

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité “ Mécanique et Matériaux ”

présentée et soutenue publiquement par

Sylvain RIVIERE

le 5 décembre 2012

**Optimisation et simulation
du rotomoulage réactif**

Directeur de thèse : **Abbas TCHARKHTCHI**

Co-encadrement de la thèse : **Sofiane KHELLADI et Sedigheh FARZANEH**

Jury

Mme. Patricia KRAWCZAK, Professeur, TPCIM, Mines Douai
Mme. Noëlle BILLON, Professeur, CEMEF, Mines ParisTech-Sophia Antipolis
M. Yvan CHALAMET, Maître de Conférences (HdR), IMP-UJM, Université Jean Monnet
M. Amine AMMAR, Professeur, LAMPA, Arts et Métiers ParisTech-Angers
M. Fabien NONY, Docteur, CEA Le Ripault
M. Abbas TCHARKHTCHI, Professeur, PIMM, Arts et Métiers ParisTech-Paris
M. Sofiane KHELLADI, Maître de Conférences (HdR), DynFluid, Arts et Métiers ParisTech-Paris
Mme. Sedigheh FARZANEH, Docteur, PIMM, Arts et Métiers ParisTech-Paris

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur
Co-Directeur
Co-Directeur

**T
H
È
S
E**

Remerciements

Tout d'abord je souhaite remercier l'ensemble des membres du jury pour le temps consacré à l'évaluation de mon travail. Merci à Mme Patricia KRAWCZAK Professeur à l'Ecole des Mines de Douai pour avoir accepté de présider le jury de thèse. Merci également à Mme Noëlle BILLON Professeur à l'Ecole des Mines de Paris et à Mr Yvan CHALAMET Maître de Conférences (HdR) à l'Université Jean Monnet qui ont accepté de participer au jury en tant que rapporteur. Je remercie aussi Mr Amine AMMAR Professeur aux Arts et Métiers ParisTech et Mr Fabien NONY Docteur au CEA Le Ripault pour leur participation au jury.

J'adresse ensuite mes plus sincères remerciements à mes encadrants de thèse. En premier, merci à mon directeur Mr Abbas TCHARKHTCHI Professeur aux Arts et Métiers ParisTech puis à mes co-directeurs Mr Sofiane KHELLADI Maître de Conférences (HdR) aux Arts et Métiers ParisTech et Mme Sedigheh FARZANEH Docteur au laboratoire PIMM des Arts et Métiers ParisTech. Je les remercie pour leurs encouragements et leur soutien ainsi que pour les précieux conseils qu'ils m'ont donnés.

Merci ensuite aux directeurs Mr Thierry BRETHERAU et Mr Gilles REGNIER de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire des Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM) des Arts et Métiers ParisTech.

Je tiens également à remercier l'ensemble de mes collègues et amis du laboratoire. J'adresse un merci tout particulier à mes collègues de bureau Bardia, Abdelmoumen, Soufyane, Marina et Monir, ainsi qu'aux doctorants Denis, Matthieu, Amin, Wissam, Yahya, Sophie, Nada, Maéva, Alexandre, Mouna, Nicolas, Lam, Octavie, Jérémie... Merci aussi à Paulo FERREIRA, Odile ANGELE, Alain GAUDY, Gaëlle MINARD, Michael BARBIN et surtout à Albert LUCAS pour son aide et ses conseils.

Je souhaite également remercier Mr Olivier PERRIER et Mme Amélie BARON de la société RAIGI qui nous ont fourni les systèmes réactifs polyuréthanes, ainsi que les partenaires et financeurs du projet FUI SAGANE.

Je termine en remerciant mes parents, ma sœur, toute ma famille et mes amis et plus particulièrement ma compagne Marie qui a partagé quotidiennement cette aventure avec moi. Merci pour votre affection, votre soutien et votre aide.

Sommaire

Introduction	7
Contexte général.....	7
Contexte industriel et scientifique.....	8
Présentation du travail.....	10
Chapitre 1 : Etude bibliographique	13
1.1 Rotomoulage	14
1.1.1 Rotomoulage des poudres	15
1.1.2 Modélisation et simulation du rotomoulage des poudres	18
1.1.2.1 Transfert thermique.....	18
1.1.2.2 Coalescence	19
1.1.2.3 Densification	21
1.1.3 Rotomoulage réactif.....	22
1.1.3.1 Description.....	22
1.1.3.2 Paramètres influant lors du rotomoulage réactif.....	24
1.1.3.3 Régimes d'écoulement.....	25
1.1.4 Modélisation et simulation du rotomoulage réactif.....	26
1.1.4.1 Equation de la continuité.....	27
1.1.4.2 Equation de conservation de la quantité de mouvement.....	28
1.1.4.3 Tension superficielle	28
1.1.4.4 Equation de la conservation de l'énergie.....	29
1.1.4.5 Cinétique de polymérisation et modèle rhéocinétique	29
1.1.4.6 Simulation de l'écoulement	31
1.1.4.7 Méthode des Volumes Finis	31
1.1.4.8 Méthode Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH).....	33

1.2 Synthèse et rhéocinétique du polyuréthane	34
1.2.1 Généralités sur les polyuréthanes	34
1.2.1.1 <i>Diisocyanates</i>	34
1.2.1.2 <i>Macrodiols</i>	37
1.2.1.3 <i>Allongeurs de chaînes</i>	37
1.2.2 Mécanismes réactionnels et modèles cinétiques	37
1.2.2.1 <i>Synthèse du Polyuréthane</i>	37
1.2.2.2 <i>Modèles cinétiques</i>	39
1.2.3 Evolution de morphologie au cours du procédé.....	41
1.2.3.1 <i>Gélification</i>	41
1.2.3.2 <i>Vitrification</i>	44
1.2.3.3 <i>Diagramme Temps-Température-Transformation (TTT)</i>	44
1.2.4 Modèles rhéocinétiques	46
1.3 Méthode Smoothed Particle Hydrodynamics	49
1.3.1 Généralités	49
1.3.2 Applications.....	50
1.3.2.1 <i>Astrophysique</i>	50
1.3.2.2 <i>Mécanique du solide</i>	51
1.3.2.3 <i>Mécanique des fluides</i>	52
1.3.2.4 <i>Procédés industriels</i>	54
Chapitre 2 : Matériaux et méthodes expérimentales.....	57
2.1 Composants du Polyuréthane.....	58
2.2 Méthodes d'analyses.....	58
2.2.1 Analyses thermiques	58
2.2.2 Analyses rhéologiques.....	59
2.3 Dispositif expérimental de visualisation des écoulements	60

Chapitre 3 : Résultats expérimentaux et modélisation	63
3.1 Résultats d'analyse thermique par DSC.....	64
3.1.1 Suivi cinétique par DSC.....	64
3.1.2 Evolution de la température de transition vitreuse	68
3.2 Etude rhéologique.....	70
3.3 Diagramme Temps-Température-Transformation	72
3.4 Modélisation rhéocinétique	74
Chapitre 4 : Simulation du procédé de rotomoulage réactif par la méthode SPH	77
4.1 Modélisation du procédé et améliorations du code initial.....	78
4.1.1 Modélisation	78
4.1.2 Améliorations	78
4.2 Méthode SPH appliquée au rotomoulage réactif.....	79
4.2.1 Rappel de la méthode SPH.....	79
4.2.1.1 Principe	79
4.2.1.2 Fonction kernel	81
4.2.2 Equations discrétisées par la méthode SPH.....	82
4.2.2.1 Equation de la continuité.....	82
4.2.2.2 Equation de la conservation de la quantité de mouvement.....	83
4.2.2.3 Equation d'état	85
4.2.2.4 Equation de la conservation de l'énergie.....	85
4.2.2.5 Variation de la viscosité.....	86
4.2.3 Conditions aux limites	86
4.2.3.1 Représentation du moule.....	86
4.2.3.2 Adhésion des particules	88
4.2.4 Implémentation.....	89
4.2.4.1 Recherche des particules voisines.....	89

4.2.4.2	<i>Intégration temporelle.....</i>	91
4.2.4.3	<i>Détermination du pas de temps</i>	91
4.2.4.4	<i>Parallélisation du code.....</i>	92
4.3	Organisation et validation du code SPH	93
4.3.1	Algorithme SPH	93
4.3.2	Pré et Post-traitements.....	94
4.3.2.1	<i>Pré-traitement</i>	94
4.3.2.2	<i>Post-traitement.....</i>	95
4.3.3	Validation du code SPH	96
4.3.3.1	<i>Ecoulement de Couette.....</i>	96
4.3.3.2	<i>Rupture de barrage.....</i>	97
4.4	Simulation SPH du rotomoulage réactif	99
4.4.1	Résultats 2D	99
4.4.1.1	<i>Cylindre 2D.....</i>	99
4.4.1.2	<i>Hélice 2D.....</i>	102
4.4.2	Résultats 3D	105
4.4.2.1	<i>Cylindre 3D.....</i>	106
4.4.2.2	<i>Liner 3D.....</i>	108
Chapitre 5	Etudes paramétriques et perspectives d'amélioration du code SPH	111
5.1	Etude paramétrique du modèle d'adhésion	112
5.1.1	Temps d'adhésion	112
5.1.1.1	<i>Influence du temps d'adhésion après 5s.....</i>	113
5.1.1.2	<i>Influence du temps d'adhésion après 20s.....</i>	115
5.1.1.3	<i>Influence du temps d'adhésion après 60s.....</i>	115
5.1.1.4	<i>Conclusion pour le temps d'adhésion</i>	116

5.1.2	Distance d'adhésion	119
5.1.2.1	<i>Influence de la distance d'adhésion après 5s</i>	<i>120</i>
5.1.2.2	<i>Influence de la distance d'adhésion après 20s</i>	<i>121</i>
5.1.2.3	<i>Influence de la distance d'adhésion après 60s</i>	<i>123</i>
5.1.2.4	<i>Conclusion pour la distance d'adhésion</i>	<i>123</i>
5.2	Etude paramétrique du matériau et du procédé	124
5.2.1	Résultats pour l'intervalle de temps de 0 à 5s	126
5.2.2	Résultats pour l'intervalle de temps de 5 à 20s	127
5.2.3	Résultats pour l'intervalle de temps de 20 à 60s	130
5.2.4	Conclusion pour les paramètres matériau et procédé	132
5.3	Conclusion des études paramétriques	134
5.4	Perspectives d'amélioration du code SPH	135
5.4.1	Viscoélasticité.....	135
5.4.2	Tension superficielle	136
5.4.3	Parallélisation sur GPU	138
Conclusions et perspectives		139
Références bibliographiques		143

Introduction

Contexte général

Le travail de cette thèse intitulée « Optimisation et Simulation du Rotomoulage Réactif » s'inscrit dans le cadre du projet FUI SAGANE. Ce projet consiste à développer un système complet d'alimentation en gaz naturel pour véhicules.

Plusieurs industriels sont impliqués : DJP, PSA Peugeot Citroën, MGI-Coutier, CAHOUE, RAIGI et SPIRALTEX-INDUSTRIE. Les organismes de recherche participant à ce projet sont les suivants : IFP Energies Nouvelles, ARMINES, ARTS et l'Université Claude Bernard Lyon 1. De plus ce projet est soutenu par les pôles de compétitivités : Mov'eo, Elastopôle et Plastipolis.

L'un des objectifs de ce projet est le développement d'un réservoir permettant de contenir le gaz naturel à une pression de 350 bars. Ce réservoir dit « tout composite » (type IV) est constitué d'une couche interne en polymère imperméable au gaz naturel (liner) et d'une coque composite structurante.

En partenariat avec la société RAIGI et l'IFP Energies Nouvelles, l'association ARTS qui gère les contrats industriels pour l'école des Arts et Métiers ParisTech (ENSAM) est responsable du développement de la couche interne du réservoir. Ce liner doit pouvoir contenir le gaz et il faut que la perméabilité soit réduite au maximum. Le procédé de rotomoulage a été retenu pour la fabrication de cette pièce.

Dans le cadre du projet, plusieurs matériaux ont été étudiés : polyamide 12, polyéthylène et polyéthylène greffé, polypropylène et polypropylène greffé, ainsi que des polyuréthanes, ces derniers pouvant être des matériaux thermodurcissables. Ces derniers sont mis en œuvre par le procédé de rotomoulage réactif. L'objectif de cette thèse est de pouvoir optimiser la mise en œuvre par voie réactive à l'aide de la simulation numérique.

Ce travail a été effectué à l'école des Arts et Métiers ParisTech, au centre de Paris et en collaboration avec deux laboratoires : le laboratoire PIMM (Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux) et le laboratoire DynFluid. Le directeur de cette thèse est Mr Abbas TCHARKHTCHI, Professeur aux Arts et Métiers ParisTech et membre du laboratoire

PIMM. Les co-directeurs sont Mr Sofiane KHELLADI, Maître de Conférence (HdR) aux Arts et Métiers ParisTech et membre du laboratoire DynFluid, ainsi que Mme Sedigheh FARZANEH, Docteur et ingénieur de recherche au laboratoire PIMM.

Contexte industriel et scientifique

Le but du projet SAGANE est de pouvoir commercialiser à court terme des véhicules fonctionnant au gaz naturel. Notre objectif est de développer un liner en sélectionnant des matériaux ainsi qu'une technique de fabrication répondant aux besoins. Comme le montre la figure 1, le liner est un corps creux volumineux où un insert servant à l'entrée et la sortie du gaz est surmoulé. Cette pièce comporte également des puits débouchant permettant d'insérer des renforts pour la coque composite.



Figure 1: Liner probatoire du projet SAGANE.

Pour fabriquer une telle pièce plusieurs procédés de transformation peuvent être employés. Le premier pourrait être par exemple l'injection et dans ce cas le liner serait composé par deux demi-coques soudées. Cependant la soudure ne résisterait pas aux contraintes imposées par les hautes pressions auxquelles la pièce est soumise au cours de son utilisation. Un second procédé envisageable pourrait être l'extrusion gonflage. Mais cette fois-ci c'est la géométrie de la pièce qui rend impossible la fabrication du liner par cette technique. Il n'est en effet pas possible de créer des puits débouchant. C'est finalement le rotomoulage qui répond le mieux aux critères du cahier des charges de cette pièce et c'est donc ce procédé qui a été retenu.

Le rotomoulage est un procédé de transformation des matières plastiques permettant de fabriquer des pièces creuses dont les dimensions peuvent varier de quelques cm^3 à plusieurs m^3 tout en ayant des géométries complexes.

Cette technique est relativement récente puisqu'elle a été développée de manière industrielle seulement depuis les années 1950. Comparée aux autres procédés de plasturgie, comme par exemple l'injection ou l'extrusion, cette technique ne représente qu'une faible proportion des pièces fabriquées. Cependant, on constate pour ce marché une croissance annuelle supérieure à 10%. Ceci témoigne donc de l'intérêt grandissant pour cette technique et de la nécessité d'effectuer des efforts de recherche afin de mieux comprendre les mécanismes et phénomènes intervenant au cours du rotomoulage.

Jusqu'à présent, relativement peu d'études ont été menées sur ce sujet et le développement de ce procédé dans les entreprises est majoritairement effectué de manière empirique. Les récents travaux de recherche effectués dans ce domaine permettent aujourd'hui la fabrication de pièces de plus en plus techniques, comme par exemple dans le cas présent pour le domaine automobile.

La maîtrise du procédé est alors nécessaire en vue d'optimiser la fabrication des pièces rotomoulées afin d'atteindre un haut niveau de qualité des produits pour un moindre coût. La simulation numérique est alors une solution à envisager car elle répond à différents critères industriels tels que l'efficacité et la rapidité pour un coût réduit.

Il existe différents procédés de rotomoulage, dont le rotomoulage traditionnel des poudres thermoplastiques qui consiste à introduire une poudre de polymère dans un moule. Cette poudre une fois fondue ira recouvrir les surfaces de l'outillage. C'est le procédé le plus utilisé; néanmoins le temps de cycle est souvent long car il nécessite un cycle thermique de chauffage et de refroidissement du moule. Le second procédé, le rotomoulage réactif, consiste à introduire dans le moule un mélange réactif qui est souvent à l'état liquide. Ensuite, grâce à une réaction de polymérisation, la viscosité du fluide augmente jusqu'à l'état solide.

Cette technique de rotomoulage réactif présente plusieurs avantages : baisse du temps de cycle grâce à la réduction du cycle thermique, utilisation possible de matériaux techniques,

réduction de la consommation d'énergie et coût de la matière première moins importante car la polymérisation intervient au cours de la mise en œuvre.

Cependant, ce procédé est plus complexe à mettre en œuvre du fait du changement important et rapide de la viscosité de la matière et c'est pourquoi il est actuellement très peu utilisé à l'échelle industrielle. Mais comme le montrent les avantages mentionnés ci-dessus, cette technique présente un fort potentiel. L'utilisation de la simulation numérique est alors d'un grand intérêt afin de prédire l'écoulement des matériaux réactifs pendant la mise en œuvre. Ceci peut ensuite permettre l'optimisation des conditions de transformation et de conception des pièces et des outillages pour obtenir des pièces d'épaisseur constante dans les meilleurs délais.

Le rotomoulage réactif est un procédé complexe qui fait intervenir différents mécanismes et phénomènes physico-chimiques. La viscosité est un des paramètres clés lors de la mise en œuvre. Cette dernière dépend à la fois de la température et du taux d'avancement de la réaction de polymérisation. Pouvoir simuler l'écoulement d'un tel fluide nécessite donc, dans un premier temps, de caractériser le mélange réactif et de modéliser l'évolution de sa viscosité. Une loi de comportement peut alors être déterminée à l'aide d'un modèle rhéocinétique.

Une fois le matériau caractérisé et son comportement modélisé, les données peuvent être introduites dans un outil de simulation afin de prédire le comportement du fluide dans le moule en fonction des conditions de mise en œuvre. Cependant, comme il n'existe actuellement aucun logiciel commercial permettant de simuler de manière efficace le procédé de rotomoulage réactif, nous avons dû développer notre propre code de calcul pour répondre à ce besoin. Avec ce code, nous pouvons notamment implémenter le modèle rhéocinétique de notre choix et définir des conditions aux limites spéciales adaptées au procédé, ce qui est particulièrement intéressant pour notre application.

Présentation du travail

Le travail effectué durant cette thèse est présenté de la manière suivante :

Tout d'abord un chapitre est dédié à l'étude bibliographique. Elle concerne principalement trois domaines. Le premier est le rotomoulage traditionnel des poudres et celui par voie

réactive ainsi que les travaux effectués en modélisation et simulation. Le second présente les mécanismes réactionnels concernant la synthèse du polyuréthane et la cinétique associée : cette partie est suivie par l'étude de la rhéologie des résines thermodurcissables ainsi que des différents modèles rhéocinétiques développés, particulièrement ceux utilisés pour les Polyuréthanes. Le troisième domaine concerne la méthode de simulation Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH) avec notamment ses avancées dans le domaine de la mécanique des fluides et de la mise en œuvre des matériaux.

Le chapitre suivant est consacré aux matériaux ainsi qu'aux méthodes expérimentales utilisés. Tout d'abord les composants du Polyuréthane sont présentés ainsi que les études thermiques et rhéologiques effectuées. Les mesures thermiques ont été effectuées par DSC (Differential Scanning Calorimetry) et l'étude de rhéologie est réalisée à l'aide d'un rhéomètre en géométrie plan-plan. La présentation d'un montage expérimental est également faite. Ce dispositif a pour but d'observer le comportement du mélange réactif à l'intérieur d'un cylindre au cours du procédé. L'objectif est de visualiser les différents régimes d'écoulements résultant du changement de viscosité du matériau ainsi que de déterminer la vitesse de formation des différentes couches de polymère qui forment la pièce finale.

Ensuite sont exposés les résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations et leurs modélisations : dans un premier temps le suivi cinétique des réactions chimiques qui est déterminé grâce aux analyses thermiques, puis l'évolution de la viscosité en fonction du temps et de la température en se basant sur les résultats obtenus par rhéologie. A partir de ces données les travaux de modélisation sont décrits et notamment le développement du modèle rhéocinétique. Ce modèle est ensuite introduit dans le code de simulation afin de tenir compte du comportement de ce Polyuréthane. Nous avons également établi le diagramme Temps-Température-Transformation (TTT). Ce graphique est une aide à la mise en œuvre, permettant notamment de définir la zone de rotomoulabilité du système réactif en déterminant les températures de moule optimales et les temps de cycles.

Concernant le code de simulation basé sur la méthode SPH, un premier chapitre présente l'algorithme développé ainsi que sa validation par différents tests. Ensuite sont décrites les spécificités liées au rotomoulage réactif et notamment la condition aux limites développée

permettant l'adhésion du polymère sur la paroi du moule. Les résultats des simulations en configuration 2D et 3D sont présentés pour différentes géométries de moule plus ou moins complexes à la fin de ce chapitre.

Le deuxième chapitre dédié à la simulation expose les résultats des études paramétriques effectuées sur le solveur. La première étude concerne les paramètres du modèle d'adhésion. Ce modèle correspond à la condition aux limites que nous avons développée. La seconde étude porte sur des paramètres du matériau et du procédé. Le but de ces études est de voir l'influence de certains paramètres sur les résultats de simulation ainsi que leurs valeurs limites. Ce travail nous a aussi permis d'observer les limitations de notre modèle d'adhésion et ainsi d'entrevoir des voies d'amélioration.

Le dernier chapitre de la thèse est consacré aux conclusions des différents travaux menés ainsi qu'aux perspectives à plus ou moins long terme.

Chapitre 1

Etude bibliographique

1.1 Le rotomoulage	14
1.1.1 Le rotomoulage des poudres	15
1.1.2 Modélisation et simulation du rotomoulage des poudres	18
1.1.3 Le rotomoulage réactif.....	22
1.1.4 Modélisation et simulation du rotomoulage réactif.....	26
1.2 Synthèse et rhéocinétique du polyuréthane	34
1.2.1 Généralités sur les polyuréthanes	34
1.2.2 Mécanismes réactionnels et modèles cinétiques	37
1.2.3 Evolution de morphologie au cours du procédé.....	41
1.2.4 Modèles rhéocinétiques	46
1.3 La méthode Smoothed Particle Hydrodynamics	49
1.3.1 Généralités	49
1.3.2 Applications.....	50

1.1 Rotomoulage

La première partie de l'étude bibliographique présente les procédés de rotomoulage : le rotomoulage traditionnel des poudres thermoplastiques puis le rotomoulage par voie réactive, avec respectivement les travaux effectués en modélisation et simulation pour chacun des procédés.

Le rotomoulage est un procédé de plasturgie permettant l'obtention de pièces creuses pouvant avoir de petites et grandes dimensions et des géométries complexes [1-4]. Pour la fabrication de tels produits cette méthode est en compétition avec d'autres techniques de mise en œuvre comme par exemple l'extrusion soufflage, le thermoformage ou bien l'injection et l'injection soufflage. Les principaux avantages du rotomoulage par rapport aux autres procédés sont les suivants : peu de contraintes résiduelles, pas de lignes de soudure et peu d'hétérogénéités dans le comportement du matériau. D'autre part les outillages sont peu onéreux puisqu'il s'agit d'un procédé à basse pression ne nécessitant pas l'utilisation d'aciers spéciaux pour la fabrication du moule. Finalement, c'est le seul procédé permettant la fabrication d'objets en polymère de grandes dimensions en une seule pièce. Le rotomoulage est principalement connu pour la fabrication de réservoirs, de jouets ou d'articles de sport mais de plus en plus de pièces techniques sont fabriquées pour les domaines automobile et aéronautique. La figure 2 présente des exemples de pièces rotomoulées.



a



b

Figure 2 : Exemples de pièces rotomoulées : réservoirs de grandes dimensions (a) et pièce de géométrie complexe (b) [1].

1.1.1 Rotomoulage des poudres

L'industrie du rotomoulage utilise actuellement, en grande majorité, le procédé de rotomoulage des poudres thermoplastiques. Pour être rotomoulable il faut un polymère thermiquement très stable et qui une fois fondu, ne soit pas trop fluide pour adhérer à la paroi du moule. Ceci réduit fortement la gamme des matériaux utilisables. Aujourd'hui environ 90 % des pièces sont fabriquées à partir de Polyéthylène.

En raison du cycle thermique, les temps de cycles sont longs, de l'ordre de 0,5 à 1 h selon les dimensions de la pièce. On distingue principalement quatre étapes lors de la mise en œuvre. Ces étapes sont schématisées sur la figure 3.

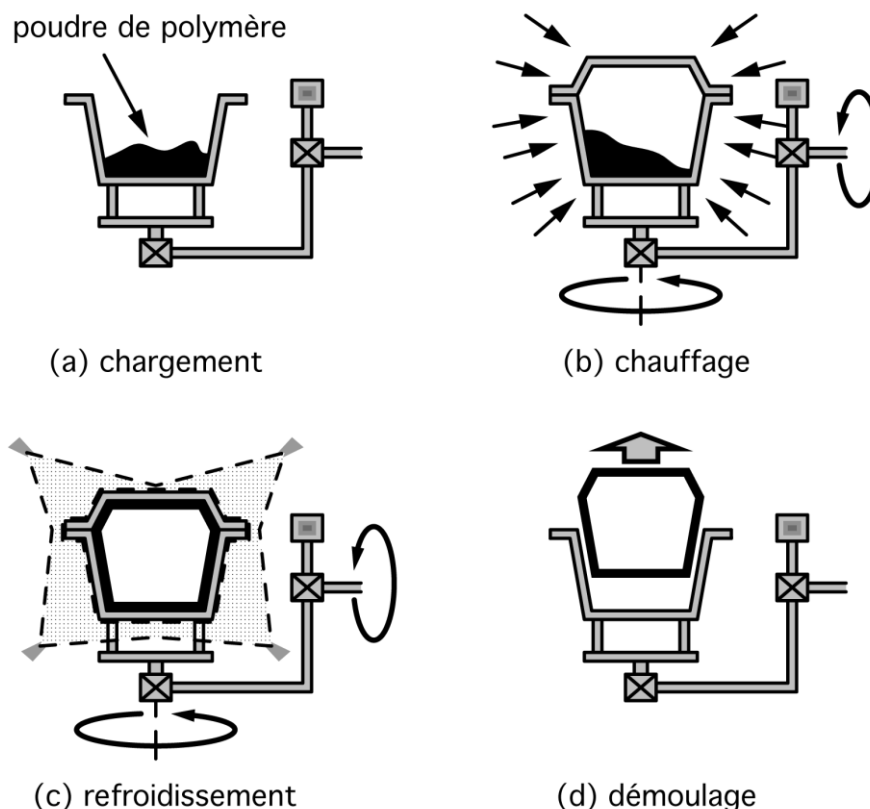


Figure 3 : Représentation schématique des principales étapes lors du rotomoulage traditionnel des poudres.

a. Le chargement

Après avoir positionné et fixé le moule, une quantité prédéterminée de poudre thermoplastique y est chargée. En considérant que l'épaisseur de la pièce finale est

constante, la quantité de poudre est calculée à partir de la surface du moule, de l'épaisseur de la pièce désirée et de la masse volumique du polymère. La totalité de la matière est utilisée pour la fabrication du produit, il n'y a pas de déchet.

b. Le chauffage

Une fois le moule verrouillé, la seconde étape débute. Le moule se met en rotation selon deux axes perpendiculaires dans un environnement chaud. Le transfert de chaleur est souvent effectué par convection d'air à l'intérieur d'un four mais d'autres méthodes peuvent être utilisées comme par exemple l'utilisation d'un moule à double parois dans lequel circule un fluide caloporteur. Lorsque la surface du moule atteint une certaine température, les grains de polymère commencent à adhérer.

Les vitesses de rotation des axes sont relativement faibles et n'excèdent pas 10 rpm. Une vitesse importante aurait tendance à entraîner le polymère fondu aux endroits du moule où les vitesses sont les plus élevées, créant ainsi un problème de distribution des épaisseurs de la pièce. Pour une bonne répartition de la matière dans le moule, un ratio entre les deux vitesses des axes doit être déterminé. Celui-ci dépend de la géométrie de la pièce et ne doit pas être un nombre entier.

c. Le refroidissement

La troisième étape consiste à refroidir le moule afin de solidifier le thermoplastique et de figer la géométrie de la pièce. Durant cette phase le moule continue de tourner afin de garder l'épaisseur de la pièce constante et d'homogénéiser le refroidissement. Ici, le refroidissement est généralement effectué par convection forcée d'air associé à la pulvérisation de gouttelettes d'eau. Le refroidissement ne doit pas être trop brutal afin d'éviter le gauchissement de la pièce dû au retrait différentiel.

d. Le démoulage

La rotation est stoppée après le refroidissement du moule et la solidification de la pièce. Le moule est ensuite ouvert et la pièce retirée. Un nouveau cycle peut alors débuter. Un agent démoulant est souvent utilisé avant le remplissage du moule pour faciliter le démoulage. Cet

agent démoulant est un liquide que l'on étale sur la paroi pour éviter à la matière de se coller sur le moule.

Comme nous venons de le voir, le polymère doit subir plusieurs transformations physiques pour être mis en forme. Grâce à un cycle thermique, le matériau peut passer de l'état solide à l'état liquide pour épouser les formes du moule, puis inversement de l'état liquide à solide pour figer les géométries de la pièce. Il est donc important de suivre l'évolution de la température durant ce cycle thermique. Expérimentalement il est possible de placer des thermocouples à différents endroits afin de mesurer le changement de température [5]. La figure 4 représente de manière schématisée l'évolution de la température au cours des différentes étapes du procédé.

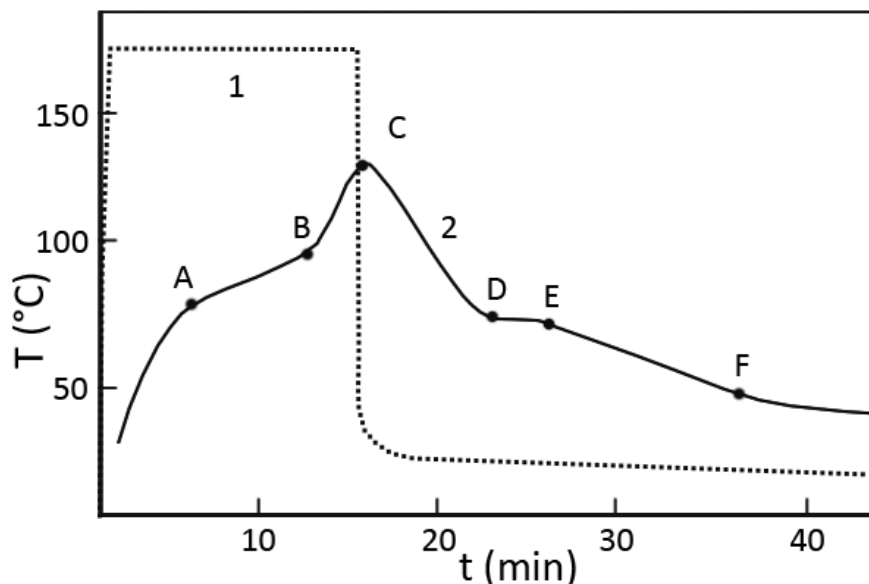


Figure 4 : Evolution de la température au cours du rotomoulage des poudres.

Cette figure montre l'évolution de la température dans le four (1) et de l'air interne du moule (2). Les variations de la seconde courbe nous informent sur le comportement de la matière dans le moule ainsi que sur ses changements de phases. Ce diagramme permet de suivre le changement d'état physique du polymère au cours du procédé. Il permet de distinguer plusieurs étapes lors de cette transformation :

- Du début de la courbe au point A, la température du moule augmente jusqu'à atteindre une température proche de la température de fusion du matériau (dans le cas d'un polymère semi-cristallin).

- Entre les points A et B, les grains de polymère commencent à fondre et à fusionner, c'est le phénomène de coalescence. Le matériau dans le moule est alors un mélange de grains solides et de polymère fondu. Les couches de matière commencent à se former les unes après les autres contre la paroi.
- Au-delà du point B, la totalité de la matière est à l'état liquide. Lors de la coalescence des poudres, les espaces entre les grains ont provoqué des bulles de gaz ce qui est dommageable pour le produit fabriqué. Entre les points B et C on assiste donc au phénomène de densification qui consiste à extraire ces bulles du matériau fondu. Ici, la température du polymère augmente ce qui fluidifie la matière et permet au gaz de se diffuser dans le polymère fondu.
- Finalement entre C et F, on observe le refroidissement du matériau. Le polymère reste tout d'abord à l'état liquide puis commence à se solidifier. Entre D et E on a à nouveau un mélange liquide/solide puis au-delà de E le matériau s'est totalement solidifié et la pièce est formée.

1.1.2 Modélisation et simulation du rotomoulage des poudres

Les travaux effectués dans le domaine de la modélisation et simulation du rotomoulage des poudres concernent principalement trois domaines : le transfert de chaleur, la coalescence des grains et la densification. Etant donné que notre sujet concerne la simulation du rotomoulage réactif, nous allons seulement brièvement présenter quelques travaux effectués dans ces domaines à titre informatif.

1.1.2.1 Transfert thermique

L'objectif de la modélisation du transfert thermique dans le cas du rotomoulage est d'optimiser le procédé en estimant le temps de cycle et l'énergie nécessaire à faire fondre et solidifier le polymère au cours de la mise en œuvre.

Olson et al. [6] ont simulé l'évolution de la température dans un moule par la méthode des éléments finis (2D). Ils ont ainsi pu prédire le temps nécessaire pour faire fondre la totalité de la poudre introduite dans le moule. Toutefois la différence entre la simulation et les résultats expérimentaux a été attribuée au traitement du changement de phase du thermoplastique.

Greco et al. [7] ont présenté des résultats concernant la transition de phases dans le cas d'un polyéthylène en utilisant un modèle statistique. Ce modèle est déduit de la régression linéaire des résultats d'analyse thermique (DSC) pour modéliser la fusion et d'une étude cinétique d'Avrami pour modéliser la cristallisation.

Dans une étude menée au sein de notre laboratoire, le transfert de chaleur unidirectionnel a été modélisé à l'aide de la méthode des différences finies [8]. La particularité de ce travail est de considérer l'augmentation de l'épaisseur par la fusion et la formation couche par couche des grains de polymère au cours du procédé. L'expression intégrale pour l'enthalpie de la transition de phase est la suivante :

$$H(T) = \begin{cases} \int_{T_{ref}}^T \rho_s C_{ps} dT & \text{si } T < T_f \\ \int_{T_{ref}}^{T_f} \rho_s C_{ps} dT + \Delta H_f + \int_{T_f}^T \rho_l C_{pl} dT & \text{si } T > T_f \end{cases} \quad (1.1)$$

avec C_p la capacité calorifique, ρ la masse volumique, T_f la température de fusion et ΔH_f l'enthalpie de fusion. Les indices l et s correspondent à l'état du polymère (liquide ou solide).

1.1.2.2 Coalescence

La formation des couches sur la paroi est gouvernée par le phénomène de coalescence. Ce phénomène est communément défini comme la formation d'une goutte homogène à partir de deux grains de poudre sous l'action de la tension superficielle. Les premières études effectuées dans ce domaine portaient sur les céramiques et les métaux.

Frenkel [9] est le premier à avoir proposé un modèle basé sur l'écoulement visqueux pour la coalescence de deux grains sphériques de taille identique :

$$\frac{y}{a} = \left(\frac{3 \Gamma t}{2 \eta a} \right)^{1/2} \quad (1.2)$$

où Γ est la tension superficielle, η la viscosité, a le rayon initial des grains, t le temps et y l'interface entre deux grains.

Dans le domaine des polymères, d'autres études ont été réalisées pour montrer l'effet de certains comportements comme la viscoélasticité qui a par exemple été étudiée par Lontz [10]. Sur la base du modèle de Frenkel, Bellehumeur [11-13] a proposé un autre modèle pour des écoulements newtonien et viscoélastique où la variation du rayon des particules au cours du temps est prise en compte.

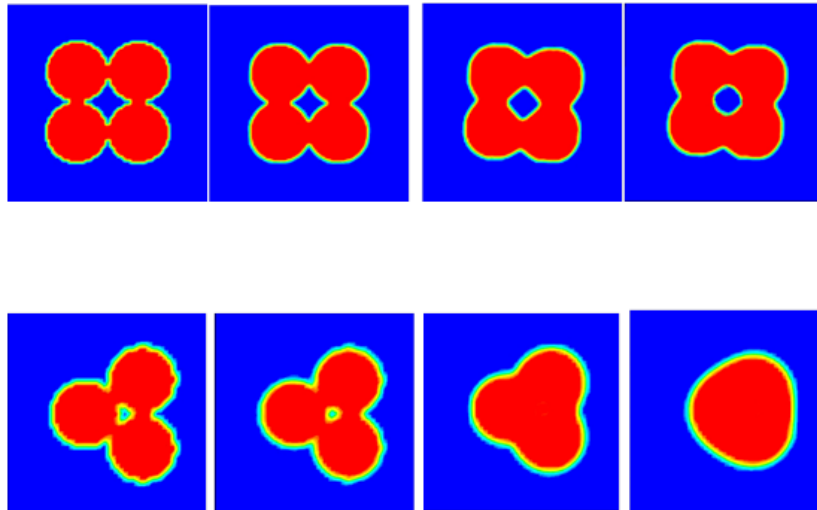


Figure 5 : Etude du changement de surface libre entre des grains sur différentes coupes de l'unité de volume afin d'étudier le changement de volume [14].

Des travaux plus récents traitent également la coalescence lors du rotomoulage [14-16]. Ces travaux ont permis de modifier et d'améliorer des modèles existants à partir de données expérimentales. De plus dans notre équipe, le phénomène de coalescence a été simulé à l'aide du logiciel Fluent® (figure 5) et d'un code de calcul basé sur la méthode SPH (figure 6).

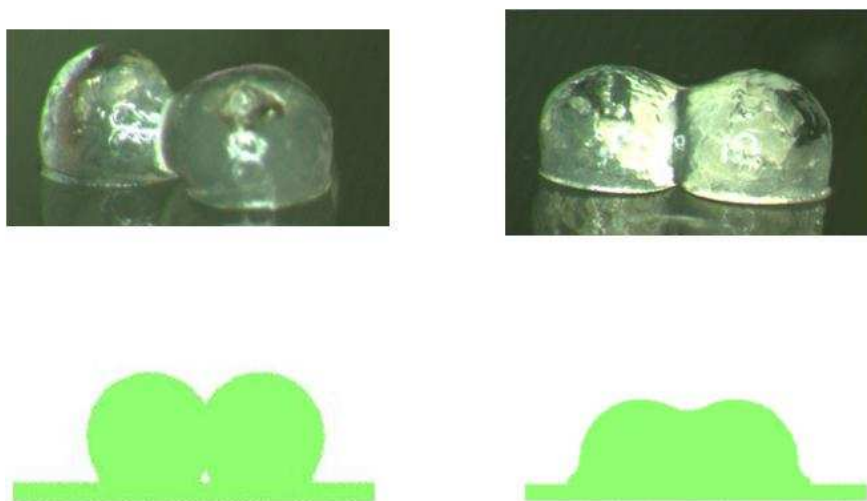


Figure 6 : Coalescence de deux grains de Polypropylène à 190°C (diamètre=500 μ m) à $t=0,2t_f$ (gauche) et $t=0,7t_f$ (droite). En haut sont visibles les résultats expérimentaux et en bas la simulation SPH (2D) [14].

1.1.2.3 Densification

Lors de la coalescence des poudres, les espaces entre grains provoquent la formation de bulles de gaz qui affectent les propriétés finales de la pièce. Le phénomène de densification permet d'extraire ces bulles de la matière fondue. Ce phénomène est souvent étudié sous deux aspects, avant et après la formation des bulles.

La formation de bulles dans des matériaux visqueux a tout d'abord été observée lors de la transformation du verre [17]. Rao et Throne [18] ont été les premiers à étudier la densification des poudres de polymère. Ils identifièrent deux étapes : la fusion des grains en leur point de contact formant un réseau poreux tridimensionnel, puis la destruction de ce réseau où le polymère remplit les espaces vides. Lors de cette étape, le gaz contenu dans la pièce migre vers l'extérieur à travers un réseau de chemins entre les grains solides. Kontopoulou et Vlachopoulos [19] ont développé un modèle 3D de densification de poudre basé sur la formulation proposée par Scherer [20]. Leur modèle est établi pour des conditions isothermes et ils ont observé que le phénomène de densification apparaissait progressivement couche après couche. Un autre modèle a également été proposé par Bellehumeur [21] où l'arrangement des grains est pris en compte dans le phénomène de densification.

Après la formation des bulles le mécanisme de densification change [22], les bulles de gaz se dissolvant dans le polymère fondu. En effet, à cause de la forte viscosité des polymères, les bulles formées lors du rotomoulage ne peuvent pas bouger pour migrer à la surface de la pièce mais elles disparaissent grâce à la diffusion du gaz dans la matière fondue [23]. Le changement de taille des bulles a été étudié [19] en résolvant simultanément les équations de diffusion, de conservation de la quantité de mouvement et de conservation de la masse. Dans une autre étude, Gogos [24] a calculé la vitesse de disparition des bulles par le bilan de trois forces : la flottabilité, la gravité et l'attraction. Dans cette étude le degré de saturation du polymère par le gaz est un paramètre déterminant de la durée de vie d'une bulle. Récemment, un modèle de densification 3D tenant compte de la taille des particules et de leurs arrangements a été proposé [25].

Pour finir il existe un logiciel (ROTOSIM®) développé par Crawford et Nugent [26-28] permettant de simuler le rotomoulage des poudres thermoplastiques. Ce logiciel permet de

déterminer les vitesses de rotation des axes, de prédire la distribution de la matière dans le moule et la répartition des épaisseurs. Cependant il y a des hypothèses trop simplificatrices qui font que les résultats ne sont valables que lorsque la géométrie du moule est simple.

1.1.3 Rotomoulage réactif

1.1.3.1 Description

Lors du rotomoulage réactif la synthèse du polymère a lieu en même temps que sa mise en œuvre. Throne et Gianchandani ont été les premiers en 1980 à étudier cette méthode de manière précise [29]. Par la suite, Harkin-Jones et Crawford ont également fortement contribué au développement de cette technique [30, 31].

Le rotomoulage réactif présente plusieurs avantages par rapport au rotomoulage traditionnel. Selon la réactivité du système le temps de cycle peut être plus court. Ce procédé permet également l'utilisation de matériaux techniques. Pour les polymérisations se réalisant à faibles températures la consommation d'énergie est réduite. De plus la mise en œuvre peut être moins chère car la réaction de polymérisation intervient lors de la mise en forme de la pièce.

Le principal inconvénient est l'optimisation et le contrôle du procédé car le nombre de paramètres influant est très important. Il est donc difficile d'obtenir des pièces d'épaisseur constante. En effet, la mise en œuvre est rendue plus difficile par rapport au rotomoulage traditionnel, en partie à cause du changement rapide de viscosité de la matière au cours du procédé.

Depuis quelques années on assiste à un regain d'intérêts pour cette technique. Ainsi de récents travaux ont été effectués sur différents matériaux tels que des thermodurcissables (Polyépoxy [32-36] et Polyuréthane [35, 37-39]), des thermoplastiques comme le Polyamide 6 [40-42] ou bien des mélanges comme le Polyépoxy/PMMA [43].

Le rotomoulage réactif se caractérise principalement selon trois étapes présentées sur la figure 7.

L'injection : Les liquides réactifs sont mélangés puis introduits dans le moule.

La rotation : Le moule se met en rotation selon deux axes orthogonaux et la réaction de polymérisation se produit. Selon la nature des systèmes réactifs, un apport de chaleur peut être nécessaire pour accélérer les réactions de polymérisations. Lorsque sa viscosité est suffisante, le fluide se répartit sur la surface interne du moule jusqu'à obtenir une épaisseur de pièce homogène. La rotation du moule dure tout le temps de la réaction chimique.

Le démoulage : Quand la rotation s'arrête, le moule est ouvert et la pièce peut être extraite.

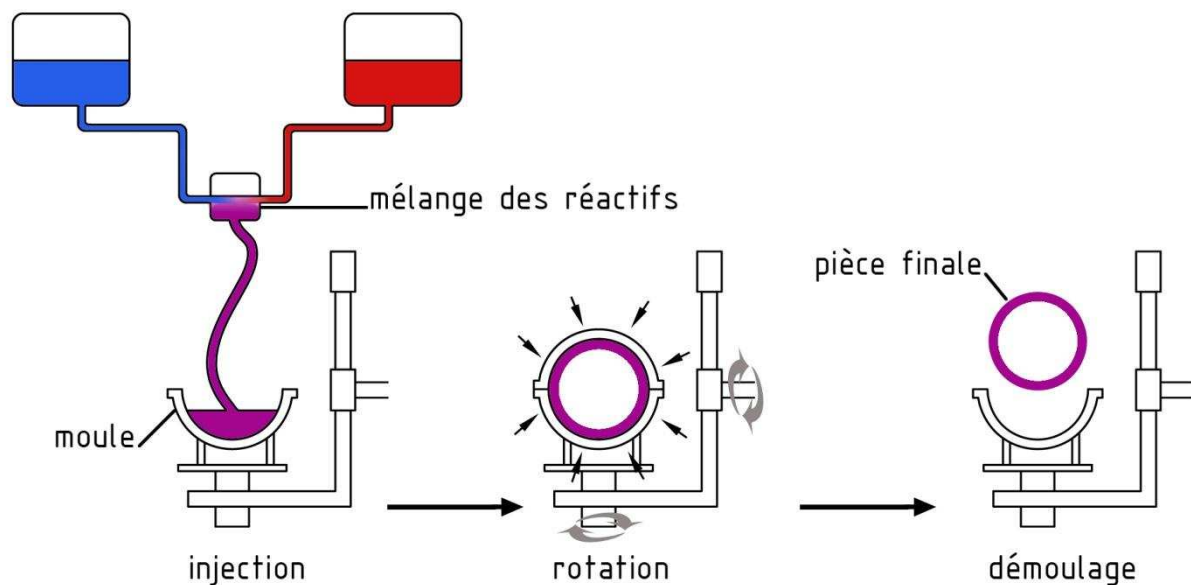


Figure 7 : Schéma décrivant le procédé de rotomoulage réactif.

Ce procédé est rendu complexe du fait de la réaction de polymérisation qui fait intervenir différents phénomènes physico-chimiques présentés sur la figure 8. Son effet sur la mise en œuvre peut être résumé selon trois points [34]:

- Dans le cas d'une réaction exothermique, le champ thermique est influencé et ce d'autant plus lorsque la quantité de matière dans le moule est importante.
- La viscosité est le paramètre principal lors de la mise en œuvre. Elle est dépendante du taux d'avancement (x) de la réaction. Lorsque la masse molaire augmente, la viscosité augmente. De plus, la température (T) a également un effet sur la viscosité.
- Pour un polymère thermodurcissable, c'est la formation du gel qui met fin à l'écoulement de la matière.

L'étape de solidification de la pièce est alors assurée par le phénomène de gélification où la viscosité tend vers l'infini et non par le refroidissement de la pièce comme dans le cas des thermoplastiques. A ce stade la pièce peut être retirée du moule. La réaction de polymérisation n'est cependant pas terminée. Pour la compléter, une étape de post-cuisson dans un four par exemple, peut être effectuée afin de finaliser la réaction de réticulation et d'améliorer les propriétés finales de la pièce.

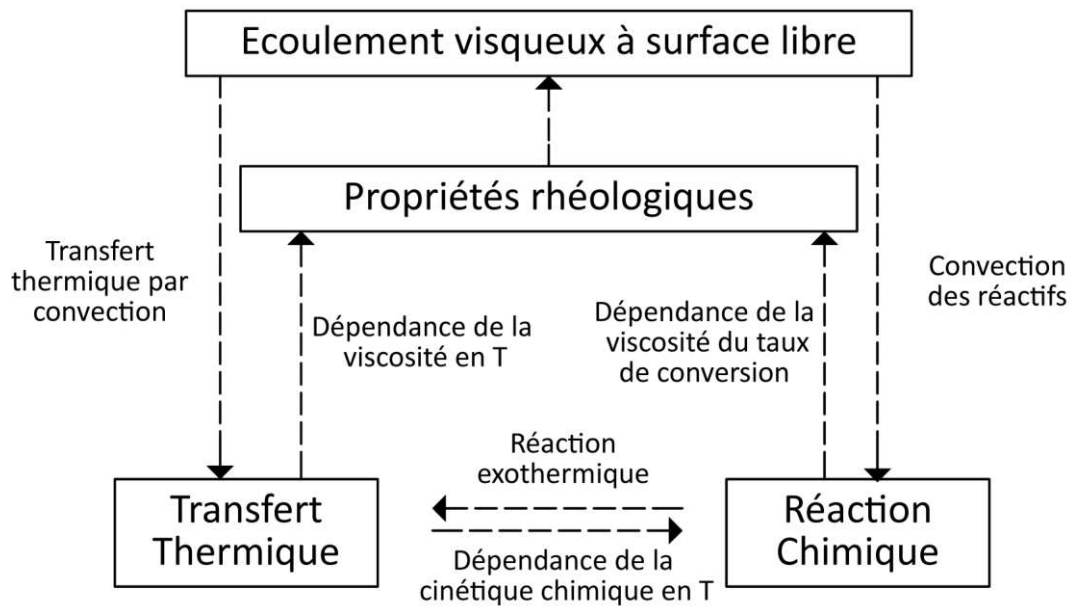


Figure 8 : Phénomènes physico-chimiques mis en jeu au cours du rotomoulage [34].

1.1.3.2 Paramètres influant lors du rotomoulage réactif

Comme notre travail concerne la mise en œuvre de polyuréthanes thermodurcissables, nous focalisons notre étude uniquement sur ce type de polymère. Le procédé peut alors être modélisé par l'écoulement d'un fluide visqueux dans un cylindre horizontal en rotation autour de son axe principal [29, 34, 44-49]. Cet écoulement à surface libre dépend alors de différents paramètres propres au procédé et au matériau.

Les paramètres du procédé :

- La vitesse de rotation du moule (ω)
- La quantité de matière dans le moule
- La géométrie du moule
- La conductivité thermique du moule
- Le cycle thermique appliqué ($T = f(t)$)

Les paramètres du matériau :

- La viscosité (η)
- La masse volumique (ρ)
- Les propriétés thermiques du fluide (conductivité thermique et capacité calorifique)
- La tension superficielle
- La réactivité du système (vitesse de réaction)
- L'exothermie de la réaction de polymérisation

1.1.3.3 Régimes d'écoulement

Comme le montre la figure 9, la viscosité du fluide évolue au fur et à mesure de la réaction de réticulation. Pour une vitesse de rotation du moule constante, on peut alors observer différents régimes hydrodynamiques [29].

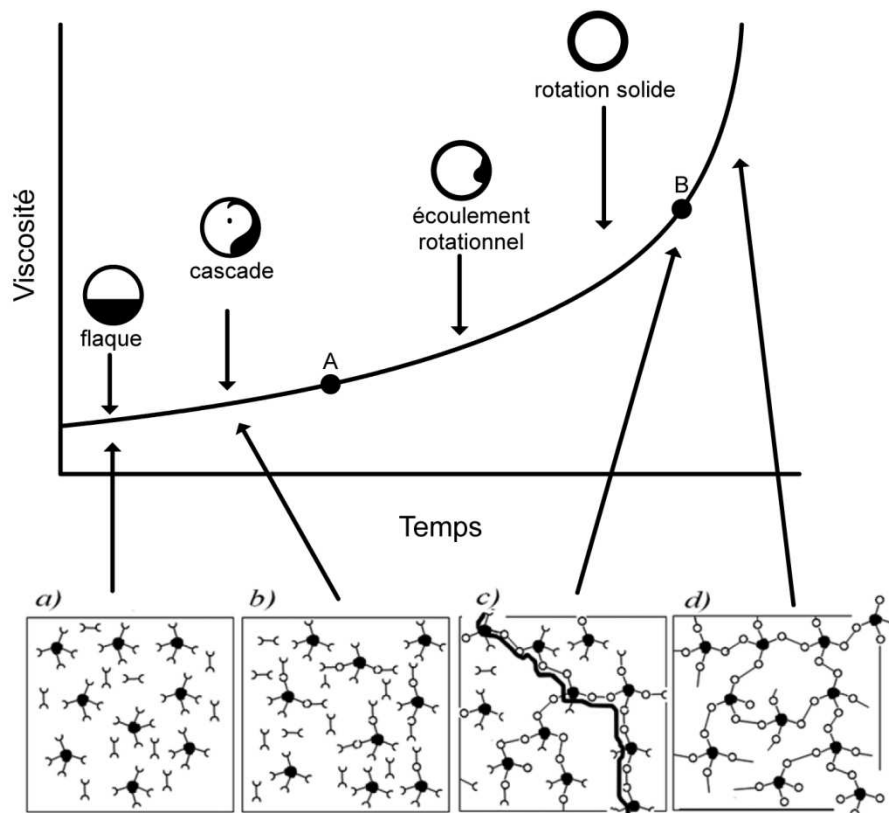


Figure 9 : Différents régimes d'écoulement rencontrés au cours du procédé.

- Au début de la réaction lorsque la viscosité est faible, le matériau ne peut pas adhérer à la paroi du moule. Le fluide reste en position basse à l'état de « flaque » et seule une fine couche de fluide recouvre le moule.

- Ensuite, avec l'augmentation de la viscosité, le matériau commence à être entraîné par le moule et à adhérer. Mais l'adhérence n'étant pas encore suffisante, il tombe sous l'effet de la gravité, c'est le régime de cascades.
- Lorsque la viscosité est plus élevée, on observe la formation d'une couche de matière plus ou moins épaisse mais un phénomène de vagues apparaît, c'est l'écoulement rotationnel.
- Pour les hautes viscosités, une couche d'épaisseur homogène se forme et le fluide se déplace à la même vitesse que le moule. Ce régime là correspond à la phase de rotation solide.

Il est intéressant de noter que ces différents régimes apparaissent également pour un fluide de viscosité constante lorsque la vitesse de rotation varie. Il y a donc une forte dépendance entre la viscosité et la vitesse de rotation sur la formation des différents régimes hydrodynamiques. Cependant lors du rotomoulage, la vitesse de rotation du moule étant faible, nous ne nous sommes pas trop intéressés à l'influence de ce paramètre sur l'écoulement.

Pour obtenir une pièce rotomoulée d'épaisseur constante il faut que la phase de rotation solide intervienne avant la gélification du matériau. En effet, la distribution homogène de la matière sur la paroi du moule doit être réalisée dans un intervalle de temps bien défini. Le début de cet intervalle est représenté par le point A (figure 9). A cet instant le fluide commence à adhérer à la paroi. La fin de cet intervalle est le point B qui représente le point de gel lorsque la viscosité devient très importante. On remarque donc l'importance de maîtriser la variation de la viscosité du mélange réactif et de connaître le type d'écoulement associé à une vitesse de rotation donnée. Le phénomène est encore plus complexe lorsque la rotation est bi-axiale. On voit bien ici tout l'intérêt de pouvoir simuler l'écoulement du matériau au cours du procédé.

1.1.4 Modélisation et simulation du rotomoulage réactif

La simulation du rotomoulage réactif lorsque le mélange initial est à l'état liquide nécessite la modélisation de l'écoulement du fluide, du transfert de chaleur et de la réaction de polymérisation.

Avant la gélification du matériau où la viscosité est faible, le fluide est caractérisé par un écoulement à surface libre qui fait intervenir différentes forces qui sont principalement la gravité, la force de viscosité et la tension superficielle. Le mélange réactif est modélisé comme étant un fluide visqueux newtonien incompressible car les vitesses de rotation du moule sont faibles (1 à 10 rpm). De plus les contraintes de cisaillement ainsi que les forces inertielles sont négligées.

Le comportement newtonien du fluide est confirmé par la figure 10 qui montre l'évolution de la viscosité d'un polyuréthane au cours de la réaction de polymérisation à différentes fréquences de sollicitation. Ce test est une des méthodes pour déterminer le temps de gélification d'un système réactif. En phase pré-gel on observe que la viscosité est indépendante de la fréquence et donc du taux de cisaillement. Autour du point de gélification du matériau le fluide commence à avoir un comportement non-newtonien. Comme nous l'avons déjà mentionné, c'est le comportement du matériau avant le point de gel qui nous intéresse particulièrement. Après ce point, la viscosité est trop élevée pour le rotomoulage.

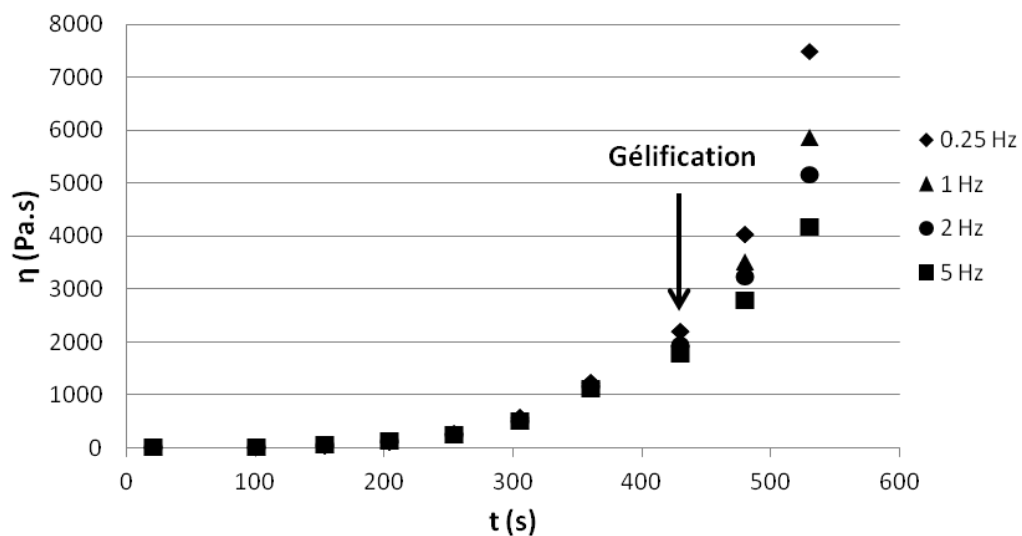


Figure 10 : Variation de la viscosité d'un polyuréthane au cours du temps (et donc du taux de réaction) pour différentes fréquences de sollicitation.

1.1.4.1 Equation de la continuité

L'équation de conservation de la masse dans le cas d'un fluide incompressible s'écrit de la manière suivante :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad (1.3)$$

Ceci signifie que la pression n'a pas d'influence sur le comportement rhéologique de la matière.

1.1.4.2 Equation de conservation de la quantité de mouvement

Dans le cas d'un fluide newtonien, l'équation de conservation de la quantité de mouvement s'écrit sous la forme :

$$\frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t} + \rho(\vec{\nabla} \cdot \vec{v})\vec{v} = -\vec{\nabla} p + \eta \nabla^2 \vec{v} + \rho \vec{g} \quad (1.4)$$

Elle fait intervenir les forces de pression $(-\vec{\nabla} p)$, la force de viscosité $(\eta \nabla^2 \vec{v})$, (cette dernière peut être négligée dans le cas d'un fluide incompressible) et enfin les forces de masse telles que la gravité $(\vec{g})$.

Dans le cas d'un fluide non-newtonien, la modélisation doit tenir compte de l'apparition d'une force normale et de la dépendance de la viscosité avec la vitesse de déformation. Une loi de comportement viscoélastique doit alors être utilisée pour exprimer la relation entre le tenseur des contraintes et celui des taux de déformation.

1.1.4.3 Tension superficielle

Dans le phénomène d'adhésion de la matière au cours du procédé la tension superficielle joue un rôle important : tout d'abord dans le phénomène de mouillage de la surface interne du moule durant les premiers instants de la mise en œuvre, puis dans la création et la superposition des différentes couches de polymère. De plus elle contribue également au lissage de la surface interne de la pièce rotomoulée. L'importance des effets de tension superficielle est déterminée sur la base de deux grandeurs sans dimension : le nombre de capillarité Ca et le nombre de Weber We .

- Dans le cas où le nombre de Reynolds de l'écoulement est faible ($Re \ll 1$), le nombre de capillarité est le plus influent :

$$Ca = \frac{\eta v}{\Gamma} \quad (1.5)$$

- Dans le cas où le nombre de Reynolds de l'écoulement est important ($Re \gg 1$), le nombre de Weber est alors le plus influent :

$$W_e = \frac{\rho L v^2}{\Gamma} \quad (1.6)$$

où v est la vitesse d'écoulement, L la longueur caractéristique et Γ la tension superficielle.

1.1.4.4 Equation de la conservation de l'énergie

L'équation de la conservation de l'énergie s'écrit de la manière suivante :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T - k \Delta T = s + \eta \dot{\gamma}^2 \quad (1.7)$$

Avec C_p la capacité calorifique et k le coefficient de conductivité thermique. En plus des deux termes de conduction et de convection thermique, l'équation de la conservation d'énergie contient un terme source (s), ajouté pour tenir compte de l'exothermie de la réaction de réticulation. L'auto-échauffement du fluide dû au cisaillement ($\eta \dot{\gamma}^2$) est négligé dans le cas du rotomoulage car les vitesses de déformation sont faibles. Les variations des propriétés physiques au cours de la polymérisation, telles que la conductivité thermique, la capacité calorifique et la densité du mélange réactif sont négligées [50].

1.1.4.5 Cinétique de polymérisation et modèle rhéocinétique

L'équation cinétique de la réaction de polymérisation correspond à la vitesse ou au taux d'avancement (α) de la réaction en fonction du temps. Elle est déduite de la résolution analytique ou numérique des équations différentielles du mécanisme réactionnel $\alpha = f(t)$.

Dans le cas des résines thermodurcissables comme les Polyuréthanes, la polymérisation est effectuée grâce à des réactions de réticulations. Ces réactions font souvent intervenir plusieurs composants chimiques aux fonctionnalités variées. Il en résulte alors un mécanisme réactionnel très complexe à modéliser. C'est pourquoi, lors de la simulation des procédés de transformation des polymères thermodurcissables [51-56], la prise en compte de la cinétique de réticulation est souvent simplifiée par la résolution des équations différentielles issues des modèles empiriques, tel que le modèle de Sourour et Kamal [57, 58] utilisé par Nguyen [59] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^n)(1 - \alpha)^m \quad (1.8)$$

Ou bien le modèle cinétique global d'ordre n :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (1.9)$$

Avec α le taux de conversion de la réaction ; k_1 , k_2 et k des constantes cinétiques ; n et m sont des paramètres ajustables.

L'exothermie générée par la réaction de réticulation est représentée par le terme s de l'équation de conservation de l'énergie (1.7). Cette énergie est déduite par l'équation suivante [60] :

$$s = \frac{d\alpha}{dt} \rho \Delta H \quad (1.10)$$

L'évolution de la viscosité au cours de la réaction de réticulation en fonction de la température est le paramètre le plus important régissant l'écoulement d'un fluide réactif. L'établissement d'un modèle rhéocinétique est donc indispensable à la simulation du rotomoulage réactif. De nombreux travaux ont permis de développer des modèles pour les polymères thermodurcissables [61] et notamment pour les Polyuréthanes [62, 63]. A titre d'exemple, le modèle rhéocinétique développé par Castro et Macosko [64] est fréquemment utilisé dans le cas des Polyuréthanes et s'écrit de la manière suivante :

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{\alpha_{gel}}{\alpha_{gel} - \alpha} \right)^{a+b\alpha} \quad (1.11)$$

où $\eta_0 = A_\eta \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right)$, E_η est l'énergie d'activation montrant la dépendance de la viscosité à la température et A_η est la constante pré-exponentielle de la viscosité. α_{gel} est le taux de conversion au point de gel, a et b sont des constantes.

Comme nous venons de le voir, la modélisation de l'écoulement au cours du rotomoulage est complexe et c'est pourquoi les approches numériques sont d'une grande aide pour la résolution des équations différentielles.

1.1.4.6 Simulation de l'écoulement

La simulation numérique de l'écoulement des fluides [65] est basée principalement sur deux approches : tout d'abord une approche eulérienne dans laquelle l'écoulement est étudié dans un repère fixe, une approche lagrangienne ensuite, où l'étude cinématique est effectuée dans un repère lié au fluide. Ces deux approches font appel à des techniques numériques très diverses. Parmi elles on trouve les méthodes basées sur un maillage, telle que la méthode des différences finies, des éléments finis ou encore des volumes finis. D'autres méthodes dites sans maillage sont également utilisées : la méthode des éléments naturels (NEM) ou bien la méthode Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH) qui nous intéresse tout particulièrement.

Très peu de travaux ont été effectués concernant la simulation du rotomoulage réactif. Des simulations d'écoulement ont été effectuées en utilisant le logiciel Fluent® qui exploite la méthode des Volumes Finis [34, 66] et depuis plusieurs années, un code de calcul basé sur la méthode SPH est en développement dans notre laboratoire pour simuler l'écoulement lors du rotomoulage réactif [34, 67].

1.1.4.7 Méthode des Volumes Finis

La méthode des Volumes Finis [68] est couramment utilisée dans le domaine de la mécanique des fluides numérique (CFD : Computational Fluid Dynamics). Elle est notamment utilisée dans le logiciel commercial Fluent®. Le domaine d'étude est discrétisé par un maillage fixe ou déformable qui sert de support à la résolution des équations différentielles régissant l'écoulement. Lors d'un écoulement biphasique de fluides non miscibles comme dans le cas du rotomoulage réactif (air/polymère), la méthode Volume Of Fluid (VOF) [69] est utilisée pour déterminer la surface libre.

Les premiers travaux [66] ont permis d'estimer l'influence de différents paramètres sur le temps de cycle comme par exemple la vitesse de rotation du moule, la quantité et la viscosité du polymère. Le travail était cependant limité, en particulier par l'absence d'un modèle rhéocinétique approprié. Mounif [34] a également effectué des simulations 2D (figure 11) à l'aide du logiciel Fluent® ; il s'agissait de prédire l'écoulement d'une résine époxy/amine à l'intérieur d'un cylindre en rotation selon son axe principal. Le fluide était

modélisé comme étant newtonien et incompressible. L'exothermie de la réaction chimique était prise en compte tout comme la variation de la viscosité en fonction de la température et du taux de conversion de la réaction.

La modélisation du procédé par la méthode des Volumes Finis était basée sur l'approche numérique utilisée par Ammar [70] pour simuler l'écoulement d'un thermoplastique lors de l'injection. Cette méthode consiste à résoudre le problème à l'aide d'un couplage pression/vitesse sur les domaines : air interne et fluide, représentés en 2D par un maillage triangulaire.

Les résultats obtenus par cette méthode n'étaient pas satisfaisants, le calcul n'étant pas stable et la surface libre mal représentée. Ceci s'explique principalement par la grande différence de viscosité et de densité des deux phases, l'air et le polymère. Pour surmonter cette difficulté, la méthode Smoothed Particle Hydrodynamics a été adoptée.

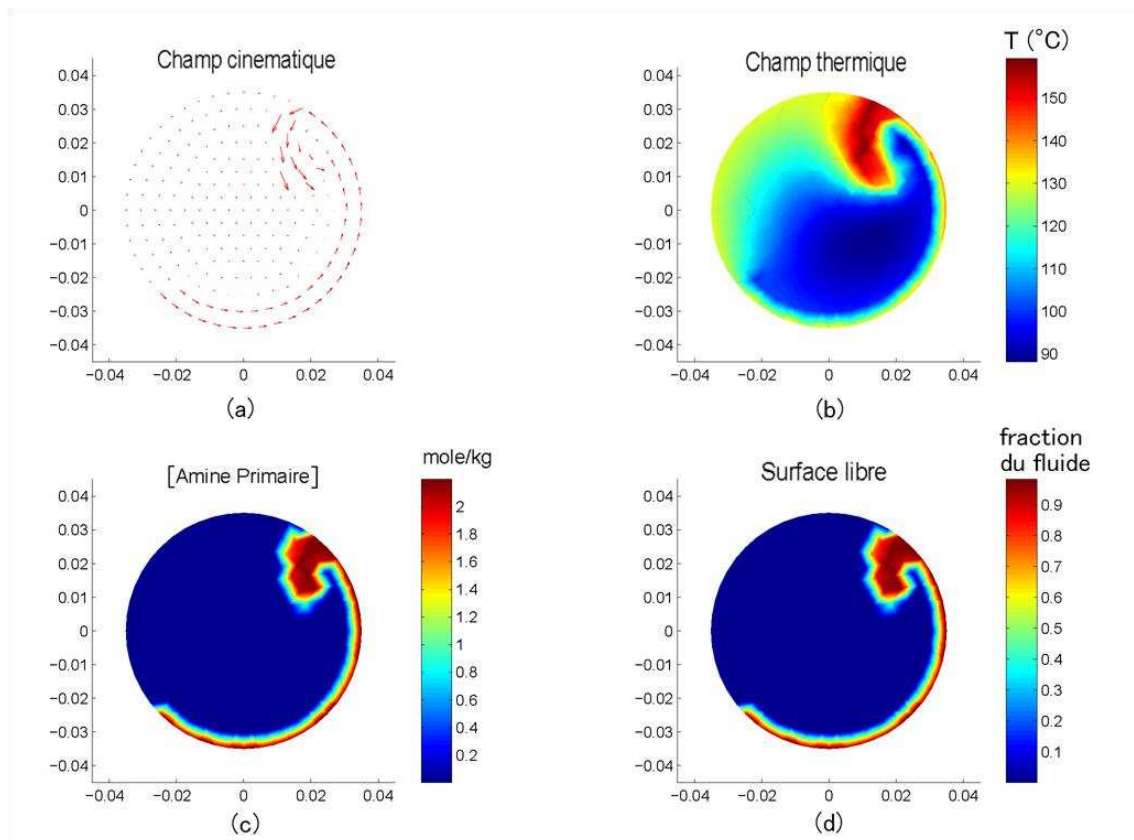


Figure 11 : Simulation 2D du rotomoulage réactif par la méthode VOF pour une viscosité de 0,1 Pa.s, à $t=3$ s [34].

1.1.4.8 Méthode Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH)

SPH est une méthode particulière lagrangienne plus spécialement adaptée à la simulation d'écoulements à surfaces libres de grandes déformations comme ceux apparaissant lors du rotomoulage réactif. La dernière partie de l'étude bibliographique est consacrée à cette méthode c'est pourquoi ici, seuls les résultats obtenus par Mounif et al. [34, 67] sont présentés.

Le code de calcul utilisé permettait d'effectuer des simulations d'écoulements en configuration 2D à viscosité constante. La figure 12 montre les résultats obtenus à partir de ce solveur. On peut y observer le transfert de chaleur entre le moule et le fluide ainsi que la variation de la masse volumique au cours de l'écoulement. Cette variation étant négligeable (0,5%), elle a permis de vérifier le comportement incompressible du fluide. A partir d'une certaine viscosité, le phénomène de cascade a également pu être observé.

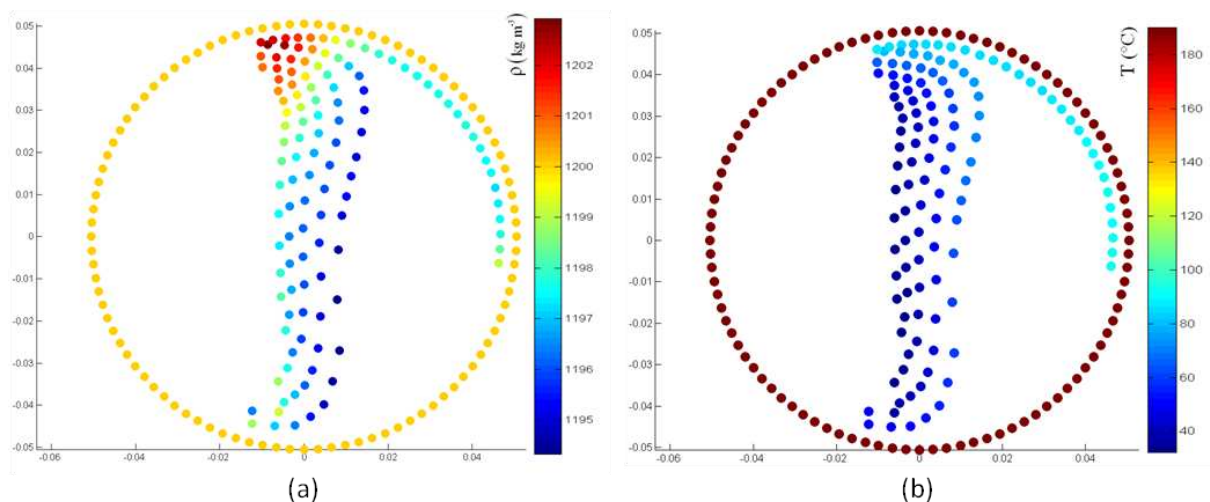


Figure 12 : Simulation 2D du rotomoulage réactif par la méthode SPH : variation de la masse volumique (a) et le gradient thermique (b) au cours de l'écoulement à $t=3,5$ s [34].

Les résultats obtenus étaient donc encourageants et ont permis de démontrer la nécessité de poursuivre des travaux de recherche sur cette voie.

Notre étude a consisté à améliorer ce solveur SPH, en travaillant d'abord sur les performances de calcul du code, notamment en le parallélisant et en utilisant un nouvel algorithme de recherche des particules voisines. Ensuite nous avons ajouté un modèle rhéocinétique pour tenir compte de la variation de la viscosité et nous avons créé une

condition limite permettant aux particules d'adhérer à la paroi. Puis les modifications nécessaires ont été apportées au code SPH pour effectuer des simulations d'écoulement en 3D.

1.2 Synthèse et rhéocinétique du polyuréthane

1.2.1 Généralités sur les polyuréthanes

Les polyuréthanes (PU) forment une large classe de polymères produits par la réaction de polyaddition d'un isocyanate ou d'un diisocyanate avec un polyol, en présence de catalyseurs et d'additifs appropriés [71, 72]. En effet, sous le nom de polyuréthane, un nombre pratiquement illimité de structures peut y être associé. On peut ainsi obtenir des polymères appartenant aux différentes classes formées par les élastomères, les thermodurcissables et les thermoplastiques. La structure macromoléculaire dépend de la fonctionnalité de chacun des composants. Si l'un des deux composants présente une fonctionnalité supérieure à deux, alors le polymère obtenu est un polyuréthane réticulé [73-75].

Les polyuréthanes industriels sont formés généralement en faisant réagir principalement trois composants polyfonctionnels :

- un diisocyanate (aromatique ou aliphatique)
- une longue chaîne diol dite macrodiol en polyéther ou en polyester
- une petite molécule diol ou une diamine, appelée allongeur de chaîne.

1.2.1.1 Diisocyanates

Le premier composant essentiel d'un PU est l'isocyanate. Les molécules qui contiennent deux groupes isocyanate sont appelées diisocyanates. Ce sont des composés contenant la fonction (-NCO).

Le diisocyanate peut être aliphatique, cyclo-aliphatique ou aromatique (figure 13). Le groupement isocyanate est généralement très réactif en raison de la présence de deux doubles liaisons associées. Cependant, en fonction de la structure, de l'encombrement

stérique possible et de l'effet de substitution qui est fréquent dans le cas de certains diisocyanates ou uréthane-isocyanates, une différence de réactivité peut être observée. Il existe aussi une différence de réactivité selon la position de la fonction isocyanate par rapport au groupement méthyle. Par exemple pour le 2,4-diisocyanate de toluène (TDI), la fonction isocyanate en position para du groupe méthyle est 25 fois plus réactive que l'autre groupement NCO en position ortho [76]. De plus, la réactivité du deuxième groupement NCO peut également changer à la suite de la réaction du premier groupement.

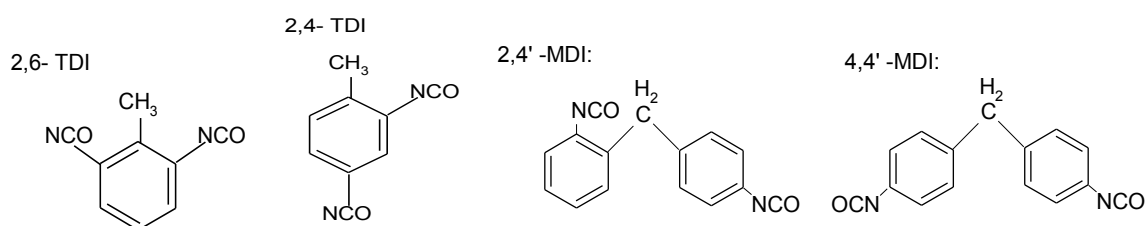


Figure 13 : Exemples de diisocyanates : diisocyanate de toluène (TDI) et diisocyanate de diphénylméthylène (MDI).

La réactivité du groupe isocyanate est basée sur la polarisation des groupes N=C et C=O représentés par les formes mésomères suivantes (figure 14). La réaction d'addition est effectuée principalement sur la double liaison du groupe N=C par un réactif nucléophile.

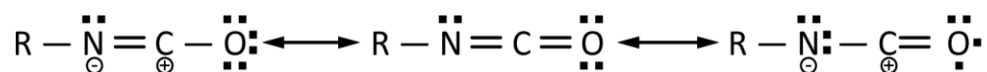


Figure 14 : Mésomérie de la fonction isocyanate [73].

D'après la théorie des orbitales moléculaires, la fonction isocyanate présente une structure linéaire. Les deux doubles liaisons N=C et C=O sont sur le même axe. Les électrons π de chaque double liaison sont situés dans deux plans perpendiculaires différents. En raison de la forte électronégativité des atomes d'azote et d'oxygène, la densité d'électrons est déplacée vers les extrémités de ce système. Théoriquement, les électrons π des liaisons N=C et C=O ne devraient pas interagir les uns avec les autres. Ces deux doubles liaisons doivent être considérées comme des groupes isolés [77].

L'isocyanate est capable de réagir avec différentes espèces (Figure 15). Comme nous pouvons le constater, c'est un composé très réactif et au cours de la polymérisation et de la

formation de la fonction uréthane, des réactions secondaires peuvent se produire. La figure 15 montre succinctement les réactions de l'isocyanate avec différents composés comme :

- a. avec une fonction alcool en formant de l'uréthane (ester substitué de l'acide carbamique)
- b. sur l'amine générant l'urée
- c. avec de l'eau en produisant de l'amine accompagnée d'un dégagement de dioxyde de carbone
- d. sur l'urée et en créant du biuret
- e. avec l'uréthane en formant de l'allophanate
- f. sur l'isocyanate pour former un dimère
- g. sur l'isocyanate générant l'isocyanurate (trimérisation)
- h. avec un acide carboxylique en créant un amide
- i. sur l'isocyanate générant un carbodiimide

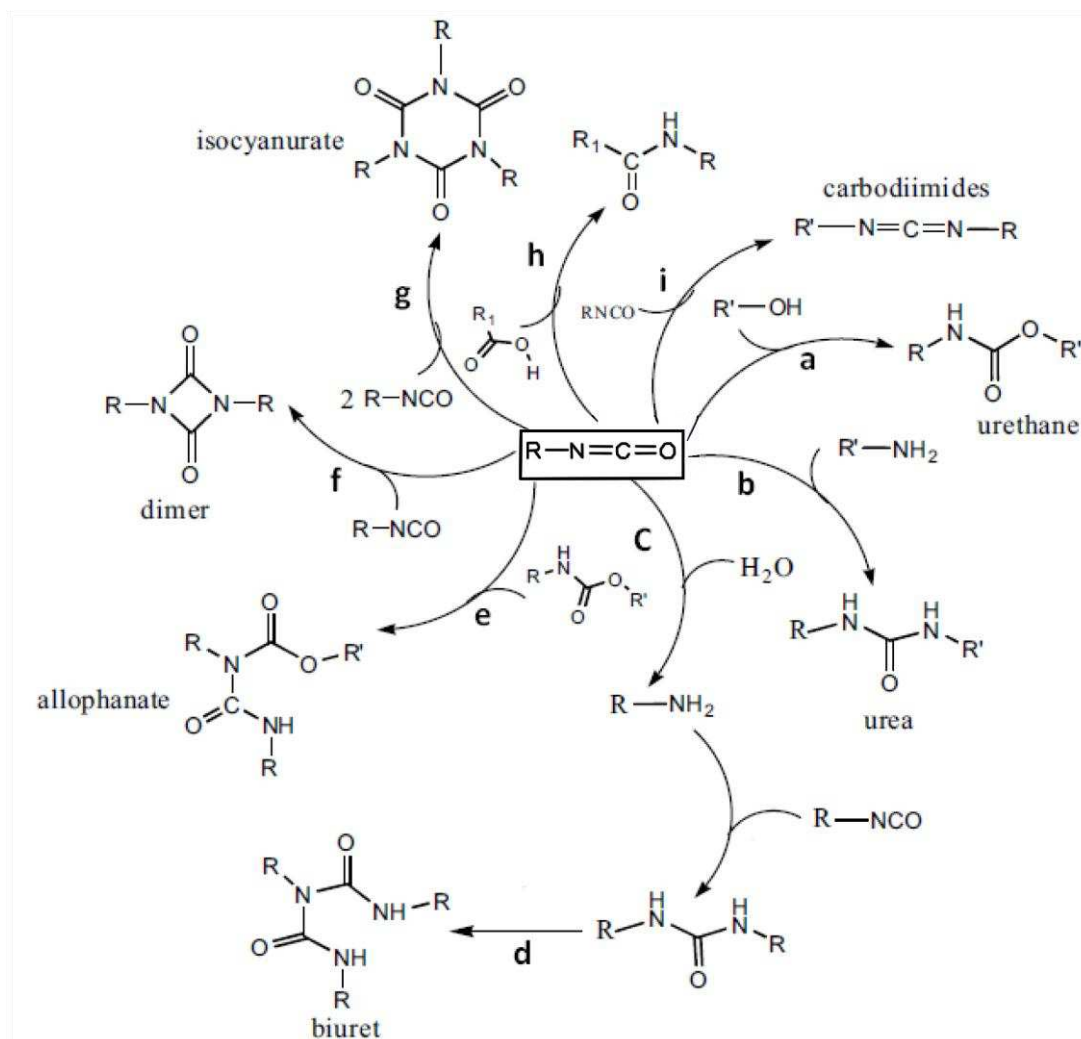


Figure 15 : Réactions possibles sur la fonction isocyanate [78].

1.2.1.2 Macrodiols

Les diols à longues chaînes ou macrodiols sont généralement des diols polyesters ou polyéthers, avec une masse moléculaire de 500 à 5 000 g.mol⁻¹. Mais dans la pratique, des masses moléculaires comprises entre 1000 et 2000 g.mol⁻¹ sont généralement utilisées.

Les polyols polyéther sont synthétisés à partir de l'addition d'un hydroxyle ou d'une amine d'un initiateur multifonctionnels sur l'oxyde de propylène ou l'oxyde d'éthylène en présence d'un catalyseur. Voici quelques exemples de polyols polyéther : le polyéthylène glycol, le polyoxypropylène glycol et le polyoxytetraméthylène glycol.

Les polyols polyester sont obtenus par la polyestérification d'un diacide, comme l'acide adipique ou ϵ -caprolactone, avec des glycols, tels que l'éthylène glycol ou le dipropylène glycol. Le polyadipate d'éthylène glycol et le polycaprolactone glycol sont des exemples de polyols polyester. Ces polyols possèdent des propriétés plus intéressantes que les polyols polyéther (notamment mécaniques), mais présentent une moins bonne résistance à l'hydrolyse.

1.2.1.3 Allongeurs de chaînes

Les allongeurs de chaînes sont des composés de faibles masses moléculaires, inférieure à 450 g. mol⁻¹, comme par exemple le triméthylolpropane (TMP) de formule chimique CH₃-CH₂-C(CH₂-OH)₃. Ces composés permettent la formation de réseaux tridimensionnels [79].

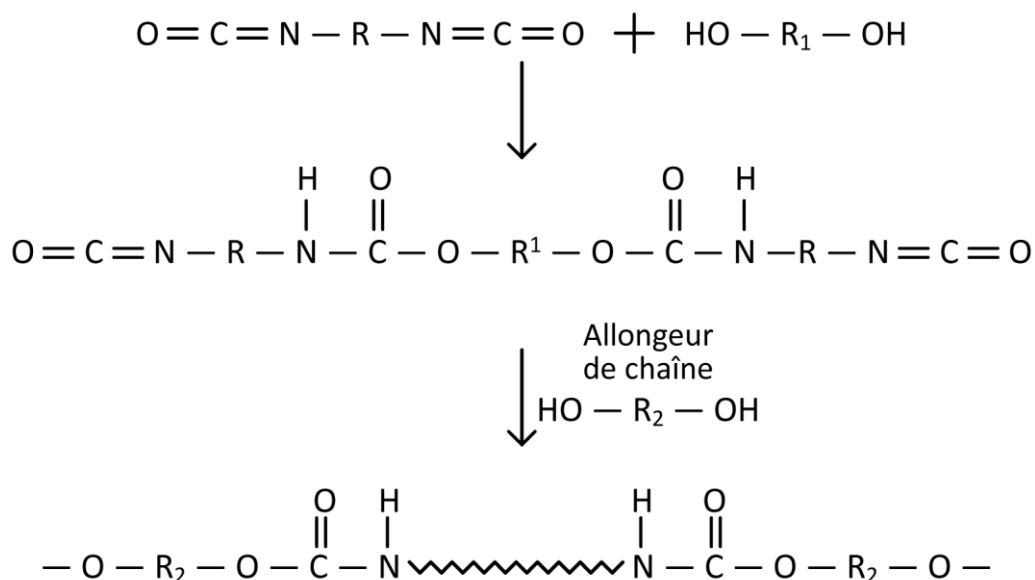
1.2.2 Mécanismes réactionnels et modèles cinétiques

1.2.2.1 Synthèse du Polyuréthane

La synthèse du polyuréthane est un phénomène très complexe. Cette complexité est liée avant tout à la réactivité de l'isocyanate. Il est capable de réagir avec différentes espèces et de nombreux travaux ont été consacrés à l'élucidation des mécanismes de ces réactions fondamentales.

La formation du polyuréthane nécessite des techniques ou des procédés adaptés [74]. Deux méthodes sont couramment utilisées :

- Il s'agit d'abord de la réaction entre un diisocyanate et un polyol qui forme un prépolymère (ou oligomère). Ce prépolymère réagit ensuite avec un allongeur de chaîne pour former de longues chaînes. Cette étape aboutit ensuite à la réticulation des molécules et à la formation d'un réseau (Figure 16).



- La méthode en une seule étape

Dans cette méthode tous les composants de base sont mélangés au début de la réaction. Ensuite les composés réagissent pour former le polyuréthane. Cette technique est couramment utilisée dans l'industrie car elle est plus rapide et plus avantageuse. Cependant il est très difficile de bien contrôler le procédé et d'obtenir des blocs de séquences régulières.

Pour créer un réseau lors de la synthèse d'un polyuréthane thermodurcissable ou élastomère, il faut utiliser un allongeur de chaîne avec une fonctionnalité supérieur ou égale à trois. La réaction entre les trois composants présentés sur la figure 17, aboutira à la formation d'un réseau tridimensionnel (Figure 18).

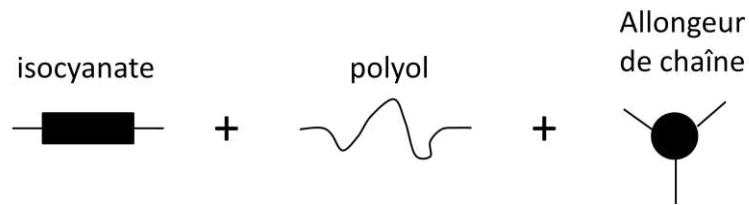


Figure 17 : Représentation des trois composants du PU pour la formation d'un réseau tridimensionnel.

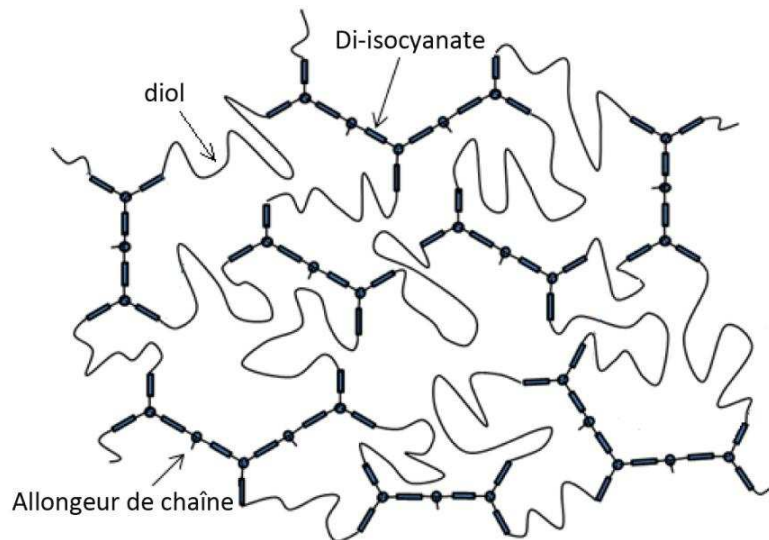
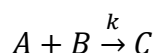


Figure 18 : Formation d'un réseau tridimensionnel [80].

La morphologie du PU n'est pas homogène et l'architecture moléculaire montre une séparation des phases. Lors de la polymérisation, la présence des polyols longs et des allongeurs de chaînes de faibles masses molaires conduit à une micro-séparation de phase et à la formation de liaisons primaires et secondaires. Ces dernières jouent un rôle important dans la morphologie des polyuréthanes et dépendent fortement de la formule chimique des composants [80]. Dans certaines conditions, cette hétérogénéité de la morphologie conduit à la formation de segments durs et souples ayant des températures de transition vitreuse différentes.

1.2.2.2 Modèles cinétiques

La cinétique de la formation du polyuréthane est fortement dépendante de la méthode de synthèse employée. Pour établir un modèle cinétique représentatif de la synthèse du polyuréthane, le mécanisme simplifié peut être montré par la réaction suivante :



Cette réaction est identifiée par une constante de vitesse k et une énergie d'activation E . Les vitesses de disparition de l'isocyanate et du polyol et celle de la formation du polyuréthane peuvent être déterminées par l'équation suivante :

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k[A][B] = k[C] \quad (1.12)$$

On définit un taux de conversion α pour l'avancement de la réaction :

$$\alpha = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} \quad (1.13)$$

avec $[A]_0$, la concentration initiale d'isocyanate et $[A]$ la concentration de cet espèce à l'instant t . On a donc : $[A] = [A]_0(1 - \alpha)$.

Pour simplifier le calcul, on définit : $K = [A]_0 \cdot k$.

Dans le cas d'un mélange stœchiométrique, l'équation (1.12) peut être présentée en utilisant la variation du taux de conversion :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(1 - \alpha)^2 \quad (1.14)$$

Il s'agit d'une équation d'ordre deux et la résolution de cette équation différentielle, nous permet de trouver la variation du taux de conversion en fonction du temps :

$$\alpha = \frac{Kt}{1 + Kt} \quad (1.15)$$

En présence d'un catalyseur, la vitesse d'évolution du taux de conversion peut être présentée par une cinétique d'ordre trois :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(1 - \alpha)^3 \quad (1.16)$$

Si le produit lui-même catalyse la réaction (réaction auto-catalytique), l'équation (1.16) peut être présentée de la façon suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(1 - \alpha)^2 \alpha \quad (1.17)$$

Ces différents modèles présentés pour les différentes conditions et méthodes de synthèse peuvent être complétés par un modèle généralisé proposé par Kamal et Sourour [57] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K\alpha^m(1 - \alpha)^n \quad (1.18)$$

Dans cette équation, K , la constante de vitesse, dépend de la température selon la loi d'Arrhénius :

$$K = K_0 \exp \frac{E_a}{RT} \quad (1.19)$$

avec E_a l'énergie d'activation apparente et K_0 une constante pre-exponentielle.

1.2.3 Evolution de morphologie au cours du procédé

La réaction de réticulation intervient pendant la mise en œuvre. Pendant la réticulation, la morphologie du matériau change et la viscosité du système réactif augmente. On distingue principalement deux phénomènes qui interviennent lors de ces changements : la gélification et la vitrification.

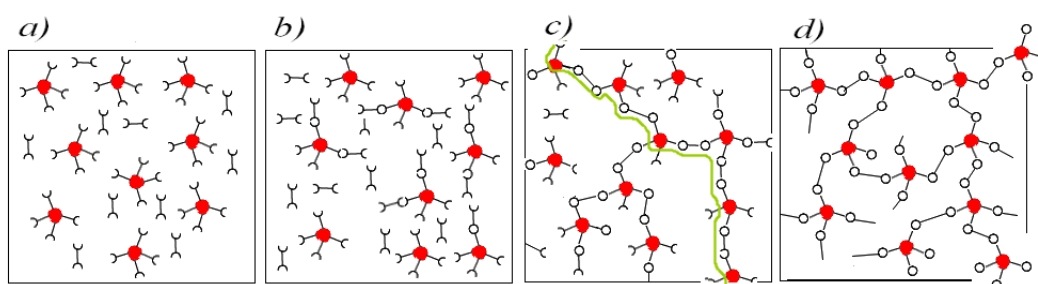


Figure 19 : Evolution de la structure chimique au cours de la réaction de réticulation : monomères (a), oligomères linéaires/ramifiés (b), point de gel (c) et réseau réticulé (d) [34].

1.2.3.1 Gélification

La gélification est une transformation irréversible d'un liquide visqueux en un gel viscoélastique. Lors de la réaction de réticulation des liaisons covalentes se forment entre les réactifs. Pour qu'un réseau 3D se crée il faut qu'au moins un des composants possède plus de deux sites réactifs. La figure 19 montre l'évolution de la structure chimique au cours de la réaction. La gélification se caractérise par l'augmentation brutale de la viscosité du système

et l'apparition des propriétés élastiques (figure 20). Le point de gel correspond à la formation d'une macromolécule géante formant le premier réseau 3D. A cet instant, la réaction n'est pas complète mais la viscosité devient très importante et l'écoulement n'est plus possible.

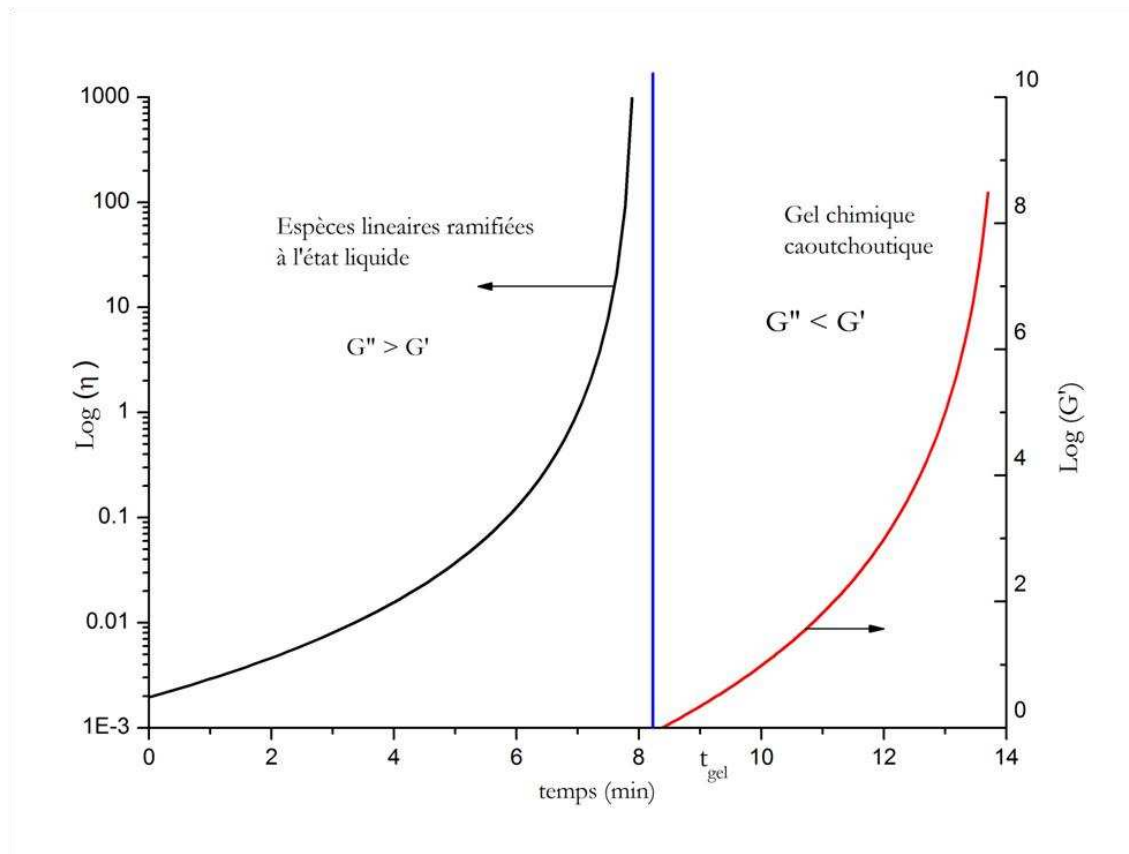


Figure 20 : Allure générale de la variation de la viscosité et du module élastique au cours de la réticulation d'un système thermodurcissable [34].

La détermination du temps de gel permet également de déterminer le point de gel en utilisant le suivi des propriétés rhéologiques par rhéométrie dynamique. En effet, plusieurs critères peuvent être utilisés pour le déterminer (figure 21) :

1. Le tracé de la tangente de la courbe de viscosité en fonction du temps lorsqu'elle tend vers l'infini.
2. La divergence de la viscosité pour un essai multi-fréquences.
3. L'égalité des modules dynamiques de perte G'' et de stockage G' (point d'intersection de G'' et G').
4. L'intersection des courbes du facteur de perte ($\tan \delta$) pour un essai multifréquences.

Les deux premiers critères sont assez peu précis puisqu'ils sont déterminés de manière approximative. Concernant le troisième, Winter [81] a démontré que dans certains cas ce critère ne permettait pas de déterminer le point de gel. Enfin selon Halley et al. [82], c'est le dernier critère utilisant le facteur de perte qui est le plus fiable.

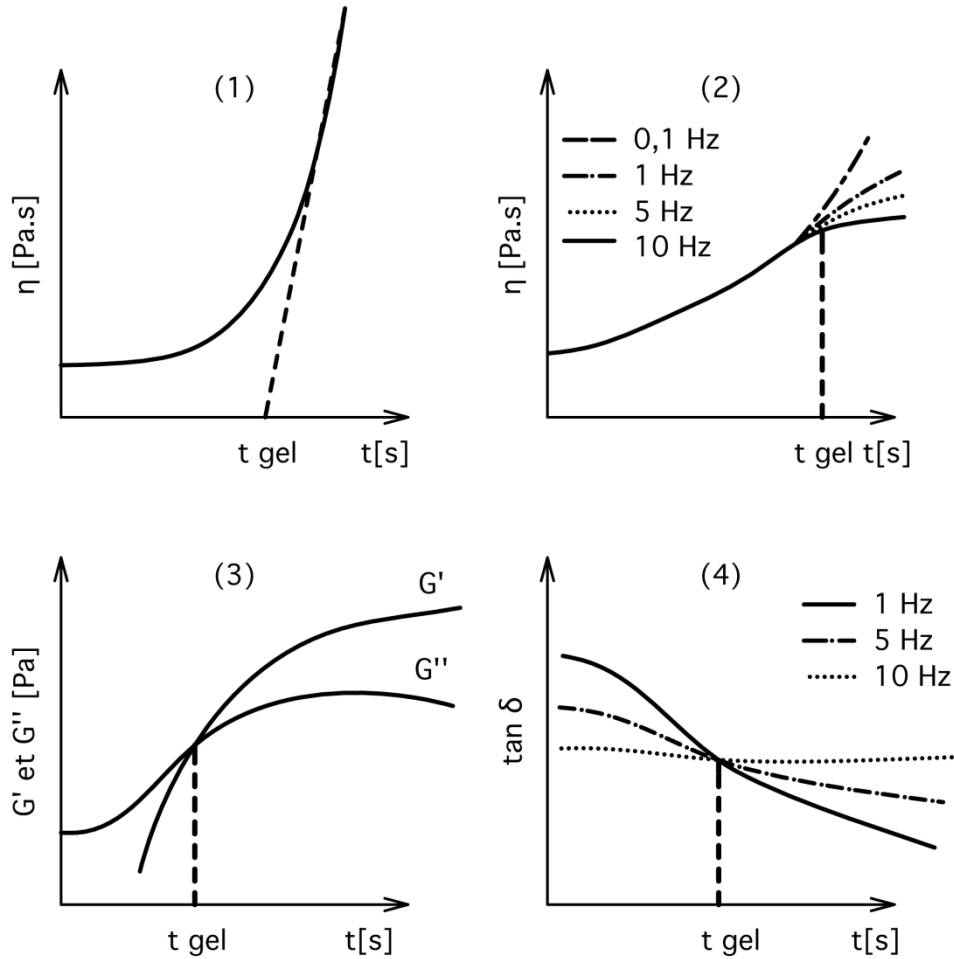


Figure 21 : Représentation des différents critères de détermination du temps de gel.

Le taux de conversion au point de gel peut être calculé grâce à la formule de Makosco-Miller [83] :

$$\alpha_{gel} = \left[\frac{1}{r(\overline{F_w} - 1)(\overline{G_w} - 1)} \right]^{1/2} \quad (1.20)$$

avec α_{gel} le taux de conversion au point de gel, r le coefficient stœchiométrique et $\overline{F_w}$ et $\overline{G_w}$ les fonctionnalités moyennes en poids des réactifs.

1.2.3.2 Vitrification

La vitrification est une transition réversible d'un solide vitreux à un liquide visqueux ou à un solide caoutchouteux. Pour un mélange réactif, elle se produit lorsque la température de transition vitreuse T_g atteint la température de réticulation isotherme T_{iso} . Une fois le matériau vitrifié, la réaction de réticulation est fortement ralentie du fait de la diminution de mobilité des macromolécules. La réaction est alors contrôlée par la diffusion des réactifs.

La dépendance entre la température de transition vitreuse et le taux de conversion des réactifs a fait l'objet de nombreuses études. L'équation de Di Benedetto modifiée par Pascault [84] est fréquemment utilisée pour montrer cette dépendance :

$$T_g(\alpha) = T_{g0} + \frac{(T_{g\infty} - T_{g0})\lambda\alpha}{1 - (1 - \lambda)\alpha} \quad (1.21)$$

où T_{g0} et $T_{g\infty}$ sont respectivement les températures de transition vitreuse du mélange réactif à l'état initial et final. λ est un paramètre compris entre 0 et 1 correspondant au rapport entre la capacité calorifique du matériau à l'état initial et final :

$$\lambda = \frac{\Delta C_{p\infty}}{\Delta C_{p0}}$$

1.2.3.3 Diagramme Temps-Température-Transformation (TTT)

Le diagramme TTT est un outil d'aide à la mise en œuvre des matériaux thermodurcissables développé par Gillham [85, 86]. Ce diagramme d'état présenté sur la figure 22 permet d'estimer pour une réaction isotherme, les durées nécessaires pour que le matériau gélifie et vitrifie.

Sur le diagramme TTT, la courbe de gélification peut être obtenue à partir des résultats de rhéométrie en mode isotherme. Le temps de gel en fonction de la température de réticulation est souvent modélisé par une loi d'Arrhenius.

La courbe de vitrification peut être déterminée grâce à la combinaison des résultats de la modélisation de la cinétique de réaction ($\alpha = f(T, t)$) et de la modélisation de l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du taux de conversion ($T_g(\alpha)$).

La stabilité thermique représentée par la courbe de dégradation peut être tracée en utilisant les résultats d'analyses thermogravimétriques (TGA). A l'aide de cette méthode on peut par exemple déterminer pour une température donnée, la durée nécessaire pour que l'échantillon perde 5% de sa masse.

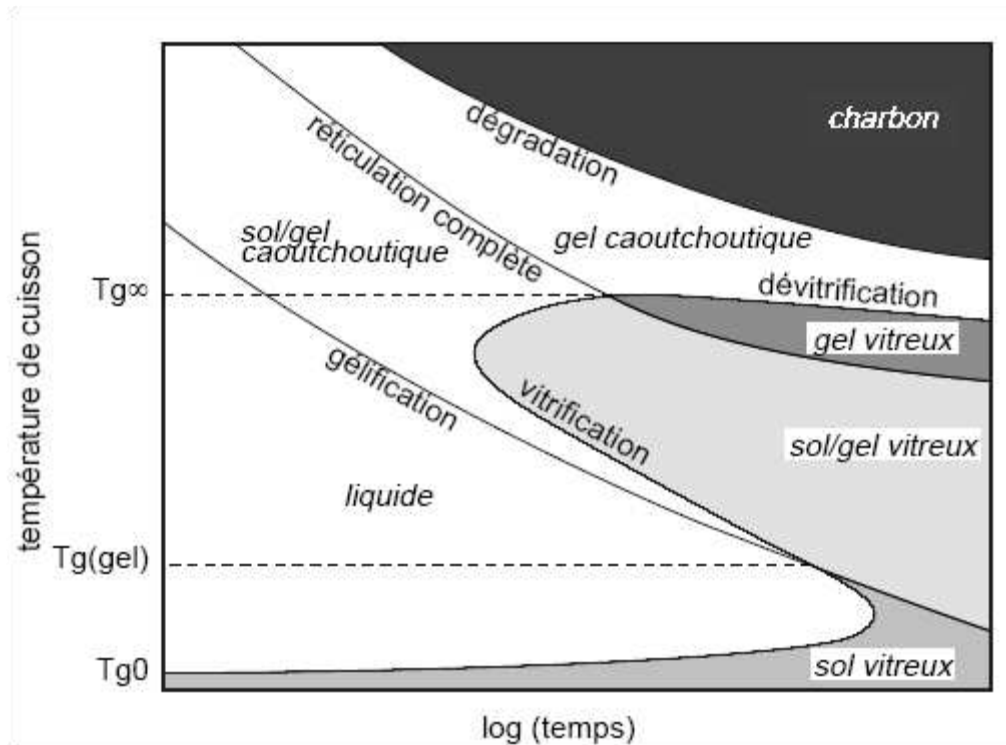


Figure 22 : Diagramme Temps-Température-Transformation (TTT) théorique [87].

Sur le diagramme TTT on distingue trois températures critiques :

- T_{g0} , correspondant à la température de transition vitreuse du mélange réactif à l'état initial.
- $T_{g(gel)}$, température pour laquelle la gélification et la vitrification interviennent simultanément.
- $T_{g\infty}$, équivalant à la température de transition vitreuse du système qui a entièrement réagi.

Un système thermodurcissable peut subir différentes transformations selon la température de cuisson ou de transformation isotherme T_{iso} :

- Si $T_{iso} < T_{g0}$, il n'y a pas de réaction et le système peut théoriquement être conservé pendant une longue durée.

- Si $T_{g0} < T_{iso} < T_{g(gel)}$, le système vitrifie avant de gélifier, la réticulation est alors stoppée. Si pendant sa durée de vie le matériau est exposé à une température supérieure à $T_{g(gel)}$, alors la réticulation se poursuivra ce qui peut être potentiellement problématique.
- Si $T_{g(gel)} < T_{iso} < T_{g\infty}$, le système gélifie avant de vitrifier, la réaction est alors complète et les propriétés du matériau final sont donc optimales.
- Si $T_{iso} \gg T_{g\infty}$, le système risque de se dégrader.

Ce type de diagramme est utilisé pour optimiser les conditions de mise en œuvre et estimer les temps de cycles lors du rotomoulage réactif [33, 39]. Il permet de définir les domaines de rotomoulabilité du système réactif et ainsi d'un point de vue industriel d'optimiser l'utilisation des machines. Grâce à des courbes d'isoviscosité on peut déterminer la durée nécessaire au fluide réactif pour atteindre une viscosité suffisante permettant l'adhésion de la matière sur la paroi du moule. Cette étape à faible viscosité ne nécessite pas la rotation du moule et peut éventuellement être effectuée en dehors de celui-ci. D'autre part au-delà du point de gel l'écoulement n'est plus possible mais la réaction n'est pas terminée. La pièce ainsi formée peut donc subir un traitement de post-cuisson dans un four par exemple afin de compléter le processus.

Le diagramme TTT est bien adapté dans le cas des systèmes faiblement exothermiques et lorsque les températures de transformation ne sont pas très élevées, comme dans le cas des polyuréthanes. Cependant dans la réalité, les conditions de mise en œuvre sont anisothermes. Pour approcher au mieux les conditions réelles, le diagramme de transformation de réchauffement continu (CHT) [88] peut être employé.

1.2.4 Modèles rhéocinétiques

La rhéocinétique se définit comme l'étude du comportement visco-élastique des systèmes réactifs. Cette étude tient compte de la variation de la viscosité due aux réactions chimiques et aux conditions de mise en œuvre ainsi que des transitions subies par le matériau (gélification et vitrification). Halley et Mackay [61] ont effectué une étude détaillée des modèles rhéocinétiques couramment employés pour les résines thermodurcissables.

Selon Ryan [89] la viscosité (η) dépend de plusieurs variables telles que la température (T), la pression (P), le taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$), le temps (t) et les propriétés des charges (F) :

$$\eta = \eta(T, P, \dot{\gamma}, t, F)$$

Les interactions entre ces variables rendent l'étude compliquée c'est pourquoi habituellement l'effet des paramètres est analysé séparément : la réaction de réticulation, le taux de cisaillement, la pression et les charges. Dans le cas de notre étude le polyuréthane utilisé ne possède pas de charge, et lors du rotomoulage le cisaillement et la pression sont négligeables. Seuls les modèles rhéocinétiques prenant en compte les effets de la réticulation sont donc présentés ici.

L'augmentation de la viscosité des systèmes réactifs est due à l'allongement des chaînes macromoléculaires au cours de la polymérisation. La modélisation doit donc directement tenir compte du taux de conversion α déduit du modèle cinétique $\alpha = f(T, t)$. De plus la viscosité est fortement influencée par la température. L'équation d'un modèle rhéocinétique a donc la forme suivante :

$$\eta = f(T, \alpha)$$

De nombreux travaux sont disponibles concernant l'effet de la réticulation sur la rhéocinétique. Parmi les modèles développés certains sont des modèles empiriques, principalement utilisés pour les résines époxy et polyuréthane. A titre d'exemple, Kamal et Sourour [57] ont développé pour une résine époxy un modèle d'ordre un qui est efficace pour les premières étapes de la réticulation mais ne tient pas compte de l'effet du point de gel :

$$\eta = \eta_0 \exp(\theta t) \quad (1.22)$$

où η_0 est la viscosité initiale et θ une constante.

Malkin et al. [90] ont eux développé un modèle empirique pour le polyuréthane qui tient compte des différentes étapes de la réaction avec la prise en compte de l'effet du point de gel lorsqu'il n'y a pas séparation de phase :

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{1 + kt}{1 - t/t^*} \right)^a \quad (1.23)$$

avec k et a des constantes et t^* correspond au temps de gel.

D'autres modèles sont basés sur les probabilités et les modèles moléculaires. Lipshitz et Makosco [91] en ont développé un pour le polyuréthane :

$$\eta = A \exp\left(\frac{D}{RT}\right) \left(\frac{\bar{M}}{\bar{M}_0}\right)^{\left(\frac{C}{RT}+S\right)} \quad (1.24)$$

où A , D , C et S sont des constantes et $\bar{M}_0$ est la masse moléculaire moyenne initiale.

Certains modèles sont issus du modèle de gel comme celui développé par Castro et Macosko [64] :

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{\alpha_{gel}}{\alpha_{gel} - \alpha} \right)^{a+b\alpha} \quad (1.25)$$

avec $\eta_0 = A_\eta \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right)$ et α_{gel} est le taux de conversion au point de gel, a et b sont des constantes.

On trouve également d'autres modèles basés sur le modèle d'Arrhenius comme celui d'ordre un en mode isotherme [92]:

$$\eta = \eta_0 + \frac{E_v}{RT} + tk \exp\left(\frac{E_c}{RT}\right) \quad (1.26)$$

ici k est une constante de vitesse, E_v et E_c sont respectivement les énergies d'activation de l'écoulement et de la cinétique.

La dernière famille de modèle rhéocinétique se base finalement sur l'analyse du volume libre. Basé sur la relation de Williams-Landel-Ferry (WLF), Chiou et Letton [93] ont développé la formule suivante :

$$\ln\left(\frac{\eta(T)}{\eta(T_g)}\right) = \frac{C_1(\alpha)[T - T_g(\alpha)]}{C_2(\alpha) + T - T_g(\alpha)} \quad (1.27)$$

$C_1(\alpha)$ et $C_2(\alpha)$ sont des fonctions dépendantes du taux de conversion et $T_g(\alpha)$ est la température de transition vitreuse en fonction du taux de conversion.

1.3 Méthode Smoothed Particle Hydrodynamics

1.3.1 Généralités

Smoothed Particles Hydrodynamics (SPH) est une méthode lagrangienne où le domaine d'étude est représenté par des particules plutôt que par un maillage. Cette méthode a été présentée indépendamment en 1977 par Lucy [94] et Gingold et Monaghan [95]. Initialement développée pour le domaine de l'astrophysique, cette méthode a depuis été largement utilisée pour des applications liées à la mécanique des fluides et des solides.

L'idée principale de cette méthode est de représenter le milieu étudié par des particules qui chacune ont un volume, une masse et une masse volumique. Le calcul des propriétés hydrodynamiques d'une particule se fait à partir des propriétés des particules voisines. L'influence des particules les unes par rapport aux autres est déterminée à l'aide d'une fonction de pondération. Dans cette configuration la simulation ne requiert pas de maillage, ce qui est un avantage dans le cas des géométries complexes comparé aux méthodes eulériennes.

Ici seul le principe de base de la formulation SPH est présenté. (Pour plus de détails, se référer au livre de Liu et Liu [96] ainsi qu'aux articles de synthèse de Monaghan [97-99]). En utilisant la méthode SPH, l'interpolation d'une fonction $A(r)$ se fait de la manière suivante :

$$A(r) = \int A(r')W(r - r', h)dr' \quad (1.28)$$

avec :

h : longueur de lissage

$$A(r) = \sum_b \frac{m_b}{\rho_b} A_b W_{ab} \quad (1.29)$$

avec :

a et b : particules

m et ρ : masse et masse volumique

$W_{ab} = W(r_a - r_b, h)$: fonction de pondération ou kernel

Le choix de la fonction de pondération utilisé pour la simulation détermine l'intensité de l'interaction entre les particules. Il en existe de nombreux et leur choix dépend généralement de l'expérience des chercheurs. La longueur de lissage h détermine la zone autour de la particule a où l'on teste si la particule b a un effet ou non sur la dynamique de la particule a . La figure 23 illustre cette notion. On observe que plus la particule voisine de a est proche et plus son influence dans le calcul de cette même particule a est importante. Au contraire, une particule se situant à une distance supérieure ou égale à kh , n'a pas d'influence sur le calcul des propriétés de la particule a . Le choix du kernel et de la longueur de lissage est donc très important pour la précision de la simulation ainsi que pour le temps de résolution des calculs.

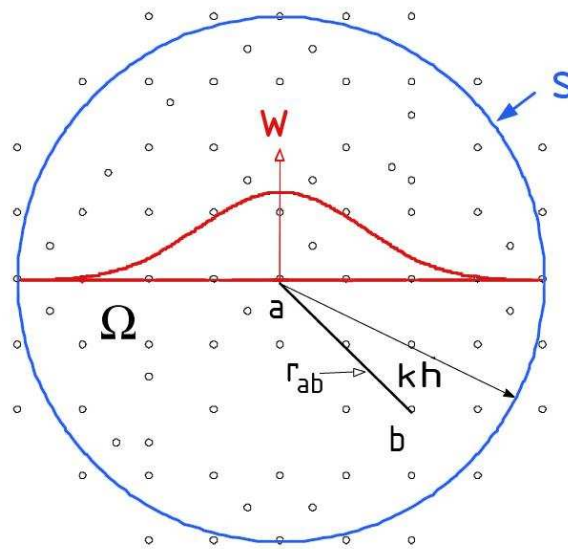


Figure 23 : Approximation d'une particule a , à l'aide des particules se trouvant dans le domaine de la fonction kernel représentée par un cercle de rayon kh .

1.3.2 Applications

1.3.2.1 Astrophysique

L'astrophysique est historiquement le premier champ d'application de cette méthode [94, 95]. Les phénomènes cosmiques impliquent des échelles de temps, d'espace et de densité extrêmement importants qui font intervenir des interactions gravitationnelles, électromagnétiques, radiatives,... Par conséquent, les approches numériques sont devenues indispensables pour comprendre ces phénomènes. Alors que dans le cas des méthodes

eulériennes classiques les simulations nécessitent des maillages adaptatifs très complexes, la méthode SPH a un avantage certain de part sa nature « sans maillage ». Elle est utilisée pour simuler des phénomènes comme la fragmentation d'un nuage moléculaire ou l'explosion d'une supernova [97]. SPH est également utilisée pour simuler la formation des étoiles et des galaxies [100-103]. La figure 24 est un exemple d'application de Price et Bate [102] qui ont étudié l'effet des champs magnétiques sur la formation d'agrégats d'étoiles.

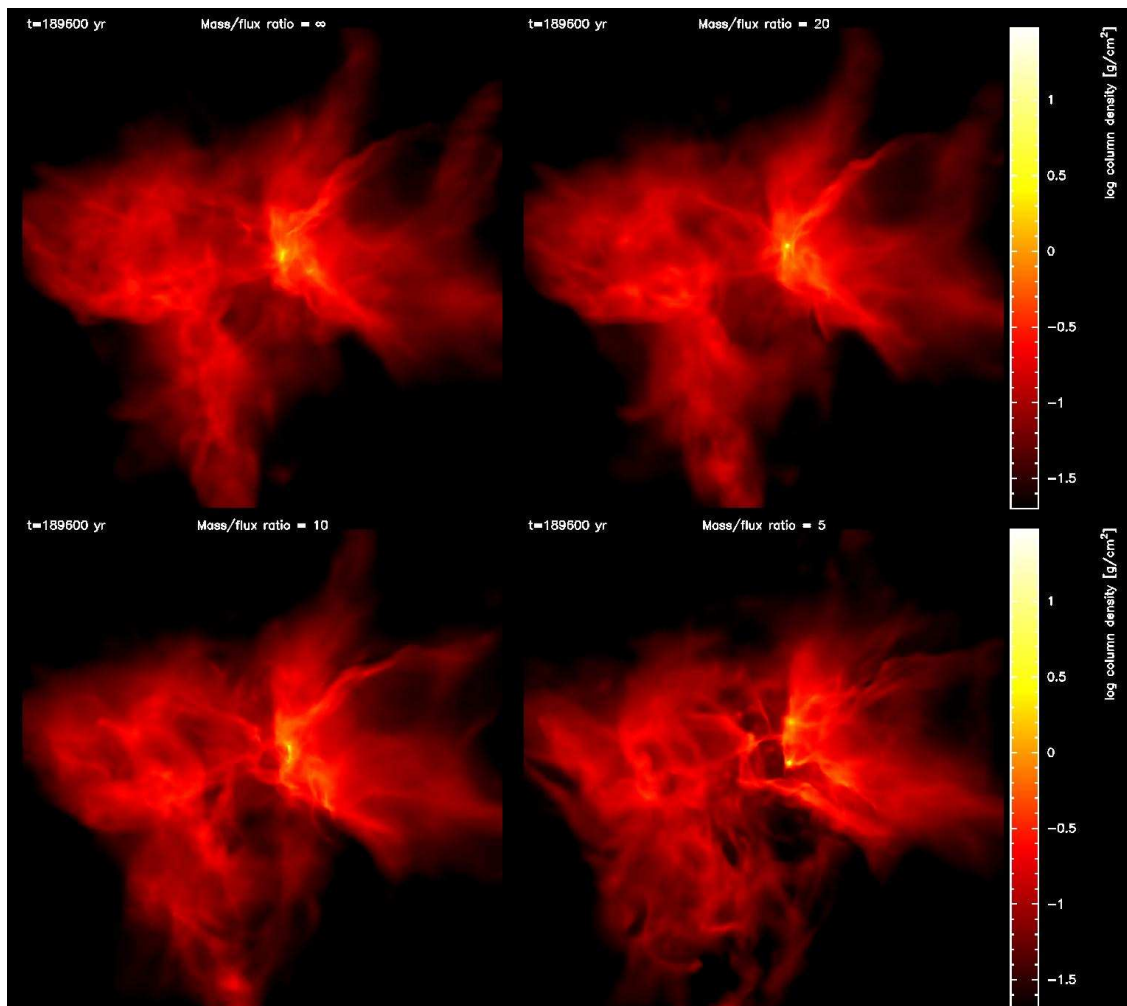


Figure 24 : Effets des champs magnétiques sur la formation d'agrégats d'étoiles [102].

1.3.2.2 Mécanique du solide

Un autre domaine d'application de la méthode SPH concerne la mécanique du solide. D'une manière générale, les méthodes avec maillages peuvent très bien résoudre un grand nombre de problématiques. Cependant dans le cas de grandes déformations ou de fracturations, ces méthodes ne sont parfois pas assez précises.

Gray et al. [104] ont étudié les oscillations linéaires et non-linéaires d'une plaque. D'autres travaux concernent par exemple les impacts de solides à hautes vitesses [105-108], les interactions fluide/solide [109, 110] et les problèmes de fracturation comme par exemple la fracturation d'une chambre magmatique [111] ou d'un bloc de béton [112]. La figure 25 illustre certaines de ces applications. La première concerne l'interaction fluide/solide (a) [110] où l'on observe la déformation d'une plaque sous l'action d'un jet d'eau, la plaque étant représentée par des éléments finis à gauche et par des particules SPH à droite. La deuxième application concerne la fracture d'un bloc de béton par compression (b) [112] où on peut comparer les résultats obtenus par la simulation SPH à gauche et l'expérimentation à droite.

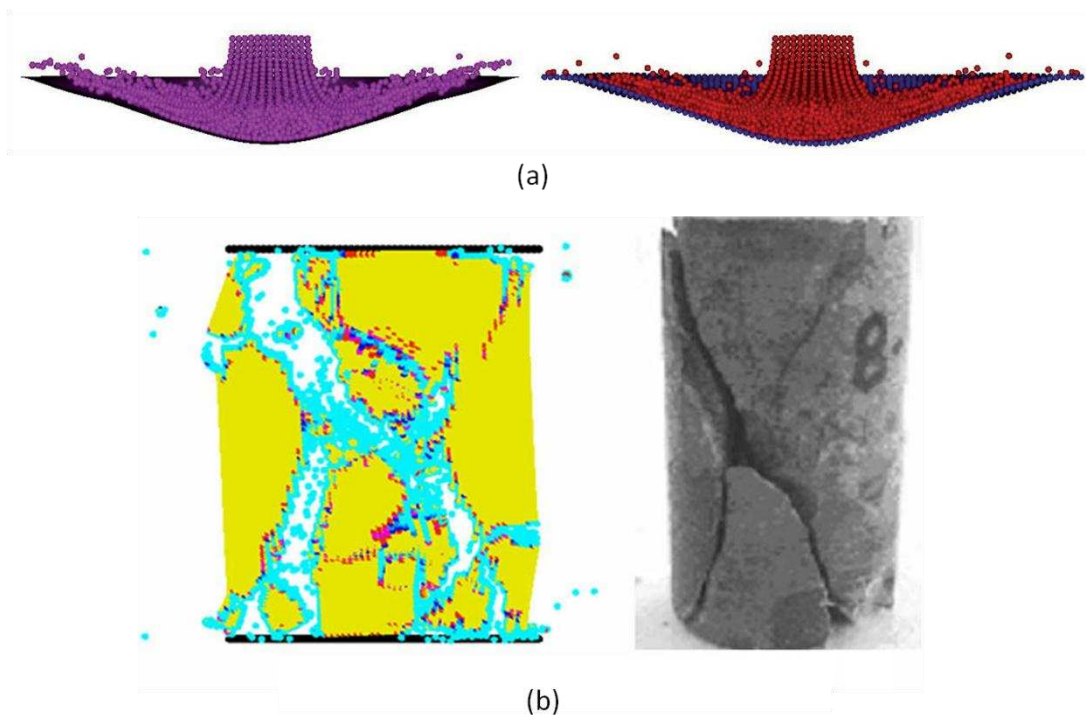


Figure 25 : Exemples d'application de la méthode SPH en mécanique du solide : interaction fluide/solide (a) [110] et fracturation du béton par compression (b) [112].

1.3.2.3 Mécanique des fluides

La mécanique des fluides est certainement le domaine d'application où la méthode SPH est la plus utilisée et où le nombre de recherches effectuées est le plus important. Afin d'adapter la méthode aux liquides, il a fallu d'abord apporter quelques modifications par rapport à la méthode initiale, notamment l'incompressibilité des fluides en utilisant par exemple une équation d'état [113] et le traitement des conditions aux limites [98]. En effet, l'utilisation

initiale de la méthode SPH à l'astrophysique concernait des gaz compressibles et les conditions aux limites n'étaient pas nécessaires. Gomez-Gesteira et al. [114] ont montré de manière détaillée l'utilisation de la méthode SPH pour les applications liées aux écoulements à surfaces libres.

C'est Monaghan le premier à avoir appliqué cette méthode aux écoulements à surfaces libres avec par exemple l'étude de la rupture d'un barrage [115] ou l'étude des vagues sur la plage [115-117]. Shao et al. [118] ont également travaillé sur le mécanisme de formation des vagues en utilisant une méthode SPH incompressible. Ce modèle a ensuite été utilisé pour simuler les interactions des vagues avec les brise-lames [119-121].

Colagrossi et Landrini [122] ont également appliqué le cas test de la rupture d'un barrage à plusieurs fluides. Un traitement spécial a été apporté au calcul de la masse volumique afin de pouvoir simuler des fluides ayant des différences de densité importantes. Colagrossi [123] et Landrini et al. [124] ont ensuite étudié le phénomène de turbulence engendré par le déferlement des vagues et ont démontré que ce phénomène pouvait être simulé par la méthode SPH. La méthode XSPH introduite par Monaghan [125] et qui consiste à calculer la vitesse d'une particule en tenant compte de la vitesse moyenne des particules voisines, est une manière de réduire les perturbations produites lors des turbulences.

Une équipe de recherche d'EDF (Electricité De France) a également simulé avec succès les écoulements de fluides incompressibles [126, 127] ainsi que des écoulements turbulents à surfaces libres [128]. Le groupement SPHysics [129] s'est lui particulièrement intéressé à la propagation des vagues et leurs interactions avec les structures côtières, en 2D [130-132] et en 3D [133-135].

D'autres travaux ont porté sur l'interaction fluide/solide, comme par exemple la simulation de l'impact d'objets rigides à la surface de l'eau [136, 137] ou bien l'écoulement dans une turbine Pelton [138, 139]. Les écoulements multiphasiques ont également été étudiés en utilisant la méthode SPH [122, 140-142], tout comme les écoulements de fluides non-newtoniens [143-145]. La figure 26 montre deux exemples de la méthode SPH appliquée aux écoulements à surfaces libres : la rupture d'un barrage (a) où le front de vague heurte un pilier (Société HydrOcean [146]) et l'écoulement dans un auget de la roue d'une turbine Pelton (b) [139].

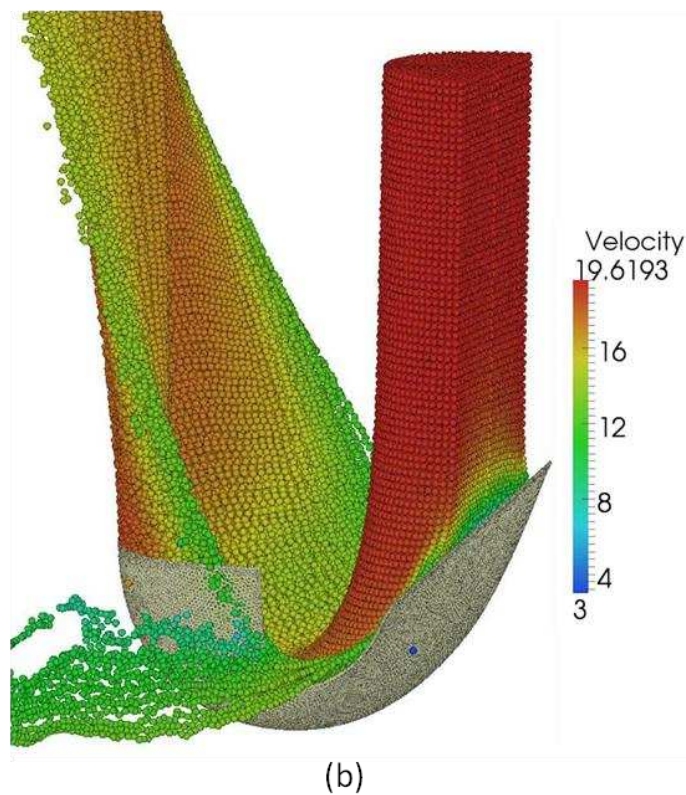
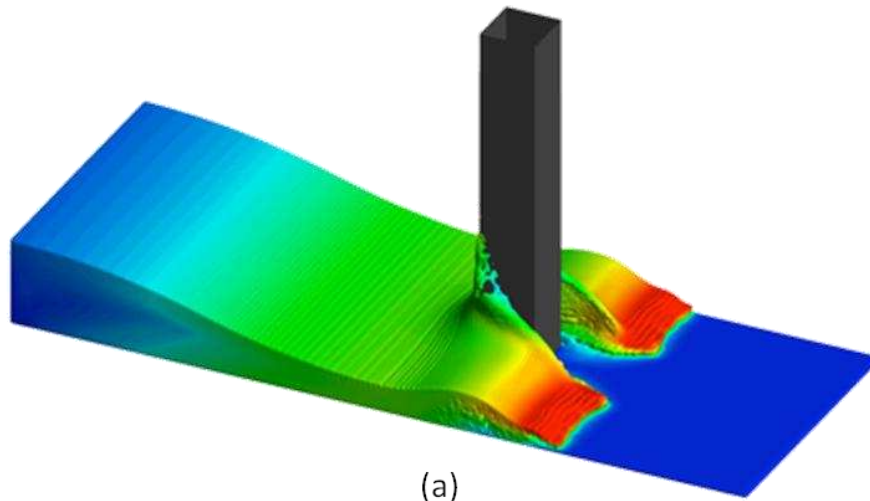


Figure 26 : Simulation d'écoulements à surfaces libres : rupture d'un barrage (a) [146] et écoulement dans une turbine Pelton (b) [139].

1.3.2.4 Procédés industriels

La méthode SPH a également été appliquée pour quelques procédés industriels faisant intervenir l'écoulement d'un fluide. Les premiers travaux concernant un procédé industriel traitaient de la mise en œuvre des métaux par fonderie [147, 148], depuis plusieurs études sont venues enrichir ce sujet [149-152].

La figure 28 montre un exemple de simulation appliquée au procédé de fonderie où l'on peut observer le remplissage de la cavité par le métal en fusion ainsi que sa solidification. Plus récemment, des recherches ont été également menées sur le forgeage des métaux [150, 153] ainsi que sur le procédé de soudage par friction et malaxage (FSW) [154, 155].

Un autre procédé simulé à l'aide de la méthode SPH concerne le mélange par un mixer de produits visqueux comme ceux utilisés dans l'industrie agro-alimentaire par exemple [156].

Concernant la mise en œuvre des polymères, le travail de Fan et al. [157] est consacré à la simulation du procédé d'injection. Ils ont présenté une méthode SPH implicite permettant de simuler l'écoulement d'un fluide non newtonien de très haute viscosité et à haute pression où, dans ces conditions, le fluide est compressible. La figure 27 montre les résultats de ces travaux. Comas-Cardona et al. [158] ont simulé le procédé RTM (Resin Transfer Molding) à l'aide du logiciel PAM-CRASH® (ESI Group) qui propose une méthode SPH couplée aux éléments finis. Récemment l'écoulement d'un fluide non-newtonien pendant le procédé d'extrusion mono-vis a également été étudié en utilisant une méthode SPH incompressible [159]. Finalement, comme nous l'avons vu dans la première partie de l'étude bibliographique, le procédé de rotomoulage a été simulé par la méthode SPH. Mounif [34, 67] a travaillé sur le rotomoulage des systèmes réactifs et Asgarpour [14] a effectué des simulations de la coalescence des grains de polymère.

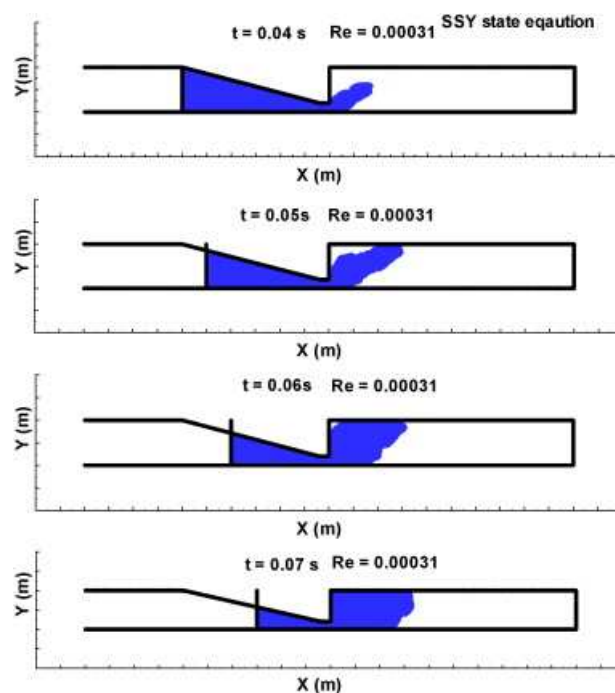


Figure 27 : Procédé d'injection pour un fluide non newtonien [157].

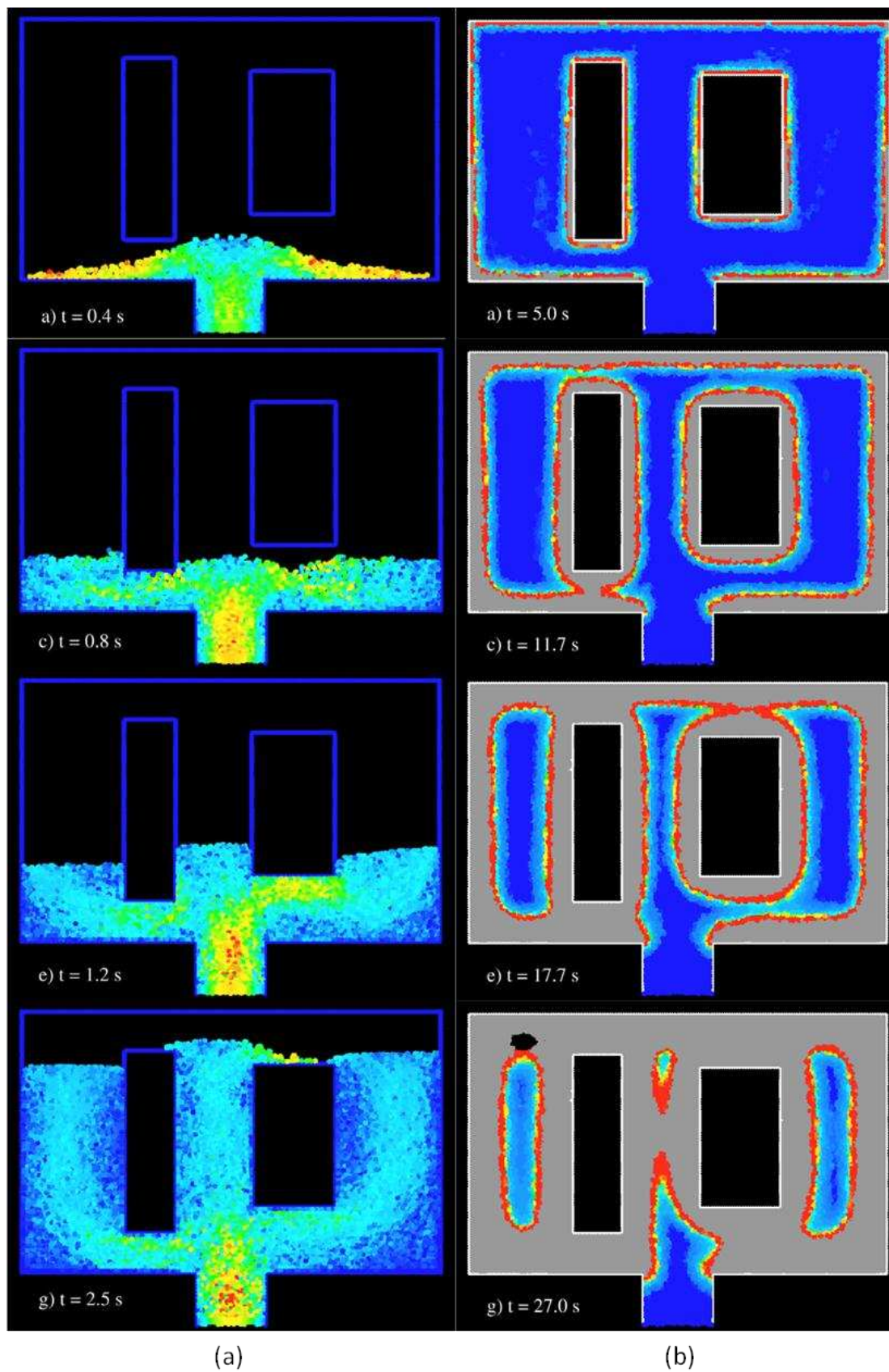


Figure 28 : Simulation SPH du procédé de fonderie basse pression : remplissage de la cavité par le métal en fusion (a) et solidification (b) [152].

Chapitre 2

Matériaux et méthodes expérimentales

2.1 Composants du Polyuréthane.....	58
2.2 Méthodes d'analyses.....	58
2.2.1 Analyses thermiques	58
2.2.2 Analyses rhéologiques.....	59
2.3 Dispositif expérimental de visualisation des écoulements.....	60

2.1 Composants du Polyuréthane

Le polyuréthane utilisé se nomme AT/FPG et est fourni par la société RAIGI (Rouvray-Saint-Denis, France). Il s'agit d'un système hautement réactif dont le rapport stœchiométrique est égal à un ($r = 1$). L'isocyanate FPG a une fonctionnalité moyenne de 2.7 ($f_{w,FPG} = 2.7$) et celle du polyol AT est de 3 ($f_{w,AT} = 3$). La proportion en masse de l'isocyanate par rapport au polyol est 3 : 2. D'après la formule de Macosko-Miller (eq. 1.20), le taux de conversion théorique au point de gel pour ce système est 0.54 ($\alpha_{gel} = 0.54$).

2.2 Méthodes d'analyses

2.2.1 Analyses thermiques

Le suivi cinétique du taux de conversion du système polyuréthane a été étudié en utilisant l'appareil de Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC-Q10 de TA Instruments®. L'appareil a été calibré en utilisant un échantillon d'indium. Deux méthodes différentes ont été employées.

Dans la première méthode, des tests de DSC en mode anisotherme ont été effectués sur des échantillons réticulés en mode isotherme dans un four sous une atmosphère neutre, pendant différentes durées. Ces mesures ont permis d'étudier les vitesses de la réaction de réticulation à différentes températures. A l'aide de la mesure de l'enthalpie résiduelle ΔH_{res} le taux de conversion peut être estimé à l'aide de la relation suivante :

$$\alpha_{DSC} = 1 - \frac{\Delta H_{res}}{\Delta H_{tot}} \quad (2.1)$$

où ΔH_{tot} est l'enthalpie totale de la réaction de réticulation. Les résultats de ces analyses permettent également de mesurer l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du temps et du taux de conversion : $T_g = f(t)$ et $T_g = f(\alpha_{DSC})$.

Les tests de DSC ont été effectués sous atmosphère inerte (N_2). La plage de température était de -50 à 200°C et les vitesses de chauffe et de refroidissement étaient de 5 °C/min. La masse des échantillons de polyuréthane était d'environ 10-15 mg et des capsules

hermétiques en aluminium ont été utilisées. Les températures utilisées pour les réticulations isothermes étaient de 25, 30, 35, 40 et 45 °C.

Une seconde méthode basée sur l'étude de DSC en mode isotherme a été utilisée pour analyser des échantillons non réticulés. En intégrant la courbe d'exothermie, l'évolution du taux de conversion peut être estimée en fonction du temps à l'aide de la relation suivante :

$$\alpha_{DSC} = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{tot}} \quad (2.2)$$

où ΔH_t est l'enthalpie d'exothermie à un temps donné et ΔH_{tot} est l'enthalpie totale de la réticulation isotherme.

2.2.2 Analyses rhéologiques

Les propriétés rhéologiques ont été mesurées en utilisant un rhéomètre ARES de TA Instruments® à déformation contrôlée et en géométrie plan-plan, utilisant des disques parallèles de 25 mm de diamètre (figure 29). Les objectifs de ces analyses étaient de suivre l'évolution de la viscosité du système réactif au cours de la polymérisation et de déterminer le temps de gel pour différentes températures de réticulation (25, 30, 35, 40 et 45 °C). Pour y arriver, les propriétés rhéologiques du matériau réactif ont été mesurées en mode multi-fréquences. L'espace entre les deux disques était d'environ 1mm et les résultats ont été enregistrés toutes les 8 secondes.



Figure 29 : Rhéomètre ARES.

2.3 Dispositif expérimental de visualisation des écoulements

Nous avons développé un dispositif expérimental permettant de visualiser l'écoulement des fluides réactifs ainsi que la formation des couches sur la paroi du moule. Ce montage qui est actuellement en cours de fabrication est présenté sur la figure 30. Il nous permettra d'étudier le comportement du fluide réactif à l'intérieur d'un cylindre transparent en rotation selon son axe principal.

Le premier objectif de cette installation est de valider nos simulations pour un matériau donné, en déterminant au mieux les paramètres du modèle d'adhésion artificielle que nous avons développé pour notre code SPH (cf. paragraphe 4.2.3). A l'aide de marqueurs introduits dans le fluide et d'un logiciel de traitement d'images, nous souhaitons déterminer la vitesse de formation des couches de matière sur la paroi en fonction de la vitesse de rotation et de la température de transformation. Avec un tel dispositif nous pourrions également de façon aisée, estimer le potentiel d'une nouvelle formulation utilisable pour le rotomoulage réactif.

A terme nous voudrions mettre en place une procédure simple, afin de déterminer les paramètres d'adhésion nécessaires pour simuler efficacement les différents régimes d'écoulement et le phénomène d'adhésion des fluides réactifs lors du rotomoulage.

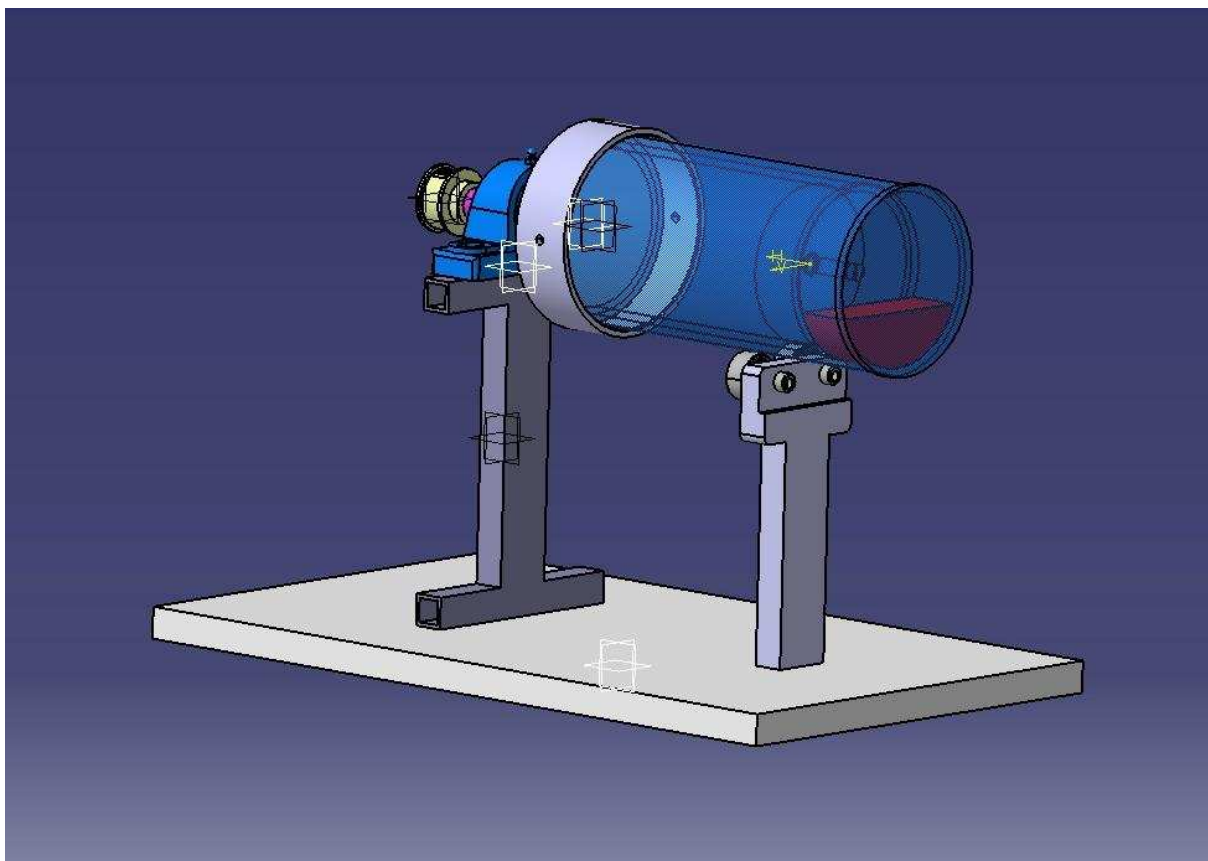


Figure 30 : Représentation du dispositif expérimental permettant de visualiser l'écoulement des fluides réactifs ainsi que la formation des couches de matière.

Chapitre 3

Résultats expérimentaux et modélisation

3.1 Résultats d'analyse thermique par DSC.....	64
3.1.1 Suivi cinétique par DSC.....	64
3.1.2 Evolution de la température de transition vitreuse	68
3.2 Etude rhéologique.....	70
3.3 Diagramme Temps-Température-Transformation	72
3.4 Modélisation rhéocinétique	74

3.1 Résultats d'analyse thermique par DSC

3.1.1 Suivi cinétique par DSC

Pour suivre la cinétique de réticulation nous avons d'abord utilisé la première méthode de DSC décrite dans le précédent chapitre. Les résultats de ces essais sont présentés sous la forme de thermogrammes comme celui présenté sur la figure 31. Le premier point d'inflexion correspond à la température de transition vitreuse T_g de l'échantillon partiellement réticulé. L'enthalpie résiduelle ΔH_{res} est calculée en intégrant la zone d'exothermie de la courbe.

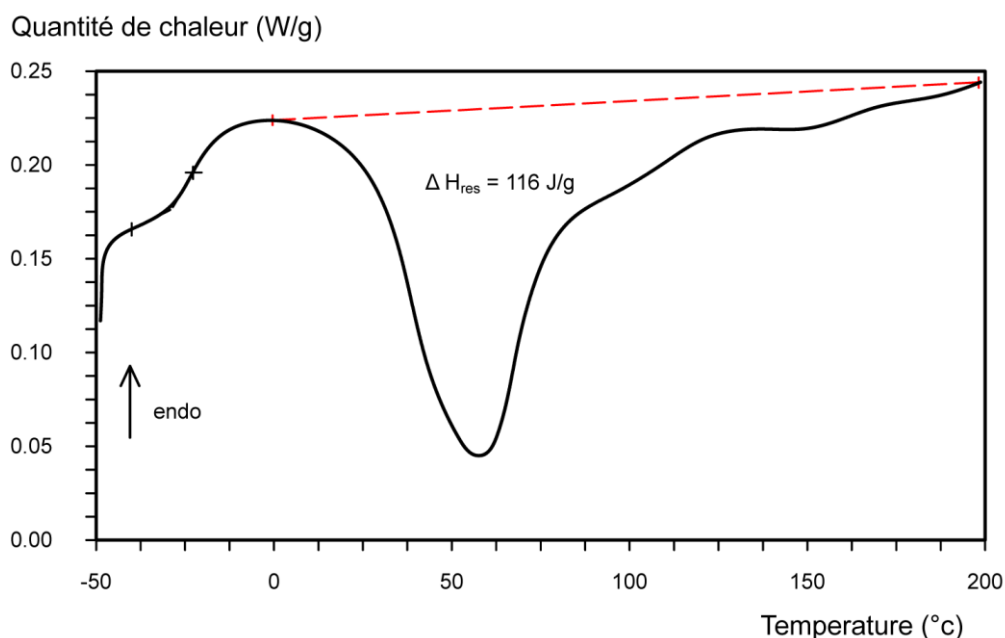


Figure 31 : Thermogramme du polyuréthane AT/FPG après 10 min de réticulation à 25°C.

La figure 32 représente la superposition de ces thermogrammes obtenus pour les essais sur les échantillons en cours de réticulation à 30°C. Ces tests de DSC anisothermes ont été effectués sur des échantillons partiellement réticulés pendant différentes durées. Sur cette figure on observe l'augmentation de la température de transition vitreuse avec l'accroissement de la durée de réticulation isotherme. Plus la formation du réseau avance et plus la T_g du matériau augmente. On remarque également la diminution de l'enthalpie résiduelle en fonction de l'accroissement des durées des isothermes. Ces résultats permettent de déduire le taux de conversion α_{DSC} qui augmente avec le temps. Les mêmes

remarques peuvent être faites pour les essais réalisés aux autres températures de réticulation isotherme (25, 35, 40 et 45 °C).

Les résultats détaillés de ces essais anisothermes sont présentés dans le tableau 1. A partir de ces résultats il est possible de tracer le taux d'avancement de la réaction en fonction du temps ($\alpha = f(t)$) comme illustré sur la figure 33. On peut y observer les résultats obtenus avec la première méthode décrite ci-dessus ainsi que les résultats issus de la seconde méthode qui consiste à intégrer successivement le pic d'exothermie pour un échantillon entièrement réticulé à température fixe. On constate une bonne concordance des résultats obtenus par les deux méthodes. Cependant l'avantage de la première méthode est de pouvoir suivre également l'évolution de la température de transition vitreuse au cours de la réticulation.

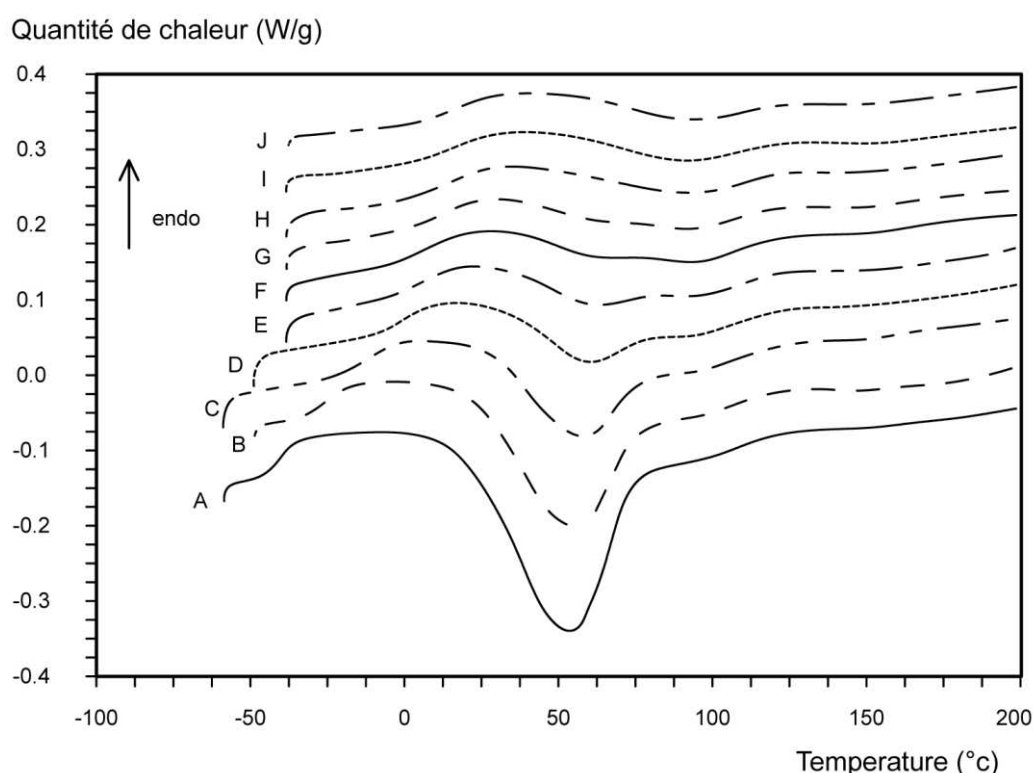


Figure 32 : Thermogrammes du polyuréthane AT/FPG pour une température de réticulation isotherme de 30°C. Les durées de réticulation des différents échantillons sont : 0 min (A), 5 min (B), 10 min (C), 20 min (D), 30 min (E), 40 min (F), 50 min (G), 70 min (H), 90 min (I) et 120 min (J).

Durée des isothermes (min)	Température de transition vitreuse , T_g (°C)	Enthalpie, ΔH (J/g)	Taux de conversion α_{DSC}
0	-45	178.2	0
5	-18	131.4	0.263
10	-12	90.7	0.491
20	-5	68.8	0.614
30	2	54.3	0.695
40	7	45.4	0.745
50	9	41.0	0.770
70	11	36.0	0.798
90	14	35.0	0.803
120	17	33.7	0.811
180	20	27.7	0.845
240	25	22.2	0.875
340	27	21.5	0.880
540	31	20.6	0.884

Tableau 1 : Résultats des tests de DSC pour le polyuréthane AT/FPG à 30°C.

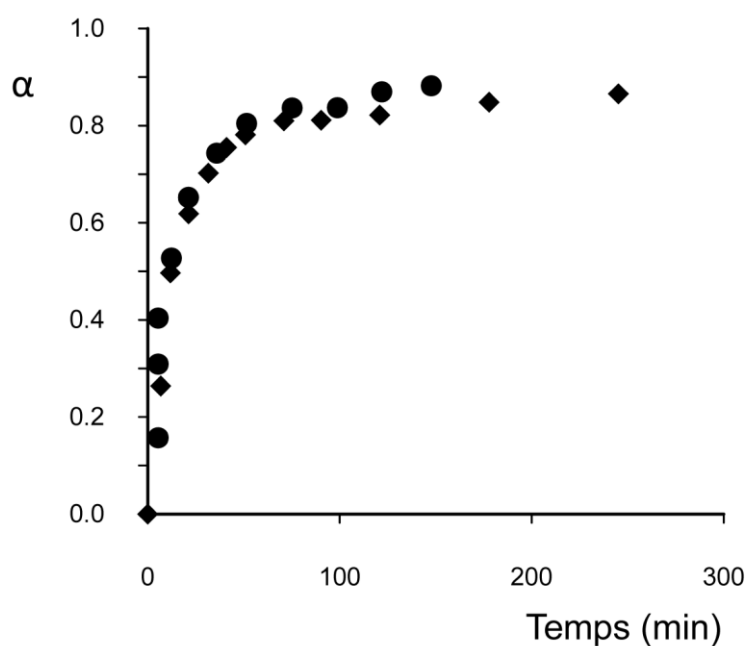


Figure 33 : Evolution du taux de conversion du système AT/FPG au cours du temps à 30° obtenu par les deux méthodes : 1^{ère} (◆) et 2nd (●).

A partir des résultats de DSC, il est possible de modéliser la cinétique de la réaction de réticulation et la formation du polyuréthane. Pour le système AT/FPG nous avons choisi d'utiliser un modèle d'ordre deux (cf. eq. 1.14). Cette équation différentielle nous permet de déterminer la variation du taux de conversion en fonction du temps :

$$\alpha = \frac{Kt}{1 + Kt} \quad (3.1)$$

où $K = k \cdot [A_0]$ avec k la constante de vitesse de la réaction et $[A_0]$ la concentration initiale d'isocyanate. En utilisant la méthode de régression linéaire on peut vérifier la validité de cette modélisation :

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1 + Kt}{Kt} = \frac{1}{K} \times \frac{1}{t} + 1 \quad (3.2)$$

La figure 34 montre la variation de $\frac{1}{\alpha}$ en fonction de $\frac{1}{t}$. Sur le graphique de gauche présentant l'ensemble des données, on constate que les points ne sont pas vraiment alignés, le coefficient de corrélation étant de 0.977. En revanche, si on élimine le dernier point ($t=5$ min ; $\alpha=0.263$), alors les points s'alignent parfaitement (coefficient de corrélation de 0.994) comme le montre le graphique de droite.

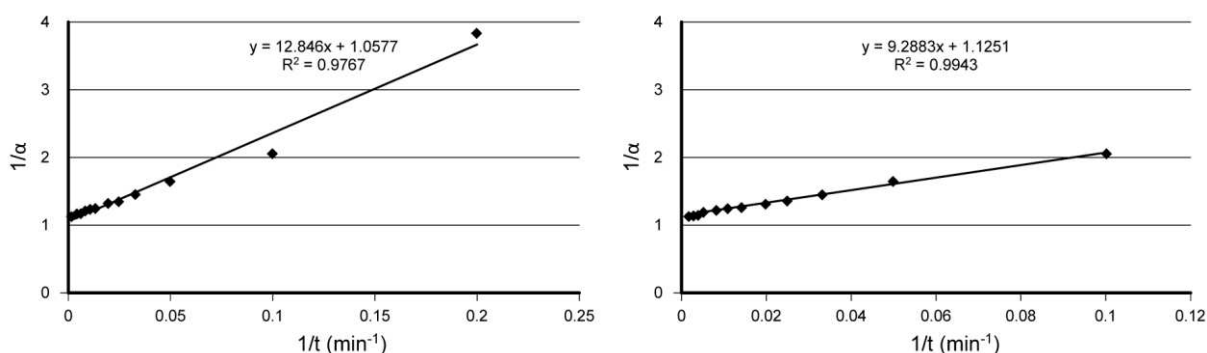


Figure 34 : Régression linéaire des résultats obtenus pour une température de réticulation de 30°C.

La figure 35 montre les résultats de la modélisation développée ci-dessus mais cette fois le graphique décrit l'évolution de α en fonction de t . On constate que le modèle d'ordre deux, qui utilise un mécanisme réactionnel simplifié, donne des résultats assez satisfaisants jusqu'à un taux de conversion de 0.75. Après, la modélisation n'est plus en accord avec les mesures expérimentales. Les résultats des analyses rhéologiques présentés dans la suite de ce chapitre nous ont permis de déterminer que le taux de conversion au point de gel pour ce système est environ 0.65. Au-delà de ce point, le mécanisme réactionnel change et la polymérisation continue grâce au phénomène de diffusion. Avec l'apparition du réseau 3D, la mobilité des molécules diminue et il y a un changement de la vitesse de réaction.

Même si cette modélisation est simplifiée par rapport à la réalité de la synthèse du polyuréthane et qu'elle ne tient pas compte des réactions secondaires qui compliquent la

situation, ce modèle permet de décrire correctement l'évolution du taux de conversion jusqu'à la gélification du matériau. Ceci est notre principale préoccupation dans la perspective de pouvoir modéliser le comportement rhéocinétique du système réactif en vue de simuler son écoulement qui s'arrête au point de gel. Par la suite une modélisation plus fine pourra être utilisée si cela est nécessaire.

La modélisation effectuée ici est isotherme mais l'effet de la température devra également être pris en compte par la suite pour décrire correctement la cinétique de réaction dans les conditions réelles de transformation. La constante de réaction K utilisée précédemment devra alors avoir la forme suivante :

$$K = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.3)$$

avec E_a l'énergie d'activation apparente, T la température absolue de la réaction, R la constante universelle des gaz parfaits et A une constante.

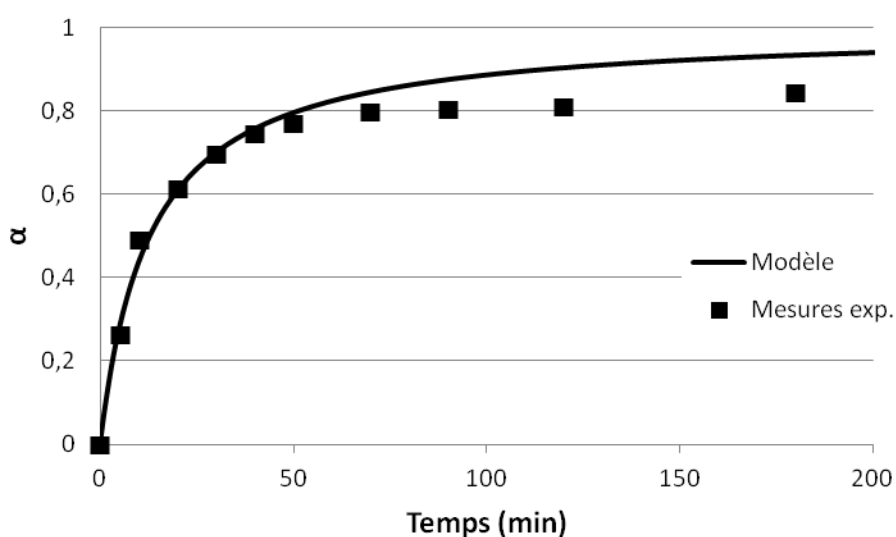


Figure 35 : Evolution du taux de conversion pour une température de réticulation de 30°C.

3.1.2 Evolution de la température de transition vitreuse

L'évolution du taux de conversion a une influence directe sur la température de transition vitreuse. Cette température augmente en fonction du temps et du taux de conversion comme le montre la figure 36.

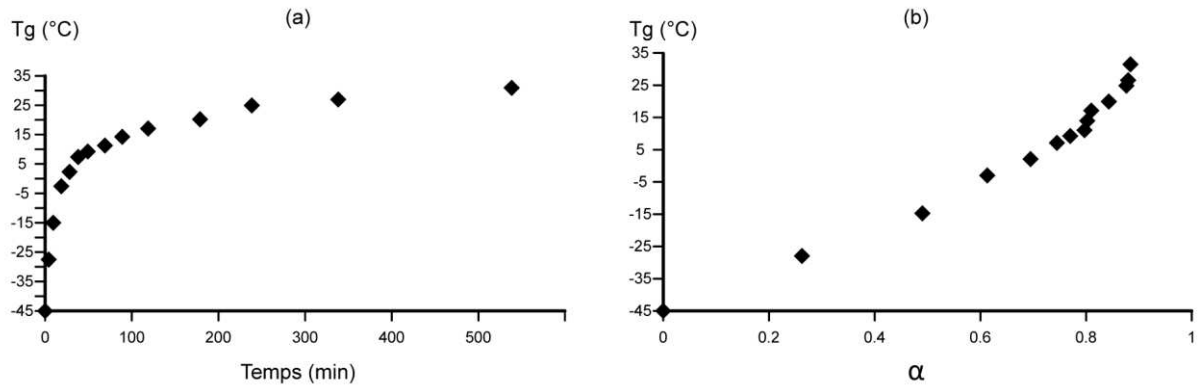


Figure 36 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du temps (a) et du taux de conversion (b) pour une température de réticulation de 30°C.

L'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du taux de conversion peut être modélisée par l'équation de Di Benedetto (eq. 1.21). Cette équation peut être linéarisée afin d'utiliser la méthode de régression linéaire :

$$\frac{T_{g\infty} - T_{g0}}{T_g - T_{g0}} = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) + 1 \quad (3.4)$$

En utilisant les valeurs du tableau 1, $Y = \frac{T_{g\infty} - T_{g0}}{T_g - T_{g0}} - 1$ a été tracé en fonction du taux de conversion α avec $X = \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right)$. Dans le cas du système étudié, T_{g0} est égale à -45°C et $T_{g\infty}$ à 45°C. Comme le montre la figure 37, la linéarité du tracé révèle un coefficient de corrélation R^2 égal à 0.96 ce qui démontre que l'équation de Di Benedetto prédit correctement l'évolution de T_g en fonction de α . Cependant ces résultats ont été obtenus en négligeant la première mesure car les résultats n'étaient pas assez satisfaisants. Cette modélisation ne tient donc pas compte du début de la réaction de réticulation. La valeur du paramètre λ , obtenue par régression linéaire, est de 0.54. La figure 38 présente la comparaison entre la modélisation effectuée grâce à l'équation de Di Benedetto et les mesures expérimentales. On constate que l'évolution de la T_g en fonction de α est bien modélisée, excepté pour le début de réaction. Des travaux plus approfondis seraient nécessaires pour modéliser entièrement l'évolution de la T_g au cours de la réaction.

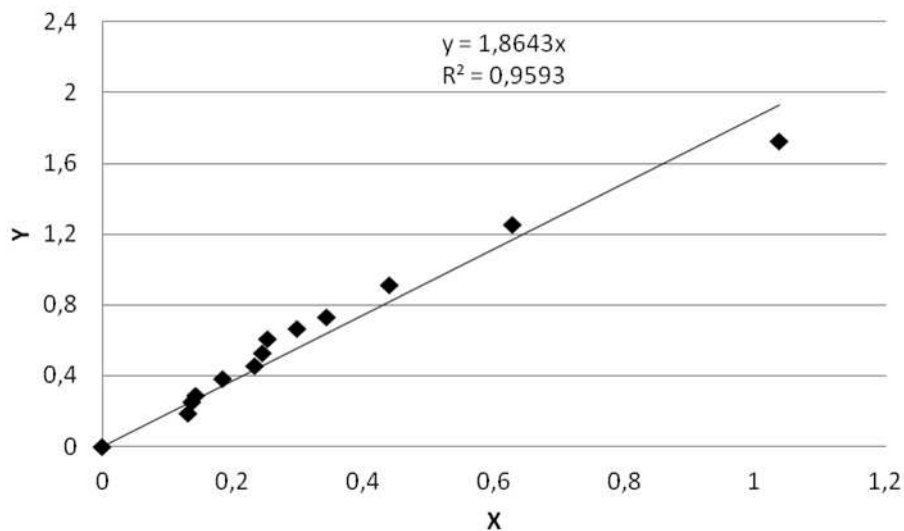


Figure 37 : Régression linéaire de l'équation de Di Benedetto.

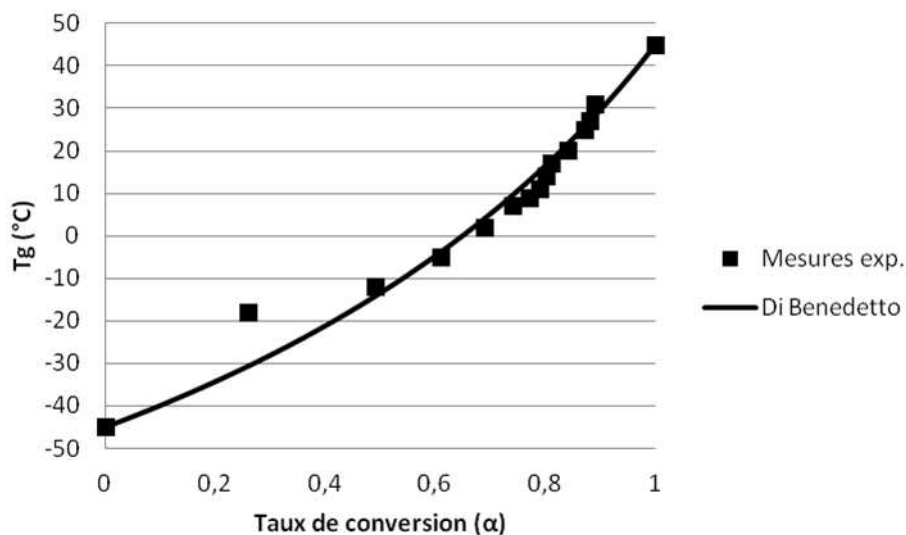


Figure 38 : Comparaison entre la modélisation et les mesures expérimentales de l'évolution de la T_g en fonction de α .

3.2 Etude rhéologique

Les analyses rhéologiques ont permis de suivre l'évolution de la viscosité et de déterminer le point de gel du système AT/FPG lors de la réticulation isotherme effectuée à différentes températures (25, 30, 35, 40 et 45 °C). La figure 39 représente l'évolution générale de la viscosité du système AT/FPG pour toutes les températures de réticulation. On constate que plus la température est élevée plus la viscosité du système augmente rapidement.

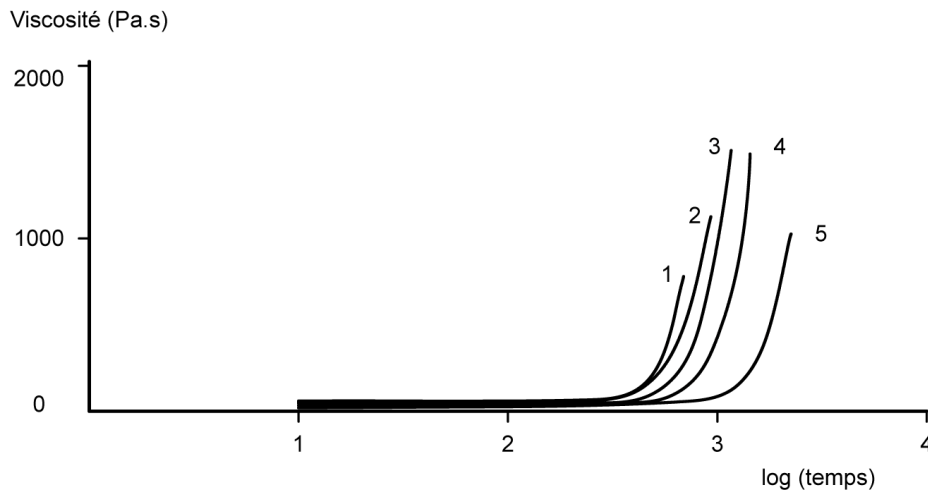


Figure 39 : Evolution de la viscosité pour le système AT/FPG à plusieurs températures : 45°C (1), 40°C (2), 35°C (3), 30°C (4) et 25°C (5).

Le critère utilisé pour déterminer le point de gel est celui correspondant à l'intersection des courbes du facteur de perte ($\tan \delta$) pour un essai multifréquences. La figure 40 est un exemple de l'évolution du facteur de perte mesuré pour 4 fréquences (0.25, 1, 2 et 5 Hz) à 35°C. Le point de gel est atteint lorsque les valeurs du facteur de perte coïncident à toutes les fréquences. Le tableau 2 présente les temps de gel du système AT/FPG pour différentes températures de réticulation isotherme. On constate bien ici que plus la vitesse est élevée plus le système réactif gélifie rapidement.

Grâce à ces résultats et à ceux obtenus par DSC, le taux de conversion au point de gel α_{gel} a pu être déterminé. Pour ce système, α_{gel} est égale à 0.65. La valeur théorique obtenue pour α_{gel} dans le paragraphe 2.1 était de 0.54. Cette différence peut s'expliquer par le fait que les fonctionnalités des réactifs utilisés dans la formule de Macosko-Miller (eq. 1.20) sont des moyennes et donc ne représentent pas nécessairement la réalité du processus réactionnel.

Température (°C)	Temps de gel (s)
25	2237
30	1667
35	1044
40	738
45	494

Tableau 2 : Temps de gel pour le système AT/FPG à différentes températures.

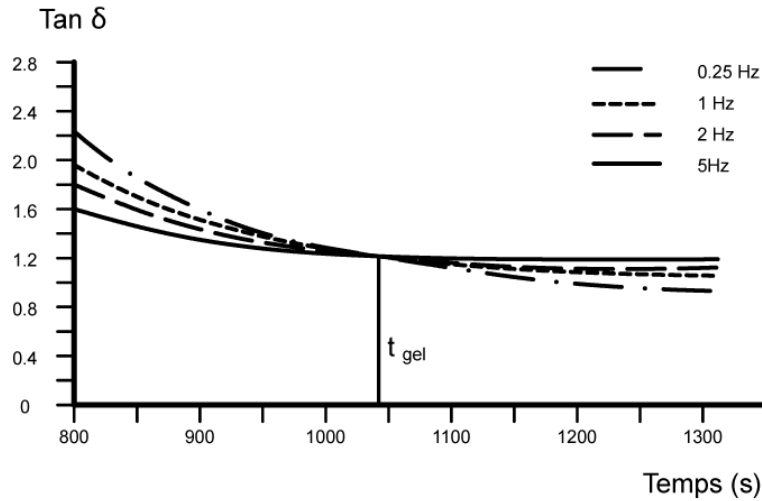


Figure 40 : Evolution du facteur de perte à 35°C en mode multifréquences.

3.3 Diagramme Temps-Température-Transformation

La température de transition vitreuse T_g du système AT/FPG augmente lors de sa réticulation. Lorsque sa valeur est en-dessous de la température de réticulation, la mobilité moléculaire est relativement importante ; le système réagit et la réaction de polymérisation se produit sans difficulté. Lorsque la T_g atteint la température de réticulation la mobilité moléculaire diminue considérablement et la réaction est alors contrôlée par diffusion. Pour des valeurs de T_g encore plus hautes, la réaction est stoppée du fait de l'immobilité des réactifs.

A partir des résultats obtenus par les différentes analyses, le diagramme TTT a pu être établi (Figure 41). Pour chaque température de réticulation isotherme, le temps nécessaire au système pour gélifier et vitrifier est reporté sur le graphique.

La courbe de gélification suit la loi d'Arrhenius suivante :

$$t_{gel} = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.5)$$

avec E_a l'énergie d'activation apparente, T la température absolue de la réaction, R la constante universelle des gaz parfaits et A une constante. En utilisant les résultats du tableau 2, A et E_a ont été calculées par régression linéaire. Les valeurs obtenues sont les suivantes : $A = 6.10^{-8} s$ et $E_a = 60.4 kJ.mol^{-1}$.

Les températures critiques (T_{g0} , T_{g-gel} , $T_{g\infty}$) ont été déterminées expérimentalement par analyse thermique.

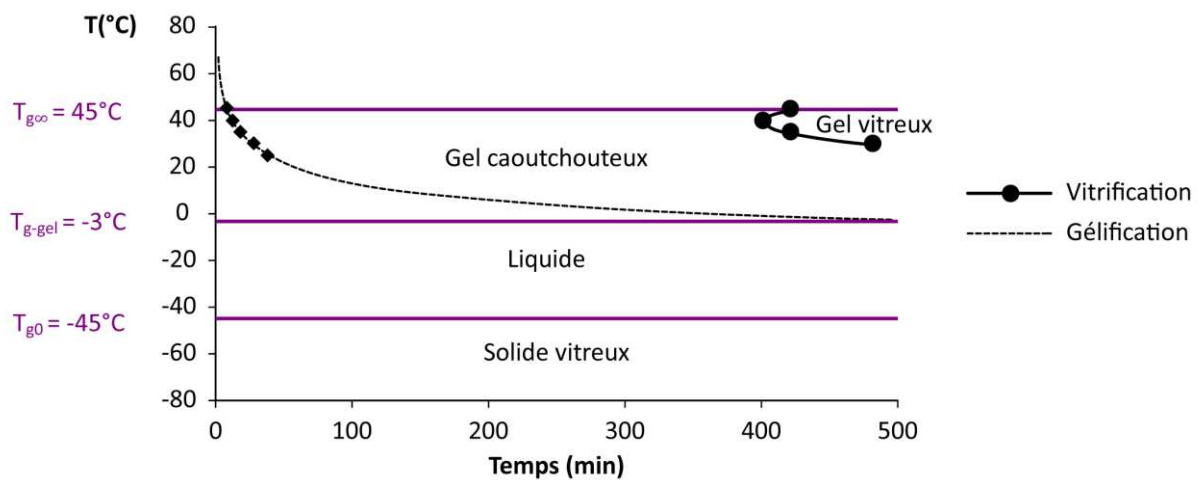


Figure 41 : Diagramme TTT du système AT/FPG.

Le diagramme TTT aide à déterminer les domaines de mise en œuvre du système AT/FPG. Dans le cas du rotomoulage réactif le procédé est contrôlé par la variation de la viscosité pendant la polymérisation. L'intervalle de la viscosité autorisant la transformation du système est limité par une viscosité maximale représentée par la courbe de gélification et une viscosité minimale dépendant de la géométrie du moule et de la vitesse de rotation. Le domaine de rotomoulabilité est également limité par une température minimale de transformation représentée par T_{g-gel} .

Dans la pratique, pour faciliter l'obtention d'une pièce d'épaisseur constante, le procédé débute avec une température de moule permettant une augmentation de la viscosité progressive. La matière peut alors commencer à se répartir de façon homogène sur les parois. Ensuite la température du moule augmente pour accélérer la réticulation et atteindre le point de gel du matériau. Le cycle thermique a donc un rôle primordial sur la mise en œuvre. Il faut optimiser les températures et les durées du cycle thermique pour obtenir des pièces de qualité dans les meilleurs délais. On voit bien ici tout l'intérêt d'utiliser la simulation de l'écoulement du système réactif pour optimiser le procédé.

3.4 Modélisation rhéocinétique

Comme nous l'avons déjà vu, la viscosité du système réactif est un paramètre très important lors de la mise en œuvre par rotomoulage. La modélisation de son évolution est donc indispensable pour simuler l'écoulement du fluide au cours du procédé. Nous avons choisi d'utiliser le modèle de Castro et Macosko [64] :

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{\alpha_{gel}}{\alpha_{gel} - \alpha} \right)^{a+b\alpha} \quad (3.6)$$

avec $\eta_0 = A_\eta \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right)$ et α_{gel} est le taux de conversion au point de gel, a et b sont des constantes. Ce modèle est fréquemment utilisé dans le cas des polyuréthanes [63]. η_0 a été déterminé par régression linéaire en utilisant les résultats de cinétique à 30°C obtenus par DSC ($\eta_0 = 1.076$, $a = 6.3$ et $b = -4,7$). La figure 42 montre la comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle.

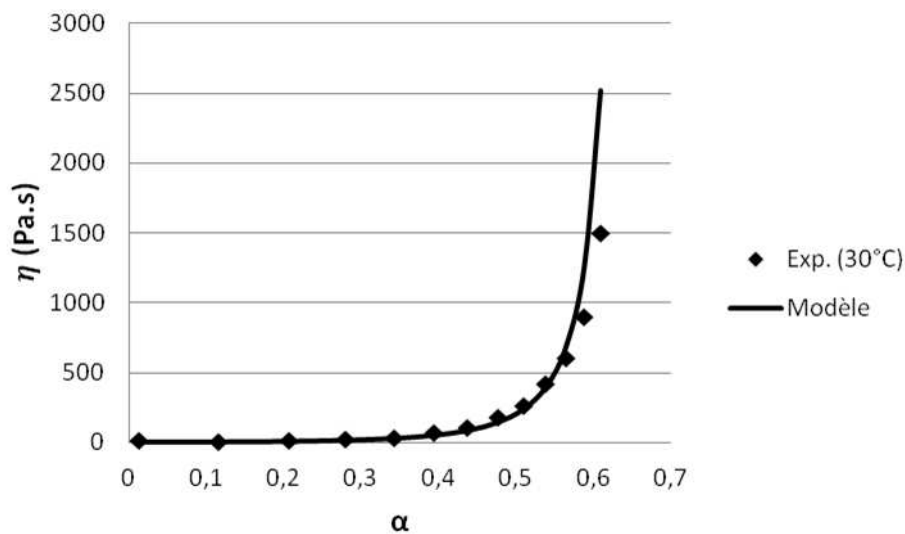


Figure 42 : Modélisation rhéocinétique du système AT/FPG.

On observe que la modélisation décrit plutôt bien le début de la réaction mais qu'ensuite autour du point de gel, le modèle n'est plus en accord avec l'expérience. Cependant ce n'est pas trop gênant pour notre application car il n'y a quasiment plus d'écoulement pour une viscosité supérieure à quelques centaines de Pa.s, c'est-à-dire avant le point de gel. Cette modélisation n'étant toutefois valable que pour la température de 30°C, il faudrait donc la

généraliser aux autres températures grâce au terme η_0 pour tenir compte des conditions réelles de transformation.

La modélisation effectuée dans cette partie mérite donc d'être améliorée, notamment en prenant compte des changements de température rencontrés lors de la mise en œuvre qui ont des effets sur la réticulation et la viscosité. Le code de simulation étant toujours en développement, il n'était pas indispensable d'avoir une modélisation rhéocinétique très avancée mais celle-ci sera nécessaire ultérieurement lors de la phase de validation du code SPH pour le rotomoulage. Nous avons voulu ici principalement montrer la démarche utilisée pour modéliser le comportement rhéocinétique d'un système réactif thermodurcissable.

Chapitre 4

Simulation du procédé de rotomoulage réactif par la méthode SPH

4.1	Modélisation du procédé et améliorations du code initial	78
4.1.1	Modélisation	78
4.1.2	Améliorations.....	78
4.2	Méthode SPH appliquée au rotomoulage réactif.....	79
4.2.1	Rappel de la méthode SPH.....	79
4.2.2	Equations discrétisées par la méthode SPH.....	82
4.2.3	Conditions aux limites	86
4.2.4	Implémentation.....	89
4.3	Organisation et validation du code SPH	93
4.3.1	Algorithme SPH	93
4.3.2	Pré et Post-traitements.....	94
4.3.3	Validation du code SPH	96
4.4	Simulation SPH du rotomoulage réactif	99
4.4.1	Résultats 2D	99
4.4.2	Résultats 3D	104

4.1 Modélisation du procédé et améliorations du code initial

4.1.1 Modélisation

Pour simuler l'écoulement du polymère lors du rotomoulage réactif nous avons employé la méthode particulaire SPH. La modélisation de ce procédé a été décrite dans l'étude bibliographique (paragraphe 1.1.4). Nous allons présenter ici la modélisation retenue pour le code SPH en vue de simuler l'écoulement de notre polyuréthane:

- Le mélange réactif est modélisé comme un fluide newtonien visqueux incompressible. L'effet du cisaillement sur la viscosité est négligé car les vitesses de rotations du moule sont faibles lors du rotomoulage.
- Le transfert thermique entre le moule et le fluide réactif est modélisé. Par contre celui entre le four et le moule n'est pas pris en compte.
- L'exothermie de la réaction de réticulation n'est pas prise en compte tout comme les variations des propriétés physiques telles que la conductivité thermique, la capacité calorifique et la masse volumique du polymère.
- La variation de la viscosité du polyuréthane en fonction du taux d'avancement de la réaction et de la température est simulée en utilisant un modèle rhéocinétique.
- La tension superficielle n'est pas prise en compte.
- L'adhésion du polymère sur le moule ainsi que la formation des différentes couches de matière formant la pièce sont simulées grâce à une condition limite que nous avons développée : il s'agit d'un modèle d'adhésion artificielle.

4.1.2 Améliorations

Les principales améliorations du code initialement développé par Mounif [34, 67] sont les suivantes :

- Langage de programmation : initialement développé sous MATLAB®, le code a été réécrit en C++. Ce langage de programmation orienté objet permet une meilleure

structuration du code ainsi qu'une vitesse d'exécution supérieure. De plus, un code développé en C++ est multi plate-forme (Windows®, Linux®) et ne nécessite pas l'utilisation d'un environnement de travail sous licence.

- Accélération du solveur : afin d'utiliser toute la puissance de calcul des ordinateurs multi-cœurs actuels, nous avons parallélisé le code à l'aide de l'application libre OpenMP®. Un nouvel algorithme de recherche des particules voisines (linked-list) a également été développé contribuant grandement à l'efficacité du code.
- Variation de la viscosité : plusieurs formulations de la viscosité utilisées en SPH ont été testées afin d'identifier celle qui convenait le mieux pour permettre l'utilisation d'un modèle rhéocinétique.
- Adhésion du polymère : une condition aux limites a été développée afin de permettre l'adhésion du polymère sur le moule et la création des différentes couches de matière formant la pièce.
- Simulation 3D : les modifications nécessaires permettant la simulation d'écoulements 3D ont été apportées au code.
- Pré-traitement : l'utilisation du logiciel de maillage Gambit® permet d'effectuer des simulations d'écoulements pour des géométries complexes.
- Post-traitement : les résultats des simulations sont analysés grâce au logiciel libre ParaView®.

4.2 Méthode SPH appliquée au rotomoulage réactif

4.2.1 Rappel de la méthode SPH

4.2.1.1 Principe

Seul le principe de base de la méthode SPH est présenté ici, d'autres documents décrivent de manière détaillée le fonctionnement de cette technique [96-99]. Dans la méthode SPH le domaine d'étude est représenté par N particules de masse m_i , vitesse v_i , masse volumique ρ_i et d'autres propriétés hydrodynamiques comme la pression P_i , la température T_i , la viscosité η_i , La dimension des particules peut varier de quelques micromètres à plusieurs milliers de kilomètres selon le domaine d'application (micro-écoulements/astrophysique). Le

principe de base de la méthode SPH est de pouvoir interpoler n'importe quelle fonction $A(r)$ de la manière suivante :

$$A(r) = \int A(r')W(r - r', h)dr' \quad (4.1)$$

où h est la longueur de lissage (ou le domaine d'influence) et $W(r - r', h)$ est la fonction de pondération (ou le kernel).

Cette approximation en notation discrète permet d'estimer la fonction pour une particule a :

$$A(r) = \sum_b \frac{m_b}{\rho_b} A_b W_{ab} \quad (4.2)$$

où la somme est effectuée sur l'ensemble des particules voisines comprises dans le domaine d'influence de la fonction de pondération. m_b et ρ_b sont respectivement la masse et la masse volumique de la particule b . La figure 43 est une représentation schématique d'un domaine d'étude représenté par des particules où l'on observe la fonction de pondération (W) ainsi que son domaine d'influence de rayon kh .

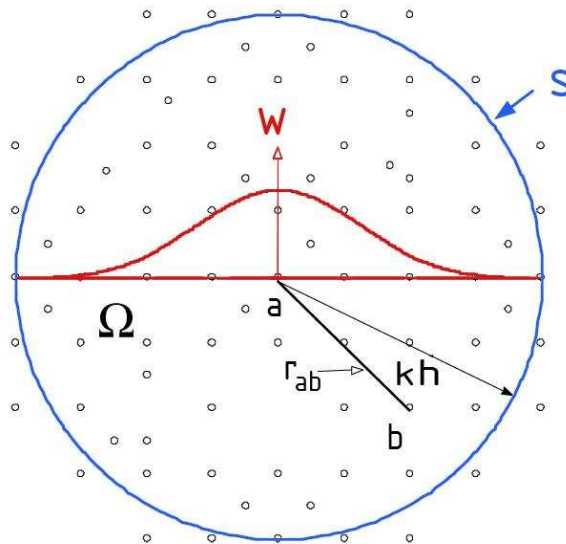


Figure 43 : Approximation d'une particule a , à l'aide des particules se trouvant dans le domaine de la fonction kernel représentée par un cercle de rayon kh .

4.2.1.2 Fonction kernel

La fonction de pondération (W) doit vérifier plusieurs conditions [96] :

- W doit être normalisée : $\int_{\Omega} W(r - r', h) dr' = 1$
- W doit avoir un support compact : $W(r - r') = 0$, pour $|x - x'| > kh$
- W doit être positive : $W(r - r') \geq 0$ pour tout r' compris dans le support de r
- W doit être paire (symétrie)

Deux fonctions de pondérations fréquemment utilisées dans la littérature sont intégrées à notre code SPH.

La première est la fonction Gaussienne :

$$W(r, h) = \alpha_d e^{-\left(\frac{r}{h}\right)^2} \quad (4.3)$$

où α_d est égale à $1/\pi^{1/2}h$, $1/\pi h^2$ et $10/\pi^{3/2}h^3$, respectivement en une, deux et trois dimensions.

La deuxième est la fonction spline cubique:

$$W(r, h) = \alpha_D \begin{cases} 1 - \frac{3}{2}\left(\frac{r}{h}\right)^2 + \frac{3}{4}\left(\frac{r}{h}\right)^3 & 0 \leq \frac{r}{h} \leq 1 \\ \frac{1}{6}\left(2 - \frac{r}{h}\right)^3 & 1 \leq \frac{r}{h} \leq 2 \\ 0 & \frac{r}{h} \geq 2 \end{cases} \quad (4.4)$$

avec α_D égale à $10/(7\pi h^2)$ en 2D et $1/(\pi h^3)$ en 3D. Cette fonction, la plus utilisée au sein de la communauté SPH, est celle qui nous a fourni les résultats les plus satisfaisants. Nous l'avons donc utilisée pour toutes nos simulations. La figure 44 représente ces deux fonctions ainsi que leurs dérivées. La fonction spline quintique est également fréquemment utilisée et il est également possible de construire une fonction de pondération pour une application donnée suivant certaines conditions [96].

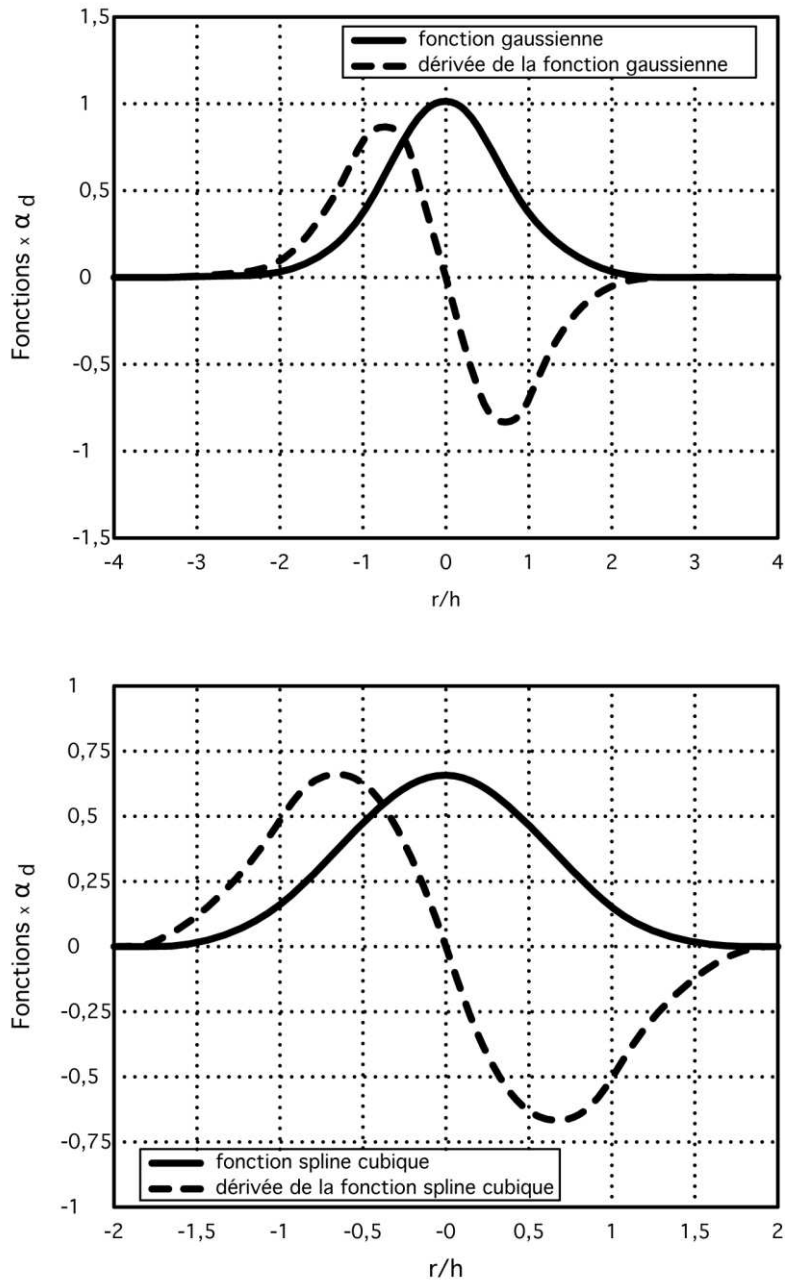


Figure 44 : Représentation des fonctions kernels implémentées dans le code SPH ainsi que leurs dérivées.

4.2.2 Equations discrétisées par la méthode SPH

4.2.2.1 Equation de la continuité

Le changement de la masse volumique du fluide est calculé selon l'équation suivante :

$$\frac{d\rho_a}{dt} = \sum_b m_b (\vec{v}_a - \vec{v}_b) \vec{\nabla} W_{ab} \quad (4.5)$$

où ρ_a est la masse volumique de la particule, $\vec{v}_a$ sa vitesse et m_b est la masse de la particule b . Cette équation est fréquemment utilisée dans le cas de fluides très faiblement compressibles. Cette formulation est numériquement stable et n'est pas affectée par les surfaces libres ou les discontinuités de masse volumique [149]. Il est important d'utiliser cette forme d'équation de continuité pour prédire les écoulements à surfaces libres comme ceux intervenant lors du rotomoulage réactif.

4.2.2.2 Equation de la conservation de la quantité de mouvement

L'équation de Navier-Stokes peut être discrétisée par la méthode SPH de différentes manières. La première consiste à utiliser une viscosité artificielle pour modéliser la dissipation visqueuse :

$$\frac{d\vec{v}_a}{dt} = - \sum_b m_b \left[\left(\frac{P_b}{\rho_b^2} + \frac{P_a}{\rho_a^2} \right) + \Pi_{ab} \right] \vec{\nabla}_a W_{ab} + \vec{g} \quad (4.6)$$

avec :

Π_{ab} : viscosité artificielle

P_a : pression de la particule a

ρ_a : masse volumique de la particule a

η_a : viscosité dynamique de la particule a

$\vec{g}$: gravité

Plusieurs termes de viscosité artificielle ont été présentés dans la littérature. Dans notre code nous pouvons utiliser celles développées par Monaghan [115] (eq. 4.7) et Cleary [160] (eq. 4.8) :

$$\Pi_{ab} = \begin{cases} \frac{-\alpha \bar{c}_{ab} \mu_{ab} + \beta \mu_{ab}^2}{\bar{\rho}_{ab}} ; & v_{ab} \cdot r_{ab} < 0 \\ 0 ; & v_{ab} \cdot r_{ab} > 0 \end{cases} \quad (4.7)$$

$$\Pi_{ab} = \frac{\xi}{\rho_a \rho_b} \frac{4\eta_a \eta_b}{(\eta_a + \eta_b)} \frac{v_{ab} \cdot r_{ab}}{r_{ab}^2 + \varepsilon^2} \quad (4.8)$$

où :

$$\mu_{ab} = \frac{h v_{ab} \cdot r_{ab}}{r_{ab}^2 + \eta^2}$$

v_{ab} et r_{ab} : vitesse et position relatives ($v_a - v_b$ et $r_a - r_b$)

$\bar{c}_{ab}$ et $\bar{\rho}_{ab}$: moyenne de la célérité et de la masse volumique ($\frac{c_a+c_b}{2}$ et $\frac{\rho_a+\rho_b}{2}$)

η^2 et ε^2 : constantes très faibles afin d'éviter le zéro si $r_{ab}^2 = 0$

α , β et ξ : constantes liées au problème

Comme leur nom l'indique, ces viscosités artificielles ne sont pas réelles et nécessitent des calibrations afin de déterminer les différentes constantes. De plus les termes μ_{ab} et η_a ne correspondent pas à la viscosité réelle du fluide. Après avoir essayé ces deux viscosités artificielles nous avons trouvé que celle présentée par Monaghan (eq. 4.7) était la mieux adaptée dans le cas de vitesses élevées et de chocs, comme par exemple dans le cas test de la rupture de barrage. Celle développée par Cleary (eq. 4.8) fournit de meilleurs résultats dans les cas où la vitesse de l'écoulement est plus faible et pour un régime laminaire. Elle permet également de mieux simuler les écoulements plus visqueux.

La seconde forme d'équation de conservation de la quantité de mouvement fréquemment utilisée est celle développée par Morris [161] (eq. 4.9). Elle fait intervenir la viscosité physique du fluide :

$$\frac{d\vec{v}_a}{dt} = - \sum_b m_b \left(\frac{P_a}{\rho_a^2} + \frac{P_b}{\rho_b^2} \right) \vec{v} W_{ab} + \sum_b \frac{m_b (\eta_a + \eta_b) v_{ab}}{\rho_a \rho_b} \left(\frac{1}{r_{ab}} \frac{\partial W_{ab}}{\partial r_a} \right) + \vec{g} \quad (4.9)$$

Après avoir testé ces trois types de viscosité qui sont les plus utilisés dans la littérature, il en est ressorti que ceux développés par Cleary (eq. 4.6) et Morris (eq. 4.7) étaient ceux qui convenaient le mieux à notre application car dans ces formulations, chaque particule a sa propre viscosité qui peut varier dans le temps. Ceci est particulièrement intéressant puisque nous souhaitons faire varier la viscosité du mélange réactif en fonction de la température et de l'avancement de la réaction chimique. Finalement, entre ces deux types de viscosité et après avoir poussé les investigations, il en est ressorti que c'est la viscosité physique développée par Morris (eq. 4.9) qui convient le mieux pour simuler le rotomoulage réactif. Pour un pas de temps de simulation (Δt) identique, la formulation présentée par Morris

permet l'utilisation d'une viscosité supérieure. De plus dans ce cas là c'est la viscosité réelle du fluide qui est utilisée.

4.2.2.3 Equation d'état

Dans nos simulations le fluide est considéré comme très faiblement compressible. Cette hypothèse facilite l'utilisation d'une équation d'état pour déterminer la pression du fluide ce qui est plus rapide que de résoudre l'équation de Poisson par exemple. L'équation d'état que nous utilisons est celle initialement utilisée pour l'eau par Batchelor [162] et modifiée par Monaghan [115, 163]. Finalement, la relation entre la masse volumique d'une particule et la pression du fluide est la suivante :

$$P = P_0 \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\gamma - 1 \right] \quad (4.10)$$

où P_0 est l'ordre de grandeur de la pression et détermine la vitesse du son dans le milieu et ρ_0 est la masse volumique de référence. P_0 est déterminé par la relation suivante :

$$P_0 = \frac{c_s^2 \rho_0}{\gamma} \quad (4.11)$$

Avec c_s la vitesse du son dans le milieu pour la masse volumique de référence et γ un paramètre dépendant du problème.

4.2.2.4 Equation de la conservation de l'énergie

La variation de l'énergie associée à chaque particule est calculée en utilisant l'expression développée par Cleary [160] :

$$\frac{dE_a}{dt} = \sum_b \frac{4m_b}{\rho_a \rho_b} \frac{k_a k_b}{k_a + k_b} T_{ab} \frac{r_{ab} \cdot \nabla_a W_{ab}}{r_{ab}^2 + \varepsilon^2} \quad (4.12)$$

k_a et k_b sont les conductivités thermiques des particules a et b , T_{ab} est la différence de température entre les particules a et b . Cette équation implique des conductivités explicites qui peuvent varier. Ceci permet de simuler efficacement les transferts de chaleur entre plusieurs matériaux ayant différentes conductivités thermiques. Le transfert thermique entre le moule et le mélange réactif peut donc être simulé.

4.2.2.5 Variation de la viscosité

L'effet de la température et du taux d'avancement de la réaction de réticulation pour le polyuréthane utilisé est représenté à l'aide du modèle rhéocinétique suivant :

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{x_{gel}}{x_{gel} - x} \right)^{a+bx} \quad (4.13)$$

où $\eta_0 = A_\eta \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right)$, x_{gel} est le taux de conversion au point de gel et a et b sont des constantes.

4.2.3 Conditions aux limites

4.2.3.1 Représentation du moule

Un des problèmes majeurs de la méthode SPH est le traitement des conditions aux limites. Pour les particules se situant près des frontières, seules les particules se trouvant à l'intérieur du domaine peuvent interagir. Comme le montre la figure 45, il n'y a pas de particule au-delà de la frontière pour contribuer à la détermination des propriétés des particules. Ceci peut alors provoquer des erreurs comme par exemple la pénétration des particules fluides à travers la frontière. Dans ce cas la particule n'est plus soumise qu'à sa propre accélération ce qui implique alors l'utilisation de pas de temps de simulation (Δt) extrêmement faibles. Le respect de la condition de non-glissement aux frontières est également un problème rencontré par cette méthode.

Des solutions ont été proposées dans la littérature pour traiter les conditions aux limites. Il y a principalement trois types de particules utilisés pour modéliser les frontières. Les premières sont les particules « fantômes » [107] que l'on place à l'extérieur du domaine. Elles possèdent les mêmes propriétés que les particules fluides à l'exception de leur vitesse et de leur position qui sont déterminées en fonction du type de frontière représentée. La frontière est ainsi modélisée par plusieurs couches de particules. Le deuxième type de particules, les « répulsives » [115], exercent une force de répulsion sur les particules fluides lorsqu'elles sont à une certaine distance de la frontière. Les dernières particules

fréquemment rencontrées sont les particules « miroirs » [164] qui symétrisent les particules fluides avec des vitesses opposées lorsqu'elles approchent la frontière.

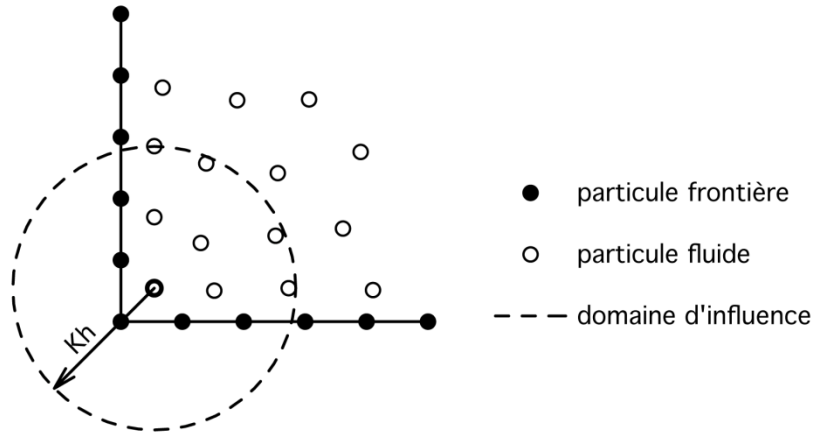


Figure 45 : Déficience de la contribution des particules au-delà de la frontière.

Nous avons testé les particules « fantômes » et « répulsives » pour modéliser les frontières lors de nos simulations. Les particules « fantômes » sont efficaces pour éviter la pénétration des particules fluides hors du domaine mais seulement lorsque les vitesses de ces particules sont faibles. Ceci convient pour notre application de rotomoulage par exemple mais pas dans le cas test de la rupture de barrage où les vitesses sont plus importantes. Cependant, dans une configuration 3D, le moule doit être représenté par plusieurs couches de particules « fantômes » ce qui augmente considérablement les temps de calculs des simulations puisque ces derniers sont directement liés au nombre total de particules. Nous avons alors adopté les particules « répulsives », qui évitent aux particules fluides de sortir du domaine même lorsque les vitesses sont élevées et qui ne nécessitent qu'une seule couche de particules pour représenter la frontière.

Dans nos simulations de rotomoulage réactif le moule est représenté par une couche de particules solides « répulsives ». Il tourne autour de un ou deux axes perpendiculaires selon la configuration (2D ou 3D). Pour éviter aux particules fluides de pénétrer au-delà de la frontière solide, une force est appliquée entre la particule solide du moule et sa particule fluide voisine. Un type de potentiel de Lennard-Jones est utilisé comme force de répulsion [115], PB_{ab} :

$$PB_{ab} = \begin{cases} D \left[\left(\frac{r_0}{r_{ab}} \right)^{n1} - \left(\frac{r_0}{r_{ab}} \right)^{n2} \right] \frac{x_{ab}}{r_{ab}^2} & \left(\frac{r_0}{r_{ab}} \right) \leq 1 \\ 0 & \left(\frac{r_0}{r_{ab}} \right) > 1 \end{cases} \quad (4.14)$$

Les valeurs des paramètres $n1$ et $n2$ sont généralement de 12 et 4 respectivement. D doit être choisi dans le même ordre de grandeur que la racine carrée de la vitesse la plus élevée. r_0 est la distance à partir de laquelle les particules fluides commencent à interagir avec les particules solides du moule.

4.2.3.2 Adhésion des particules

Habituellement les conditions aux limites développées pour la méthode SPH servent à prévenir contre la pénétration des particules hors du domaine d'étude et à imposer des conditions de non-glissement aux parois. Malheureusement dans ces conditions, les particules fluides ne peuvent pas adhérer aux particules formant la frontière, exceptée pour des vitesses très faibles. Pour simuler l'adhésion du mélange réactif sur les parois du moule, nous avons développé un modèle d'adhésion artificielle pour fixer les particules fluides lorsqu'elles atteignent une certaine viscosité et lorsqu'elles sont exposées à une certaine distance du moule (ou de la matière déjà adhéree) pendant un certain temps. La figure 46 est une représentation schématique des particules fluides et des particules solides représentant la frontière. Ces dernières peuvent être des particules représentant le moule ou bien des particules de matière adhéree qui commencent à former la pièce. La distance d'adhésion ($d_{adhe} : \Delta$) correspond à la distance de la frontière à partir de laquelle les particules fluides peuvent adhérer.

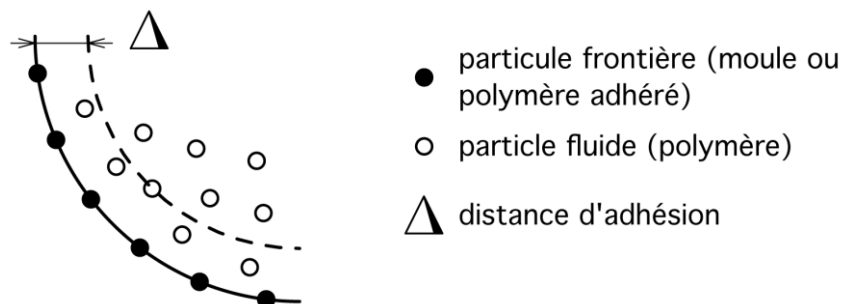


Figure 46 : Schéma d'adhésion des particules.

Pour qu'une particule fluide adhère, trois critères doivent être vérifiés :

- La viscosité effective de la particule η_a doit être supérieure à la viscosité d'adhésion η_{adhe} , viscosité à partir de laquelle le matériau commence à adhérer à la paroi. Typiquement l'ordre de grandeur de ce paramètre est de quelques Pa.s.

- La distance de la particule fluide avec la frontière (r_{ab}) doit être inférieure à la distance d'adhésion Δ .
- Le temps d'exposition t_{expo} de la particule fluide doit être supérieur au temps d'adhésion t_{adhe} . Le compteur est déclenché lorsque $r_{ab} \leq \Delta$, mais si pendant un instant $r_{ab} > \Delta$ alors le compteur est remis à zéro.

η_{adhe} et t_{adhe} sont des paramètres physiques liés à la rugosité et à la vitesse de rotation du moule. Ils seront déterminés par des mesures expérimentales grâce à un dispositif que nous avons développé (cf. paragraphe 2.3). Δ est un paramètre numérique et est typiquement choisi pour être de même ordre de grandeur que la longueur de lissage. Quand la gélification du polymère intervient, le matériau se rigidifie et il n'y a plus d'écoulement. La pièce fabriquée peut alors être retirée du moule. Pour simuler le phénomène de gélification, le reste des particules fluides qui n'ont pas encore adhéré doivent se fixer. Ainsi lorsque les viscosités des particules fluides η_a atteignent la viscosité au point de gel η_{gel} , elles se fixent même si les critères mentionnés ci-dessus ne sont pas vérifiés. Après cette étape la simulation du procédé est terminée.

4.2.4 Implémentation

4.2.4.1 Recherche des particules voisines

Puisque dans la méthode SPH les approximations des propriétés d'une particule sont définies par la sommation de toutes les particules se trouvant à l'intérieur du domaine d'influence de la fonction de pondération, il est nécessaire d'identifier la liste des particules voisines pour chaque particule. Cette tâche est clairement dépendante du nombre de particules N impliquées dans la simulation. Dans nos simulations, les vitesses des écoulements ne sont pas très importantes et il n'y a pas de changements brutaux dans le voisinage des particules. De plus, les pas de temps Δt étant assez faibles, il n'est donc pas nécessaire de mettre à jour la liste à chaque itération.

La première méthode implémentée dans notre code est celle nommée « all-pair search ». C'est la plus simple et elle consiste à vérifier pour une particule donnée si toutes les autres se trouvent dans le rayon d'influence. Le nombre d'opérations nécessaires pour construire la

liste des voisins pour chaque particule est alors égal à N^2 . Lorsque cette méthode s'applique à un nombre élevé de particules, le temps nécessaire pour mettre à jour la liste des voisins devient extrêmement important ce qui limite les possibilités de simulation.

Nous avons alors choisi d'intégrer à notre code SPH un autre algorithme de recherche des voisins plus efficace. Il s'agit de l'algorithme « linked-list search » [165, 166] qui fonctionne bien si la longueur de lissage est constante, ce qui est notre cas. Avec cette méthode le temps de calcul baisse considérablement puisque ici, seulement $N \log N$ opérations sont nécessaires pour construire la liste des voisins. Le principe de cette méthode consiste à utiliser une grille virtuelle sur tout le domaine d'étude. Généralement la taille des cellules est de deux fois la longueur de lissage ($2h$). Chaque particule est attribuée à une cellule, puis une liste de particules est créée pour chaque cellule. Ensuite pour une particule donnée les particules voisines ne peuvent que se situer dans la même cellule ou dans les cellules voisines. Pour encore améliorer la recherche des voisins il est possible d'utiliser la symétrie des interactions des particules. La figure 47 illustre cette démarche. Si les cellules sont numérotées à partir de la base gauche de la grille par exemple et que la recherche s'effectue dans l'ordre ascendant des cellules, il n'est plus nécessaire de vérifier les particules situées dans les cellules inférieures. Ceci réduit le nombre de cellules à vérifier de 9 à 5 dans une configuration 2D (cellules en pointillés) et de 27 à 13 en 3D.

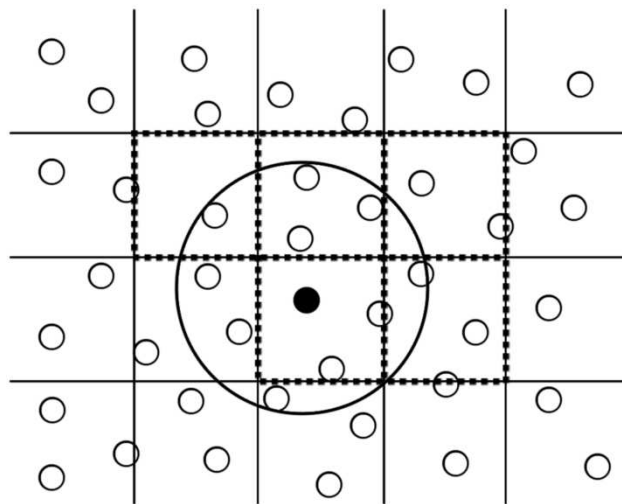


Figure 47 : Schéma de principe de l'algorithme « linked-list search » en 2D.

4.2.4.2 Intégration temporelle

Deux schémas d'intégration temporelle sont disponibles dans le code pour mettre à jour les propriétés des particules. Des résultats similaires ont été obtenus avec ces deux méthodes qui peuvent donc être employées indifféremment.

Le premier est l'algorithme de Newmark [167] qui est un schéma explicite du second ordre :

$$v_a^{n+1} = v_a^n + \Delta t((1 - \alpha)a_a^n + \alpha a_a^{n+1}) \quad (4.15)$$

$$x_a^{n+1} = x_a^n + \Delta t v_a^n + \Delta t^2((0.5 - \beta)a_a^n + \beta a_a^{n+1}) \quad (4.16)$$

Avec x la position, v la vitesse et a l'accélération. De plus $\alpha = 0.5$ et $\beta = 0.25$. La température et la masse volumique sont également mises à jour selon l'équation 4.15.

Le deuxième algorithme mis en place dans le code est celui de Verlet [168, 169]. Il s'agit également d'un schéma explicite du second ordre et cette fois les propriétés des particules sont mises à jour de la manière suivante :

$$v_a^{n+1} = v_a^{n-1} + 2\Delta t a_a^n \quad (4.17)$$

$$x_a^{n+1} = x_a^n + \Delta t v_a^n + 0.5\Delta t^2 a_a^n \quad (4.18)$$

Afin de stopper la divergence de l'intégration temporelle, la vitesse est mise à jour toutes les 50 itérations de la façon suivante :

$$v_a^{n+1} = v_a^n + \Delta t a_a^n \quad (4.19)$$

La température et la masse volumique sont également mises à jour selon les équations 4.17 et 4.19.

4.2.4.3 Détermination du pas de temps

Comme nous utilisons un schéma d'intégration temporel explicite, le pas de temps (Δt) doit satisfaire à plusieurs critères pour que nos simulations restent stables [161].

La condition CFL (Courant-Friedrichs-Lewy) [170] doit être respectée :

$$\Delta t \leq 0.25 \frac{h}{v} \quad (4.20)$$

où h et v sont respectivement la longueur de lissage et la vitesse. Un autre critère tenant compte cette fois-ci de l'accélération est également pris en compte [97] :

$$\Delta t \leq 0.25 \min \left(\frac{h}{a} \right)^{1/2} \quad (4.21)$$

Enfin il faut aussi tenir compte de la diffusion visqueuse :

$$\Delta t \leq 0.125 \frac{h^2}{\nu} \quad (4.22)$$

où ν correspond à la viscosité cinématique du fluide.

4.2.4.4 Parallélisation du code

Pour utiliser toute la puissance de calcul des ordinateurs multi-cœurs actuels, le code SPH a été parallélisé en utilisant l'application libre OpenMP® (Open Multi-Processing) [171]. Il s'agit d'une interface de programmation pour les langages C/C++ et Fortran permettant d'aider la mise en œuvre de calculs parallèles sur des architectures à mémoire partagée. Nous avons parallélisé les parties du solveur qui nécessitent le plus de puissance de calcul, à savoir la construction de la liste des voisins ainsi que le calcul et la mise à jour des propriétés des particules.

4.3 Organisation et validation du code SPH

4.3.1 Algorithme SPH

La structure générale du code SPH utilisé pour simuler le rotomoulage réactif est présentée sur la figure 48.

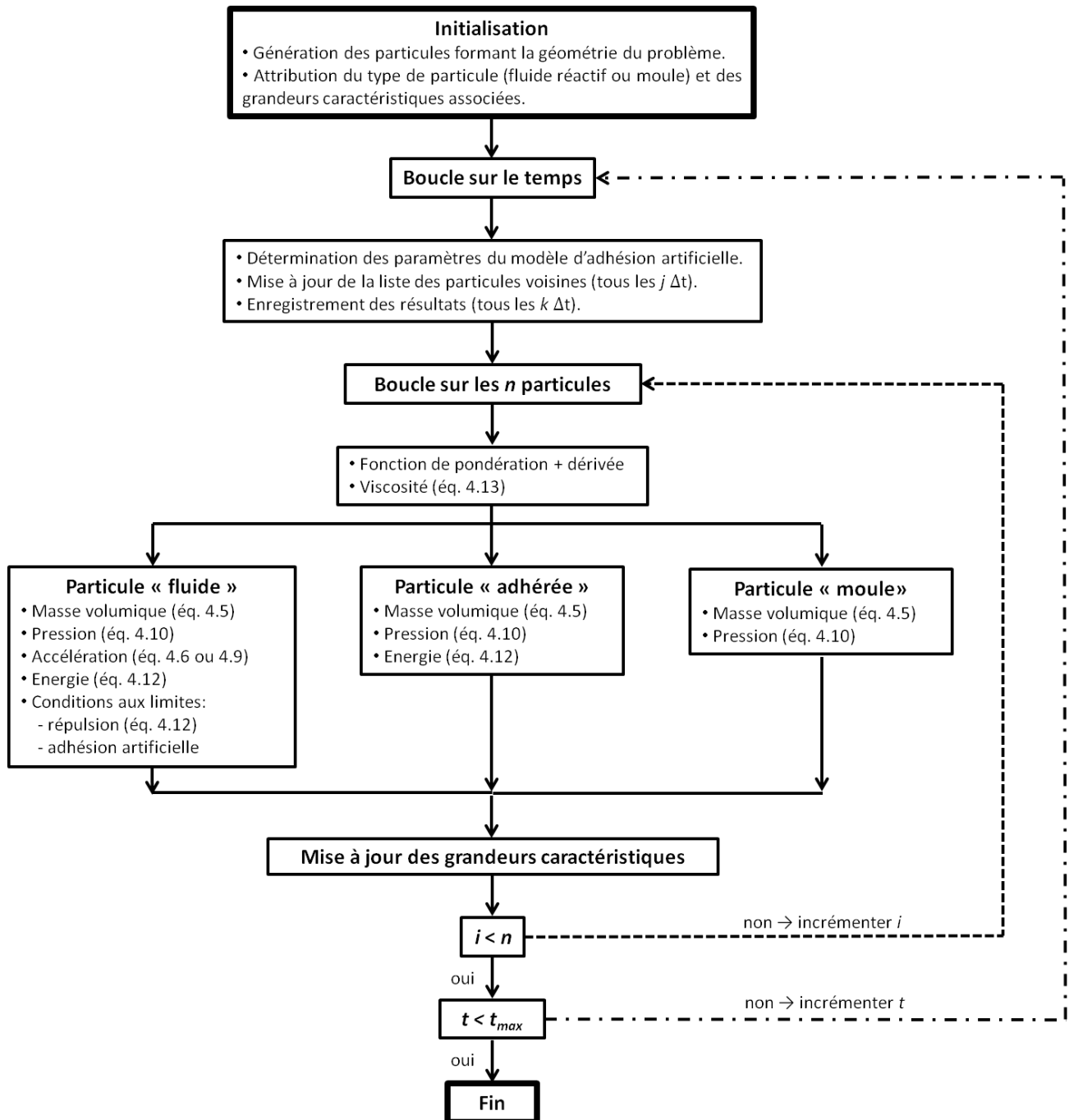


Figure 48 : Algorithme SPH utilisé pour simuler le rotomoulage réactif.

4.3.2 Pré et Post-traitements

4.3.2.1 Pré-traitement

Le pré-traitement dans nos simulations SPH consiste à construire notre domaine d'étude. Le logiciel de maillage Gambit® est utilisé pour la création du domaine composé du fluide et des frontières. Nous pouvons directement concevoir des modèles à partir de ce logiciel ou bien importer des géométries dessinées à partir d'un outil de CAO (Conception Assistée par Ordinateur). Le type et la taille du maillage sont ensuite à définir tout comme les conditions aux limites. A partir de ces données il est possible de constituer un fichier contenant les coordonnées de tous les nœuds du maillage ainsi que les types qui leur ont été attribués (fluide, frontière fixe, frontière mobile,...). C'est ce fichier qui sera ensuite lu par une des fonctions du code SPH pour construire le domaine d'étude.

La figure 49 représente la géométrie d'un moule conçu à partir d'un logiciel de CAO. La pièce a ensuite été maillée sous Gambit® en utilisant des éléments triangulaires espacés par une distance de 3 mm. L'ensemble du maillage de la pièce est constitué d'environ 47000 nœuds. Le moule utilisé pour la simulation SPH sera donc représenté par 47000 particules espacées chacune de 3 mm. Le type prédéfini de ces particules est « frontière mobile ».

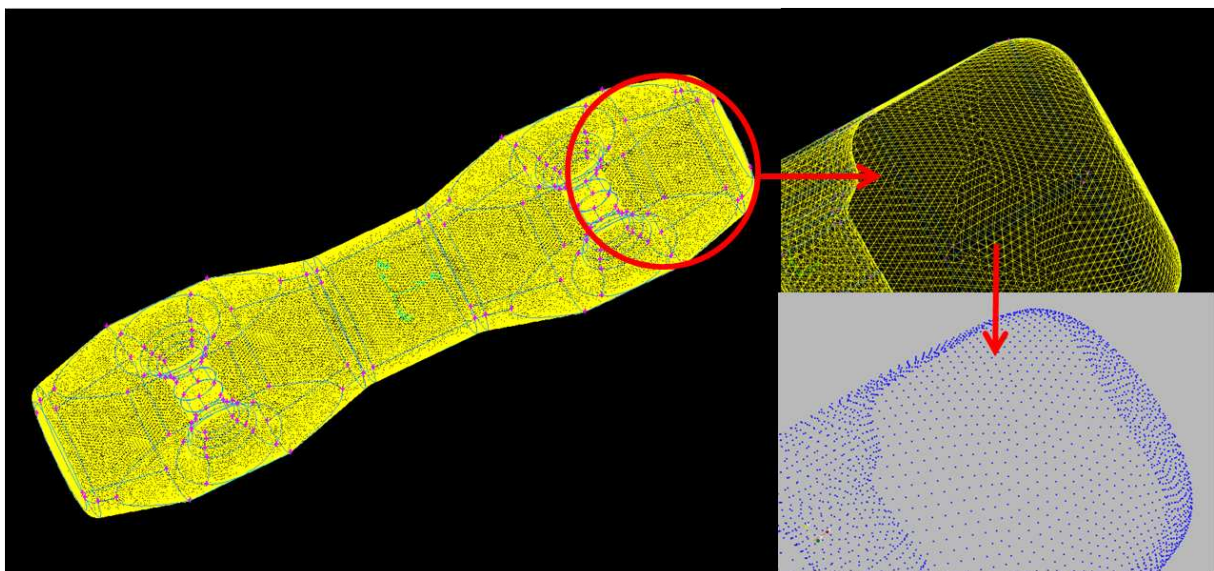


Figure 49 : Génération des particules représentant un moule à partir des nœuds du maillage de la géométrie CAO.

4.3.2.2 Post-traitement

Le post-traitement consiste à visualiser et analyser les résultats des simulations qui ont été enregistrés à intervalle de temps réguliers. Le logiciel ParaView® qui est couramment utilisé dans le domaine de la CFD nous a permis de traiter les résultats des simulations. Pour être exploitables par ce logiciel les fichiers résultats doivent être générés au format « vtk » [172]. L'utilisation de cette application permet d'exploiter les données de simulation de manière conviviale et efficace.

Pour faciliter le traitement des résultats des simulations du rotomoulage réactif, trois fichiers « vtk » sont générés par le code SPH : un pour les particules solides constituant le moule, un autre pour les particules fluides représentant le mélange réactif et un dernier pour les particules ayant adhéré et qui forment la pièce rotomoulée. On peut ainsi visualiser et analyser séparément ces différents éléments en utilisant les diverses fonctionnalités du logiciel ParaView®. La figure 50 est un aperçu de l'espace de travail de cet outil. Le moule d'un réservoir est représenté en transparence et on peut observer l'écoulement du fluide réactif à l'intérieur. La partie droite de la figure montre une vue en coupe de ce réservoir afin de mieux visualiser le comportement du fluide aux endroits désirés.

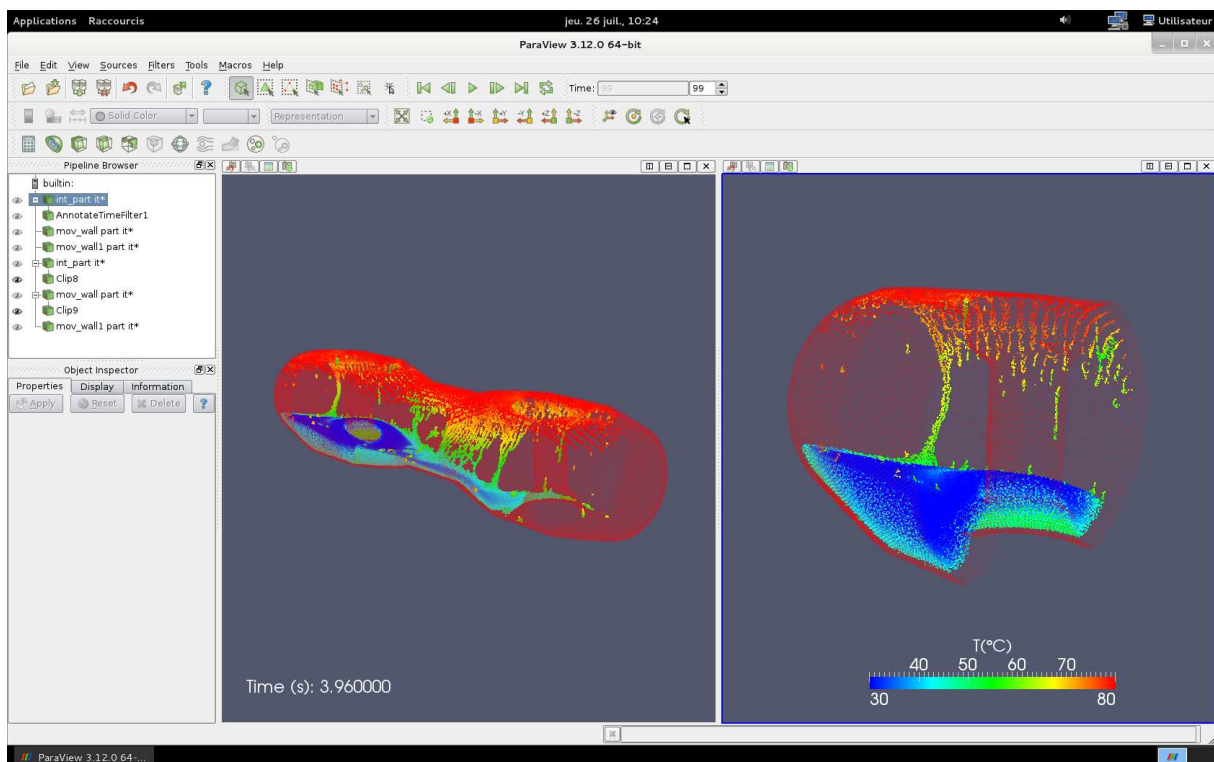


Figure 50 : Utilisation du logiciel ParaView® pour traiter les résultats des simulations.

4.3.3 Validation du code SPH

Plusieurs tests de validation du code SPH ont été effectués afin de déterminer l'efficacité de l'algorithme en 2D pour différents types d'écoulements rencontrés dans la littérature. Le premier test concernait l'écoulement de Couette et le second la rupture de barrage.

4.3.3.1 Ecoulement de Couette

L'écoulement de Couette représenté schématiquement sur la figure 51 est fréquemment utilisé pour tester l'efficacité des simulations d'écoulements laminaires [161, 163].

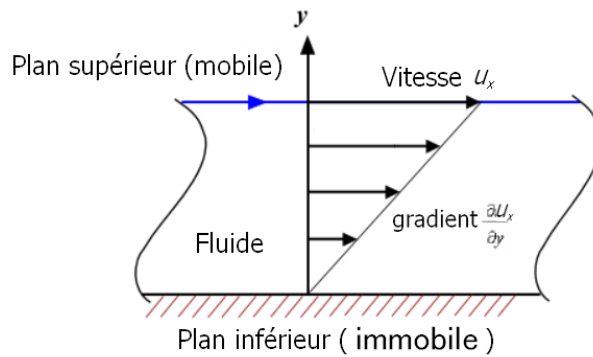


Figure 51 : Représentation schématique de l'écoulement de Couette [67].

Un fluide incompressible de masse volumique $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$ et de viscosité cinématique $\nu = 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ se situe entre deux plans parallèles. Le système est initialement au repos et lorsque la simulation débute, le plan supérieur se déplace à la vitesse constante $V_0 = 1.25 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ parallèle à l'axe x . La hauteur du fluide entre les deux plans est : $y = L$. La solution analytique de ce type d'écoulement en régime transitoire et stationnaire est la suivante [161]:

$$V_x(y, t) = \frac{V_0}{L} y + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2V_0}{n\pi} (-1)^n \sin\left(\frac{n\pi}{L} y\right) \exp\left(-\nu \frac{n^2 \pi^2}{L^2} t\right) \quad (4.23)$$

où V_x est la vitesse du fluide selon l'axe x et $L = 10^{-3} \text{ m}$. Ceci correspond à un nombre de Reynolds $R_e = 1.25 \times 10^{-2}$, avec :

$$R_e = \frac{V_0 L}{\nu} \quad (4.24)$$

La figure 52 montre la comparaison des résultats obtenus par la simulation SPH avec ceux de la solution analytique. Les résultats sont en bonne concordance ce qui confirme la précision du code pour simuler des écoulements incompressibles à faible nombre de Reynolds comme ceux intervenant au cours du procédé de rotomoulage.

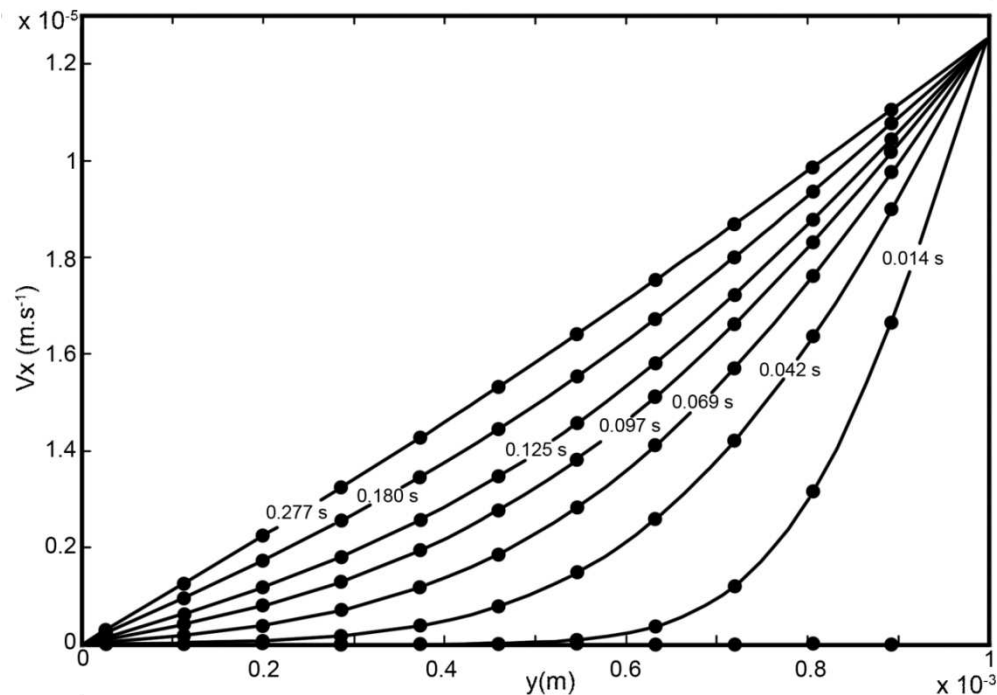


Figure 52 : Comparaison des résultats analytiques (—) et du code SPH (•) pour l'écoulement de Couette [67].

4.3.3.2 Rupture de barrage

Le second cas test effectué est celui de la rupture de barrage. Il s'agit d'une application classique faisant intervenir des écoulements rapides à surfaces libres [128, 167]. Même si cette étude paraît à première vue éloignée de notre procédé, c'est un bon moyen de tester si le code SPH développé est capable de représenter les surfaces libres comme celles que l'on peut rencontrer en rotomoulage. De plus cette simulation permet également de vérifier l'efficacité des conditions aux limites imposées par les particules solides « répulsives ».

Le problème est représenté par une colonne d'eau confinée entre deux parois, une fixe et une temporaire représentant le barrage. A l'instant $t = 0s$ le barrage est supprimé, permettant ainsi à la colonne de fluide de s'effondrer sous l'influence de la gravité. Dans cette simulation, le problème est représenté par approximativement 4000 particules et la

viscosité du fluide η est celle de l'eau à 20 °C soit 10^{-3} Pa.s. La figure 53 montre les résultats de la simulation à différents temps.

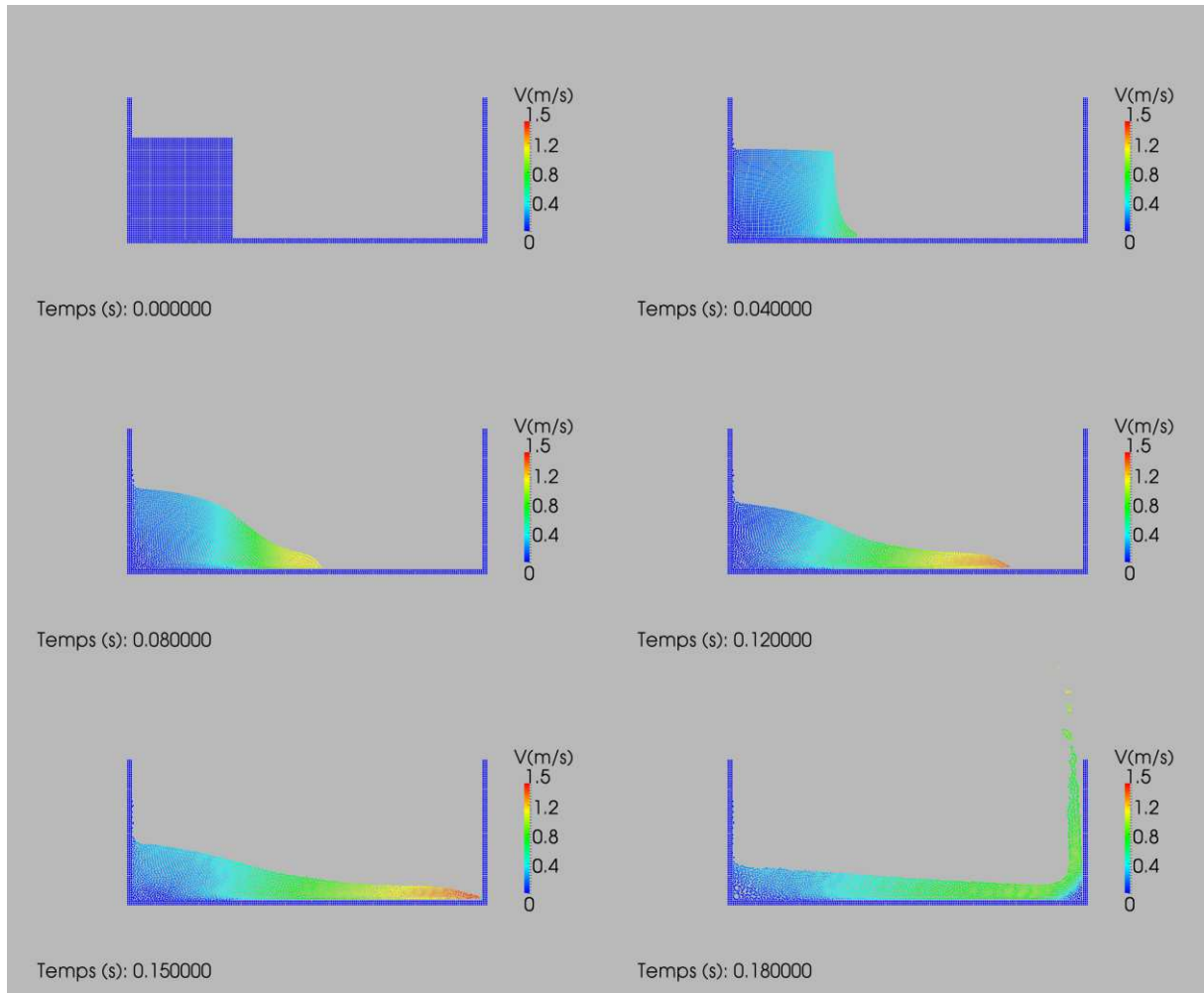


Figure 53 : Rupture de barrage après différentes durées.

Martin et al. [173] ont effectué les mesures expérimentales de cette étude dans la même configuration. Ceci nous permet donc de comparer nos résultats de simulation avec les leurs. La figure 54 montre ces résultats. On peut y observer la position x adimensionnée X^* ($X^* = x/a$) du front de la vague en fonction du temps adimensionné T^* ($T^* = t(g/a)^{1/2}$) où a est la largeur initiale de la colonne d'eau. Les résultats de simulation sont en bon accord avec l'expérience.

Ces deux cas tests nous ont permis de valider notre code de calcul SPH pour des écoulements incompressibles aussi bien laminaires à faible nombre de Reynolds que pour des surfaces libres à vitesse élevée. Cet algorithme peut donc être appliqué maintenant à la simulation du rotomoulage réactif.

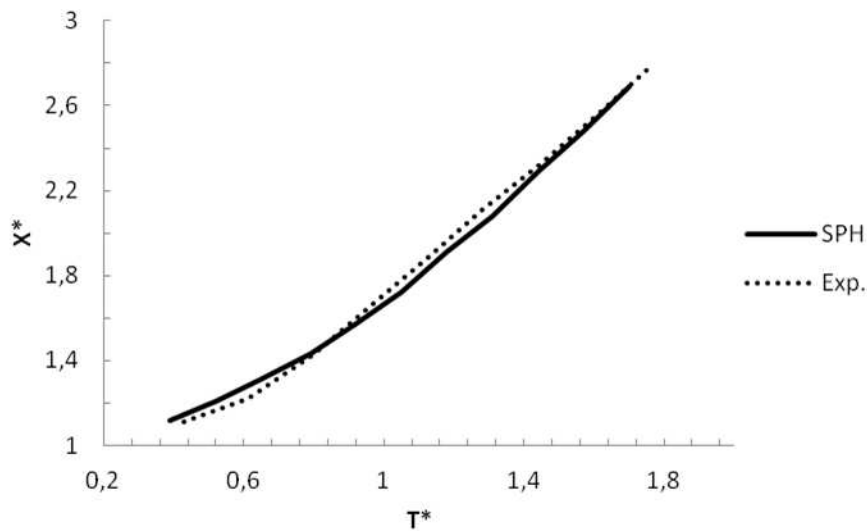


Figure 54 : Comparaison entre les mesures expérimentales et les résultats SPH du déplacement du front de la vague.

4.4 Simulation SPH du rotomoulage réactif

Actuellement il n'existe pas de cas test pour valider l'écoulement d'un fluide réactif par la méthode SPH. C'est pourquoi nous voulons développer un test, simple avec une solution finale connue, qui doit être faisable expérimentalement afin de pouvoir comparer les résultats de simulation avec ceux issus de l'expérience. Ce cas test doit permettre de valider les paramètres des simulations et notamment ceux de la condition limite du modèle d'adhésion artificielle. Son dispositif expérimental est décrit dans le paragraphe 2.3.

4.4.1 Résultats 2D

4.4.1.1 Cylindre 2D

La première simulation effectuée est celle de l'écoulement d'un fluide de viscosité variable dans un cylindre en rotation selon son axe principal. Cette configuration correspond au dispositif expérimental et permet de tester l'efficacité du modèle d'adhésion.

Le moule est représenté par un cylindre en aluminium d'un diamètre de 16 cm et sa vitesse de rotation est de 7.5 rpm. La distance initiale entre les particules (dx) est de 0,42 mm. Le moule est modélisé par approximativement 1000 particules et sa température est de 60°C. Le polyuréthane a une masse volumique de 1200 kg/m³ et est symbolisé par environ 19 000

particules fluides. La température initiale du mélange réactif est de 25 °C. La variation de la viscosité en fonction du taux de conversion et de la température est simulée grâce au modèle rhéocinétique (éq. 4.13). La quantité de polymère dans le moule correspond à une épaisseur de pièce finale de 4 mm. Si la matière se répartit correctement sur la paroi, environ 10 particules devraient former l'épaisseur de la pièce.

Actuellement le dispositif expérimental permettant de déterminer les paramètres du modèle d'adhésion n'est pas encore opérationnel. Les paramètres ont donc été fixés à des valeurs que nous pensions proches de la réalité. L'ordre de grandeur de η_{adhe} est de quelques Pa.s et t_{adhe} de quelques secondes. d_{adhe} est fixe durant toute la durée de la simulation et correspond à $1.5 \, dx$. Pour prendre en compte l'effet de l'augmentation de la viscosité sur le processus d'adhésion, la valeur de t_{adhe} diminue au cours de la simulation. Par conséquent les couches de polymère se forment plus rapidement avec l'avancement de la réaction de réticulation du polymère. Comme les temps de calculs sont importants, la simulation a débuté pour une viscosité de fluide légèrement supérieure à η_{adhe} . Le polymère peut donc commencer à adhérer sur la paroi du moule dès le début.

La figure 55 présente les résultats pour cette simulation. On remarque d'abord que le fluide est représenté de manière réaliste grâce à un grand nombre de particules. Puisque $\eta_a > \eta_{adhe}$, le matériau peut adhérer dès les premiers instants de la simulation. t_{adhe} est élevé donc les particules fluides adhèrent lentement à la surface du moule.

Après 20 s nous observons l'apparition d'une fine couche de polyuréthane formée par une ou deux particules. Au même moment, on constate que le transfert de chaleur entre le moule et le fluide est bien représenté. Les particules ayant adhéré sont à la même température que celles du moule tandis que le mélange réactif au milieu est toujours à 25°C.

Ensuite avec l'augmentation de la viscosité apparaît le phénomène de cascade où le fluide qui commence à adhérer de manière significative à la paroi finit par retomber sous l'effet de la gravité.

A partir de 50 s, t_{adhe} commence à décroître de façon importante et combiné à l'augmentation de la viscosité du fluide, les particules adhèrent rapidement. Une couche homogène de polymère est formée par 3 ou 4 particules.

Entre 50 et 70 s, on observe ce qui pourrait être un écoulement rotationnel. Une grande quantité du matériau a déjà adhéré faisant apparaître la pièce rotomoulée mais le fluide restant crée un phénomène de vague en surface.

Après 70 s on peut voir apparaître une sorte de rotation solide où les particules fluides restantes se déplacent à la même vitesse que le moule. Le polymère est relativement bien réparti sur la paroi du moule. Les valeurs de η_a sont proches de celles de η_{gel} , et à ces viscosités les particules fluides “collent” sur la couche de polymère adhérent. Les dimensions de la pièce fabriquée sont quasiment figées et l’épaisseur est constituée d’approximativement 10 particules.

Une fois que la viscosité du fluide a atteint la viscosité au point de gel ($\eta_{gel} = 1500 \text{ Pa.s}$), la pièce se rigidifie, il n’y a alors plus d’écoulement et on peut donc arrêter la simulation.

Pour cette simulation les paramètres du modèle d’adhésion n’ont pas été déterminés expérimentalement et donc le processus d’adhésion ne correspond pas à la réalité pour ce matériau. Cependant nous avons pu observer les différents régimes hydrodynamiques qui apparaissent lors du rotomoulage. Le modèle d’adhésion développé semble donc efficace dans le cas d’une géométrie de moule simple et dans une configuration 2D. Des améliorations doivent toutefois être apportées pour éviter la formation d’agglomérats de particules comme nous pouvons le voir sur la pièce finale (70 s).

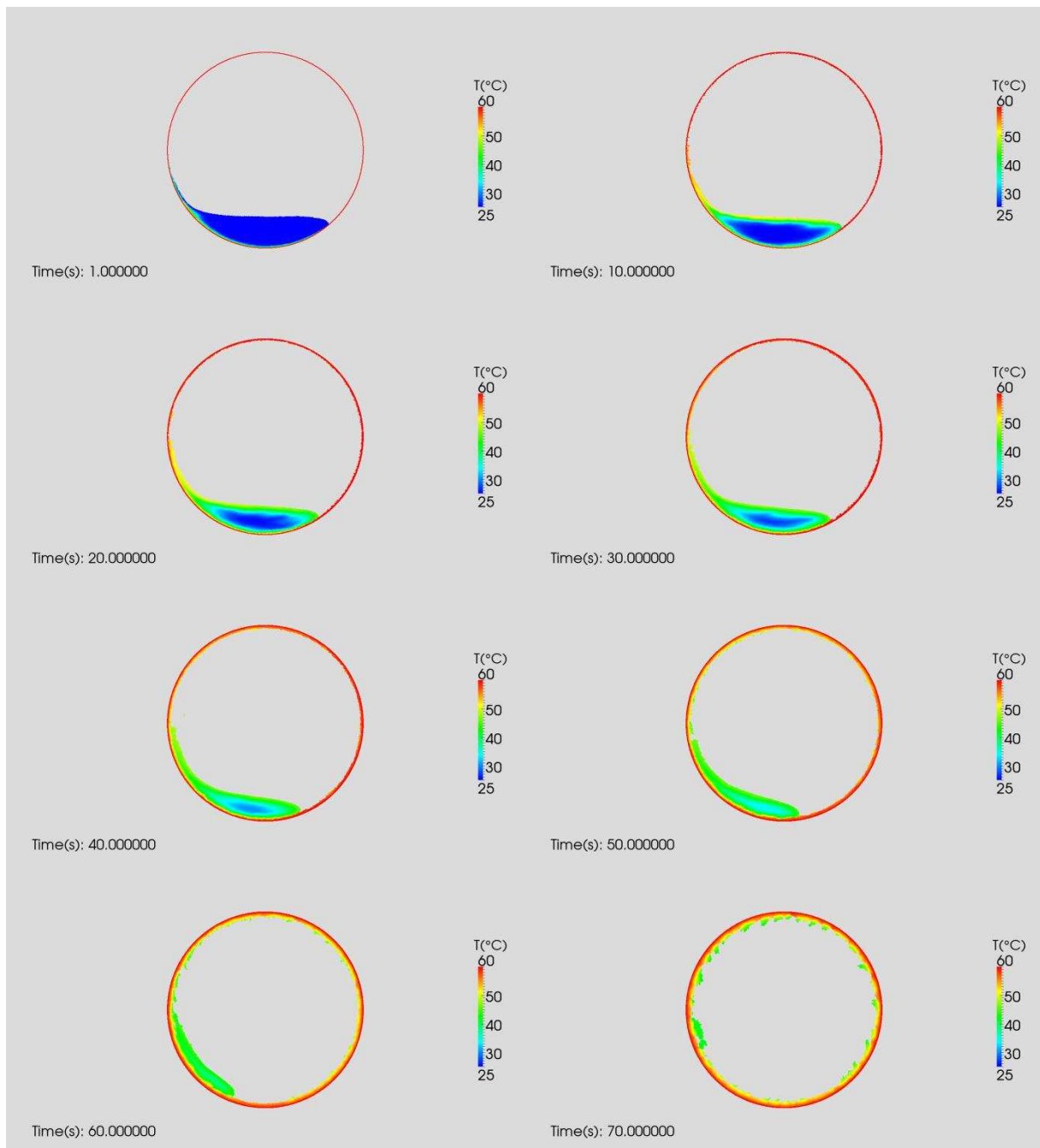


Figure 55 : Résultats SPH pour le cylindre en configuration 2D.

4.4.1.2 Hélice 2D

L'efficacité du modèle d'adhésion est cette fois testée sur une géométrie de moule plus complexe et toujours pour une configuration 2D. Par rapport à la simulation précédente, seule la géométrie change. Les paramètres du moule et du mélange réactif sont identiques.

La distance initiale entre les particules (dx) est de 0,8 mm. Le moule est représenté par environ 2000 particules et le fluide par 23 000 particules. Les résultats de cette seconde simulation sont présentés sur la figure 56. Comme précédemment, le comportement du fluide est réaliste grâce à un nombre élevé de particules utilisées pour modéliser le domaine d'étude et le transfert de chaleur est bien représenté. Cependant, à propos de l'adhésion du fluide, on constate qu'à la fin de la simulation seules les pales des hélices sont recouvertes d'une couche de matière alors que dans la partie centrale du moule très peu de particules fluides ont adhéré.

Ceci montre la nécessité de mieux connaître l'influence des paramètres du modèle d'adhésion artificielle afin de proposer des améliorations qui pourraient palier à ces difficultés. Ce sera le sujet du dernier chapitre dans lequel nous présenterons des études paramétriques ainsi que des perspectives d'amélioration pour le code SPH.

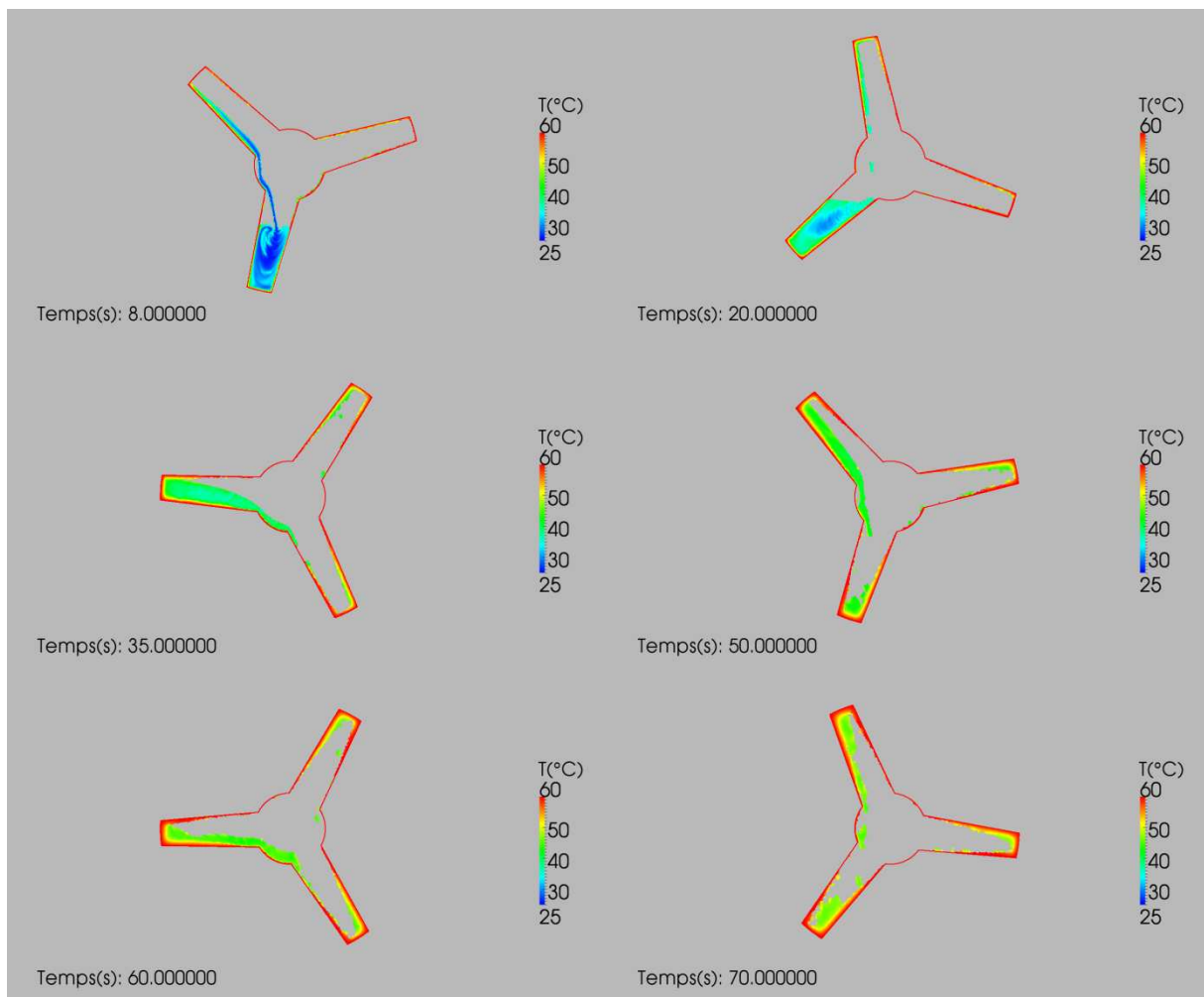


Figure 56 : Résultats SPH pour l'hélice en configuration 2D.

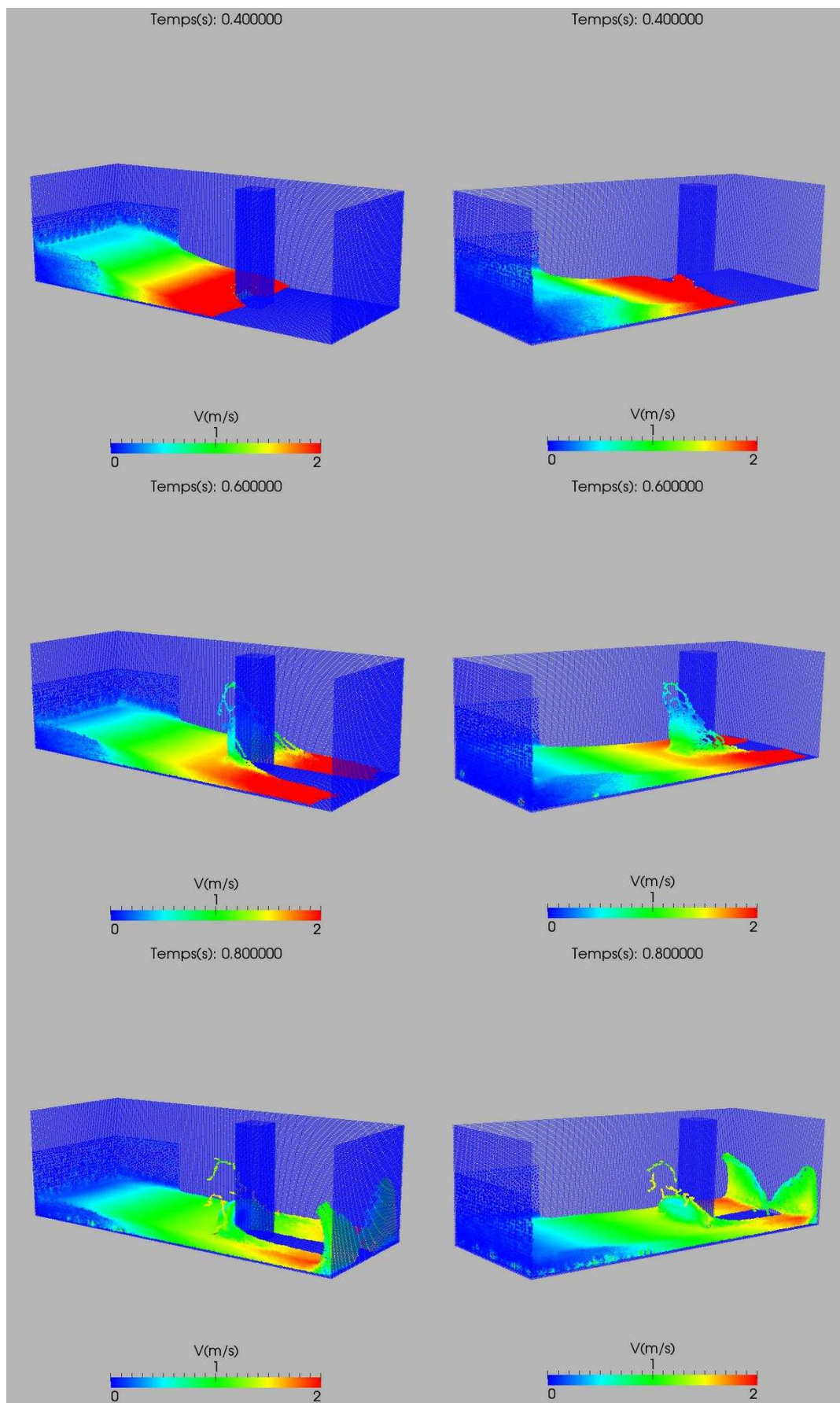


Figure 57 : Simulation du cas test de la rupture de barrage en configuration 3D.

4.4.2 Résultats 3D

Nous avons apporté au code SPH les modifications nécessaires pour simuler des écoulements en 3 dimensions. Le principal problème engendré par les simulations 3D est le temps de calcul puisqu'un nombre très élevé de particules est nécessaire pour obtenir des écoulements réalistes. La parallélisation du code ainsi que la mise en place d'un nouvel algorithme de recherche des particules voisines ont permis d'effectuer de telles simulations.

A titre d'exemple, la figure 57 montre les résultats du cas test de la rupture de barrage en 3D où la vague vient heurter un pilier avant de s'écraser sur le mur. Pour cette simulation, 400 000 particules ont été utilisées.

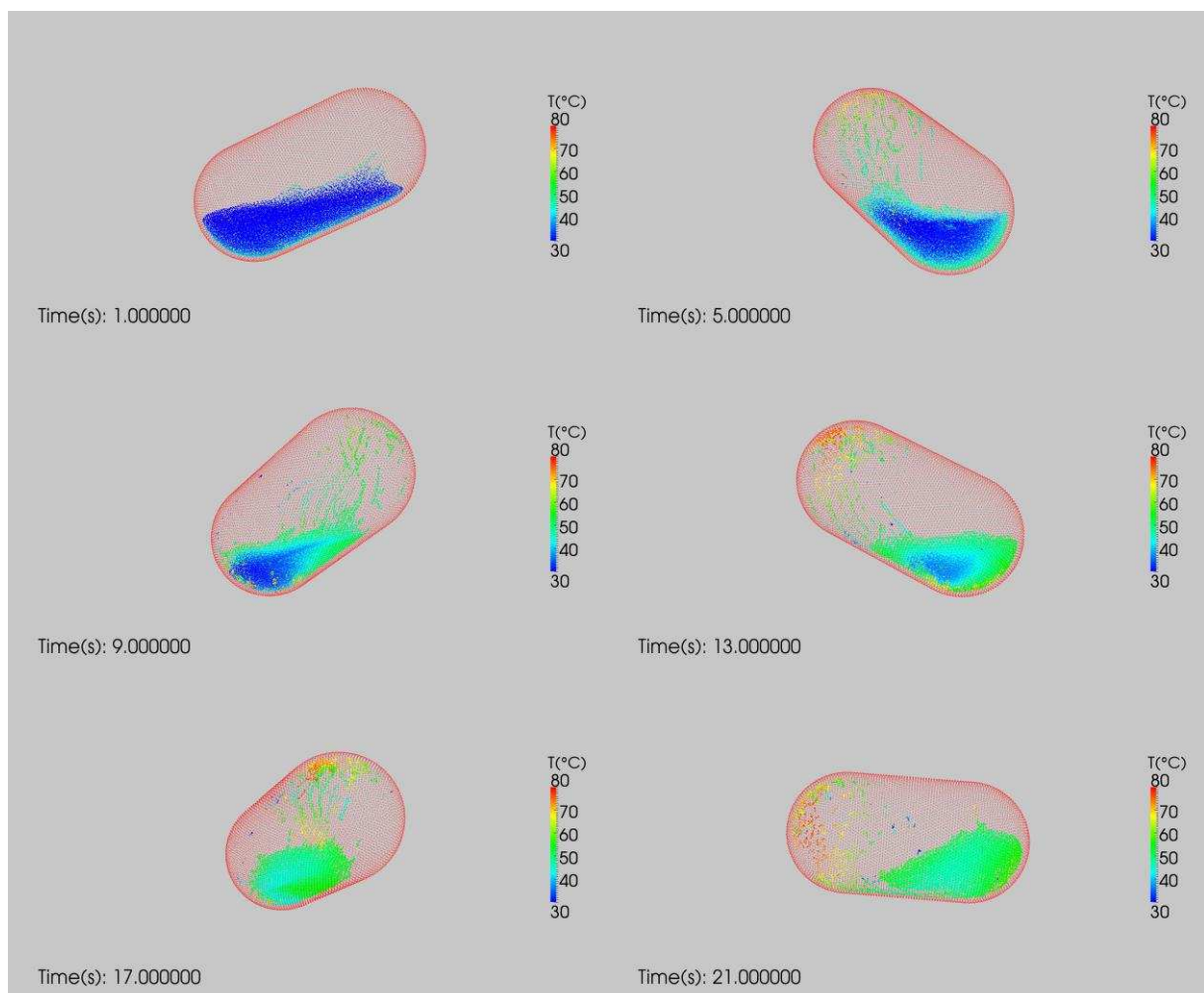


Figure 58 : Résultats SPH pour le cylindre 3D (35 000 particules).

4.4.2.1 Cylindre 3D

Comme pour les simulations 2D nous avons d'abord effectué des tests pour une géométrie de moule simple afin de vérifier l'efficacité du modèle d'adhésion en 3D. Le moule de forme cylindrique a une longueur de 20 cm et un diamètre de 10 cm. La distance initiale dx entre les particules est de 2.5 mm. Le moule est représenté par 12 000 particules solides et tourne autour de deux axes perpendiculaires. Ses vitesses de rotation sont de 5 et 7 rpm et sa température est fixée à 80°C. Le mélange réactif est représenté par 23 000 particules fluides et le changement de viscosité est pris en compte grâce au modèle rhéocinétique.

La quantité initiale de fluide introduite dans le moule correspond à la fabrication d'une pièce de 4 mm d'épaisseur. Puisque $dx = 2.5 \text{ mm}$, l'épaisseur de la pièce finale ne sera représentée que par une ou deux particules ce qui est trop peu. Pour éviter que la majorité de la matière adhère pendant la première rotation du moule, nous avons dû augmenter la valeur de t_{adhe} par rapport à la configuration 2D.

Les résultats de cette simulation sont montrés sur la figure 58. L'écoulement est plutôt bien représenté mais le transfert de chaleur semble trop rapide. Ceci peut s'expliquer par une résolution trop faible car le fluide n'est pas constitué de suffisamment de particules la valeur dx étant trop importante. La distribution de la matière sur la surface du moule n'est pas bonne : seules quelques particules ont adhéré en formant des sortes de lignes de polymère. Ces résultats s'expliquent en grande partie par le manque de particules pour modéliser le fluide.

Nous avons effectué la même simulation mais cette fois, la valeur de dx a été changée de 2.5 à 1 mm et la valeur de t_{adhe} utilisée était celle des simulations 2D. Le moule et le fluide sont à présent constitués par 400 000 particules. Comme le montre la figure 59, l'écoulement du fluide et le transfert thermique sont maintenant plus réalistes. Une meilleure adhésion des particules a ainsi permis la formation d'une couche homogène de polymère.

Le modèle d'adhésion semble donc également fonctionner dans le cas des simulations 3D. Toutefois l'épaisseur de la pièce finale sera seulement constituée par 4 particules ce qui est encore trop peu. La simulation réaliste des écoulements 3D ainsi que du processus d'adhésion de la matière sur le moule nécessite l'utilisation de plusieurs millions de

particules. Actuellement nous ne pouvons pas réaliser de telles études car les simulations de quelques centaines de milliers de particules nécessitent déjà plusieurs jours de calculs. Une des solutions permettant l'utilisation de millions de particules pour nos simulations serait de paralléliser le code à l'aide des cartes graphiques : Graphical Processing Unit (GPU). La vitesse d'exécution du code pourrait alors augmenter de un à deux décades par rapport à un processeur standard (CPU) [174].

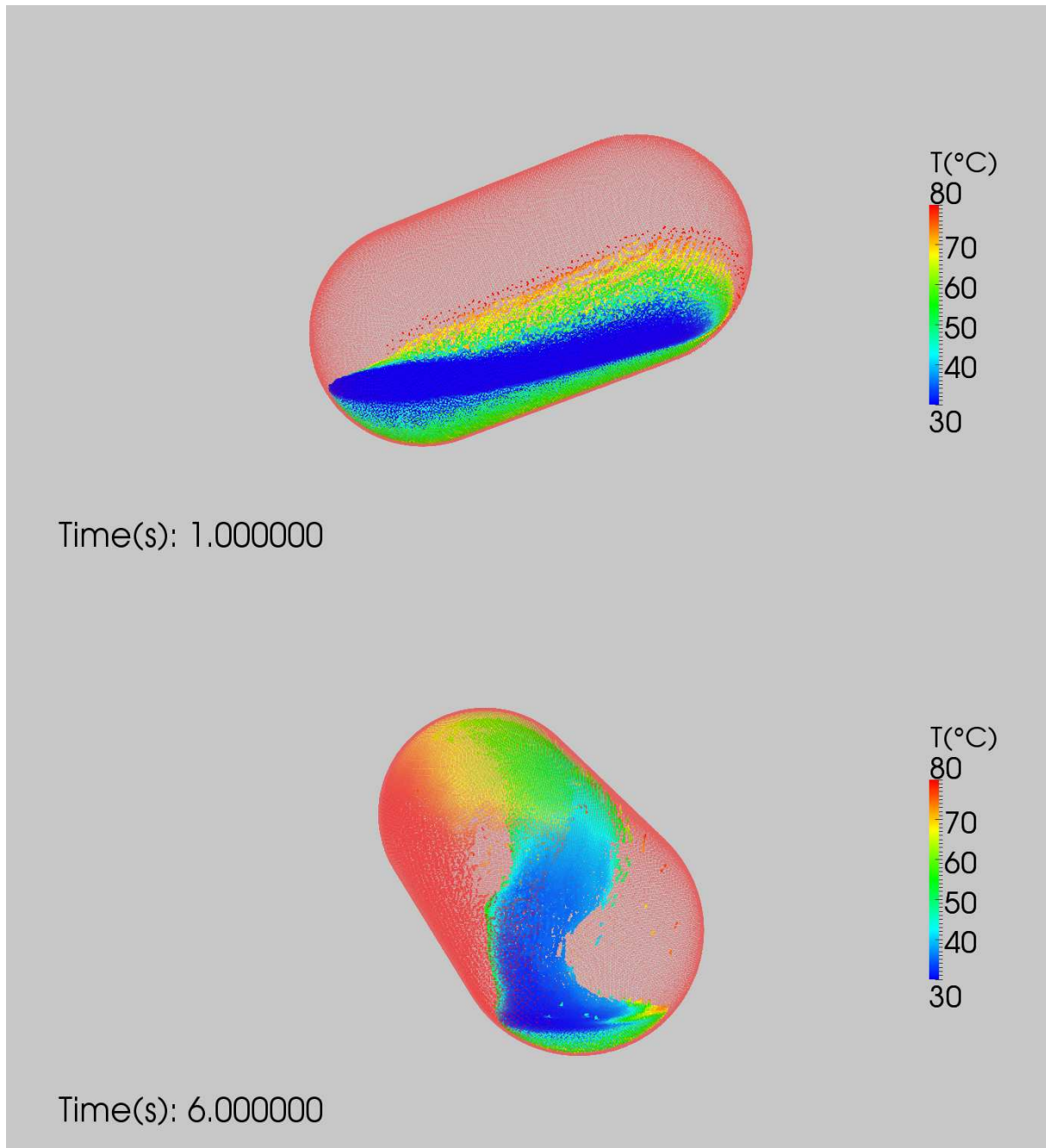


Figure 59 : Résultats SPH pour le cylindre 3D (400 000 particules).

4.4.2.2 Liner 3D

Nous avons également simulé le rotomoulage réactif pour une pièce industrielle de géométrie complexe. Cette pièce est le liner du réservoir du projet SAGANE. Les dimensions de ce liner de forme cylindre sont approximativement de 80 cm de longueur et de 20 cm de diamètre. Il y a également deux puits qui traversent cette pièce. Les conditions de simulation sont identiques à celles utilisées lors de la simulation précédente du cylindre. La figure 60 montre les résultats du liner lorsque $dx = 2.5 \text{ mm}$. 260 000 particules sont utilisées pour cette étude et les conclusions sont identiques à celles de l'étude du cylindre.

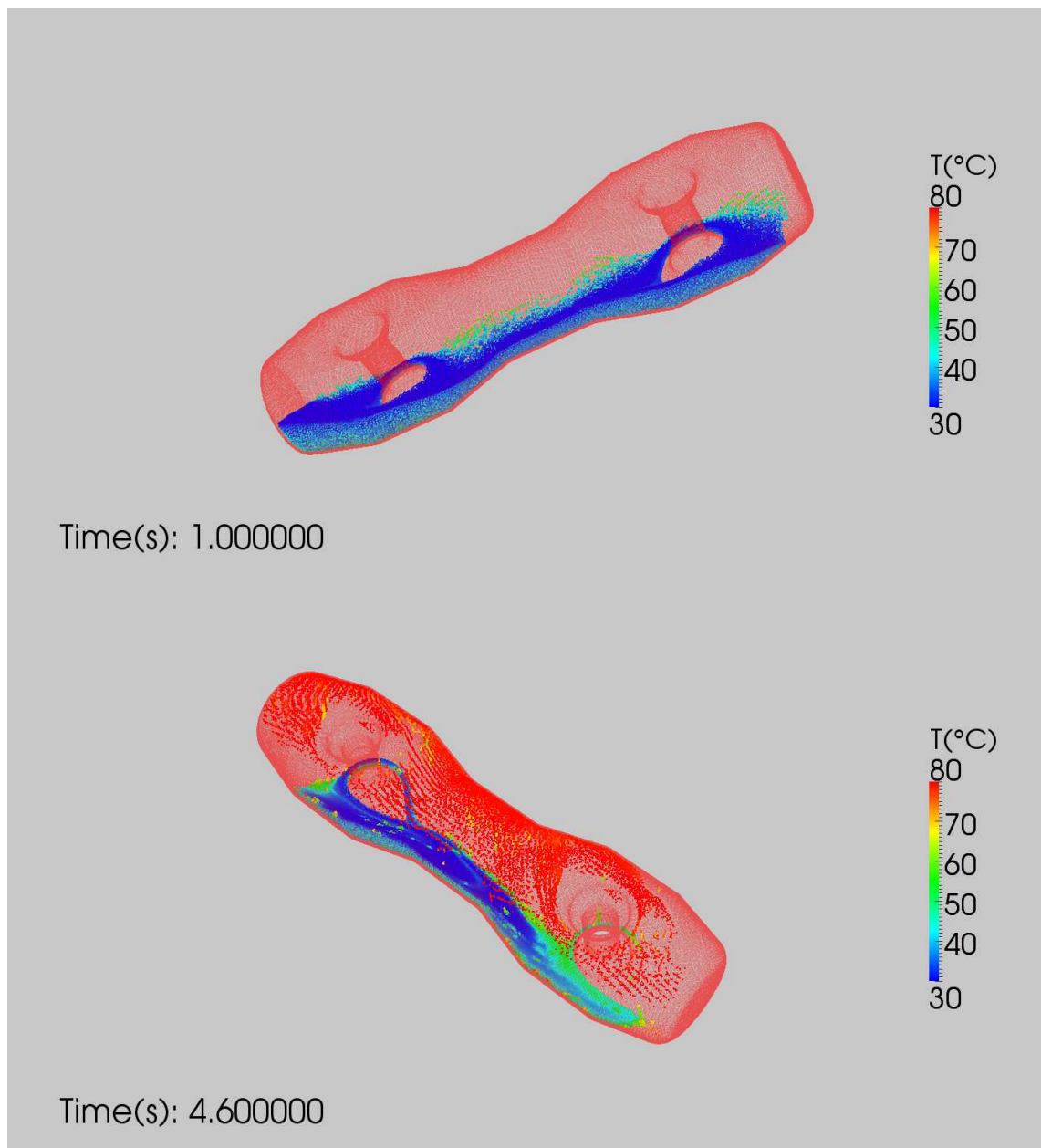


Figure 60 : Résultats SPH pour le liner 3D (260 000 particules).

Toutefois, même si le processus d'adhésion n'est pas encore assez réaliste, ces simulations peuvent déjà nous fournir des informations importantes concernant la mise en œuvre. La figure 61 présente la même simulation du liner sauf qu'ici $dx = 3\text{ mm}$ (140 000 particules). On observe que lorsque la viscosité devient importante, le fluide est bloqué dans la partie droite du moule. Ceci prouve donc que dans ces conditions de transformation le mélange réactif ne pourra pas bien se répartir sur la paroi du moule.

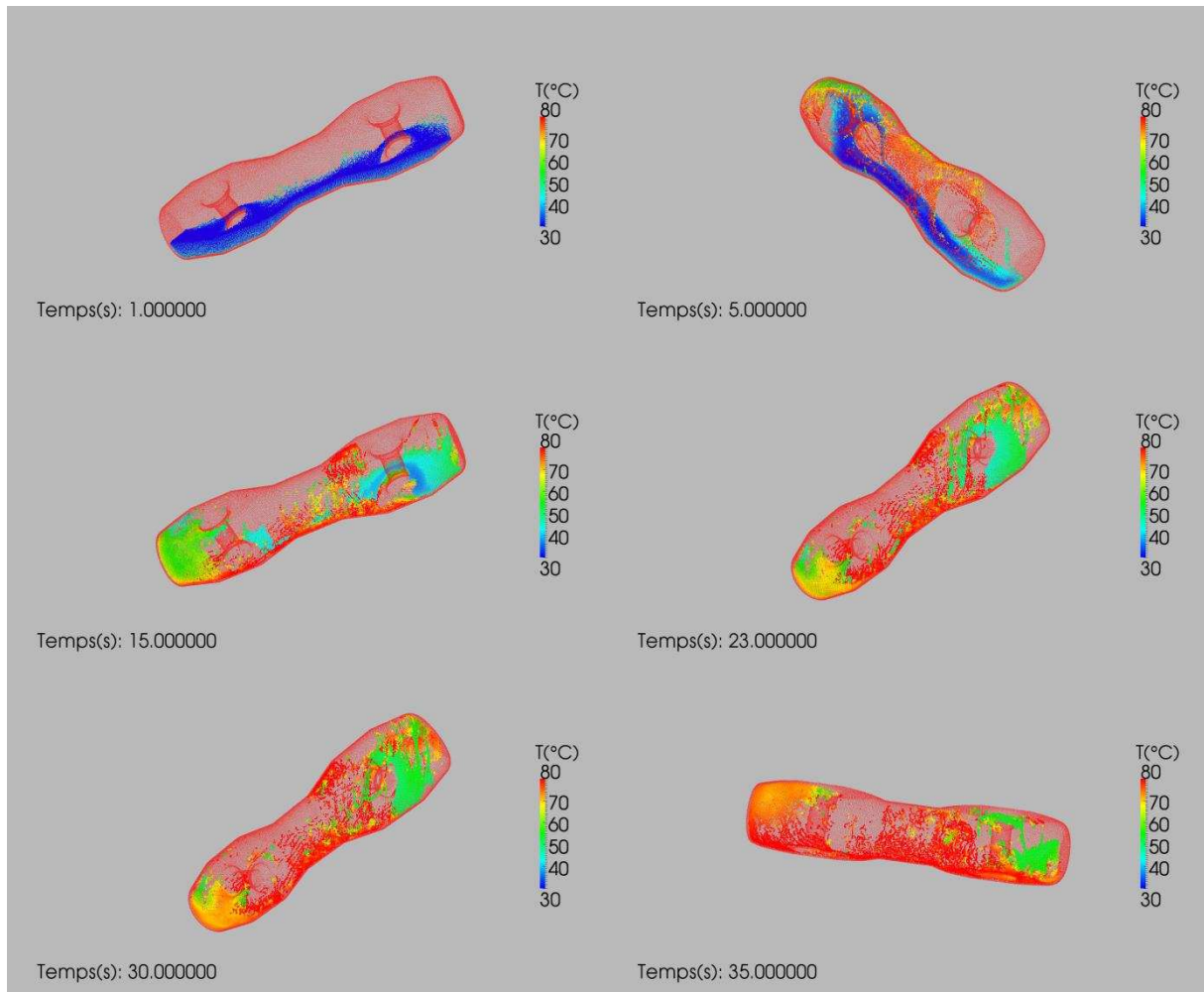


Figure 61 : Résultats SPH pour le liner 3D (140 000 particules).

Chapitre 5

Etudes paramétriques et perspectives d'amélioration du code SPH

5.1 Etude paramétrique du modèle d'adhésion	112
5.1.1 Temps d'adhésion	112
5.1.2 Distance d'adhésion	119
5.2 Etude paramétrique du matériau et du procédé	124
5.2.1 Résultats pour l'intervalle de temps de 0 à 5s	126
5.2.2 Résultats pour l'intervalle de temps de 5 à 20s	127
5.2.3 Résultats pour l'intervalle de temps de 20 à 60s	130
5.2.4 Conclusion pour les paramètres matériau et procédés	132
5.3 Conclusion des études paramétriques	134
5.4 Perspectives d'amélioration du code SPH	135
5.4.1 Viscoélasticité	135
5.4.2 Tension superficielle	136
5.4.3 Parallélisation sur GPU	138

Dans cette étude paramétrique nous avons fait varier les paramètres du modèle d'adhésion ainsi que les paramètres du matériau et du procédé. Nous voulions observer de manière qualitative leurs influences sur la formation des différents régimes hydrodynamiques observables lors du rotomoulage réactif ainsi que leurs influences sur la création des couches de polymère qui forment la pièce. Au cours de ces simulations notre critère de contrôle a été le pourcentage de matière qui adhère au moule en fonction du temps.

5.1 Etude paramétrique du modèle d'adhésion

Dans un premier temps nous avons étudié l'influence des paramètres du modèle d'adhésion artificielle (cf. paragraphe 4.2.3) sur la formation des couches de polymère ainsi que sur les différents types d'écoulements. Ces paramètres sont la distance d'adhésion (d_{adhe}) et le temps d'adhésion (t_{adhe}).

Pour effectuer cette étude, nous avons choisi une géométrie de moule simple. Il s'agit d'un cylindre en rotation selon son axe principal en configuration 2D. Son diamètre est de 11 cm, ce qui correspond au diamètre du cylindre du dispositif expérimental en développement (cf. paragraphe 2.3). La distance initiale entre les particules (dx) est de 0,5 mm et le fluide est représenté par environ 6000 particules. La vitesse de rotation du moule ainsi que la viscosité du fluide sont fixes durant toute l'étude et sont respectivement de 7,5 rpm et de 2 Pa.s. Ceci correspond à une vitesse de rotation standard et la valeur de la viscosité est équivalente à la viscosité d'un polymère qui commence à adhérer à la paroi d'un moule en rotation.

5.1.1 Temps d'adhésion

Le premier paramètre que nous avons fait varier est le temps d'adhésion. Pour observer l'effet et les valeurs limites de t_{adhe} dans cette configuration nous avons effectué des simulations pour une distance d'adhésion que nous pensions moyenne. Cette valeur est de 1mm et correspond à 2 dx . Nous avons fait varier t_{adhe} de 0,25 à 2,5 s par intervalles de temps de 0,25 s, ce qui correspond à un total de 10 simulations. La figure 62 représente l'ensemble des résultats concernant la variation de t_{adhe} . On y observe le pourcentage de matière qui a adhéré à la paroi du moule en fonction du temps.

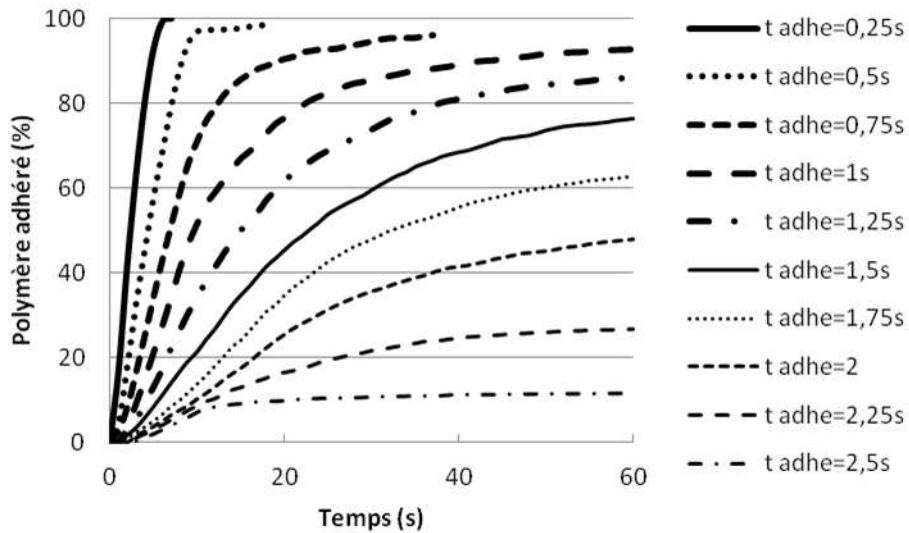


Figure 62 : Variation du pourcentage de polymère adhérent en fonction du temps et du paramètre t_{adhe} .

5.1.1.1 Influence du temps d'adhésion après 5s

Comme nous pouvons le prévoir la figure 62 nous informe que plus la valeur de t_{adhe} est faible plus le polymère adhère rapidement. Ainsi pour des valeurs de $t_{adhe} < 1$ s, et après seulement quelques secondes, environ 50 % de la matière a adhéré à la paroi.

La figure 63 illustre ces propos. On observe qu'après 5 s de simulation et lorsque $t_{adhe} < 0,5$ s, la majorité du polymère s'est fixée au moule. Pour les valeurs de t_{adhe} comprises entre 0,75 et 1,5 s une couche de polymère plus ou moins épaisse s'est formée. Elle est constituée de 3 à 6 particules. En revanche, pour les valeurs de $t_{adhe} > 1,5$ s, seule une fine couche de matière représentée par une à deux particules est observée.

D'après ces premiers instants de simulation on remarque également que lorsque la matière adhère trop rapidement on n'observe aucun régime d'écoulement particulier. En effet, pour $t_{adhe} = 0,25s$, la totalité de la matière a adhéré avant que le moule ne fasse une rotation complète. Pour les valeurs de t_{adhe} comprises entre 0,75 et 1,75s, on observe un phénomène de cascade qui s'amplifie lorsque t_{adhe} diminue. Quand $t_{adhe} > 1,75s$ seule une fine couche de matière adhère et le phénomène de cascade est très peu observé, le fluide restant principalement à l'état de flaque dans le fond du moule. On peut donc en déduire que les cascades ne peuvent être observées que lorsqu'une quantité assez importante de matière commence à adhérer au moule.

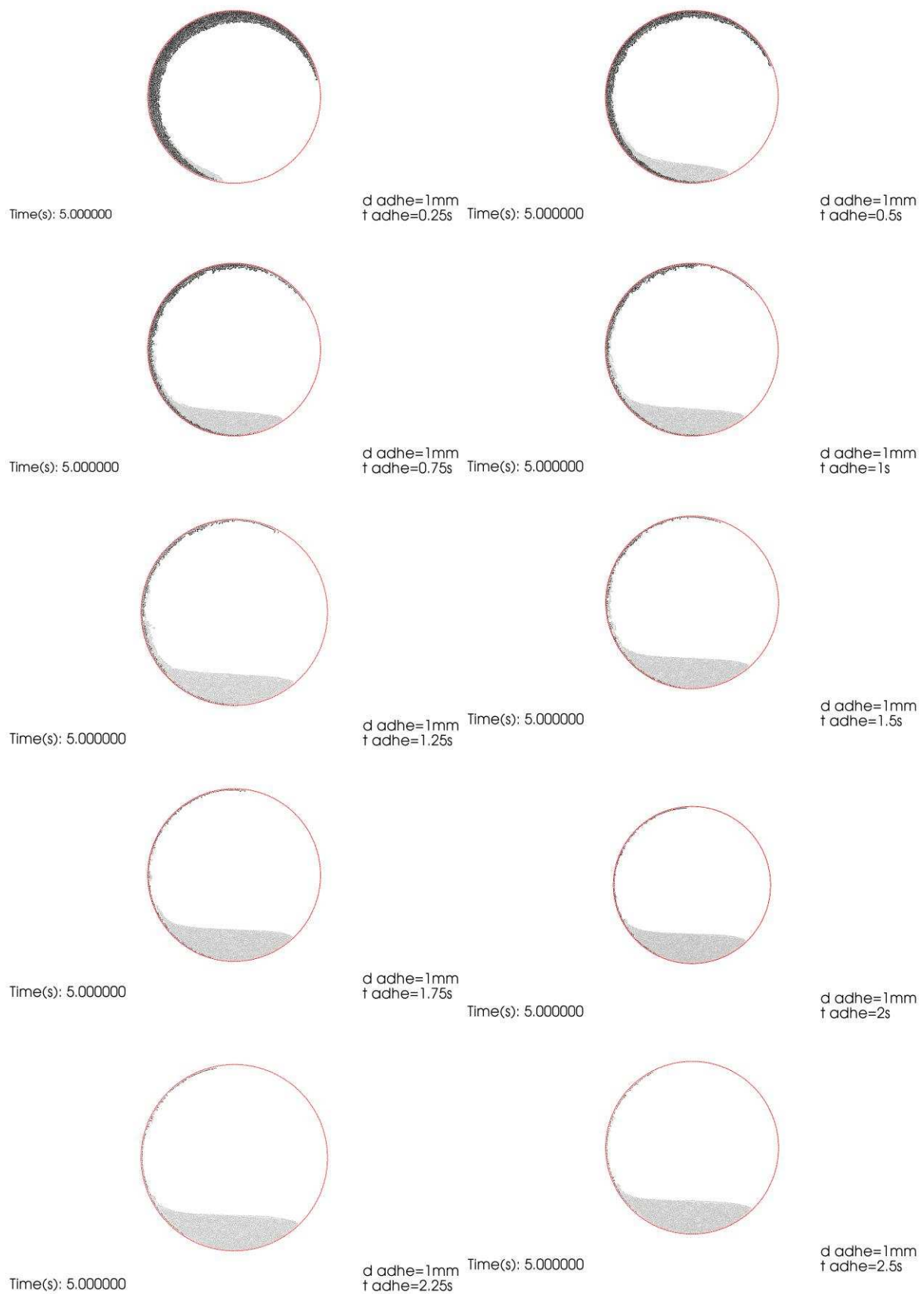


Figure 63 : Résultats après 5 secondes de simulation pour différentes valeurs de t_{adhe} .
Le moule est représenté en rouge, le fluide en gris et la matière adhéree en noir.

5.1.1.2 Influence du temps d'adhésion après 20s

La figure 65 présente les résultats pour différentes durées de t_{adhe} après 20s de simulation. Lorsque $t_{adhe} < 0,5s$ la matière a totalement adhéré. Pour les valeurs de t_{adhe} comprises entre 0,75 et 2s, on observe la formation d'une couche de matière d'épaisseur assez constante. La quantité de fluide restant est plus importante pour les valeurs de t_{adhe} élevées. Dans ces conditions des cascades sont observées. Pour $t_{adhe} > 2s$, une fine couche de matière s'est formée et le phénomène de cascade est légèrement observable.

5.1.1.3 Influence du temps d'adhésion après 60s

Les résultats après 60s de simulation sont montrés sur la figure 66. Pour les valeurs de t_{adhe} comprises entre 0,75 et 1,25s, la quasi-totalité du polymère a adhéré (environ 90%). Le processus d'adhésion devient très lent vers la fin de la simulation et on observe ce qui pourrait s'apparenter à un écoulement rotationnel. Ce ralentissement peut s'expliquer par différents phénomènes. Tout d'abord les irrégularités de la surface interne de la pièce. En effet, la surface interne n'étant pas lisse, le contact entre les particules fluides et les particules formant la pièce solide pose problème. Le fluide donne l'impression de glisser à la surface et de n'être en contact qu'avec les sommets des rugosités ou agglomérats. D'autre part la pression hydrostatique est moins importante lorsque la quantité de fluide est plus faible ce qui a peut être également un effet sur la gestion du contact entre le polymère fluide et le polymère adhérent.

Concernant les valeurs de t_{adhe} comprises entre 1,75 et 2s, une quantité importante de fluide a adhéré (environ 70%) mais on observe encore des cascades. Finalement pour $t_{adhe} > 2s$, le processus d'adhésion semble stoppé et on atteint un plateau à 30% de polymère adhérent. De plus, comme le montre la figure 64, on constate un problème de répartition des particules. Les distances entre ces dernières augmentent à la frontière fluide/solide. Elles se retrouvent ensuite à la surface du fluide. Ceci peut être dû à un problème de stabilité causé par d'éventuelles erreurs de précision des calculs pour déterminer la masse volumique ou bien à des effets dus à la viscosité. Dans tous les cas ce phénomène est à l'origine de l'arrêt du processus d'adhésion et n'a pas de sens physique.

$d_{adhe}=1\text{mm}$
 $t_{adhe}=2.5\text{s}$

Time(s): 60.000000

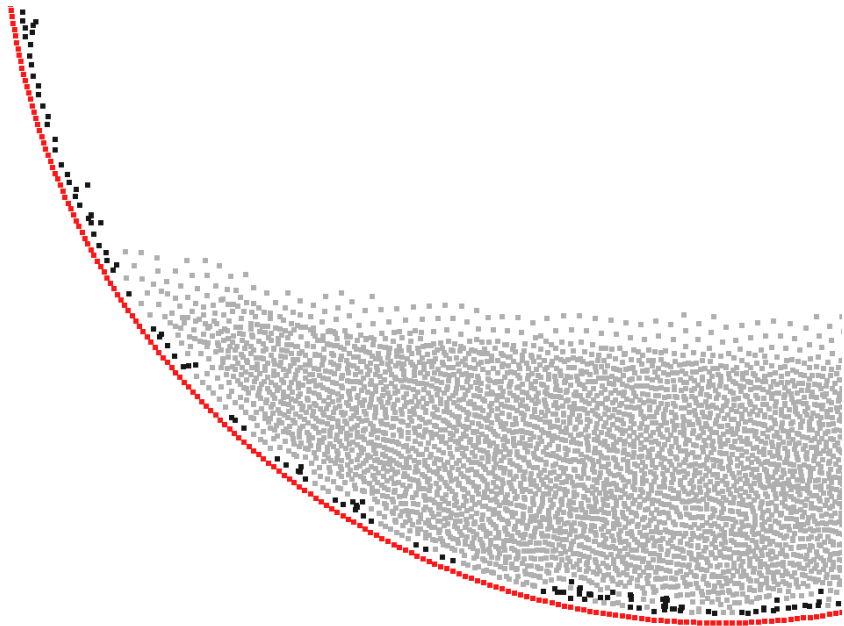


Figure 64 : Problème de répartition des particules en surface du fluide.

Le moule est représenté en rouge, le fluide en gris et la matière adhérente en noir.

5.1.1.4 Conclusion pour le temps d'adhésion

Nous avons fait varier le paramètre t_{adhe} du modèle d'adhésion pour identifier son influence ainsi que ses valeurs limites. Pour les valeurs de $t_{adhe} < 0,5\text{s}$, le processus d'adhésion est trop rapide. Lorsque $t_{adhe} > 1,25\text{s}$, l'adhésion du polymère sur le moule est trop lente et on observe l'apparition de phénomènes non physiques qui stoppent la fixation de la matière. Enfin, les meilleurs résultats ont été obtenus pour les valeurs de t_{adhe} comprises entre 0,75 et 1,25s. Dans ces conditions, on observe la meilleure formation des couches de matière. L'épaisseur de la pièce formée est plutôt homogène et on observe différents régimes d'écoulement au cours de la simulation, tels que des cascades et des écoulements rotationnels.

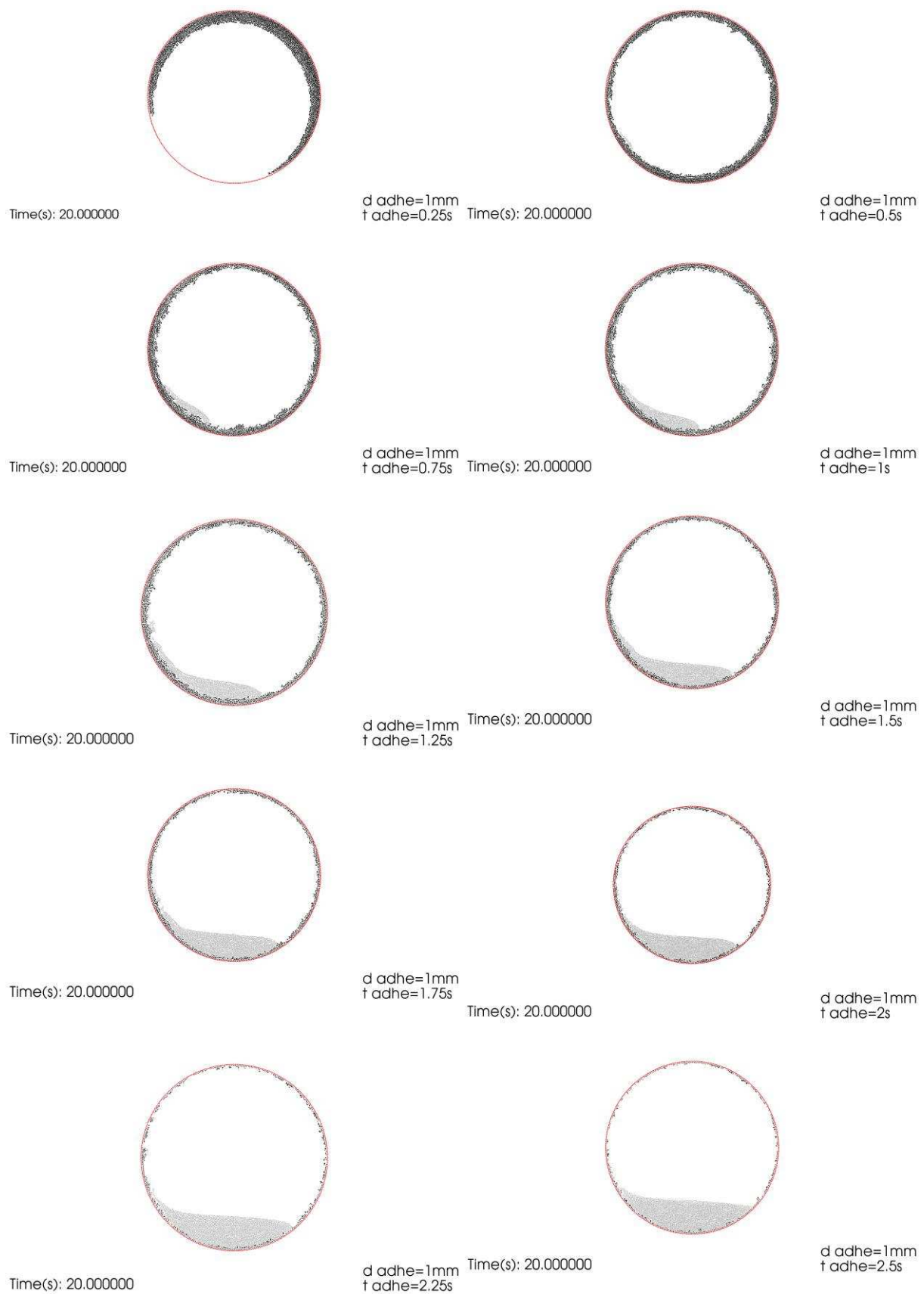


Figure 65 : Résultats après 20 secondes de simulation pour différentes valeurs de t_{adhe} . Le moule est représenté en rouge, le fluide en gris et la matière adhéree en noir.

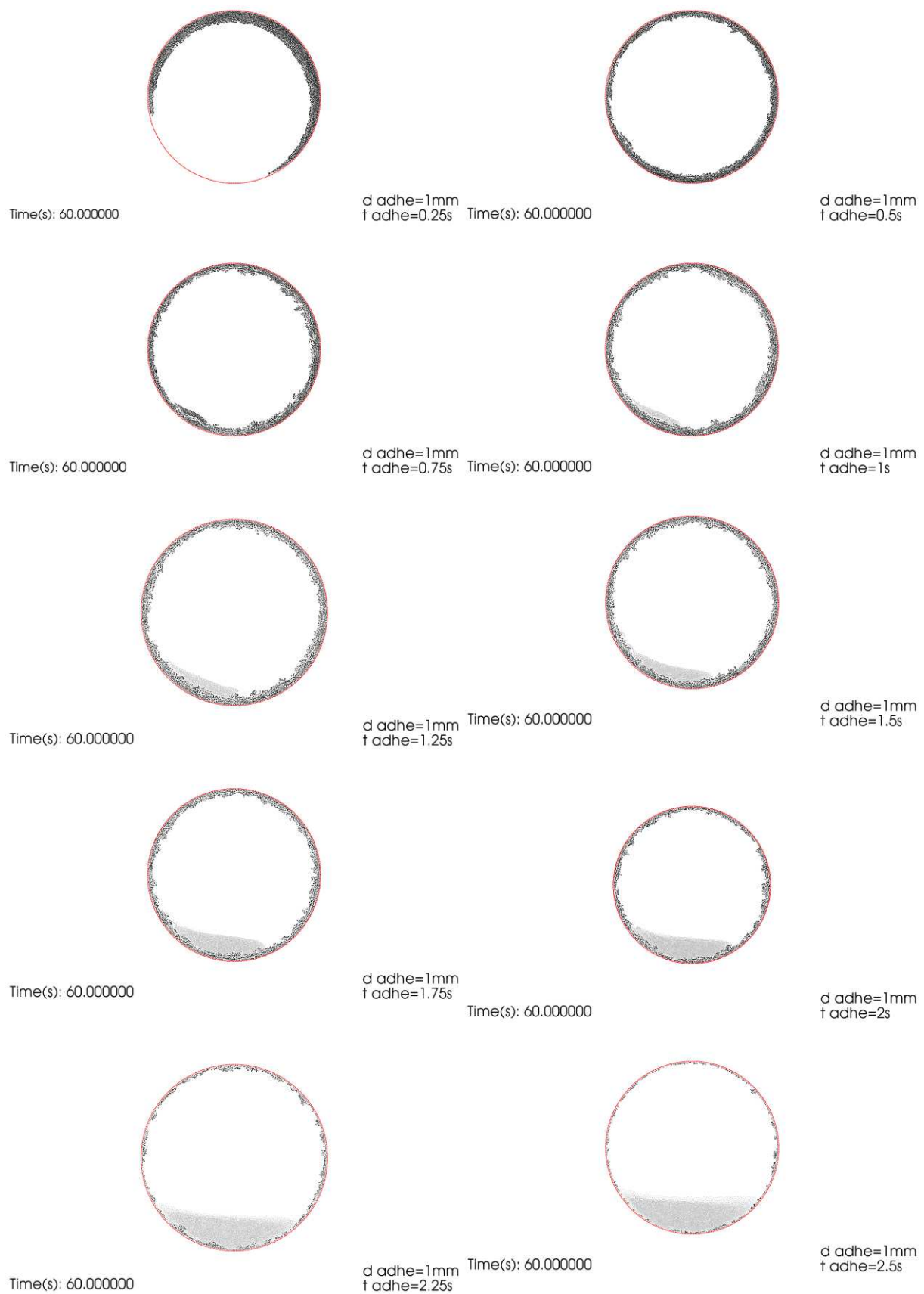


Figure 66 : Résultats après 60 secondes de simulation pour différentes valeurs de t_{adhe} . Le moule est représenté en rouge, le fluide en gris et la matière adhéree en noir.

5.1.2 Distance d'adhésion

A présent nous allons faire varier la distance d'adhésion (d_{adhe}) qui est le deuxième paramètre important du modèle d'adhésion du polymère.

Comme pour l'étude précédente nous avons fixé les paramètres de la matière et du procédé ($\eta = 2 \text{ Pa.s}$, $V = 7,5 \text{ rpm}$, $dx = 0,5 \text{ mm}$). Cette fois ci, et d'après les résultats obtenus lors de l'étude précédente, t_{adhe} a été fixé à 1s. Pour estimer l'influence du paramètre d_{adhe} ainsi que ses valeurs limites, nous l'avons fait varier de 0,5mm, qui est la valeur de dx , jusqu' à 1,5mm. Pour comparer les résultats des différentes simulations nous avons relevé le pourcentage de polymère adhérent en fonction du temps.

La figure 67 nous montre les résultats pour l'ensemble des simulations. D'après ce graphique on s'aperçoit rapidement que la valeur maximum pour d_{adhe} est de 1,25mm. En effet au-dessus de cette valeur les résultats sont très similaires et il s'agit donc de la borne supérieure concernant la valeur de ce paramètre. A l'opposé, pour $d_{adhe} = 0,5 \text{ mm}$, le polymère n'adhère pas. Il faut donc que d_{adhe} soit forcément supérieur à dx qui est la distance initiale entre chaque particule. d_{adhe} est donc un paramètre numérique dépendant de la valeur de dx qui est constante durant toute la simulation.

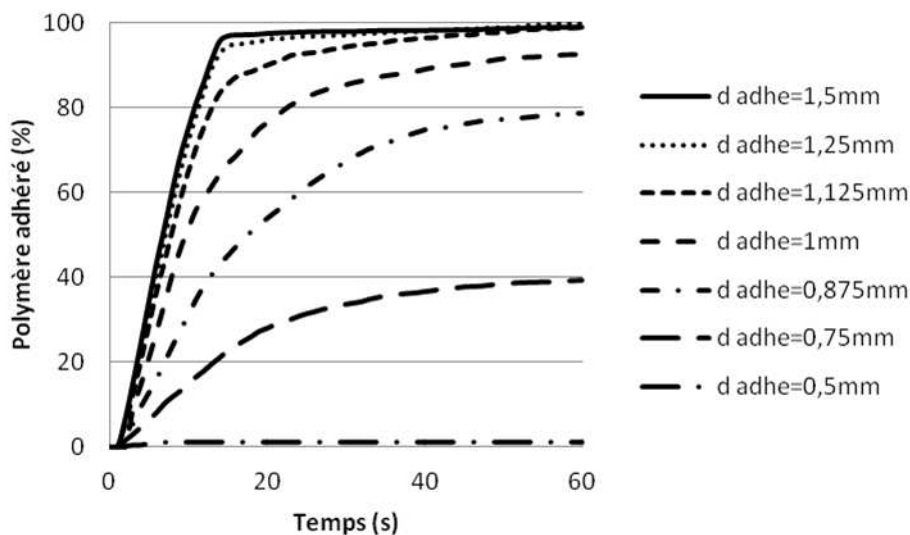


Figure 67 : Variation du pourcentage de polymère adhérent en fonction du temps et du paramètre d_{adhe} .

5.1.2.1 Influence de la distance d'adhésion après 5s

En complément du graphique de la figure 67, nous pouvons voir les résultats des simulations après 5s sur la figure 68. Tout d'abord on remarque que pour les valeurs de d_{adhe} comprises entre 1 et 1,5mm les résultats sont assez similaires lors des premiers instants des simulations et on observe la formation d'une couche de polymère assez épaisse. On note cependant que plus la valeur de d_{adhe} est élevée, plus le pourcentage de polymère adhérent est important. Lorsque $d_{adhe} < 1\text{mm}$ une fine couche de polymère se forme au contact du moule. Concernant les types d'écoulements observables durant ces premiers instants de simulation, pour $d_{adhe} > 1,25\text{mm}$ l'adhésion est trop rapide pour qu'on puisse observer la formation de cascades. En revanche le phénomène est visible pour les valeurs inférieures mais il tend à disparaître lorsque d_{adhe} décroît.

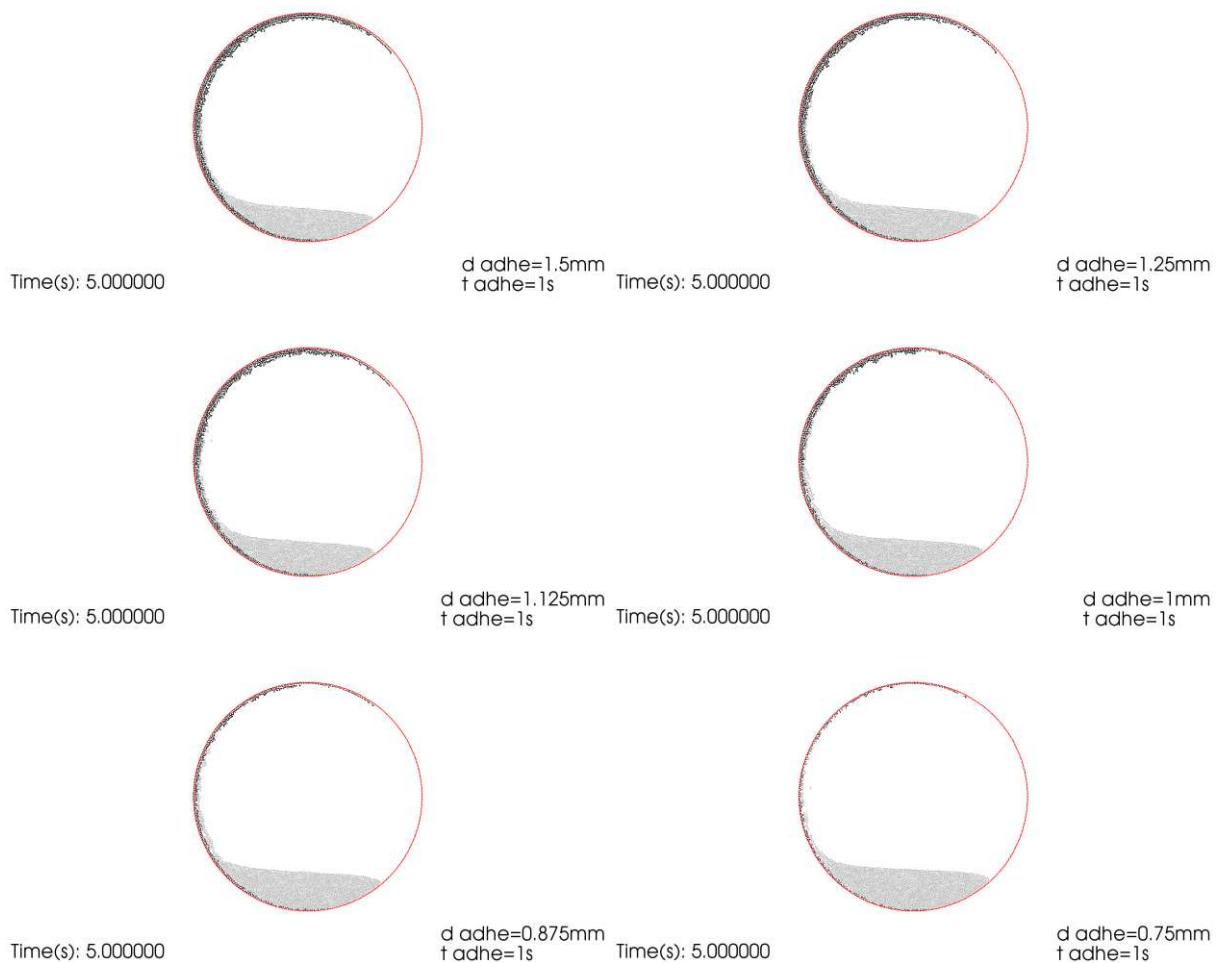


Figure 68 : Résultats après 5 secondes de simulation pour différentes valeurs de d_{adhe} . Le moule est représenté en rouge, le fluide en gris et la matière adhérente en noir.

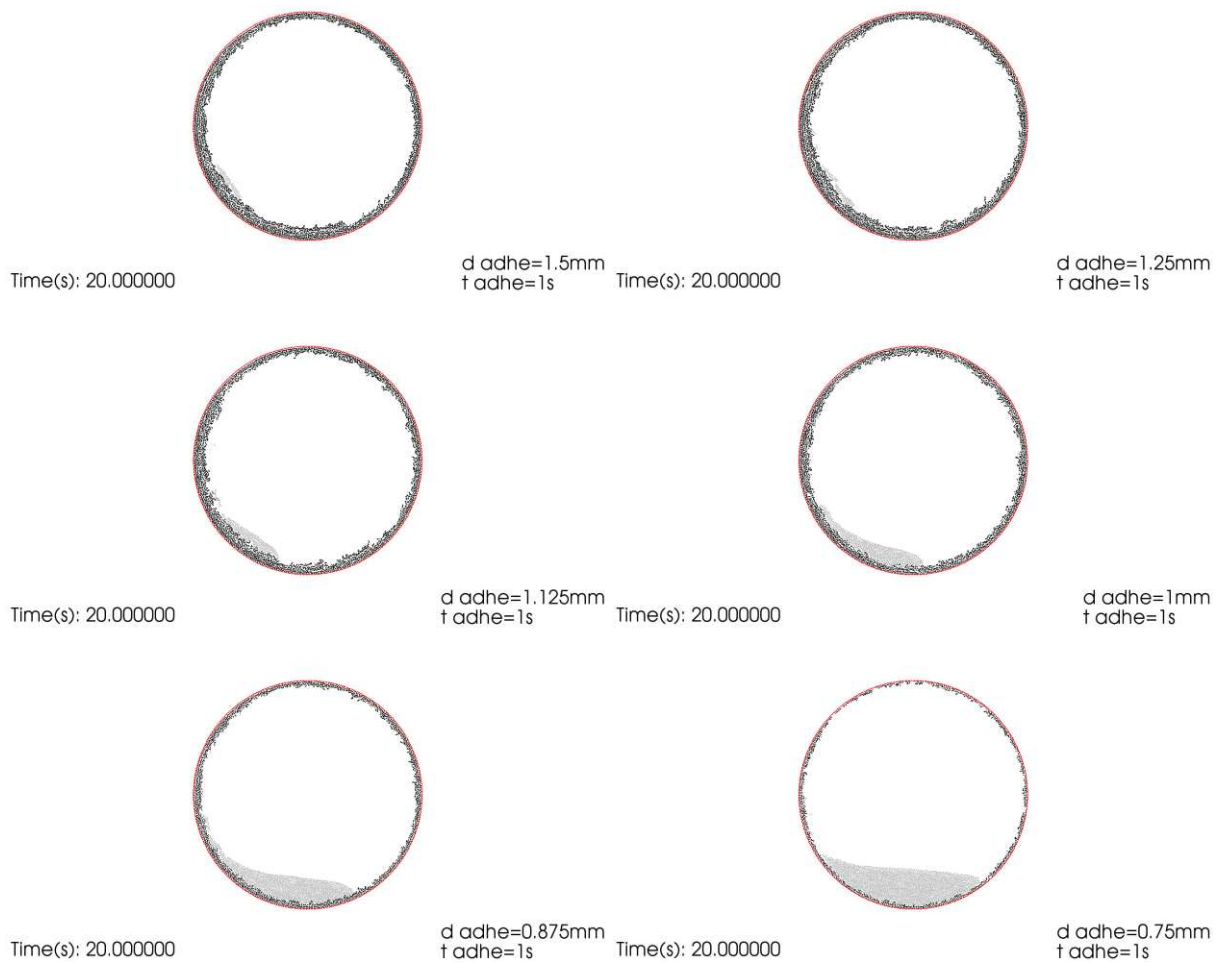


Figure 69 : Résultats après 20 secondes de simulation pour différentes valeurs de d_{adhe} . Le moule est représenté en rouge, le fluide en gris et la matière adhéree en noir.

5.1.2.2 Influence de la distance d'adhésion après 20s

La figure 69 présente les résultats pour les différentes valeurs de d_{adhe} après 20s de simulation. Pour les valeurs de $d_{adhe} \geq 1,125\text{mm}$ la matière a presque totalement adhéré. A cause de la formation rapide de la pièce l'épaisseur de la couche n'est pas constante. Par contre la surface interne est assez lisse et présente relativement peu d'aspérités. Il reste une très faible quantité de fluide et on observe un comportement du fluide qui s'approche de l'écoulement rotationnel. La quantité de fluide est devenue insuffisante pour observer les écoulements en cascades.

Quand la valeur de d_{adhe} est comprise entre 0,875 et 1mm, on constate que l'épaisseur de la couche formée est assez constante et que la surface interne est plutôt lisse. Environ 50 à 70% de la matière a adhéré et on peut encore observer des cascades.

Pour $d_{adhe} < 0,875\text{mm}$, l'épaisseur de la couche de polymère formée est constante et la vitesse de formation de cette couche est plutôt lente comparé aux autres cas. Approximativement 30% de la matière a adhéré et les cascades n'apparaissent pas. Ce phénomène ne peut pas se produire car il n'y a pas assez de matière qui adhère pour réussir à entraîner une quantité de fluide suffisante.

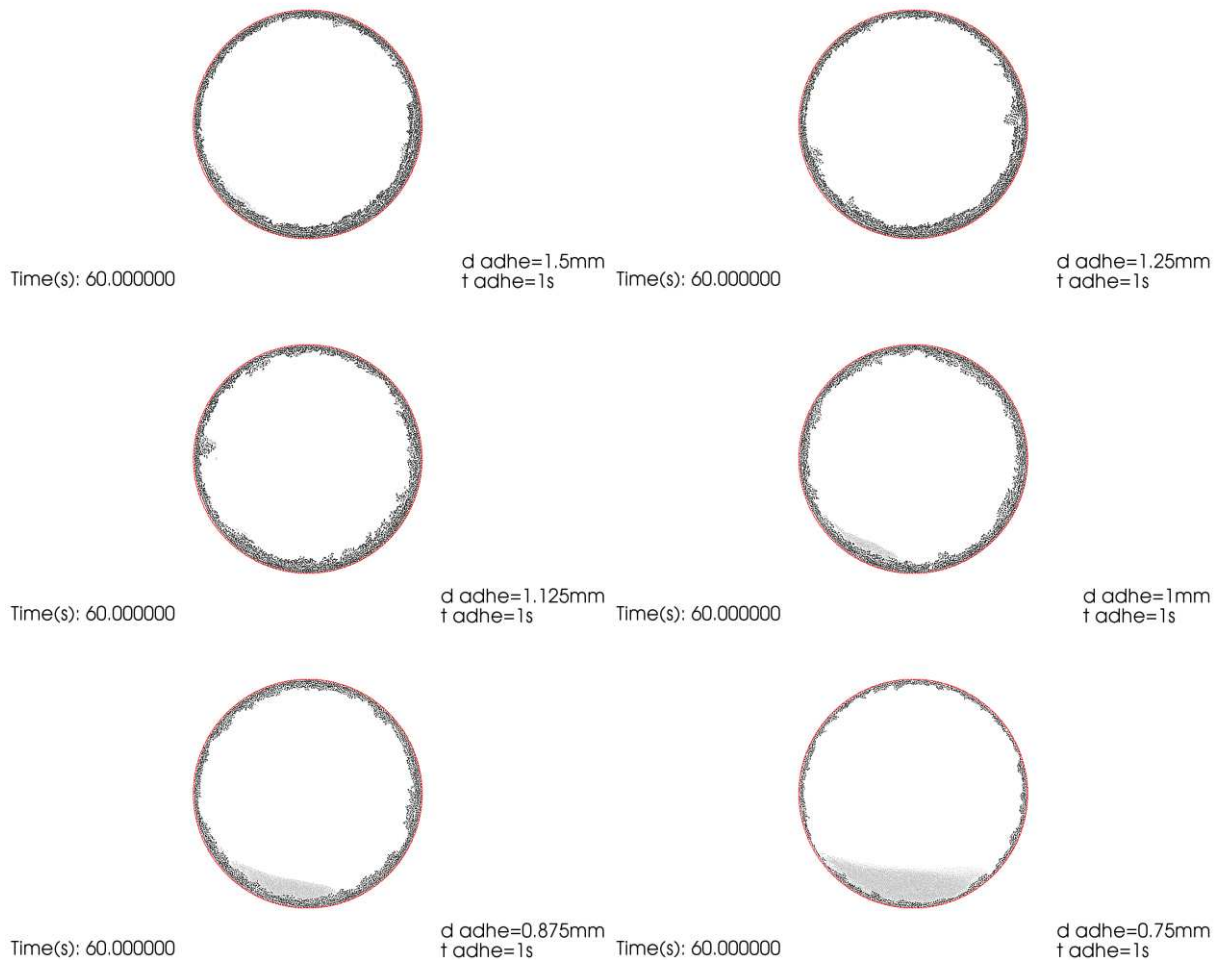


Figure 70 : Résultats après 60 secondes de simulation pour différentes valeurs de d_{adhe} . Le moule est représenté en rouge, le fluide en gris et la matière adhéree en noir.

5.1.2.3 Influence de la distance d'adhésion après 60s

Les résultats après 60s de simulation sont montrés sur la figure 70. Pour $d_{adhe} \geq 1,125$ la matière a totalement adhéré et la pièce n'a pas une épaisseur constante.

Lorsque les valeurs de d_{adhe} sont comprises entre 0,875 et 1mm, au moins 80% du polymère a adhéré et les cascades ne sont plus observables.

Pour $d_{adhe} = 0,75$ mm on observe un plateau à 40% de polymère adhéré, le processus semble se stopper et un comportement non-physique est identifié comme précédemment (figure 66). La distance entre les particules fluides en contact avec les particules du moule ou de la matière fixée augmente, ceci pouvant être dû à un problème lié à la viscosité et/ou à la densité.

5.1.2.4 Conclusion pour la distance d'adhésion

Les meilleurs résultats ont été observés pour les valeurs de d_{adhe} comprises entre 0,875 et 1,125mm. La plage des valeurs est plus réduite que pour t_{adhe} et lorsque l'on change les valeurs, l'effet sur la quantité de matière adhéree est moins significatif que lors de l'étude précédente où on a fait varier t_{adhe} . On peut donc en déduire que le paramètre t_{adhe} a un effet plus important que le paramètre d_{adhe} sur le processus d'adhésion. D'autre part, d_{adhe} est un paramètre numérique dépendant de la distance initiale entre les particules (dx). Nous avons observé que la valeur de d_{adhe} devait être d'environ $2 dx$.

Les figures 71 et 72 viennent confirmer cette affirmation. Pour des valeurs de dx égales à 0,75 et 1mm, lorsque $d_{adhe} = 1,5dx$, on observe des irrégularités dans la formation des couches alors que pour des valeurs de $d_{adhe} = 2dx$ les couches sont beaucoup plus uniformes.

Finalement on peut déduire de ces résultats que la valeur de d_{adhe} doit être comprise entre $1,75$ et $2,25dx$. Dans ces conditions nous avons observé les épaisseurs de pièces les plus constantes avec des surfaces internes assez lisses.



Figure 71 : Influence de d_{adhe} sur le processus d'adhésion pour $dx=1mm$. Le moule est représenté en rouge, le fluide en gris et la matière adhéree en noir.



Figure 72 : Influence de d_{adhe} sur le processus d'adhésion pour $dx=0,75mm$. Le moule est représenté en rouge, le fluide en gris et la matière adhéree en noir.

5.2 Etude paramétrique du matériau et du procédé

L'objectif de la deuxième étude paramétrique est d'identifier l'influence des paramètres tels que la viscosité (η), la vitesse de rotation du moule (V) et la hauteur initiale de matière dans le moule (H) sur l'écoulement du fluide et la formation des couches de polymère.

Comme pour l'étude paramétrique concernant le modèle d'adhésion, nous avons utilisé le modèle du cylindre en configuration 2D pour effectuer les simulations. Son diamètre est de 11cm et les valeurs des paramètres du modèle d'adhésion seront fixes pour toutes les simulations soit 1s pour t_{adhe} et 1mm pour d_{adhe} . Ces valeurs correspondent à des valeurs moyennes obtenues lors de la précédente étude paramétrique. L'écoulement et la vitesse de formation des couches de polymère résultant de ces valeurs ne représenteront pas nécessairement la réalité physique du processus d'adhésion, mais le but de cette étude est d'estimer de manière qualitative l'influence de certains paramètres matériau et procédés.

Pour chacun des paramètres (η , V et H), nous avons choisi deux valeurs distinctes afin de clairement identifier leurs influences. Les valeurs choisies pour η sont 5 et 20 Pa.s, celles pour V sont de 5 et 10 rpm. Concernant H nous avons choisi les valeurs de 13 et 24mm, ce qui correspond à une épaisseur finale de la pièce de respectivement 3 et 6mm.

Le tableau 3 est un récapitulatif des différents tests effectués avec les valeurs des paramètres.

N° test	η (Pa.s)	V (rpm)	H (mm)
1	5	5	3
2	5	10	3
3	5	5	6
4	5	10	6
5	20	5	3
6	20	10	3
7	20	5	6
8	20	10	6

Tableau 3 : Récapitulatif des conditions de simulation pour chaque test.

Comme précédemment au cours des simulations, nous avons mesuré le pourcentage de polymère adhérent pour estimer l'influence des différents paramètres.

La figure 73 présente l'ensemble des résultats pour les 8 configurations. Afin d'analyser ces résultats de manière plus fine nous avons séparé la durée de la simulation selon trois intervalles de temps : 0 à 5s, 5 à 20s et 20 à 60s.

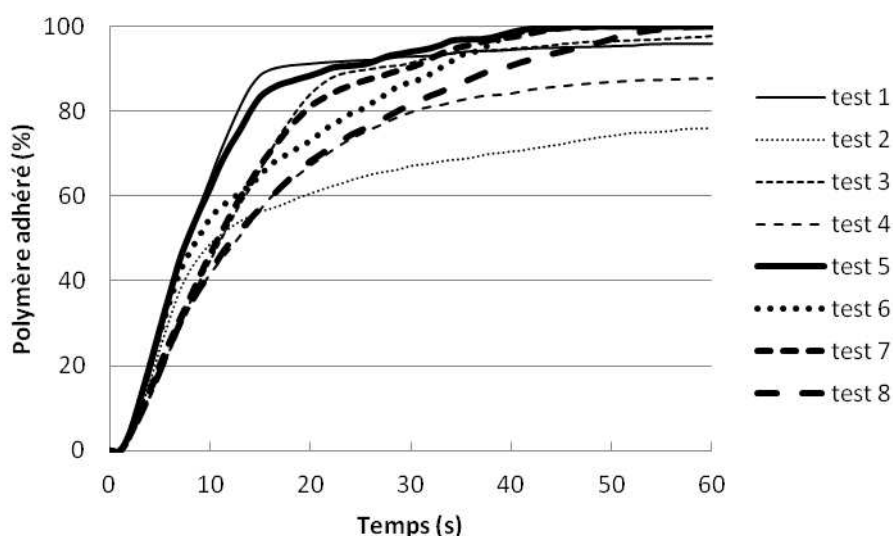


Figure 73 : Résultats complets de l'étude paramétrique matériau et procédé.

5.2.1 Résultats pour l'intervalle de temps de 0 à 5s

Les résultats des 5 premières secondes des simulations sont présentés sur les figures 74 et 75. La première est un agrandissement de la figure 73 sur les premiers instants des simulations. Sur la deuxième on peut visualiser les états des simulations après 5s.

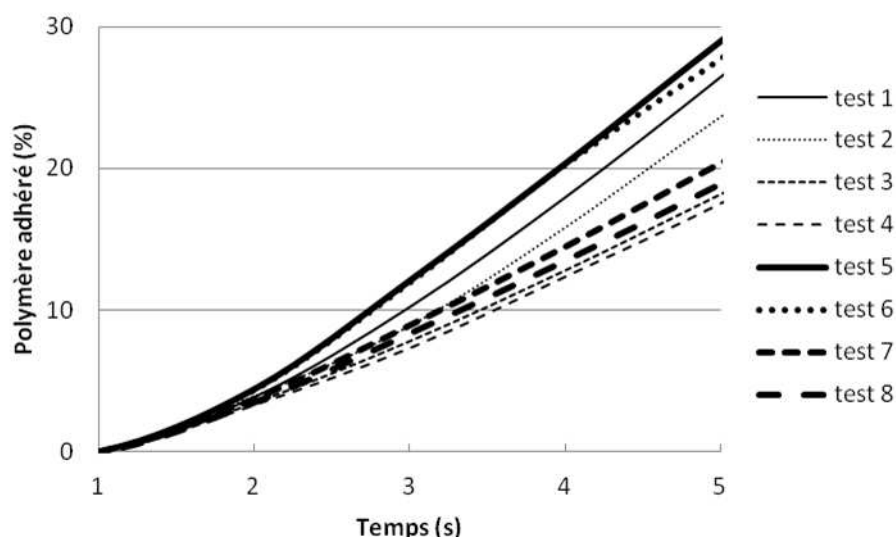


Figure 74 : Résultats de l'étude paramétrique matériau et procédé entre 0 et 5 s.

Premièrement on constate que selon les cas le pourcentage de polymère adhérent varie de 18 à 28%. L'adhésion est la plus rapide pour les tests 5 et 6, c'est-à-dire pour les faibles quantités de matière et les hautes viscosités. A contrario, l'adhésion la moins rapide est observée pour les cas 3 et 4 lorsque la viscosité du fluide est plus faible et que la hauteur du fluide dans le moule est plus importante. Ceci s'explique par le fait que lorsque la viscosité est élevée les particules sont moins mobiles. Elles adhèrent donc plus rapidement puisque le modèle d'adhésion développé fait intervenir une durée (t_{adhe}).

Les types d'écoulements rencontrés pendant les premiers instants de simulation sont les cascades. Elles sont observées pour toutes les configurations, excepté pour les tests 1 et 3 où le processus d'adhésion est trop rapide. Ceci signifie donc qu'à faible viscosité et faible vitesse de rotation, le phénomène n'apparaît pas. Par contre lorsque la viscosité et la vitesse de rotation sont élevées, le phénomène apparaît de manière très nette. Dans le cas d'une viscosité faible et d'une vitesse de rotation élevée, les cascades sont observées.

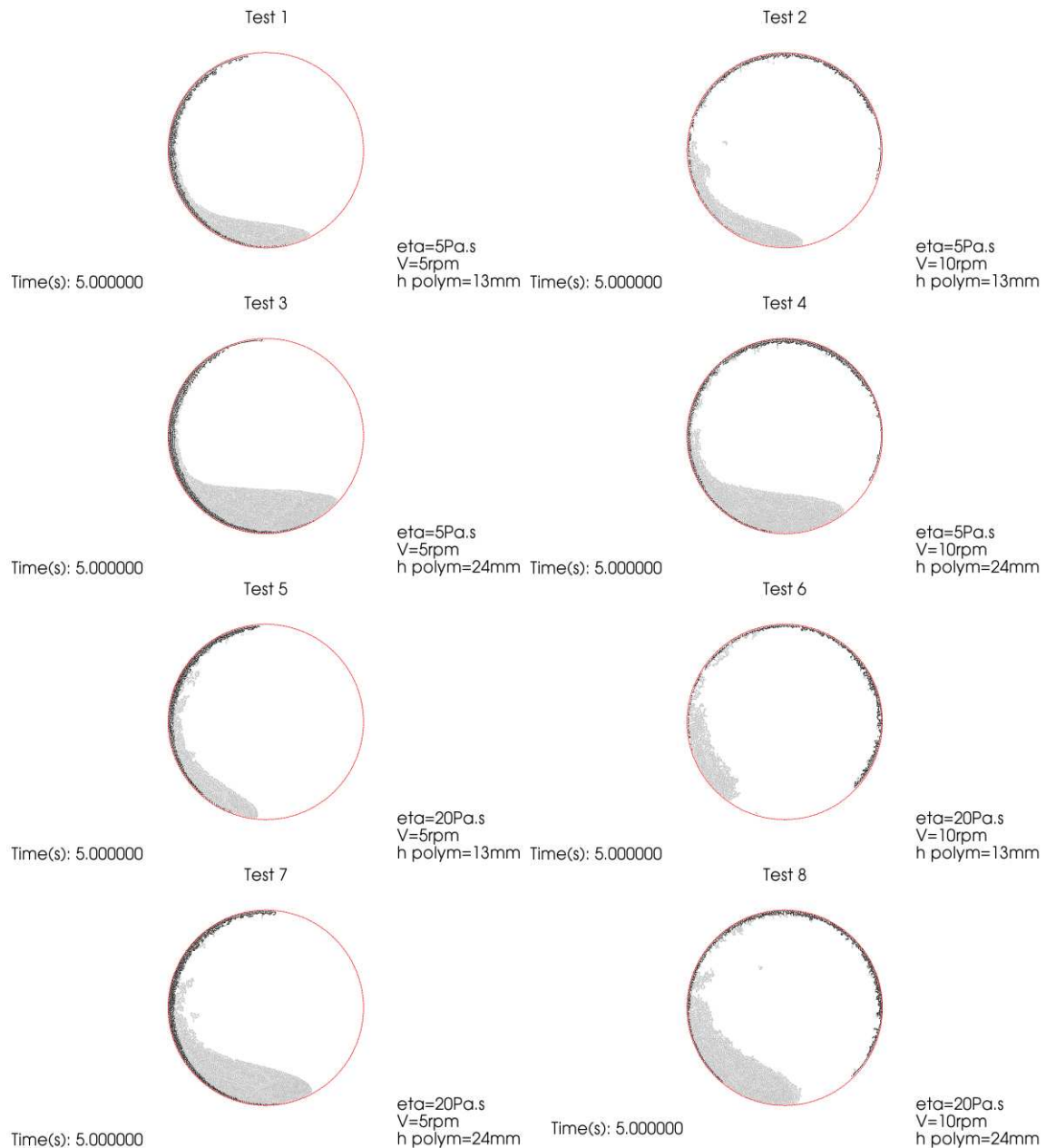


Figure 75 : Résultats de l'étude paramétrique matériau et procédé après 5s. Le moule est représenté en rouge, le fluide en gris et la matière adhérente en noir.

5.2.2 Résultats pour l'intervalle de temps de 5 à 20s

Comme le montre la figure 73, c'est pendant ce laps de temps que la plus importante quantité de polymère a adhéré au moule. Les résultats pour cet intervalle de temps sont présentés sur la figure 76. Après 20s, de 60 à 90% de la matière a adhéré selon les configurations. La figure 77 permet de visualiser les résultats de ces simulations après 20s.

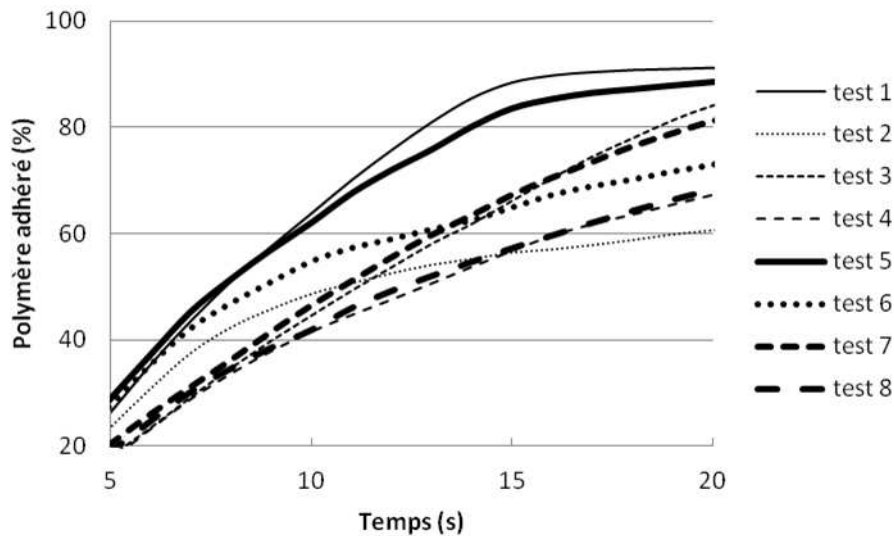


Figure 76 : Résultats de l'étude paramétrique matériau et procédé entre 5 et 20 s.

Tout d'abord on observe clairement que les courbes évoluent par paires. Ainsi on trouve les couples suivants : (1, 5), (2, 6), (3, 7) et (4, 8). Le paramètre qui diffère au sein de chaque couple est la viscosité. On peut donc en déduire que d'après la configuration de nos simulations, η a un effet relativement faible sur le processus d'adhésion comparé à V et H. Or d'un point de vue physique cette constatation est fautive car plus η est élevé plus le matériau adhère rapidement à la paroi du moule. A présent nous allons analyser un peu plus en détail l'évolution de chaque binôme.

Le couple (1, 5) présente les configurations pour lesquelles le polymère adhère le plus rapidement. Jusqu'à 10s les courbes 1 et 2 se superposent et ensuite on constate que lorsque η est plus faible, la matière adhère un peu plus rapidement. Après 15s, environ 85% de la matière a adhéré au moule. On atteint alors un plateau et le processus d'adhésion est fortement freiné. Comme le montre la figure 79, le matériau a presque totalement adhéré à cet instant.

Concernant le couple (2, 6) on observe durant les 10 premières secondes un comportement similaire aux autres courbes puis il se produit un net ralentissement de l'adhésion. Pour une viscosité élevée on observe toutefois un pourcentage de polymère adhérent un peu plus élevé. Les raisons principales de ce comportement sont une faible quantité de matière dans le moule et une vitesse de rotation élevée. La rugosité de la surface et la vitesse de rotation élevée empêchent le polymère d'adhérer correctement. Le fluide a tendance à glisser à la

surface des rugosités et la frontière entre les particules fluides et solides n'a pas alors un comportement physique. Au cours de cette période on a pu observer des cascades dans les deux cas.

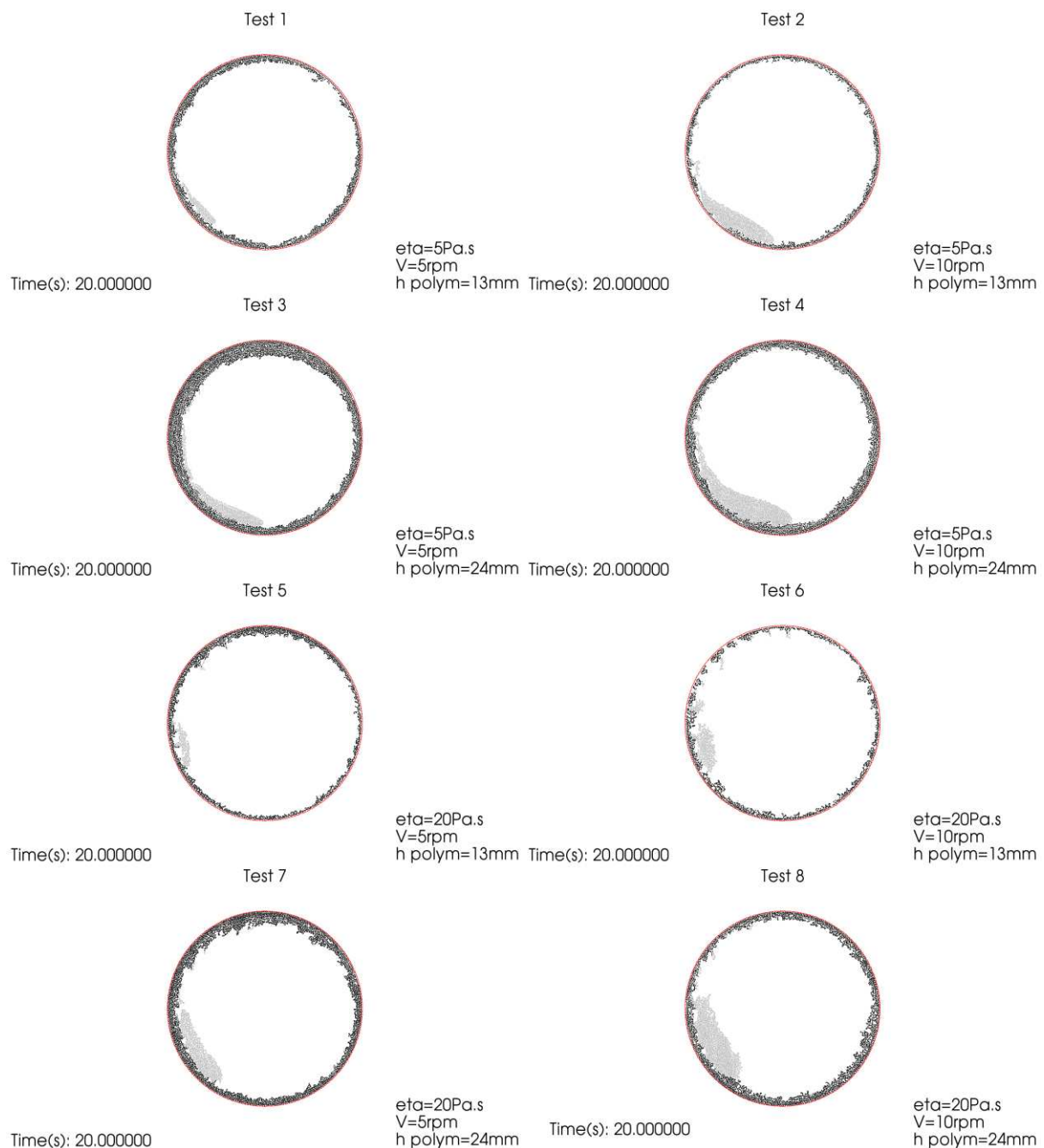


Figure 77 : Résultats de l'étude paramétrique matériau et procédé après 20s. *Le moule est représenté en rouge, le fluide en gris et la matière adhérente en noir.*

Pour le couple de courbes (3, 7) le comportement est similaire et on observe à nouveau peu d'influence de η . L'augmentation de polymère adhérent est plutôt linéaire entre 5 et 20s et passe de 20 à 80%. Sur la figure 77 on peut voir que l'épaisseur de la pièce n'est pas

constante dans les deux cas car la vitesse de formation des couches était élevée dès les premiers instants de la simulation. De plus, pour une viscosité élevée il y a beaucoup de rugosité sur la surface interne de la pièce.

Enfin, le dernier couple, (4, 8) a également un comportement quasi identique ce qui montre encore le peu d'influence de η sur le processus d'adhésion. L'augmentation du matériau adhérent est encore une fois assez linéaire et passe de 20 à 70% durant cet intervalle de temps. Pour ces deux configurations on observe la formation de cascades. L'épaisseur des pièces formées est plutôt homogène et la surface interne est assez lisse.

5.2.3 Résultats pour l'intervalle de temps de 20 à 60s

L'agrandissement de la figure 73 pour l'intervalle de temps de 20 à 60s est présenté sur la figure 78 et les résultats obtenus à la fin des simulations sont observables sur la figure 80. Dans un premier temps on constate qu'entre 20 et 60s, le processus d'adhésion est freiné et on atteint des valeurs plateaux. Ensuite on observe que pour une valeur de η élevée et après 60s, toute la matière a adhéré. La figure 80 nous montre la répartition de la matière dans le moule. Pour les tests numérotés de 5 à 8, il n'y a plus de fluide et on observe une épaisseur de la pièce plus ou moins constante, mais cependant on distingue clairement des problèmes de surfaces internes. On observe des rugosités et des agglomérats de particules. Ceci s'explique par le fait que la matière adhérente ne peut plus ni couler ni s'étaler. Une fois que les critères du modèle d'adhésion sont remplis, la matière se fige.

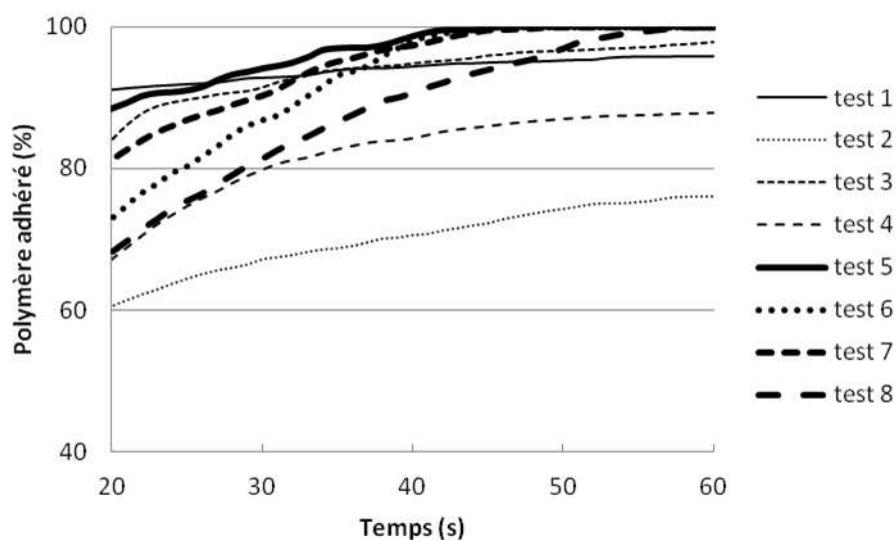


Figure 78 : Résultats de l'étude paramétrique matériau et procédé entre 20 et 60 s.

La figure 79 illustre cette problématique. Sous l'effet de la gravité et de la viscosité élevée, lorsque le fluide est en position haute dans le moule, il peut lentement couler sur la matière adhéree. Quand les critères du modèle d'adhésion sont remplis, la matière se fige. Or les « gouttes » ainsi formées devraient s'étaler une fois en position basse du moule ce qui aurait pour effet de lisser la surface de la matière adhéree. A nouveau en position haute, la matière adhéree devrait avoir tendance à couler et ainsi à former des gouttes puis devraient disparaître et ainsi de suite jusqu'à ce que la viscosité soit tellement élevée qu'elle stoppe la déformation de la matière. L'absence de ce comportement génère ainsi des phénomènes non physiques qui sont à l'origine des rugosités de surface.

Concernant les tests 1 à 5 avec une plus faible valeur de η , la matière a quasiment totalement adhéré pour les faibles vitesses de rotation alors que pour les plus élevées, le processus d'adhésion semble s'être stoppé autour de 80% de polymère adhéree. Ceci peut s'expliquer par la combinaison entre la vitesse élevée et la rugosité importante de la paroi. Pour une quantité de matière initiale plus importante l'épaisseur de la pièce est moins homogène. Par contre pour la valeur de η de 5 Pa.s la matière adhère moins vite au matériau déjà fixé que pour les viscosités plus élevées. Il y a alors moins de problèmes liés à l'absence de déformation de la matière adhéree et l'état de surface interne de la pièce est meilleur.

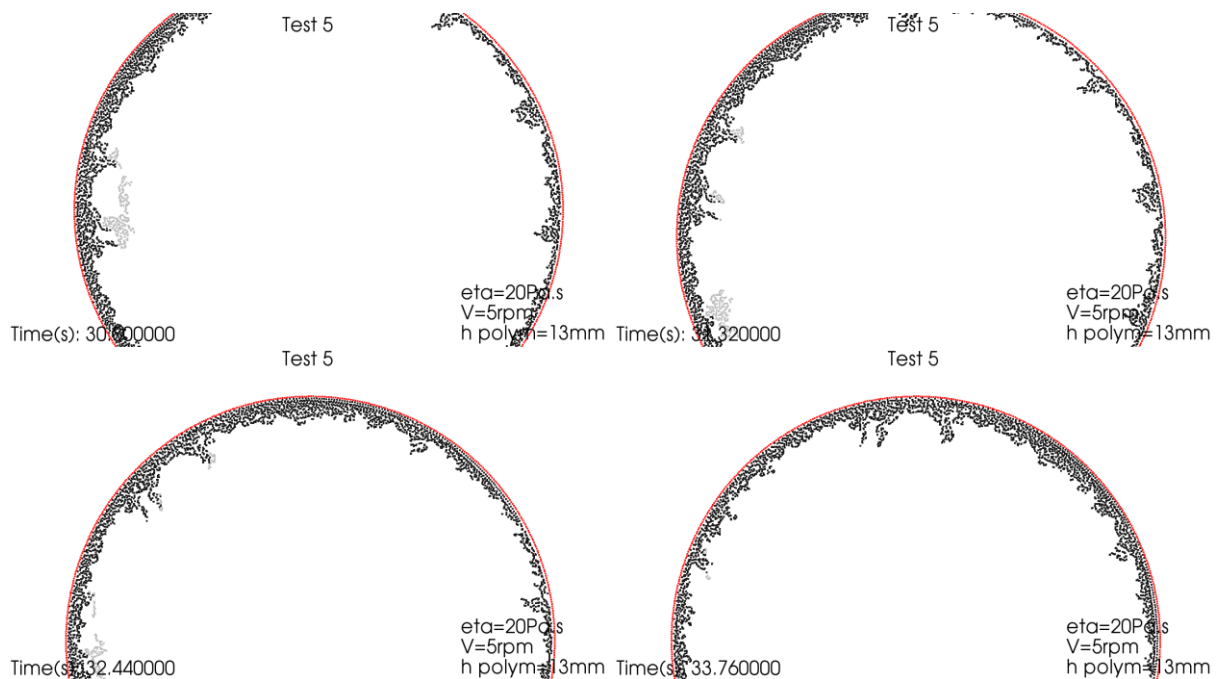


Figure 79 : Formation des agglomérats de particules. Le moule est représenté en rouge, le fluide en gris et la matière adhéree en noir.

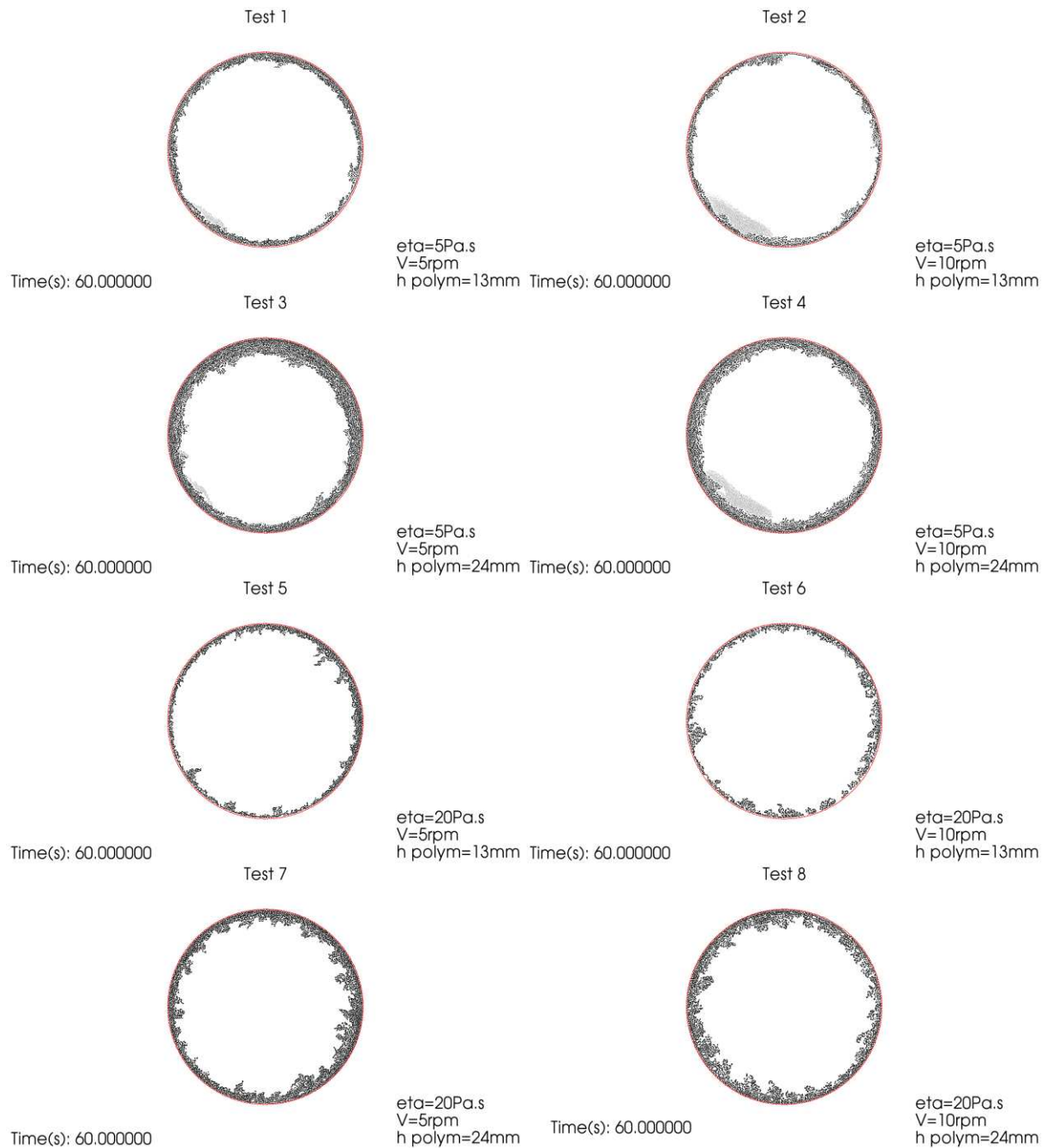


Figure 80 : Résultats de l'étude paramétrique matériau et procédé après 60s. Le moule est représenté en rouge, le fluide en gris et la matière adhérente en noir.

5.2.4 Conclusion pour les paramètres matériau et procédé

L'étude paramétrique sur le matériau et le procédé nous a permis d'estimer l'influence de la viscosité, de la vitesse de rotation du moule ainsi que de la quantité de matière sur le processus d'adhésion tel que nous l'avons développé dans notre solveur.

Tout d'abord nous avons remarqué que les paramètres du modèle d'adhésion (t_{adhe} et d_{adhe}) qui étaient identiques pour chaque simulation, influencent énormément le processus d'adhésion. En effet, dans les conditions étudiées, la viscosité n'a que peu d'effet alors que c'est un facteur déterminant concernant le phénomène d'adhésion. Ainsi les paramètres du modèle d'adhésion doivent varier en fonction de la viscosité pour s'approcher des conditions réelles. Plus la viscosité est élevée et plus l'adhésion doit être rapide.

Concernant la vitesse de rotation, elle a un effet important sur la vitesse de formation des couches ainsi que sur les différents régimes d'écoulements. On a constaté que lorsque V était faible, la vitesse de création des couches de matière était plus importante. Ceci s'explique par le taux de cisaillement du fluide qui est plus faible et par le modèle d'adhésion qui fait intervenir la durée t_{adhe} . Pour des vitesses plus élevées, le phénomène de cascades est plus présent, ainsi les particules fluides sont pendant une durée plus faible à l'intérieur de la zone d'influence d_{adhe} et elles peuvent donc moins facilement adhérer.

A propos de la quantité de matière dans le moule, nous avons constaté que pour des faibles quantités, la matière adhérerait plus rapidement. L'amélioration du processus d'adhésion peut s'expliquer par le fait qu'il se produit moins de phénomènes de cascades que lorsqu'on utilise des quantités de matière plus importantes. De plus on constate que le temps de cycle est donc forcément dépendant de la quantité de fluide introduite dans le moule.

Enfin nous avons observé des comportements non physiques de la matière engendrés par le fonctionnement du modèle d'adhésion. Une fois la matière adhérente, elle ne peut plus se déformer ce qui génère des rugosités puis des agglomérats de particules. Ce phénomène est surtout visible pour les hautes viscosités et est à l'origine de la mauvaise qualité de la surface interne de la pièce. Cependant ce phénomène est observé à plus ou moins grande échelle dans la plupart des simulations et est certainement à l'origine de la diminution de l'adhésion des particules. En effet, lorsqu'il ne reste plus qu'une faible quantité de fluide dans le moule, l'écoulement de la matière ne paraît pas correct et le fluide semble être seulement en contact avec les sommets des aspérités de surface de la matière adhérente. Le contact entre les particules fluides et solides n'étant pas parfait, cela crée probablement des espaces vides qui empêchent au modèle d'adhésion de fonctionner correctement.

5.3 Conclusion des études paramétriques

Ces études paramétriques nous ont permis d'évaluer plusieurs paramètres importants utilisés pour la simulation du rotomoulage réactif : tout d'abord les paramètres du modèle d'adhésion (t_{adhe} et d_{adhe}) que nous avons développés dans notre solveur et ensuite des paramètres liés au matériau et au procédé (η , V et H). Le but de ce travail était d'identifier l'impact de ces paramètres sur la formation des différents régimes d'écoulements et l'adhésion des particules.

D'une part, concernant les différents types d'écoulements, nous avons observé qu'ils étaient fortement liés au processus d'adhésion. Pour de très faibles quantités de particules qui adhèrent à la paroi, le fluide reste en position basse du moule et est à l'état de « flaque ». Lorsque la proportion de particules qui adhère augmente, le phénomène de cascade commence à apparaître. Plus la quantité de polymère qui adhère est élevée et plus les cascades sont importantes. Ceci prouve donc que la formation des cascades nécessite l'adhésion de particules et que leurs tailles sont directement liées à la quantité de polymère fixée. Lorsque la viscosité du fluide et la vitesse de rotation du moule augmentent les cascades sont encore plus présentes.

Quand il ne reste qu'une faible quantité de fluide dans le moule les cascades tendent à disparaître et on observe alors ce qui pourrait s'apparenter à un écoulement rotationnel. Nous ne savons pas exactement si ce type d'écoulement est dû à nos conditions d'essais ou alors à des défauts engendrés par le modèle d'adhésion. Lorsque nous effectuerons des essais avec le dispositif expérimental de visualisation des écoulements, nous aurons alors plus d'informations à notre disposition et nous pourrons alors essayer d'élucider cette problématique.

D'autre part, concernant l'adhésion du polymère, nous avons clairement constaté l'importance du modèle d'adhésion artificielle. Nous avons développé cette condition aux limites car la méthode SPH ne permet pas actuellement l'adhésion des particules fluides à des surfaces solides. Le premier paramètre étudié de ce modèle était t_{adhe} . C'est un paramètre physique dépendant de différents facteurs comme la viscosité, la vitesse de rotation, la rugosité, la tension superficielle,... Dans nos conditions de simulation nous avons

observé que les meilleurs résultats ont été obtenus pour les valeurs de t_{adhe} comprises entre 0,75 et 1,25s. Le second paramètre (d_{adhe}) étudié est un paramètre numérique qui dépend de la distance initiale entre particules (dx). Nous avons observé que les meilleurs résultats sont obtenus pour les valeurs de d_{adhe} comprises entre 1,75 et 2,25 dx .

D'après ces études nous avons trouvé que le paramètre d_{adhe} a moins d'influence que t_{adhe} sur la vitesse d'adhésion des particules. Pour simuler l'adhésion telle qu'elle se produit réellement, les paramètres du modèle d'adhésion doivent varier en fonction du temps afin de tenir compte des effets de la viscosité et de la vitesse de rotation sur le processus d'adhésion. Ces valeurs seront dans un premier temps déterminées grâce au dispositif expérimental. Par la suite nous pourrons changer ces paramètres pour apporter d'avantage de sens physique à ce modèle.

Finalement nous avons également observé que le modèle tel qu'il fonctionne actuellement peut générer des rugosités voir des agglomérats de particules car la matière adhéree à la paroi ne peut plus se déformer. Ceci a ensuite des effets sur l'écoulement de la matière et le processus d'adhésion peut être freiné voir stoppé. Il faudra donc également réfléchir à cette problématique en intégrant par exemple un nouveau critère au modèle ou alors en voyant si en tenant compte de la viscoélasticité du matériau et/ou de la tension superficielle, ce phénomène peut être réduit.

5.4 Perspectives d'amélioration du code SPH

5.4.1 Viscoélasticité

Au voisinage du point de gel du système réactif un comportement viscoélastique apparaît (Cf. figure 10). La prise en compte de ce phénomène pourrait améliorer les simulations du procédé et notamment la formation des gouttes et l'étalement de la matière.

La viscoélasticité est un comportement non-newtonien très fréquent pour les solutions de polymères et pour les polymères fondus. La réponse du fluide à une déformation présente à la fois un aspect visqueux où la contrainte est proportionnelle à la vitesse de déformation et un aspect élastique où la contrainte est proportionnelle à la déformation. Dans ce cas la viscosité dépend de la vitesse de déformation.

L'équation de la conservation de la quantité de mouvement pour un fluide non-newtonien est formulée de la manière suivante :

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{\nabla p}{\rho} + \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \tau + b \quad (5.1)$$

où v est le vecteur vitesse, p la pression, ρ la masse volumique du fluide, τ le tenseur des contraintes de cisaillement et b les forces de volume. C'est donc le terme $\frac{1}{\rho} \nabla \cdot \tau$ qui est ajouté par rapport à l'équation utilisée pour un fluide newtonien.

Hosseini et al. [143] ont décrit un algorithme SPH permettant de simuler l'écoulement de fluides non-newtoniens. Dans leur travail la divergence du tenseur des contraintes de cisaillement dans l'équation 5.1 a la forme suivante :

$$\left(\frac{1}{\rho} \nabla \cdot \tau \right)_a = \sum_b \left(\frac{\tau_a}{\rho_a^2} + \frac{\tau_b}{\rho_b^2} \right) \cdot \nabla_a W_{ab} \quad (5.2)$$

L'effet de la viscosité sur l'écoulement est pris en compte dans le calcul du tenseur des contraintes de cisaillement. Trois modèles différents sont décrits pour les fluides non-newtoniens :

- Le modèle de la loi de puissance
- Le modèle de Bingham
- Le modèle d'Herschel-Bulkley

Les deux derniers modèles décrivent le comportement des fluides à seuil pour lesquels l'écoulement n'a lieu qu'au-delà d'une certaine valeur de contrainte appliquée au fluide. Le premier modèle décrit l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement. Cette modélisation est fréquemment utilisée dans le cas des écoulements de polymères.

5.4.2 Tension superficielle

La prise en compte de la tension superficielle dans notre étude pourrait améliorer les simulations SPH, notamment en ce qui concerne le phénomène de mouillage de la surface

du moule ainsi que le lissage de la surface interne de la pièce rotomoulée et le plaquage de chaque couche de polymère sur la couche précédente.

Il y a principalement deux approches pour modéliser la tension superficielle et les angles de contact avec la méthode SPH. La première consiste à introduire une force d'interaction inter-particule dans l'équation de la conservation de la quantité de mouvement. Cette approche a été utilisée par Tartakovsky et al. [175] :

$$F_{ab} = s_{ab} \cos\left(\frac{1.5\pi}{kh}\right) r_{ab} \quad (5.3)$$

où s_{ab} est un coefficient d'interaction. La force F_{ab} est répulsive pour les petites distances r_{ab} et attractive pour les grandes distances. Cette méthode peut être employée pour des particules de fluides avec des masses volumiques et des viscosités pouvant être très différentes et même pour des particules représentant des frontières solides. Cette approche est directe et simple car elle ne nécessite pas le calcul de la courbure de surface qui n'est pas évidente pour une méthode particulière comme SPH. En revanche cette modélisation qui utilise des paramètres à l'échelle atomique nécessite une calibration pour lier les paramètres physiques du niveau atomique au niveau macroscopique.

La deuxième approche consiste à introduire directement la force de tension superficielle dans l'équation de conservation de la quantité de mouvement. Cette méthode utilise des paramètres physiques et nécessite le calcul de la courbure de surface pour obtenir la force de la tension superficielle. Morris et al. [176] ont utilisé cette technique pour simuler des écoulements multiphasiques. La force de tension superficielle peut être formulée de la façon suivante :

$$F = 2\gamma k(x) V \nabla V \quad (5.4)$$

où γ est le coefficient de tension superficielle, k est la courbure de la surface et V est le volume d'un élément de fluide. Cette approche a également été employée pour des simulations impliquant des frontières solides [177].

5.4.3 Parallélisation sur GPU

Pour effectuer des simulations réalistes avec la méthode SPH un grand nombre de particules est nécessaire. Le temps de résolution des calculs est directement proportionnel au nombre de particules utilisées pour les simulations. Effectuer des simulations réalistes en 3D nécessiterait l'utilisation de plusieurs millions de particules et dans la perspective de la prise en compte de la viscoélasticité du matériau et de la tension superficielle, les temps de calculs seraient encore plus importants.

Actuellement ce type de simulations n'est pas possible avec notre code SPH ou alors elles nécessiteraient des mois de calculs. Une solution serait d'utiliser la puissance de calcul des processeurs graphiques (GPU). Initialement développés pour l'affichage et le rendu 3D, les GPU ont une structure hautement parallèle pouvant contenir plusieurs centaines de processeurs. La puissance de calcul disponible est donc très supérieure à un processeur standard (CPU) et pour un coût très modéré.

La parallélisation du code SPH sur GPU nécessiterait la réécriture de certaines parties du code à l'aide du langage de programmation CUDA (Compute Unified Device Architecture) développé par Nvidia®. Ce langage permet au CPU de donner des instructions au GPU.

Harada et al. [178] sont les premiers à avoir parallélisé un code SPH sur un GPU. Hérault et al. [174] ont également développé un code SPH sur GPU et ils ont prouvé un gain de vitesse de l'ordre d'une à deux décades. Il est également possible d'utiliser des clusters de GPU pour encore diminuer les temps de résolution des simulations [179].

Conclusions et perspectives

Conclusions

Le travail de recherche effectué durant cette thèse a permis de contribuer à l'optimisation et à la simulation du procédé de rotomoulage réactif. Le système polyuréthane AT/FPG a été étudié et des améliorations ont été apportées à un code de calcul utilisant la méthode « Smoothed Particle Hydrodynamics » (SPH). Cet outil est en développement dans notre équipe depuis plusieurs années (2007).

Des analyses thermiques et rhéologiques ont été effectuées pour caractériser le système AT/FPG en mode isotherme. Le suivi cinétique de la réaction ainsi que l'évolution de la viscosité ont été analysés pour différentes températures de réticulation. Grâce à ces résultats la gélification et la vitrification du système réactif ont pu être étudiées pour les différentes températures et le diagramme Temps-Température-Transformation (TTT) a été établi. A partir de ce diagramme il est possible d'optimiser la mise en œuvre du matériau réactif en déterminant les zones de rotomoulabilité et les temps de cycles. La cinétique de réaction ainsi que l'évolution de la viscosité du système ont également été modélisées en mode isotherme dans la perspective de simuler l'écoulement du matériau lors de sa mise en œuvre.

La simulation du rotomoulage réactif a été effectuée grâce au code de calcul SPH dont le développement a débuté quelques années auparavant. Au cours de cette thèse, plusieurs améliorations ont été apportées au code initial. La première a consisté à accélérer et optimiser les temps de calculs des simulations. Pour cela le solveur a été parallélisé à l'aide de l'application OpenMP® et un nouvel algorithme de recherche des particules voisines a été mis en place. Ces modifications ont permis d'utiliser un nombre de particules beaucoup plus important, ce qui a permis de simuler des écoulements plus réalistes.

Ensuite l'évolution de la viscosité du système réactif au cours du procédé a été prise en compte en intégrant au code de calcul un modèle rhéocinétique. Plusieurs formulations de la

viscosité ont été testées pour identifier celle qui convenait le mieux à un changement rapide de la viscosité.

L'adhésion du polymère sur la paroi du moule a pu être possible grâce au développement d'une condition limite d'adhésion artificielle. Cette modélisation fait intervenir des paramètres physiques et numériques qui doivent être déterminés en fonction des propriétés du mélange réactif et des conditions de transformation. Afin d'aider à la détermination de ces paramètres un dispositif expérimental de visualisation des écoulements est actuellement en développement.

Des modifications ont également été apportées au code SPH pour effectuer des simulations dans une configuration 3D. Pour obtenir des résultats satisfaisants, de telles simulations nécessitent un grand nombre de particules et les temps de calcul deviennent alors très importants. D'autres travaux ont été réalisés concernant le pré et post-traitement. Ils ont permis d'accomplir des simulations pour des géométries complexes et d'analyser plus efficacement les résultats.

Toutes ces améliorations ont été nécessaires pour simuler des écoulements de systèmes réactifs en 2D et en 3D pour des géométries de moules plus ou moins complexes. Les résultats ont montré que grâce à l'augmentation de la viscosité et à la condition limite d'adhésion, les différents régimes d'écoulement rencontrés au cours du procédé ont pu être reproduits lors de ces simulations. Des études paramétriques concernant les paramètres du modèle d'adhésion ainsi que ceux du matériau et du procédé ont permis de déterminer leurs effets sur l'écoulement ainsi que certaines valeurs limites. Cette étude a également permis d'apporter un regard critique sur la modélisation actuelle et ainsi d'émettre des suggestions d'améliorations.

Perspectives

D'un point de vue expérimental il est nécessaire de mieux prendre en compte les échanges thermiques au cours du procédé, notamment l'effet du transfert de chaleur entre le moule et le fluide, et l'effet de l'exothermie lors de la réaction de réticulation. L'établissement d'un diagramme de phase en mode anisotherme (CHT : Continuous Heating Transformation) fournirait de meilleurs renseignements pour l'optimisation de la mise en œuvre. Concernant

la modélisation du comportement rhéologique du système réactif, l'effet de la température sur la cinétique de réaction et la viscosité doit être pris en compte. Ceci sera nécessaire lors de la validation des simulations. La modélisation devra être la plus précise possible et d'autres modèles cinétiques et rhéocinétiques devront éventuellement être employés.

En ce qui concerne la simulation le travail de validation est essentiel. Le dispositif expérimental de visualisation des écoulements doit dans un premier temps valider la simulation en 2D. Les paramètres du modèle d'adhésion artificielle doivent varier en fonction du temps et des résultats expérimentaux obtenus. Eventuellement d'autres paramètres pourront être intégrés à cette modélisation. La prise en compte de la viscoélasticité et de la tension superficielle dans la modélisation SPH pourra également permettre d'améliorer les simulations.

Les temps de calcul des simulations étant importants et directement liés au nombre de particules utilisées, la parallélisation du code SPH à l'aide de processeurs graphiques (GPU) permettrait de réduire considérablement les durées de calcul. Plusieurs millions de particules pourraient ainsi être utilisées et les simulations seraient alors très réalistes. On peut également envisager comme perspective à ce travail l'utilisation du code SPH pour simuler d'autres techniques de transformation faisant intervenir des écoulements à surfaces libres et des systèmes réactifs comme par exemple le procédé RTM (Resin Transfer Molding).

Références bibliographiques

- [1] **Crawford, R.J. and J.L. Throne**, *Rotational molding technology*, ed. P.D. Library. 2002: William Andrew Publishing.
- [2] **Crawford, R.J. and M.P. Kearns**, *Practical guide to rotational moulding*, ed. R.T. Limited. 2003: Smart Pubns.
- [3] **Tcharkhtchi, A.**, *Rotomoulage de pièces en matière thermoplastique*. Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites, 2004(AM3706): p. AM3706. 1-AM3715.
- [4] **Nugent, P.**, *Rotational Molding*. Handbook of Plastic Processes, 2006: p. 387-453.
- [5] **Crawford, R. and P. Nugent**, *A new process control system for rotational moulding*. Plastics Rubber and Composites Processing and Applications, 1992. **17**(1): p. 23-31.
- [6] **Olson, L., R. Crawford, M. Kearns, and N. Geiger**, *Rotational molding of plastics: Comparison of simulation and experimental results for an axisymmetric mold*. Polymer Engineering & Science, 2000. **40**(8): p. 1758-1764.
- [7] **Greco, A., A. Maffezzoli, and J. Vlachopoulos**, *Simulation of heat transfer during rotational molding*. Advances in Polymer Technology, 2003. **22**(4): p. 271-279.
- [8] **Tcharkhtchi, A., E. Perrot, and F. Chinesta**, *Simulation of Thermal Phenomena on the Interface Molten Polymer/Powder Polymer During Rotational Molding*. International Polymer Processing, 2004. **19**(3): p. 296-302.
- [9] **Frenkel, J.**, *Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension*. J. Phys, 1945. **9**(5): p. 385-391.
- [10] **Lontz, J.**, *Sintering of Polymer Materials* Fundamental Phenomena in the Materials Sciences, 1964. **1**: p. 25.
- [11] **Bellehumeur, C., M. Bisaria, and J. Vlachopoulos**, *An experimental study and model assessment of polymer sintering*. Polymer Engineering & Science, 1996. **36**(17): p. 2198-2207.
- [12] **Bellehumeur, C.T.**, *Polymer sintering and its role in rotational molding*, 1997, PhD Thesis, McMaster University.
- [13] **Bellehumeur, C.T., M. Kontopoulou, and J. Vlachopoulos**, *The role of viscoelasticity in polymer sintering*. Rheologica acta, 1998. **37**(3): p. 270-278.
- [14] **Asgarpour, M.**, *Analyse et modélisation de la coalescence et de la densification des grains de polymère lors du procédé de rotomoulage*, 2010, Thèse de doctorat, Arts et Métiers ParisTech.
- [15] **Asgarpour, M., F. Bakir, S. Khelladi, A. Khavandi, and A. Tcharkhtchi**, *Characterization and modeling of sintering of polymer particles*. Journal of Applied Polymer Science, 2011. **119**(5): p. 2784-2792.
- [16] **Perot, E., K. Lamnawar, and A. Maazouz**, *Optimization and modelling of rotational molding process*. International Journal of Material Forming, 2008. **1**: p. 783-786.
- [17] **Greene, C.H. and R.F. Gaffney**, *Apparatus for measuring the rate of absorption of a bubble in glass*. Journal of the American Ceramic Society, 1959. **42**(6): p. 271-275.
- [18] **Rao, M.A. and J.L. Throne**, *Principles of rotational molding*. Polymer Engineering & Science, 1972. **12**(4): p. 237-264.
- [19] **Kontopoulou, M. and J. Vlachopoulos**, *Melting and densification of thermoplastic powders*. Polymer Engineering & Science, 2001. **41**(2): p. 155-169.
- [20] **Scherer, G.W. and T. Garino**, *Viscous sintering on a rigid substrate*. Journal of the American Ceramic Society, 1985. **68**(4): p. 216-220.

- [21] **Bellehumeur, C. and J. Tiang**, *Simulation of non-isothermal melt densification of polyethylene in rotational molding*. Polymer Engineering & Science, 2002. **42**(1): p. 215-229.
- [22] **Kontopoulou, M. and J. Vlachopoulos**, *Bubble dissolution in molten polymers and its role in rotational molding*. Polymer Engineering & Science, 1999. **39**(7): p. 1189-1198.
- [23] **Crawford, R. and J. Scott**, *The formation and removal of gas bubbles in a rotational moulding grade of PE*. Plastics Rubber and Composites Processing and Applications, 1987. **7**(2): p. 85-99.
- [24] **Gogos, G.**, *Bubble removal in rotational molding*. Polymer Engineering & Science, 2004. **44**(2): p. 388-394.
- [25] **Asgarpour, M., F. Bakir, S. Khelladi, A. Khavandi, and A. Tcharkhtchi**, *3D model for powder compact densification in rotational molding*. Polymer Engineering & Science, 2012.
- [26] **Crawford, R. and P. Nugent**, *Computer simulation of the rotational moulding process for plastics*. Plastics and Rubber Processing and Applications, 1989. **11**(2): p. 107-124.
- [27] **Nugent, P., R. Crawford, and L. Xu**, *Computer prediction of cycle times during rotational molding of plastics*. Advances in Polymer Technology, 1992. **11**(3): p. 181-191.
- [28] **Crawford, R.J. and E.J. Wright**, *Computer simulation of rotational molding*. Rotation, 2001. **10**(1): p. 20-24.
- [29] **Throne, J. and J. Gianchandani**, *Reactive rotational molding*. Polymer Engineering & Science, 1980. **20**(13): p. 899-919.
- [30] **Harkin-Jones, E. and R. Crawford**, *Rotational molding of liquid plastic systems: An assessment of material moldability*. Advances in Polymer Technology, 1996. **15**(1): p. 71-100.
- [31] **Harkin-Jones, E. and R. Crawford**, *Mechanical properties of rotationally molded Nyrim*. Polymer Engineering & Science, 1996. **36**(5): p. 615-625.
- [32] **Mounif, E., V. Bellenger, and A. Tcharkhtchi**, *Diagramme Temps–Température–Transformation (TTT) du système réactif thermodurcissable (DGEBA-DETDA). Domaine de rotomoulabilité*. Matériaux & Techniques, 2006. **94**(5): p. 345-354.
- [33] **Mounif, E., V. Bellenger, and A. Tcharkhtchi**, *Time–temperature-transformation (TTT) diagram of the isothermal crosslinking of an epoxy/amine system: Curing kinetics and chemorheology*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **108**(5): p. 2908-2916.
- [34] **Mounif, E.**, *Résines époxy/amine pour le rotomoulage réactif: étude de la rhéocinétique et simulation numérique de l'écoulement*, 2008, Thèse de doctorat, Arts et Métiers ParisTech.
- [35] **Viale, J.**, *Etude chemiorhéologique de systèmes thermodurcissables dédiée à la compréhension du procédé de rotomoulage réactif*, 2009, Thèse de doctorat, INSA de Lyon.
- [36] **Mounif, E., V. Bellenger, P. Mazabraud, F. Nony, and A. Tcharkhtchi**, *Chemorheological study of DGEBA/IPD system for reactive rotational molding (RRM)*. Journal of Applied Polymer Science, 2010. **116**(2): p. 969-976.
- [37] **Viale, J., F. Nony, P. Mazabraud, J.F. Gérard, A. Tcharkhtchi, and G. Doulin**, *Rotational Moulding of Thermosets: Understanding of a Reactive Forming Process*. International Journal of Material Forming, 2008. **1**: p. 803-806.

- [38] **Viale, J., F. Nony, L. Delnaud, P. Mazabraud, J.F. Gérard, A. Tcharkhatchi, and A. Baron.** *Reactive rotational molding of thermoset polyurethane: Application to H₂ storage liner production.* in *International SAMPE Technical Conference*. 2009.
- [39] **Farzaneh, S., S. Riviere, and A. Tcharkhtchi,** *Rheokinetic of polyurethane crosslinking time-temperature-transformation diagram for rotational molding.* *Journal of Applied Polymer Science*, 2012. **125**(2): p. 1559-1566.
- [40] **Rusu, G.,** *Polyamide 6/calcium carbonate composites obtained by rotational molding via the anionic polymerization of epsilon-caprolactam.* *Materiale Plastice*, 2005. **42**(3): p. 233-238.
- [41] **Rusu, G. and E. Rusu,** *In situ nylon 6/graphite composites. Physico-mechanical properties.* *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 2007. **9**(7): p. 2102-2109.
- [42] **Barhoumi, N., K. Lamnawar, A. Maazouz, M. Jaziri, and R. Abdelhedi,** *Reactive rotational molding process of PP/PA6 bilayer systems: experimental investigations.* *International Journal of Material Forming*, 2008. **1**: p. 671-674.
- [43] **Mounif, E., G.G. Liang, W.D. Cook, V. Bellenger, and A. Tcharkhatchi,** *Poly (methyl methacrylate)-modified epoxy/amine system for reactive rotational moulding: crosslinking kinetics and rheological properties.* *Polymer International*, 2009. **58**(8): p. 954-961.
- [44] **Thoroddsen, S. and L. Mahadevan,** *Experimental study of coating flows in a partially-filled horizontally rotating cylinder.* *Experiments in fluids*, 1997. **23**(1): p. 1-13.
- [45] **Fomin, S.,** *Three regimes of non-Newtonian rimming flow.* *Journal of fluids engineering*, 2006. **128**: p. 107.
- [46] **Acrivos, A. and B. Jin,** *Rimming flows within a rotating horizontal cylinder: asymptotic analysis of the thin-film lubrication equations and stability of their solutions.* *Journal of engineering mathematics*, 2004. **50**(2): p. 99-121.
- [47] **Evans, P., L. Schwartz, and R. Roy,** *Steady and unsteady solutions for coating flow on a rotating horizontal cylinder: Two-dimensional theoretical and numerical modeling.* *Physics of Fluids*, 2004. **16**: p. 2742.
- [48] **Hegarty, A.F., S. O'Brien, and S. Sikwila,** *Numerical solution of a rimming flow problem using a moving mesh method.* *Computational Methods in Applied Mathematics*, 2003. **3**(3): p. 373-386.
- [49] **Tirumkudulu, M. and A. Acrivos,** *Coating flows within a rotating horizontal cylinder: Lubrication analysis, numerical computations, and experimental measurements.* *Physics of Fluids*, 2001. **13**: p. 14.
- [50] **Castro, J. and C. Macosko,** *Studies of mold filling and curing in the reaction injection molding process.* *AIChE Journal*, 1982. **28**(2): p. 250-260.
- [51] **Shen, S.F.,** *Simulation of the processing of thermoset polymers.* *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 1990. **30**(8): p. 1633-1647.
- [52] **Shojaei, A., S. Reza Ghaffarian, and S. Mohammad Hossein Karimian,** *Three-dimensional process cycle simulation of composite parts manufactured by resin transfer molding.* *Composite Structures*, 2004. **65**(3): p. 381-390.
- [53] **Foudrinier, E., C. Venet, and L. Silva,** *3D Computation of reactive moulding processes.* *International Journal of Material Forming*, 2008. **1**: p. 735-738.
- [54] **Bouayad, R., J. Bikard, and J.F. Agassant,** *Injection of thermoset foam: comparison between simulation and experiment.* *International Journal of Material Forming*, 2008. **1**: p. 683-686.

- [55] **Shi, F. and X. Dong**, *3D numerical simulation of filling and curing processes in non-isothermal RTM process cycle*. Finite Elements in Analysis and Design, 2011. **47**(7): p. 764-770.
- [56] **Luz, F.F., S.C. Amico, J.Á. Souza, E.S. Barbosa, and A.G.B. Lima**, *Resin Transfer Molding Process: Fundamentals, Numerical Computation and Experiments*. Numerical Analysis of Heat and Mass Transfer in Porous Media, 2012: p. 121-151.
- [57] **Kamal, M. and S. Sourour**, *Kinetics and thermal characterization of thermoset cure*. Polymer Engineering & Science, 1973. **13**(1): p. 59-64.
- [58] **Sourour, S. and M. Kamal**, *Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics*. Thermochimica Acta, 1976. **14**(1): p. 41-59.
- [59] **Nguyen, L.** *Reactive flow simulation in transfer molding of IC packages*. in *Electronic Components and Technology Conference*. 1993. IEEE.
- [60] **Mitani, T. and H. Hamada**, *A flow simulation for the epoxy casting process using a 3D finite-element method*. Polymer Engineering & Science, 2005. **45**(3): p. 364-374.
- [61] **Halley, P.J. and M.E. Mackay**, *Chemorheology of thermosets—an overview*. Polymer Engineering & Science, 1996. **36**(5): p. 593-609.
- [62] **Sun, X., J. Toth, and L. James Lee**, *Chemorheology of poly (urethane/isocyanurate) formation*. Polymer Engineering & Science, 1997. **37**(1): p. 143-152.
- [63] **Dimier, F., N. Sbirrazzuoli, B. Vergnes, and M. Vincent**, *Curing kinetics and chemorheological analysis of polyurethane formation*. Polymer Engineering & Science, 2004. **44**(3): p. 518-527.
- [64] **Castro, J. and C. Macosko**, *Kinetics and rheology of typical polyurethane reaction injection molding systems*, in *SPE ANTEC* 1980. p. 434.
- [65] **Anderson, J.D. and J.F. Wendt**, *Computational fluid dynamics*. Vol. 206. 1995: McGraw-Hill.
- [66] **Tcharkhatchi, A., S. Khelladi, and R. Rey**, *Flow of liquid reactive polymers during rotational molding*. Rotation, 2004. **13**(1).
- [67] **Mounif, E., V. Bellenger, A. Ammar, R. Ata, P. Mazabraud, and A. Tcharkhtchi**, *Simulation de l'écoulement au cours du procédé de rotomoulage par la méthode Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH)*. Matériaux & Techniques, 2008. **96**(6): p. 263-268.
- [68] **LeVeque, R.J.**, *Finite volume methods for hyperbolic problems*. Vol. 31. 2002: Cambridge Univ Pr.
- [69] **Hirt, C.W. and B.D. Nichols**, *Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries*. Journal of Computational Physics, 1981. **39**(1): p. 201-225.
- [70] **Ammar, A.**, *Modélisation numérique de la cristallisation induite par l'écoulement d'un thermoplastique. Application à l'injection*, 2001, thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan.
- [71] **Baker, J. and J. Holdsworth**, *The mechanism of aromatic side chain reactions with special references to the polar effect of the substituents*. Journal of Organic Chemistry, 1947. **26**: p. 713-718.
- [72] **Kresta, J.E. and K.H. Hsieh**, *The co-catalytic effect of carbamate groups in cyclotrimerization of isocyanates*. Die Makromolekulare Chemie, 1978. **179**(11): p. 2779-2782.
- [73] **Saunders, J. and K. Frisch**, *Polyurethanes: chemistry and technology*. 1962, New York: Wiley-Interscience.

- [74] **Hepburn, C.**, *Polyurethane elastomers 2nd Edition*, 1992, Elsevier Science Publishers LTD.
- [75] **Prisacariu, C.**, *Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects*. 2011: Springer Verlag.
- [76] **White, E.**, *Polyurethane handbook Edited by G. Oertel, Hanser Publishers, Munich, 1985. pp. 629, price E104. 70. ISBN 3-446-13671-1. British Polymer Journal, 1986. 18(6): p. 403-404.*
- [77] **Caraculacu, A. and S. Coseri**, *Isocyanates in polyaddition processes. Structure and reaction mechanisms*. Progress in Polymer Science, 2001. **26**(5): p. 799-851.
- [78] **Chattopadhyay, D. and K. Raju**, *Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications*. Progress in Polymer Science, 2007. **32**(3): p. 352-418.
- [79] **Nabeth, B., I. Corniglion, and J. Pascault**, *Influence of the composition on the glass transition temperature of polyurethane and polyurethane acrylate networks*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1996. **34**(3): p. 401-417.
- [80] **Dušek, K., M. Dušková-Smrčková, J.J. Fedderly, G.F. Lee, J.D. Lee, and B. Hartmann**, *Polyurethane networks with controlled architecture of dangling chains*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2002. **203**(13): p. 1936-1948.
- [81] **Winter, H.**, *Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the G' - G'' "crossover?"* Polymer Engineering & Science, 1987. **27**(22): p. 1698-1702.
- [82] **Halley, P., M. Mackay, and G. George**, *Determining the gel point of an epoxy resin by various rheological methods*. High Performance Polymers, 1994. **6**(4): p. 405-414.
- [83] **Miller, D.R. and C.W. Macosko**, *A new derivation of post gel properties of network polymers*. Macromolecules, 1976. **9**(2): p. 206-211.
- [84] **Pascault, J. and R. Williams**, *Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1990. **28**(1): p. 85-95.
- [85] **Enns, J.B. and J.K. Gillham**, *Time-Temperature-Transformation (TTT) cure diagram: Modeling the cure behavior of thermosets*. Journal of Applied Polymer Science, 1983. **28**(8): p. 2567-2591.
- [86] **Gillham, J.K.**, *Formation and Properties of Thermosetting and High Tg Polymeric Materials*. Polymer Engineering & Science, 1986. **26**(20): p. 1429.
- [87] **Barrere, C. and F. Dal Maso**, *Résines époxy réticulées par des polyamines: structure et propriétés*. Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1997. **52**(3): p. 317.
- [88] **Wisanrakkit, G. and J.K. Gillham**, *Continuous heating transformation (CHT) cure diagram of an aromatic amine/epoxy system at constant heating rates*. Journal of Applied Polymer Science, 1991. **42**(9): p. 2453-2463.
- [89] **Ryan, M.**, *Rheological and heat-transfer considerations for the processing of reactive systems*. Polymer Engineering & Science, 1984. **24**(9): p. 698-706.
- [90] **Malkin, A. and S. Kulichikhin**, *Rheokinetics of curing*. Polymer Compositions Stabilizers/Curing, 1991: p. 217-257.
- [91] **Lipshitz, S.D. and C.W. Macosko**, *Kinetics and energetics of a fast polyurethane cure*. Journal of Applied Polymer Science, 1977. **21**(8): p. 2029-2039.
- [92] **Kamal, M.R.**, *Thermoset characterization for moldability analysis*. Polymer Engineering & Science, 1974. **14**(3): p. 231-239.
- [93] **Chiou, P.L. and A. Letton**, *Modelling the chemorheology of an epoxy resin system exhibiting complex curing behaviour*. Polymer, 1992. **33**(18): p. 3925-3931.

- [94] **Lucy, L.B.**, *A numerical approach to the testing of the fission hypothesis*. The Astronomical Journal, 1977. **82**: p. 1013-1024.
- [95] **Gingold, R.A. and J.J. Monaghan**, *Smoothed particle hydrodynamics-theory and application to non-spherical stars*. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 1977. **181**: p. 375-389.
- [96] **Liu, G.R. and M. Liu**, *Smoothed particle hydrodynamics: a meshfree particle method*. 2003: World Scientific Pub Co Inc.
- [97] **Monaghan, J.J.**, *Smoothed particle hydrodynamics*. Annual Review of Astronomy and Astrophysics, 1992. **30**: p. 543-574.
- [98] **Monaghan, J.J.**, *Smoothed particle hydrodynamics*. Reports on Progress in Physics, 2005. **68**: p. 1703.
- [99] **Monaghan, J.J.**, *Smooth Particle Hydrodynamics and Its Diverse Applications*. Annual Review of Fluid Mechanics, 2012. **44**(1).
- [100] **Dolag, K., M. Bartelmann, and H. Lesch**, *SPH simulations of magnetic fields in galaxy clusters*. Astronomy and Astrophysics, 1999.
- [101] **Patsis, P. and E. Athanassoula**, *SPH simulations of gas flow in barred galaxies. Effect of hydrodynamical and numerical parameters*. Astronomy and Astrophysics, 2000. **358**: p. 45-56.
- [102] **Price, D.J. and M.R. Bate**, *The effect of magnetic fields on star cluster formation*. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 2008. **385**(4): p. 1820-1834.
- [103] **Price, D.J. and M.R. Bate**, *Inefficient star formation: the combined effects of magnetic fields and radiative feedback*. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 2009. **398**(1): p. 33-46.
- [104] **Gray, J., J. Monaghan, and R. Swift**, *SPH elastic dynamics*. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 2001. **190**(49): p. 6641-6662.
- [105] **Benz, W. and E. Asphaug**, *Simulations of brittle solids using smooth particle hydrodynamics*. Computer Physics Communications, 1995. **87**(1): p. 253-265.
- [106] **Randles, P., T. Carney, L. Libersky, J. Renick, and A. Petschek**, *Calculation of oblique impact and fracture of tungsten cubes using smoothed particle hydrodynamics*. International Journal of Impact Engineering, 1995. **17**(4-6): p. 661-672.
- [107] **Randles, P. and L. Libersky**, *Smoothed particle hydrodynamics: some recent improvements and applications*. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 1996. **139**(1): p. 375-408.
- [108] **Johnson, G.R., R.A. Stryk, and S.R. Beissel**, *SPH for high velocity impact computations*. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 1996. **139**(1): p. 347-373.
- [109] **Maurel, B.**, *Modélisation numérique de la rupture de réservoirs remplis de fluide par la méthode SPH couplée fluide coque*, 2008, Thèse de doctorat, INSA de Lyon.
- [110] **Combescure, A., B. Maurel, and S. Potapov**, *Modelling dynamic fracture of thin shells filled with fluid: a fully SPH model*. Mécanique & Industries, 2008. **9**(02): p. 167-174.
- [111] **Gray, J. and J. Monaghan**, *Numerical modelling of stress fields and fracture around magma chambers*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 2004. **135**(3): p. 259-283.
- [112] **Das, R. and P. Cleary**, *Effect of rock shapes on brittle fracture using Smoothed Particle Hydrodynamics*. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2010. **53**(1): p. 47-60.
- [113] **Cole, R.**, *Underwater explosions*, 1948. Princeton UP.

- [114] **Gomez-Gesteira, M., B.D. Rogers, R.A. Dalrymple, and A.J.C. Crespo**, *State-of-the-art of classical SPH for free-surface flows*. Journal of Hydraulic Research, 2010. **48**(S1): p. 6-27.
- [115] **Monaghan, J.J.**, *Simulating free surface flows with SPH*. Journal of Computational Physics, 1994. **110**: p. 399-399.
- [116] **Monaghan, J. and A. Kos**, *Solitary waves on a Cretan beach*. Journal of Waterway, Port, Coastal and Ocean Engineering, 1999. **125**(3): p. 145-154.
- [117] **Monaghan, J. and A. Kos**, *Scott Russell's wave generator*. Physics of Fluids, 2000. **12**: p. 622.
- [118] **Shao, S. and E.Y.M. Lo**, *Incompressible SPH method for simulating Newtonian and non-Newtonian flows with a free surface*. Advances in Water Resources, 2003. **26**(7): p. 787-800.
- [119] **Gotoh, H., S. Shao, and T. Memita**, *SPH-LES model for numerical investigation of wave interaction with partially immersed breakwater*. Coastal Engineering Journal, 2004. **46**(1): p. 39-63.
- [120] **Shao, S.**, *SPH simulation of solitary wave interaction with a curtain-type breakwater*. Journal of Hydraulic Research, 2005. **43**(4): p. 366-375.
- [121] **Shao, S.**, *Simulation of breaking wave by SPH method coupled with $k-\epsilon$ model*. Journal of Hydraulic Research, 2006. **44**(3): p. 338-349.
- [122] **Colagrossi, A. and M. Landrini**, *Numerical simulation of interfacial flows by smoothed particle hydrodynamics*. Journal of Computational Physics, 2003. **191**(2): p. 448-475.
- [123] **Colagrossi, A.**, *A meshless Lagrangian method for free-surface and interface flows with fragmentation*. 2005.
- [124] **Landrini, M., A. Colagrossi, and O. Faltinsen**, *Sloshing in 2D Flows by the {SPH} Method*. 2003.
- [125] **Monaghan, J.**, *On the problem of penetration in particle methods*. Journal of Computational Physics, 1989. **82**(1): p. 1-15.
- [126] **Issa, R., E.S. Lee, D. Violeau, and D.R. Laurence**, *Incompressible separated flows simulations with the smoothed particle hydrodynamics gridless method*. International Journal for Numerical Methods in Fluids, 2005. **47**(10-11): p. 1101-1106.
- [127] **Lee, E.S., C. Moulinec, R. Xu, D. Violeau, D. Laurence, and P. Stansby**, *Comparisons of weakly compressible and truly incompressible algorithms for the SPH mesh free particle method*. Journal of computational physics, 2008. **227**(18): p. 8417-8436.
- [128] **Violeau, D. and R. Issa**, *Numerical modelling of complex turbulent free-surface flows with the SPH method: an overview*. International Journal for Numerical Methods in Fluids, 2007. **53**(2): p. 277-304.
- [129] **SPHysics**. <http://www.sphysics.org>.
- [130] **Gomez-Gesteira, M., D. Cerqueiro, C. Crespo, and R. Dalrymple**, *Green water overtopping analyzed with a SPH model*. Ocean Engineering, 2005. **32**(2): p. 223-238.
- [131] **Dalrymple, R. and B. Rogers**, *Numerical modeling of water waves with the SPH method*. Coastal Engineering, 2006. **53**(2): p. 141-147.
- [132] **Crespo, A., M. Gómez-Gesteira, and R.A. Dalrymple**, *Boundary conditions generated by dynamic particles in SPH methods*. CMC-TECH SCIENCE PRESS-, 2007. **5**(3): p. 173.
- [133] **Gomez-Gesteira, M.**, *Using a three-dimensional smoothed particle hydrodynamics method for wave impact on a tall structure*. Journal of waterway, port, coastal, and ocean engineering, 2004. **130**: p. 63.

- [134] **Crespo, A., M. Gómez-Gesteira, and R.A. Dalrymple**, *Modeling dam break behavior over a wet bed by a SPH technique*. Journal of waterway, port, coastal, and ocean engineering, 2008. **134**: p. 313.
- [135] **Crespo, A., M. Gómez-Gesteira, and R.A. Dalrymple**, *3D SPH Simulation of large waves mitigation with a dike*. Journal of Hydraulic Research, 2007. **45**(5): p. 631-642.
- [136] **Oger, G., M. Doring, B. Alessandrini, and P. Ferrant**, *Two-dimensional SPH simulations of wedge water entries*. Journal of computational physics, 2006. **213**(2): p. 803-822.
- [137] **Maruzewski, P., D. Le Touzé, G. Oger, and F. Avellan**, *SPH high-performance computing simulations of rigid solids impacting the free-surface of water*. Journal of Hydraulic Research, 2010. **48**(S1): p. 126-134.
- [138] **Marongiu, J., F. Leboeuf, and E. Parkinson**, *Numerical simulation of the flow in a Pelton turbine using the meshless method smoothed particle hydrodynamics: a new simple solid boundary treatment*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy, 2007. **221**(6): p. 849-856.
- [139] **Marongiu, J.C., F. Leboeuf, J.É. Caro, and E. Parkinson**, *Free surface flows simulations in Pelton turbines using an hybrid SPH-ALE method*. Journal of Hydraulic Research, 2010. **48**(S1): p. 40-49.
- [140] **Monaghan, J. and A. Kocharyan**, *SPH simulation of multi-phase flow*. Computer Physics Communications, 1995. **87**(1): p. 225-235.
- [141] **Hu, X. and N. Adams**, *An incompressible multi-phase SPH method*. Journal of computational physics, 2007. **227**(1): p. 264-278.
- [142] **Valizadeh, A., M. Shafieefar, J. Monaghan, and S.A.A.S. Neyshaboori**, *Modeling two-phase flows using sph method*. Journal of Applied Sciences, 2008. **8**: p. 3817-3826.
- [143] **Hosseini, S., M. Manzari, and S. Hannani**, *A fully explicit three-step SPH algorithm for simulation of non-Newtonian fluid flow*. International Journal of Numerical Methods for Heat & Fluid Flow, 2007. **17**(7): p. 715-735.
- [144] **Hérault, A., G. Bilotta, A. Vicari, E. Rustico, and C. Del Negro**, *Numerical simulation of lava flow using a GPU SPH model*. Annals of Geophysics, 2011. **54**(5).
- [145] **Wenxiao, P., A.M. Tartakovsky, and J.J. Monaghan**, *A smoothed-particle hydrodynamics model for ice-sheet and ice-shelf dynamics*. Journal of Glaciology, 2012. **58**(207).
- [146] **HydroOcean**. <http://www.sph-flow.com>.
- [147] **Cleary, P., J. Ha, and V. Ahuja**, *High pressure die casting simulation using smoothed particle hydrodynamics*. International Journal of Cast Metals Research(UK), 2000. **12**(6): p. 335-355.
- [148] **Bonet, J. and S. Kulasegaram**, *Correction and stabilization of smooth particle hydrodynamics methods with applications in metal forming simulations*. International journal for numerical methods in engineering, 2000. **47**(6): p. 1189-1214.
- [149] **Cleary, P., J. Ha, V. Alguine, and T. Nguyen**, *Flow modelling in casting processes*. Applied Mathematical Modelling, 2002. **26**(2): p. 171-190.
- [150] **Cleary, P., M. Prakash, and J. Ha**, *Novel applications of smoothed particle hydrodynamics (SPH) in metal forming*. Journal of materials processing technology, 2006. **177**(1): p. 41-48.
- [151] **Prakash, M., P. Cleary, and J. Grandfield**, *Modelling of metal flow and oxidation during furnace emptying using smoothed particle hydrodynamics*. Journal of Materials Processing Technology, 2009. **209**(7): p. 3396-3407.

- [152] **Cleary, P.W.**, *Extension of SPH to predict feeding, freezing and defect creation in low pressure die casting*. Applied Mathematical Modelling, 2010. **34**(11): p. 3189-3201.
- [153] **Cleary, P.W., M. Prakash, R. Das, and J. Ha**, *Modelling of Metal Forging using SPH*. Applied Mathematical Modelling, 2011.
- [154] **Tartakovsky, A., G. Grant, X. Sun, M. Khaleel, Y. Sato, F. Yamashita, Y. Sugiura, H. Kokawa, M. Awang, and V. Mucino**, *Modeling of Friction Stir Welding (FSW) Process with Smooth Particle Hydrodynamics (SPH)*. SAE SP, 2006. **2034**: p. 221.
- [155] **Timesli, A., A. Moufki, H. Zahrouni, B. Braikat, and H. Lahmam**, *Numerical model based on SPH method to simulate Friction Stir Welding*. 2011.
- [156] **Robinson, M., P. Cleary, and J. Monaghan**, *Analysis of mixing in a Twin Cam mixer using smoothed particle hydrodynamics*. AIChE Journal, 2008. **54**(8): p. 1987-1998.
- [157] **Fan, X.J., R. Tanner, and R. Zheng**, *Smoothed particle hydrodynamics simulation of non-Newtonian moulding flow*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2010. **165**(5-6): p. 219-226.
- [158] **Comas-Cardona, S., P. Groenenboom, C. Binetruy, and P. Krawczak**, *A generic mixed FE-SPH method to address hydro-mechanical coupling in liquid composite moulding processes*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005. **36**(7): p. 1004-1010.
- [159] **Dong, T.W., S.L. Jiang, X.Y. Huang, H.S. Liu, and Q.Q. Huang**, *Investigation on the Non-Newtonian Fluid Flow in a Single Screw Extruder Using Incompressible SPH (ISPH)*. Advanced Materials Research, 2012. **482**: p. 745-748.
- [160] **Cleary, P.W.**, *Modelling confined multi-material heat and mass flows using SPH*. Applied Mathematical Modelling, 1998. **22**(12): p. 981-993.
- [161] **Morris, J.P., P.J. Fox, and Y. Zhu**, *Modeling low Reynolds number incompressible flows using SPH*. Journal of computational physics, 1997. **136**(1): p. 214-226.
- [162] **Batchelor, G.K.**, *An introduction to fluid mechanics*. 1967: Cambridge University Press.
- [163] **Monaghan, J.**, *Smoothed particle hydrodynamic simulations of shear flow*. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 2006. **365**(1): p. 199-213.
- [164] **Libersky, L.D., A.G. Petschek, T.C. Carney, J.R. Hipp, and F.A. Allahdadi**, *High strain Lagrangian hydrodynamics: a three-dimensional SPH code for dynamic material response*. Journal of computational physics, 1993. **109**(1): p. 67-75.
- [165] **Hockney, R. and J. Eastwood**, *Computer simulation using particles*, 1988, A. Hilger (Bristol England and Philadelphia).
- [166] **Simpson, J.C.**, *Numerical techniques for three-dimensional smoothed particle hydrodynamics simulations: applications to accretion disks*. The Astrophysical Journal, 1995. **448**: p. 822.
- [167] **Ata, R. and A. Soulaïmani**, *A stabilized SPH method for inviscid shallow water flows*. International journal for numerical methods in fluids, 2005. **47**(2): p. 139-159.
- [168] **Verlet, L.**, *Computer" experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*. Physical Review, 1967. **159**(1): p. 98.
- [169] **Gómez-Gesteira, M., B. Rogers, R. Dalrymple, A. Crespo, and M. Narayanaswamy**, *User Guide for the SPHysics Code v2. 0*, 2010.
- [170] **Courant, R., K. Friedrichs, and H. Lewy**, *Über die partiellen Differenzengleichungen der mathematischen Physik*. Mathematische Annalen, 1928. **100**(1): p. 32-74.
- [171] **Chapman, B., G. Jost, and R. Van Der Pas**, *Using OpenMP: portable shared memory parallel programming*. Vol. 10. 2007: The MIT Press.

- [172] *VTK User's Guide Version 5*, Kitware. Inc., Sep, 2006.
- [173] **Martin, J. and W. Moyce**, *Part IV. An experimental study of the collapse of liquid columns on a rigid horizontal plane*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1952. **244**(882): p. 312-324.
- [174] **Hérault, A., G. Bilotta, and R.A. Dalrymple**, *SPH on GPU with CUDA*. Journal of Hydraulic Research, 2010. **48**(S1): p. 74-79.
- [175] **Tartakovsky, A. and P. Meakin**, *Modeling of surface tension and contact angles with smoothed particle hydrodynamics*. Physical Review E, 2005. **72**(2): p. 026301.
- [176] **Morris, J.P.**, *Simulating surface tension with smoothed particle hydrodynamics*. International journal for numerical methods in fluids, 2000. **33**(3): p. 333-353.
- [177] **Liu, M., J. Chang, H. Liu, and T. Su**, *Modeling of Contact Angles and Wetting Effects with Particle Methods*. International Journal of Computational Methods, 2011(8): p. 637.
- [178] **Harada, T., S. Koshizuka, and Y. Kawaguchi**. *Smoothed particle hydrodynamics on GPUs*. 2007.
- [179] **Rustico, E., G. Bilotta, A. Hérault, C. Del Negro, G. Gallo, and C. Etneo**. *Smoothed Particle Hydrodynamics simulations on multi-GPU systems*. 2012.

OPTIMISATION ET SIMULATION DU ROTOMOULAGE REACTIF

RESUME : Le rotomoulage réactif est un procédé de fabrication de pièces creuses en polymère où la synthèse du matériau intervient pendant la mise en œuvre. Cette méthode présente plusieurs avantages comparée à la méthode traditionnelle utilisant des poudres thermoplastiques : réduction du temps de cycle, utilisation possible de matériaux techniques, et baisse de la consommation d'énergie et du coût des matières premières. Cependant le rotomoulage réactif est plus complexe à mettre en œuvre car la polymérisation provoque un changement important et rapide de la viscosité. Une des solutions pour optimiser ce procédé est de simuler l'écoulement du système réactif pendant la mise en œuvre.

Pour ce travail nous avons utilisé un polyuréthane thermodurcissable. Des analyses thermiques et rhéologiques ont permis d'étudier les phénomènes de gélification et de vitrification du matériau et le diagramme Temps-Température-Transformation a été établi. Le comportement rhéocinétique du système a également été modélisé.

Le procédé a été simulé en utilisant un code de calcul basé sur la méthode « Smoothed Particle Hydrodynamics » (SPH). Ce code a été développé par notre équipe et plusieurs améliorations ont été apportées au cours de cette étude. Pour effectuer des simulations plus réalistes en utilisant un plus grand nombre de particules, la première amélioration a consisté à accélérer la résolution des calculs. Ensuite l'évolution de la viscosité a été prise en compte grâce à l'utilisation d'un modèle rhéocinétique et une nouvelle condition limite a été développée pour simuler l'adhésion du polymère sur la paroi du moule. Les modifications nécessaires à la simulation d'écoulements 3D ont également été apportées au code SPH.

Mots clés : rotomoulage réactif, polymère thermodurcissable, polyuréthane, rhéocinétique, simulation, écoulement à surface libre, méthode SPH.

OPTIMIZATION AND SIMULATION OF REACTIVE ROTATIONAL MOLDING

ABSTRACT : Reactive rotational molding is a process to manufacture hollow plastic parts where synthesis occurs during the shaping. This method has several advantages compared to traditional rotomolding using thermoplastic powders: shorter cycle time, possible use of high performance materials, and decrease of energy consumption and raw materials costs. However reactive rotational molding is more complex to implement mainly because of the important and quick change of viscosity occurring during polymerization. One of the solutions to optimize this process is to simulate the reactive system flow during processing.

In this work we used thermoset polyurethane as reactive system. Thanks to thermal and rheological analysis, gelation and vitrification phenomena were studied and Time-Temperature-Transformation diagram was established. Material chemiorheological behavior was also modeled.

The process has been simulated using a solver based on Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH) method. This solver was developed in our research team and several improvements have been added during this study. To be able to simulate realistic flows with a high number of particles, the first improvement was to accelerate the resolution of calculations. Then the change of viscosity has been taken into account using a chemiorheological model and a new boundary condition was developed to simulate adhesion of polymer on the mold wall. To be able to simulate 3D flows, the needed modifications have been also added to the SPH solver.

Keywords : reactive rotational molding, thermoset polymer, polyurethane, chemorheology, simulation, free surface flow, SPH method.

