



HAL
open science

Modélisation des cinétiques de polymérisation de résines destinées à la fabrication Hors Autoclave

Léonard Serrano, Philippe Olivier, Jacques Cinquin

► To cite this version:

Léonard Serrano, Philippe Olivier, Jacques Cinquin. Modélisation des cinétiques de polymérisation de résines destinées à la fabrication Hors Autoclave. JNC 20: Journées Nationales sur les Composites 2017, École des Ponts ParisTech (ENPC), Jun 2017, Champs sur Marne, France. pp.0. hal-02868780

HAL Id: hal-02868780

<https://hal.science/hal-02868780v1>

Submitted on 15 Jun 2020

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

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



OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible

This is an author's version published in: <http://oatao.univ-toulouse.fr/18286>

To cite this version:

Serrano, Léonard and Olivier, Philippe and Cinquin, Jacques
Modélisation des cinétiques de polymérisation de résines destinées à la fabrication Hors Autoclave. (2017) In: JNC 20 (20èmes Journées Nationales sur les composites), 28 June 2017 - 30 June 2017 (Champs sur Marne, France).

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: tech-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr

Modélisation des cinétiques de polymérisation de résines destinées à la fabrication Hors Autoclave

Model of cure kinetics for Out-of-Autoclave prepreg materials

Léonard Serrano^{1,2}, Philippe Olivier¹ et Jacques Cinquin³

1 : Institut Clément Ader
3 Rue Caroline Aigle, 31400 Toulouse
e-mail : philippe.olivier@iut-tlse3.fr

2 : IRT Antoine de Saint Exupéry
118 Route de Narbonne, 31432 Toulouse
e-mail : leonard.serrano@irt-saintexupery.com

3: Airbus Group Innovations
12 Rue Pasteur, 92150 Suresnes
e-mail : jacques.cinquin@airbus.com

Résumé

Les principaux enjeux de la fabrication de pièces en matériaux composites (coût, temps de fabrication, performances,...) sont intimement liés aux moyens de mise en œuvre, principalement les autoclaves, qui engendrent non seulement des coûts très élevés en termes d'installation et d'entretien, mais limitent également les cadences de production de pièces à cause de la longueur des cycles. Afin de réduire cette dépendance, des procédés de fabrication Hors Autoclave ont été envisagés (Quickstep, RocTool, VARTM, VBO...) entraînant par conséquent des modifications dans la conception des matériaux destinés à ces procédés (cinétique, rhéologie, façon dont sont imprégnés les fibres,...) [1].

Dans notre étude, nous avons considéré 3 matériaux préimprégnés possédant des températures de cuisson différentes, que l'on nommera par la suite A (180°C), B (125°C), et C (132°C). Ces trois matériaux possèdent des matrices de composition chimique différente, toutefois ils ont tous les trois été conçus pour la fabrication de pièces de structure primaire et/ou secondaire.

L'intérêt de notre étude est de comprendre puis de comparer les mécanismes de polymérisation de chacune des matrices, en définissant à chaque fois un modèle prédictif au plus proche des valeurs expérimentales de la cuisson de ces systèmes époxyde/amine [2].

Abstract

The main challenges with composite parts manufacturing are related to the curing means, mainly autoclaves, the length of their cycles and their operating costs. In order to decrease this dependency, out of autoclave materials have been considered as a solution for high production rate parts such as spars, flaps, etc... However, most out-of-autoclave process do not possess the same maturity as their counterpart, especially concerning part quality [1].

Three out-of-Autoclave prepreg materials were considered for this study, each one possessing different curing temperatures: A (180°C), B (125°C) and C (132°C). Those materials have also different chemical compositions, although all three have been designed for out-of-autoclave composite part manufacturing (primary and secondary structures).

The interest of our study is to understand and compare polymerization mechanisms of each matrix, by defining each time a predictive model close to experimental values of the curing of those epoxy/amine systems [2].

Mots Clés : Composite, époxyde, cinétique, Hors Autoclave, polymérisation

Keywords : Composite, epoxy, kinetics, Out-of-Autoclave, polymerization

1. Introduction

1.1 Réactivité entre époxydes et amines

La réaction entre époxydes et amines donnant lieu à la réticulation est une réaction de polyaddition qui comporte plusieurs étapes chimiques, dont les conséquences (vitesses de polymérisation et structuration du réseau) dépendent d'une multitude de paramètres, tels que la réactivité des espèces

présentes, les proportions en réactifs (stœchiométriques ou non) et la présence d'accélérateurs de réaction.

La première réaction ayant lieu dans le système est une ouverture de cycle par réaction entre un hydrogène d'une amine primaire de l'agent réticulant et un groupement époxyde du prépolymère époxy.

Cette ouverture de cycle forme alors - par création de liaison covalente - un alcool secondaire et une amine secondaire (k^0_1). La réaction se poursuit ensuite par réaction entre l'hydrogène restant (sur l'amine secondaire) et un autre groupement époxyde : on obtient alors une amine tertiaire et deux alcools secondaires (k^0_2).

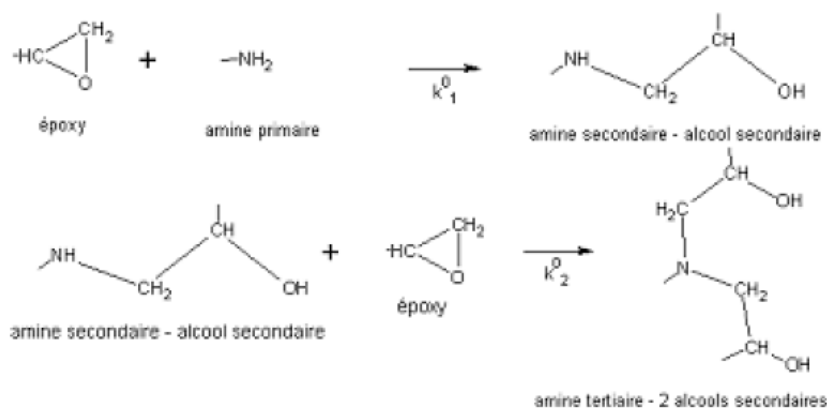


Fig. 1. Réactions de polymérisation entre époxy et amines.

Les vitesses de réaction vont non seulement dépendre de la nature des réactifs de départ, mais également de l'encombrement stérique des espèces intermédiaires : ici, les amines secondaires.

Cette différence de vitesse de réaction va influencer sur l'architecture du réseau : tout d'abord, il va y avoir formation de longues chaînes linéaires, avant que celles-ci ne réagissent entre elles par l'intermédiaire des amines secondaires. Toutefois, cette réaction n'est pas négligeable, car elle est facilitée par la présence de groupements hydroxyles (formés précédemment) qui catalysent la réaction, facilitant ainsi l'attaque nucléophile du groupement amine : c'est le caractère autocatalytique de la polymérisation époxyde/amine.

Il existe une troisième réaction, moins fréquente, qui est une réaction d'homopolymérisation des groupements époxydes catalysés par les amines tertiaires produites par la seconde réaction, même si celle-ci est moins fréquente, notamment à cause de l'encombrement stérique des amines tertiaires et de l'absence de groupements hydroxyles, ceux-ci ayant déjà réagi.

Cette réactivité a été définie par Kamal et Sourour [3] par l'équation suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1 C (1 - \alpha)(B - \alpha) + k_2 \alpha (1 - \alpha)(B - \alpha) \quad (\text{Eq. 1})$$

$\frac{d\alpha}{dt}$ est la vitesse de réaction, k_1 correspond à la réaction de passage de l'amine primaire à l'amine secondaire, et k_2 le passage de l'amine secondaire à l'amine tertiaire, C est la concentration en molécules donneuses de liaison hydrogène (que l'on appellera HX) et B est le ratio initial entre la quantité de groupements époxydes et celle des amines ($B=1$ dans le cas d'une réaction stœchiométrique). Dans le cas où la concentration en espèces **HX** est constante, on a alors $K_1=k_1C$.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + k_2 \alpha)(1 - \alpha)(B - \alpha) \quad (\text{Eq. 2})$$

Une forme simplifiée a été établie sous la forme suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K\alpha^m(1 - \alpha)^n \quad (\text{Eq. 3})$$

Dans cette équation, m et n sont les ordres de réaction entre une amine primaire et une fonction époxyde, et une amine secondaire avec une fonction époxyde respectivement.

Afin d'obtenir les valeurs de ces différents paramètres, plusieurs choix s'offrent à nous :

- Analyse du spectre d'absorbance de la résine (sans les fibres) par spectroscopie IR à Transformée de Fourier (FTIR). [4]

- Analyse de la disparition des espèces époxydes/ apparition des amines primaires et secondaires par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). [4]

- Analyse de la disparition des espèces époxydes/ apparition des amines secondaires et tertiaires par résonance magnétique nucléaire RMN du carbone ^{13}C ou de l'azote ^{15}N . [5]

- Analyse de l'enthalpie libérée par le pré-imprégné (résine et fibres), ou la résine seule, par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).

Etant donné que les produits étudiés se trouvent sous forme de pré-imprégnés, nous avons choisi d'étudier la cinétique de polymérisation par cette dernière méthode.

1.2 Matériaux

Afin d'étudier le comportement cinétique des matériaux composites thermodurcissables, trois produits semi-finis ont été sélectionnés (A, B et C).

Les cycles de polymérisation conseillés par les fabricants sont donnés dans les fiches techniques, ils définissent les conditions de température, de vide et de pression de fabrication de pièces composites à partir du semi-produit. Il est déjà possible de constater à partir de ces données que les 3 semi-produits sont différents, de par leur température de cuisson, ainsi que par le type de renfort utilisé dans leur mise en œuvre. Un balayage en température à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en calorimétrie permet ainsi de mettre en évidence de façon qualitative la réactivité de ces systèmes (Figure 2) : le préimprégné B est clairement mono-réactionnel, tandis que les préimprégnés A et C sont bi-réactionnels (2 réactions se chevauchant pour le préimprégné A, 2 réactions bien distinctes pour le préimprégné C). Le comportement en dégradation des matrices au-delà de 300°C (température de début, température de pic, forme de pic,...) permet également de valider l'hypothèse de compositions chimiques distinctes.

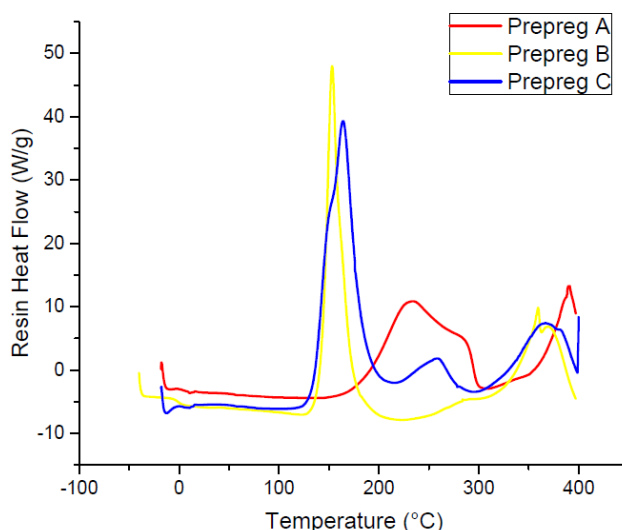


Fig. 2. Courbes anisotherme des préimprégné A, B et C à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en DSC

Dans le cas où le système est composé de plusieurs espèces époxyde et amine, il est possible qu'il y ait une pluralité d'énergies d'activation en fonction de la nature des espèces mises en jeu (amines aromatiques, dihydrazides, amides...) et par conséquent, une pluralité de pics de réaction. En pratique, une pluralité d'espèces chimiques complique le mécanisme associé au système en cela que

certaines espèces peuvent interagir entre elles par le biais de catalyse de réaction, consommation d'espèces réactives, quenching (arrêt provoqué de réaction)...

2. Enthalpie de réaction par DSC

2.1 Enthalpie de réaction totale par DSC dynamique

L'analyse d'enthalpie différentielle à balayage détecte la discontinuité de chaleur libérée par un composé par rapport à une référence. Les quantités de chaleur détectées sont exprimées en watt par grammes (W/g), elles sont tracées en fonction du temps ou de la température.

C'est la chaleur libérée par le pré-imprégné qui va permettre de déterminer la cinétique de polymérisation du système époxy/amine.

Tout d'abord, l'enthalpie totale de polymérisation ΔHR_{tot} est déterminée en effectuant un balayage dynamique en température, c'est à dire que la température évolue à vitesse constante en fonction du temps, le pic de flux de chaleur est ensuite intégré afin d'obtenir cette valeur d'enthalpie. La valeur de l'intégrale du pic de réaction (ou des pics) donne une valeur d'enthalpie brute, qui doit être recalculée selon la proportion en masse de la matrice au sein du préimprégné (donnée par le fabricant), vu que celle-ci est la seule à réagir (Figure 2). Le pic exothermique au-dessus de 300°C correspond à la dégradation thermique de résine. Celui-ci n'est pas considéré dans la cinétique de réaction.

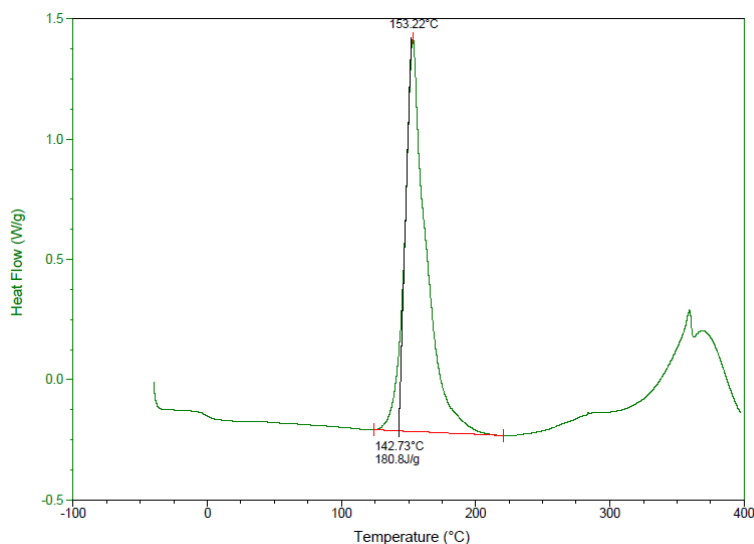


Fig. 3. Courbe anisotherme du préimprégné B et intégration du pic de réaction

L'ensemble des valeurs d'enthalpie totale sont regroupées dans le tableau ci-dessous. Les températures de cuisson recommandées par les fabricants des semi-produits sont encadrées (avec une majorité de températures inférieures) afin d'effectuer les essais en isotherme au plus proche de la réactivité de ces systèmes.

Prepreg	T° max. de cycle recommandée	Enthalpie Totale (mesurée)	Enthalpie Totale (matrice seule)	Températures pour les essais isothermes
A	180°C	151,21 J/g	432,03 J/g	150, 155, 160, 170, 175, 180, 185, 190
B	125°C	180,79 J/g	401,77 J/g	100, 115, 120, 125, 130, 135, 140, 145, 150
C	132°C	224,59 J/g	641,71 J/g	115, 120, 125, 130, 135, 140, 145, 150, 155

Tab. 1. Enthalpies totales de réactions et paramètres expérimentaux des préimprégnés

Ces valeurs sont cohérentes avec la réactivité supposée des préimprégnés (proches de la valeur déterminée par Ledru et al. pour le système destiné à la fabrication en autoclave M21/T700 : 420 ± 20 J/g. [6], toutefois le comportement cinétique reste à déterminer.

2.2 Enthalpie de réaction partielle par DSC isotherme : cinétique

La valeur d'enthalpie en fonction du temps $H_{iso}(t)$ (courbe rose), pour une température d'essai isotherme fixée (courbe bleue), est obtenue par intégration de la courbe de flux de chaleur (courbe verte). La ligne de base servant à cette intégration est obtenue en extrapolant à des temps courts le niveau constant du flux aux temps longs (droite rouge) (Figure 4).

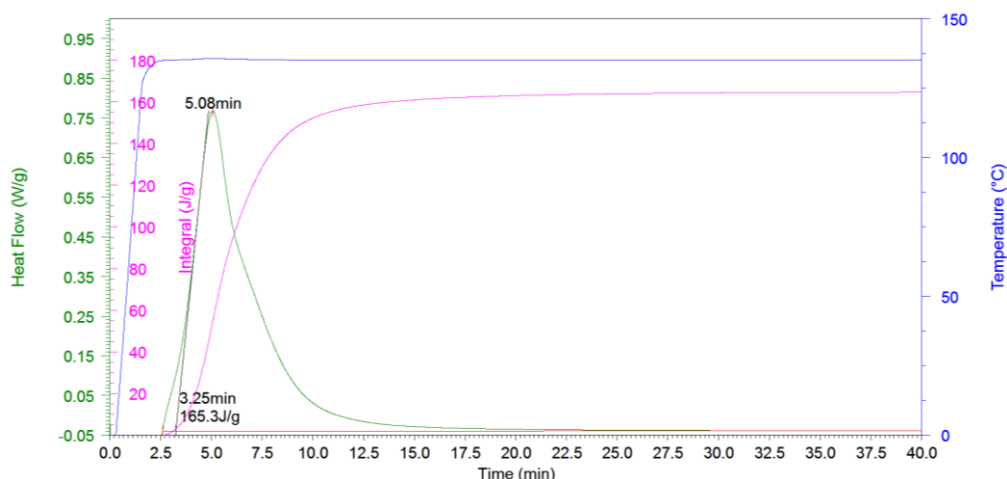


Fig. 4. Courbe isotherme à 135°C du préimprégné B et intégration du pic de réaction

La valeur de l'enthalpie de cuisson à un instant t , $H_{iso}(t)$, est ensuite comparée à la valeur d'enthalpie de polymérisation totale afin d'obtenir l'avancement de la réaction, nommée également conversion (α).

$$\alpha(t) = \frac{\Delta H_{iso}(t)}{\Delta H_{R_{tot}}} \quad (\text{Eq. 4})$$

Ce degré de conversion est compris entre 0 et 1 et est une valeur liée uniquement au processus de cuisson. Cette conversion ne prend pas en compte le fait que les pré-imprégnés sont déjà en partie polymérisés par le fournisseur afin d'augmenter leur tenue (B-Stage). Plus la température d'isotherme est élevée, plus le degré de conversion maximal atteignable est élevé (Figures 5 à 7).

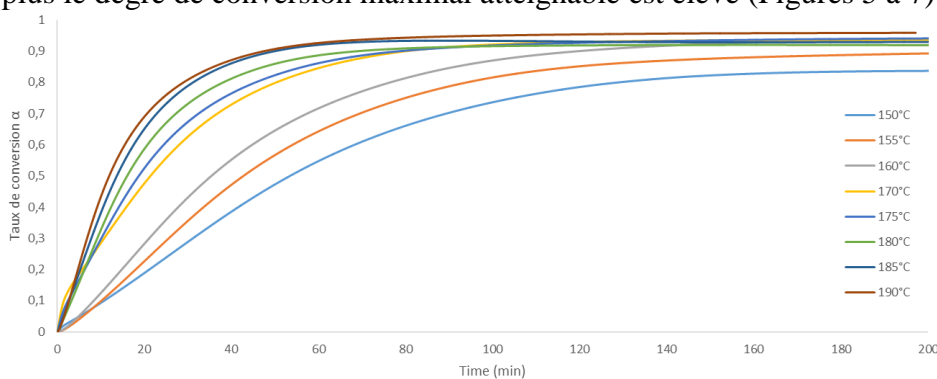


Fig. 5. Conversion $\alpha=f(\text{temps})$ pour différentes températures (préimprégné A)

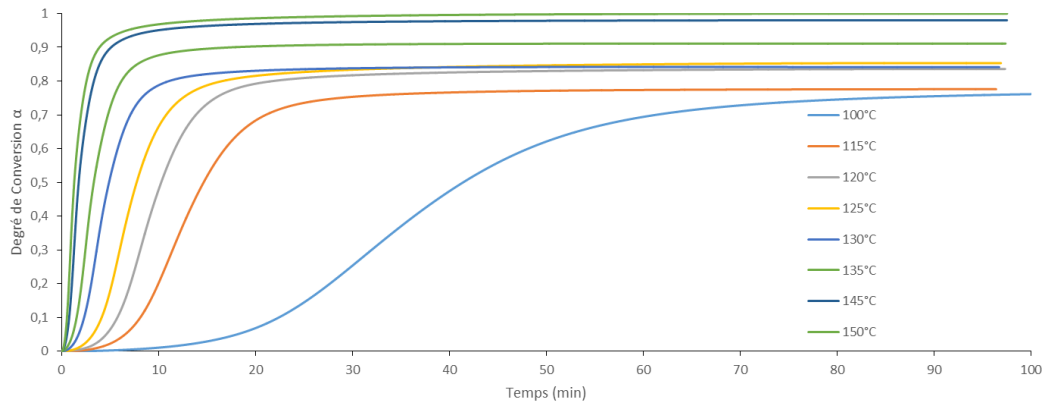


Fig. 6. Conversion $\alpha=f(\text{temps})$ pour différentes températures (préimprégné B)

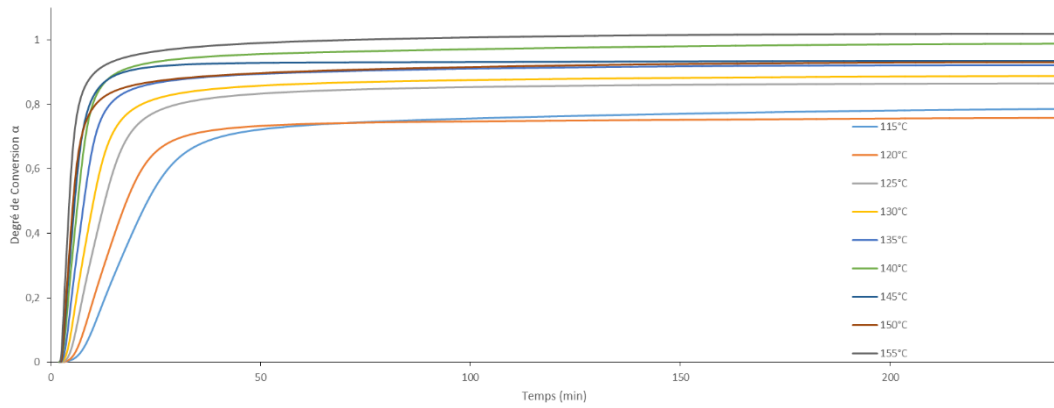


Fig. 7. Conversion $\alpha=f(\text{temps})$ pour différentes températures (préimprégné C)

Les données expérimentales montrent qu’il est en réalité impossible d’arriver à une conversion totale en dessous d’une certaine température. Cette constatation devra être prise en compte lors de la modélisation. Le niveau maximal de conversion est tracé pour chaque système de résine en fonction de la température du pallier isotherme (Figures 8 à 10).

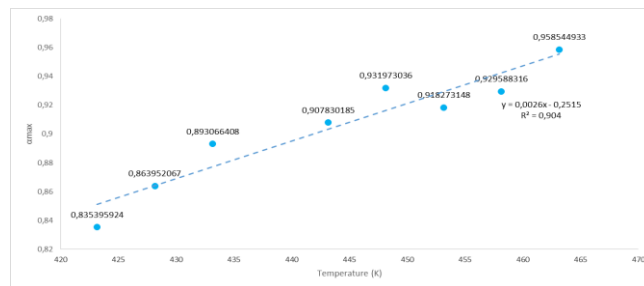


Fig. 8. Conversion maximale $a_{max}=f(\text{température})$ en fonction de la température (préimprégné A)

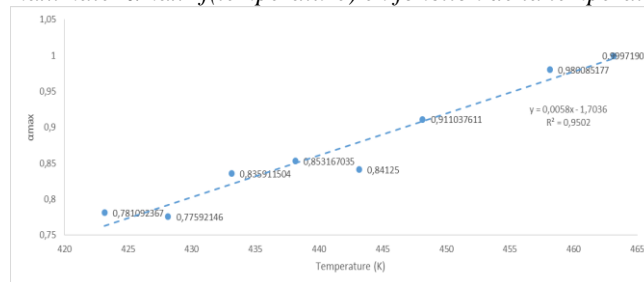


Fig. 9. Conversion maximale $a_{max}=f(\text{température})$ en fonction de la température (préimprégné B)

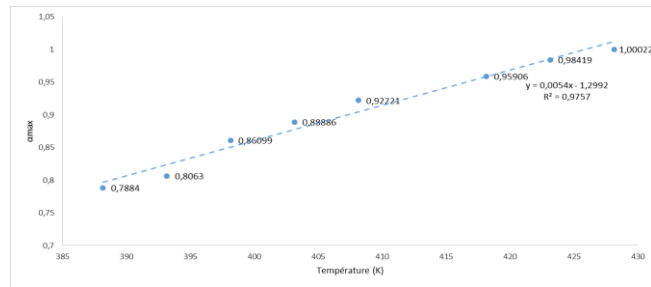


Fig. 10. Conversion maximale $a_{max}=f(\text{température})$ en fonction de la température (préimprégné C)

3. Modélisations de la conversion

Les différences comportementales ne peuvent s’observer qu’à partir de la vitesse de conversion, c’est pourquoi, en dérivant la conversion par rapport au temps, et en la traçant en fonction de la conversion, il est possible de comparer les systèmes, et de les modéliser à partir des équations suivantes (Eq. 5 à 8).

Modèle d’ordre n :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(1 - \alpha)^n \tag{Eq. 5}$$

Modèle Autocatalytique :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K\alpha^m(1 - \alpha)^n \tag{Eq. 6}$$

Modèle de Kamal Sourour :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n \tag{Eq. 7}$$

Modèle Autocatalytique bi-réactionnel :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1\alpha^{m1}(1 - \alpha)^{n1}) + (K_2\alpha^{m2}(1 - \alpha)^{n2}) \tag{Eq. 8}$$

Dans tous ces modèles, la constante k est appelée constante de vitesse de réaction, exprimée sous la forme d’une loi d’Arrhenius $k = A * \exp(-\frac{E_a}{RT})$, A étant le facteur pré-exponentiel, E_a l’énergie d’activation de la réaction (en J/mol), R la constante universelle des gaz parfaits et T la température en Kelvin.

La méthode des moindres carrés a été utilisée afin de déterminer les valeurs de paramètres permettant de s’approcher le plus possible des valeurs expérimentales.

Le modèle dont la valeur de la somme des différences au carré est la plus faible est le modèle le plus approprié au système époxyde/amine. Une fois le modèle sélectionné, la valeur de conversion maximale (dépendante de la température) est ajoutée au modèle (« $(\alpha_{max}-\alpha)$ » à la place de « $(1-\alpha)$ »).

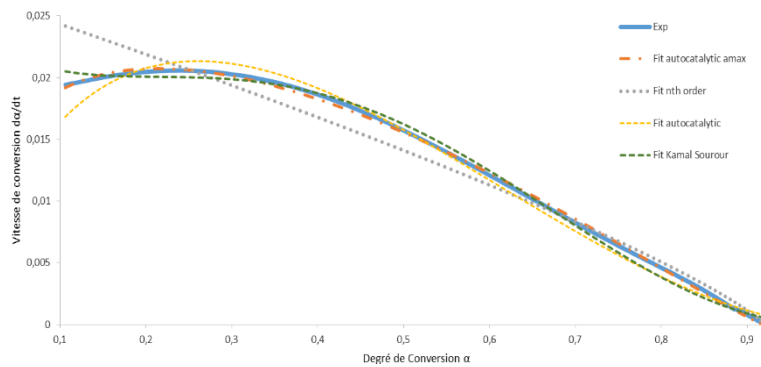


Fig. 11. $da/dt=f(\alpha)$ expérimental et modèles pour le préimprégné A (iso 170°C)

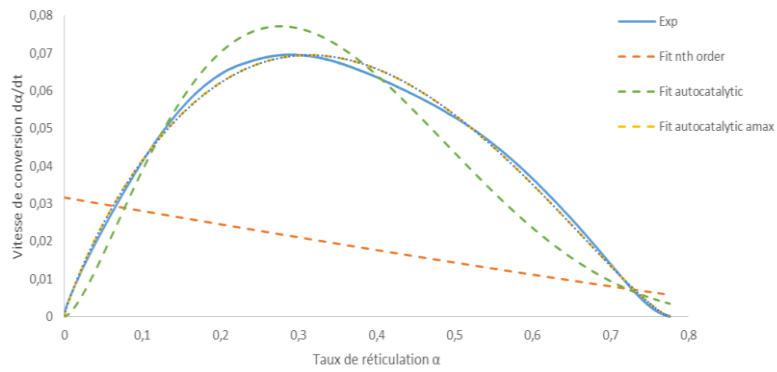


Fig. 12. $da/dt=f(\alpha)$ expérimental et modèles pour le préimprégné B (iso 115°C)

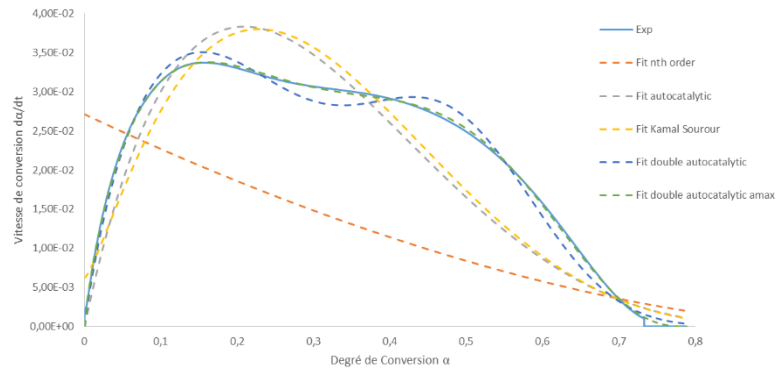


Fig. 13. $da/dt=f(\alpha)$ expérimental et modèles pour le préimprégné C (iso 115°C)

Le modèle sélectionné est appliqué à l'ensemble des températures isothermes (Figures 14 à 17).

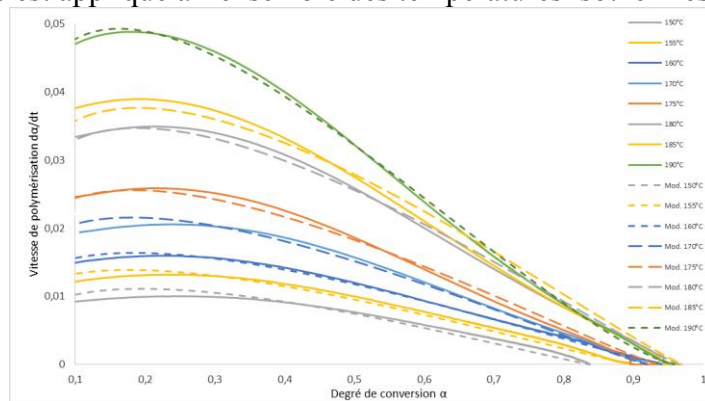


Fig. 14. Modélisation de la conversion $da/dt=f(\alpha)$ – préimprégné A

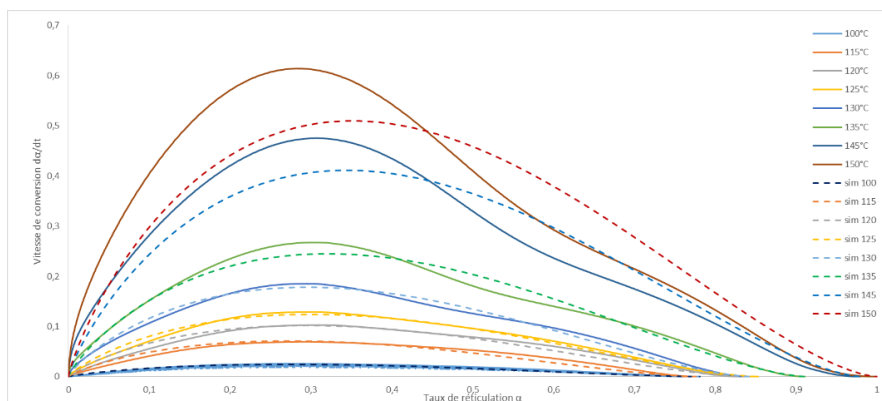


Fig. 15. Modélisation de la conversion $da/dt=f(\alpha)$ – préimprégné B

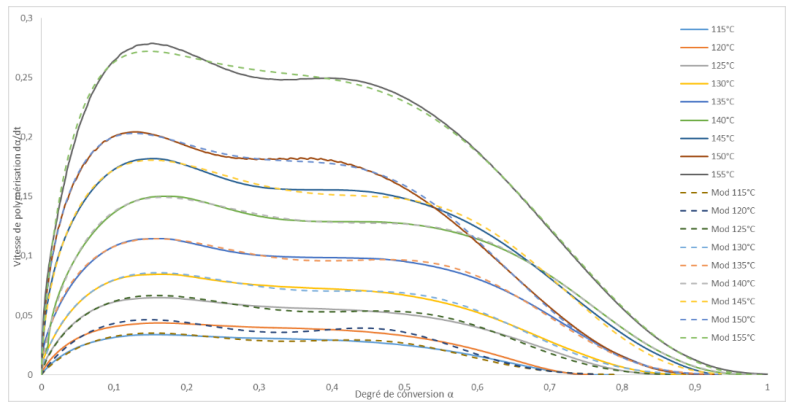


Fig. 16. Modélisation de la conversion $da/dt=f(\alpha)$ – préimprégné C

La comparaison de ces ensembles de courbes permet de mettre en évidence que les 3 systèmes chimiques ont un comportement cinétique différent. Dans le cas du système A, le maximum de vitesse de polymérisation est atteint pour des taux de conversion faibles, avoisinant $\alpha=0,2$; alors que pour le système B, possédant le même mécanisme, le maximum est atteint pour des valeurs voisines de $\alpha=0,3$. On pourrait croire que le système A polymérise plus vite que le système B, toutefois dans le cas de ce dernier la valeur maximale de vitesse de polymérisation est dix fois supérieure à celle du système A.

Le système C possède quant à lui 2 maximums de réactions, chacun correspondant à une réaction se produisant très tôt ($\alpha=0,1$) et l'autre très tardivement ($\alpha=0,45$).

Une fois le modèle sélectionné, les valeurs des paramètres sont tracées en fonction de la température afin de vérifier la cohérence de celui-ci ainsi que sa validité sur toute la plage de température. Les valeurs de m_i , n_i sont ensuite fixées car pour un système résine donné, l'ordre de réaction est indépendant de la température.

Ces données, combinées aux valeurs des paramètres m et n permettent de simuler l'évolution du taux de polymérisation en fonction de la température, en isotherme ou en anisotherme comme lors d'un cycle industriel de polymérisation (Figures 17 à 19).

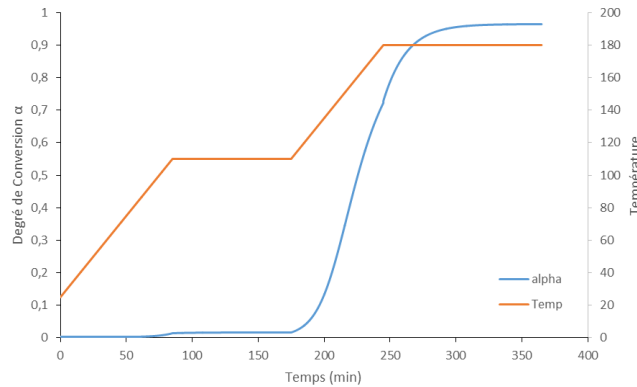


Fig. 17. Modélisation de la conversion $\alpha=f(t)$ – cycle recommandé préimprégné A

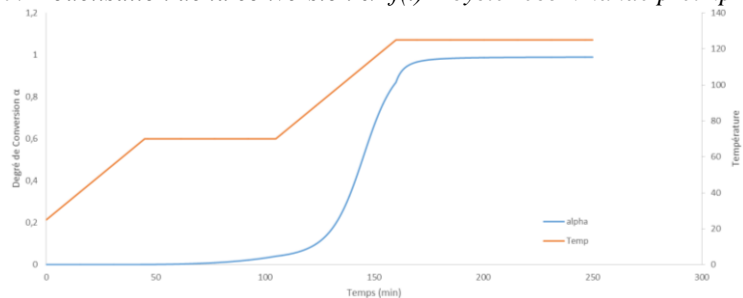


Fig. 18. Modélisation de la conversion $\alpha=f(t)$ – cycle recommandé préimprégné B

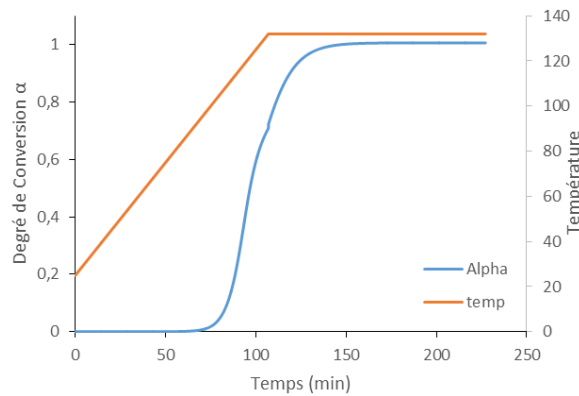


Fig. 19. Modélisation de la conversion $\alpha=f(t)$ – cycle recommandé préimprégné C

La modélisation de ces cycles de polymérisation permet d'avoir plusieurs informations concernant l'état de la matière tout au long du cycle de mise en œuvre :

Tout d'abord, le premier palier n'est pas un palier durant lequel la réticulation évolue de façon significative : c'est un palier que l'on suppose utilisé exclusivement pour fluidifier la résine, imprégner les fibres et ainsi homogénéiser le stratifié.

Pour finir, les taux de conversions maximaux atteints en fin de cycle sont tous aux alentours de $\alpha=1$, ces cycles ont donc été pensés pour atteindre des taux de conversion les plus élevés possibles à des températures relativement peu élevées. Par contre les cycles industriels pour composite de fortes épaisseurs sont en général définis pour avoir la gélification du système lors du premier palier de température, ce qui n'est pas le cas avec les cycles proposés par les fournisseurs dans notre étude.

4. Conclusion

Il est possible de simuler n'importe quel cycle à partir de courbes expérimentales isothermes et anisothermes, couplées aux modèles appropriés. Les préimprégnés conçus pour une cuisson à basse température ne possèdent pas de mécanismes particuliers différents des préimprégnés à cuisson à haute température, toutefois une pluralité de réactions peut donner lieu à l'apparition d'un mécanisme spécifique. L'ensemble de ces résultats permettra par la suite d'étudier les paramètres du procédé hors-autoclave tout en ayant une idée précise de l'état de la matrice à n'importe quel instant.

Références

- [1] T. Centea, L. K. Grunenfelder, S. R. Nutt, « A Review of Out-Of-Autoclave prepregs ». Composites Part A, Vol. 70, pp. 132-154, 2014.
- [2] J. Kratz, K. Hsiao, Goran Fernlund, P. Hubert, « Thermal Models for MTM45-1 and Cycom 5320 OoA prepreg resins ». Journal of Composite Materials, Vol. 47, pp. 341-352, 2012.
- [3] M.R. Kamal, S. Sourour, M. Ryan, « Integrated thermo-rheological analysis of the cure of thermosets ». SPE Technical Paper, 1973. [4]
- [4] V. Strehmel, B. Strehmel, K. Arndt, G. Mueller, M. Fedtke, Synthesis of novolac on the basis of Bisphenol A as curing agent for epoxy resins, Angew. Makromol. Chem., 1992, 200, pp 125-136.
- [5] M. Grenier-Loustalot, C. Lartigau, P. Grenier, A Study of the mechanisms and kinetics of the molten state reaction of non-catalyzed cyanate and epoxy-cyanate systems, Eur. Polym. J., 1995, 31 (11), pp 1139-1153.
- [6] Y. Ledru, G. Bernhart, R. Piquet, F. Schmidt, L. Michel, Coupled visco-mechanical and diffusion void growth modelling during composite curing, Composite Science & Technology, 2010, 70 (15), pp 2139-2145.