistance thermique de contact RTC

Afin d'évaluer l'importance de la RTC sur le régime thermique de pultrusion, la résistance thermique de contact (RTC) à l'interface filière-composite a été définie comme une condition aux limites afin d'étudier son influence sur le comportement thermique du matériau. Dans une première approche, la l'interface sur la longueur de la filière a été découpée en 3 zones, et une RTC croissante a été affectée à chacune de ces zones.

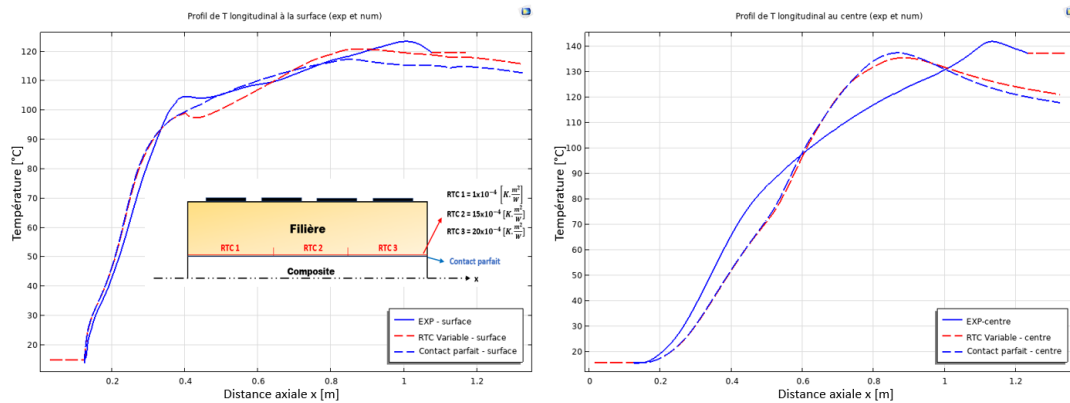


Figure 7: Evolution de la température à la surface (à gauche) et au cœur (à droite) du composite pour différentes RTC

Il apparaît de façon très nette sur la Figure 7 que la résistance thermique de contact (RTC) a un effet très significatif à la surface du matériau. Avec une RTC variable (courbe rouge), l'évolution de la température s'ajuste mieux aux données expérimentales, tandis que le modèle de contact parfait (courbe bleue) augmente la température après 0,4 m. En revanche, la conductivité thermique n'ayant pas été modifiée, le changement de RTC n'a presque aucun impact sur la température à cœur. Il semble donc que la conductivité thermique soit également affectée, probablement par la formation de porosités. Physiquement, la RTC dépend de la température et du degré d'avancement chimique (α) qui influencent l'état du composite et le contact thermique. La prochaine étape consistera donc à modéliser la RTC en fonction de ces paramètres pour mieux représenter les interactions thermiques.

4. Conclusion

Cette étude a permis de développer un modèle numérique sur COMSOL Multiphysics intégrant le transfert thermique et la cinétique de polymérisation dans la filière de pultrusion de la résine Elium® pour comprendre son régime thermique et optimiser la fabrication. L'analyse thermique a mis en évidence l'importance déterminante des paramètres thermiques sur le comportement final du composite. Ces résultats constituent une base solide pour évaluer l'influence de phénomènes réels tels que la porosité, la prédiction précise de la RTC et la viscosité, qui n'ont pas encore été pris en compte. Ces éléments seront intégrés dans les prochaines étapes afin d'optimiser davantage le procédé et de valider ce modèle numérique par comparaison avec les données expérimentales.

Références

- [1] Safonov et al. Composite Structures 184, 153-177 (2018).
- [2] Carlone et al. Advances in Mechanical Engineering 5, (2013).
- [3] van Rijswijk and Bersee, *Compos. Part A* 38(3), 666–681, (2007).
- [4] Damien Gacon et al., *Composite Materials hal -04696743* (Jul 2024)
- [5] S. Sourour et M. R. Kamal In: *Thermochimica Acta* 14.1 (2 jan. 1976)).
- [6] Suzuki et al. *Compos. Part A*, 104, (2018).
- [7] Baran et al. *Compos. Part B* 45 (2013).