UNIVERSITÉ DE NANTES

FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

———

ÉCOLE DOCTORALE SPIGA

« SCIENCES POUR L'INGENIEUR, GEOSCIENCES, ARCHITECTURES DE NANTES »

Année 2015

N° attribué par la bibliothèque

Analyse du comportement thermo-rhéo-cinétique et de l'adhésion des silicones liquides

———

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Sciences pour l'Ingénieur

Spécialité : Matériaux et procédés

Présentée
et soutenue publiquement par

Ali HARKOUS

Le 8 Avril 2015, devant le jury ci-dessous

Président	Patrick GLOUANNEC	Professeur, Université de Bretagne Sud
Rapporteurs	Nicolas RÉGNIER	Professeur, ENSCBP de Bordeaux
	Marie-France VALLAT	Chargée de recherche, CNRS, IS2M de Mulhouse
Examinateurs	Yves BEREAUX	Maître de conférences - HDR, INSA de Lyon
	Rémi DETERRE	Professeur, Université de Nantes
	Pierre MOUSSEAU	Professeur, Université de Nantes (Co-directeur)
	Gaël COLOMINES	Maître de conférences, Université de Nantes (Co-encadrant)
Membres invités	Dominique CANPONT	Responsable R&D élastomères, *BlueStar Silicones*™
	Eric LEROY	Chargé de recherche, CNRS, GEPEA de Nantes

Directeur de thèse : Rémi DETERRE, Professeur, Université de Nantes

Remerciements

Je tiens à exprimer ma gratitude à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'avancement de ma thèse de doctorat. Ce travail, qui s'est déroulé à l'IUT de Nantes, a été effectué au sein de l'équipe OPERP (Outillage et Procédés d'Elaborations Réactifs des Polymères) du laboratoire GEPEA (Génie des Procédés-Environnement-Agroalimentaire).

Je remercie en tout premier lieu mes encadrants de thèse : Gaël COLOMINES, Pierre MOUSSEAU et Rémi DETERRE avec qui j'ai eu le plaisir de réaliser ce travail. Leur aide, leurs conseils et leurs compétences transversales ont contribué au bon déroulement de cette thèse pluridisciplinaire. Je les remercie pour leur disponibilité, leur confiance, ainsi que leur remarquable méthode de gestion qui permet non seulement de fournir les meilleures conditions scientifiques de travail, mais aussi de créer une ambiance familiale dans l'équipe.

Gaël, un paragraphe spécial pour toi n'est pas suffisant pour apprécier ta contribution au succès de ce travail. Je te remercie pour ton suivi rapproché, pour ta disponibilité permanente, ainsi que pour les connaissances que tu m'as transmises dans le domaine de la chimie.

Je suis sensible à l'intérêt que Mme Marie-France VALLAT de l'IS2M de Mulhouse, et M. Nicolas RÉGNIER de l'ENSCBP de Bordeaux ont porté à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs. Merci également à M. Patrick GLOUANNEC et M. Yves BEREAUX pour leur participation au jury en tant qu'examinateurs.

Je suis très reconnaissant au ministère de l'industrie pour avoir soutenu le projet «FUI LSR» ainsi qu'aux partenaires industriels, notamment à la société *BlueStar Silicones*™ pour leur accompagnement et leur réponse positive à tous nos besoins.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à M. Eric LEROY pour sa contribution importante dans la partie cinétique, ainsi que pour ses conseils scientifiques.

Un grand merci à Nadine ALLANIC pour l'intérêt qu'elle a accordé à ce travail de thèse et pour les intéressants conseils et discussions que nous avons eus.

Je remercie vivement M. Philippe CASTAGLIOLA pour son aide précieuse sur la définition d'un plan d'expériences et l'analyse d'impact.

Je tiens à remercier la direction de l'IUT de Nantes, représentée par son directeur M. Rodolphe DALLE, d'accueillir l'équipe OPERP dans ses locaux et permettre de bonnes conditions de recherche scientifique. Mes remerciements vont particulièrement au département SGM avec lequel nous partageons non seulement les bureaux et l'atelier mais aussi le sourire, la bonne humeur… et les pauses café.

Je remercie chaleureusement deux personnes sans qui, la réalisation de ce travail aurait été difficile : Christophe PLOT et Yannick MADEC. L'intervention de

Christophe a été cruciale pour préparer le dispositif expérimental et tout l'équipement électronique, ainsi que pour donner des idées et des solutions créatives. Yannick, de son côté, a été présent dans chaque étape de cette étude, de la caractérisation de la matière jusqu'à la préparation du moule et l'instrumentation de centaines d'inserts thermoplastiques.

Cette thèse expérimentale ne pouvait pas s'effectuer sans l'aide de nombreuses personnes appartenant à différents services de l'IUT. En particulier je souhaite remercier David LETOURNEUR et Julien GRISON du service technique de l'IUT de Nantes, Loïc LEROY et Yohann LEGENDRE du service informatique et Philippe VACHOT du département GMP pour leur contribution au déroulement de ce travail.

Mes meilleurs remerciements aux membres de l'équipe OPERP pour leur sympathie, leur bonne humeur et leur amitié. Ce fut agréable de passer ces trois années avec vous. Mes pensées particulières à Alain, Sofiane et Daniel pour leurs conseils, et à mes amis Paul, Franck, Anouar, Julien et Yannick, compagnons de route de ces trois années.

Le bon climat de travail est entretenu par les nouveaux chercheurs : Ghinwa, Nasser, Caroline, Elise, Nhung, Rodrigo, Gwen et Moaine que je remercie également.

Je ne peux pas oublier l'extrême gentillesse, la sympathie et le sourire de Malika et Christine, le cœur vivant de nos discussions, le *« dictionnaire Français »* de tous les doctorants étrangers et bien sûr *« notre chemin privilégié vers l'impression en couleur »*.

Je remercie tous mes amis de Nantes, notamment la « troupe du Samedi soir », avec qui j'ai vécu des moments de plaisir et appris pas mal de leçons de vie.

Je terminerai par le plus important : ma famille. Je remercie mes parents, ma raison d'être et mes soutiens tout au long de mon parcours scientifique, ainsi que mon frère Ibrahim et ma sœur Mariana. Vous êtes ma source d'inspiration malgré la distance.

Enfin, merci à mon âme sœur Dominique qui m'a encouragé durant ces trois années. Avec elle, j'ai réussi à surmonter toutes les difficultés et à préparer ma thèse dans des conditions morales adorables. Merci d'être toujours là pour moi et d'avoir supporté mon stress pendant les derniers mois. *Malheureusement*, ta mission ne se terminera pas prochainement, il te reste de nombreuses années à vivre avec moi.

Ce travail est dédié à la mémoire de ma tante Haniyya décédée d'un cancer pendant la rédaction de mon manuscrit de thèse. J'avais honte de ne pas venir au Liban pour te dire au revoir mais j'étais sûr que tu me demanderais d'accomplir ma mission. Je sais que ton âme m'accompagne et que tu es contente de me voir devenir docteur.

Résumé

Le silicone liquide (LSR) est un élastomère bi-composant réticulable à chaud, dont la formulation peut être ajustée selon le domaine d'application. La formulation auto-adhérente permet le surmoulage du LSR sur des pièces plastiques par des méthodes d'injection bi-matières. Dans la présente étude, nous analysons ce procédé de surmoulage dans des conditions de mise en œuvre industrielles en vue de déterminer les facteurs influents sur la qualité de l'adhésion.

Dans un premier temps, la caractérisation thermo-rhéo-cinétique du LSR nous permet de comprendre le comportement thermique et rhéologique de la matière, et de calculer le modèle cinétique décrivant la réticulation.

Le modèle, ainsi que les paramètres mesurés, sont utilisés dans la conception d'un moule qui sert à la réalisation des essais de surmoulage du LSR sur des pièces en thermoplastique dans des conditions contrôlées. Pour cela, le moule est instrumenté et régulé thermiquement pour simuler et reproduire les conditions de mise en œuvre industrielles. Une instrumentation permettant la détection in-situ de la réticulation du LSR, avec modulation du signal, est également intégrée dans le moule.

Les facteurs influents sur le procédé de surmoulage sont ensuite étudiés et présentés dans un plan d'expérience. Les pièces surmoulées sont caractérisées en cisaillement en mesurant des critères liés à l'adhésion, dont la force de rupture et la déformation. L'analyse des résultats permettra de déterminer l'influence de chaque facteur sur la qualité de l'adhésion et de calculer des modèles décrivant le phénomène.

Mots-clés : Silicone LSR, Adhésion, Surmoulage, Détection in-situ, Conception, Caractérisation, Thermique, Cinétique.

Abstract

The Liquid Silicone Rubber (LSR) is a two-component elastomer that crosslinks at high temperature, its formulation can be adjusted depending on the application domain. The self-adhesive formulation of LSR allows its overmolding onto plastic parts through bi-material injection methods. In this study, the LSR-plastic overmolding is analyzed in industrial implementation conditions in order to identify the key factors influencing the adhesion quality.

Initially, thermo-rheo-kinetic characterization of LSR allows us to understand the thermal and rheological behavior, and calculate the kinetic model that describes the material crosslinking process.

The model and the measured parameters are used in the design of a mold dedicated for performing the LSR-plastic overmolding tests under controlled conditions. As such, the mold is instrumented and thermally controlled to simulate and reproduce the industrial implementation conditions. Thermocouples instrumentation is also integrated into the mold for in-situ detection of the LSR crosslinking reaction. It uses the modulation of signal method.

Then, influential factors on the overmolding process are studied and presented in an experimental design. The overmolded parts are characterized by shear test to measure the adhesion criteria, including the breaking stress and the shear strain. The analysis of the results determines the influence of each factor on the quality of adhesion and computes the models that describe the phenomenon.

Keywords: Liquid Silicone Rubber, Adhesion, Overmolding, In-situ detection, Conception, Characterization, Thermal, Kinetic.

Sommaire

Nomenclature ..... **x**

Introduction générale ..... **xiii**

Chapitre I : État de l'art **1**

1. Les Silicones 3
2. Les élastomères de silicone liquide (LSR) 29
3. Conclusion 65

Chapitre II : Caractérisation de la matière **87**

1. Introduction 89
2. Méthodologie 89
3. Étude bibliographique 90
4. Présentation des matériaux étudiés 108
5. Caractérisation par spectroscopie 110
6. Variation du ratio et protocole de mélangeage 114
7. Caractérisation thermique 116
8. Caractérisation rhéométrique 119
9. Étude cinétique 123
10. Lois de comportement thermique 141
11. Caractérisation des inserts plastiques 142
12. Conclusion 144

Chapitre III : Conception et réalisation du dispositif expérimental **155**

1. Introduction 157
2. Description générale de la problématique 160
3. Méthodologie 163
4. Etude bibliographique 164
5. Description détaillée des éléments du moule 167
6. Mise en place du dispositif complet 183
7. Définition du protocole d'essais 185
8. Vérification du contrôle thermique du moule 187
9. Mesures thermiques différentielles : détection in-situ de la réaction 196
10. Conclusion 210

Chapitre IV : Étude expérimentale du surmoulage LSR-PA **215**

1. Introduction 217
2. Méthodologie 217
3. Étude bibliographique 217
4. Plan d'expériences 222
5. Mesures expérimentales de surmoulage LSR-PA 230
6. Caractérisation de l'adhésion 235
7. Analyse des résultats 243
8. Conclusion 261

Conclusion générale & perspectives **265**

Annexes **269**

Nomenclature

Indices

ADH	Auto-adhérent	inf	Influence
DSC	Calorimétrie différentielle (Differential scanning Calorimeter)	LSR	EVC liquide (Liquid Silicone Rubber)
$EVC\ ;\ HTV$	Élastomères Vulcanisables à Chaud	PA	Polyamide
$EVF\ ;\ RTV$	Élastomères Vulcanisables à Froid	$PDMS$	Polydiméthylsiloxane
exp	Expérimental	Pt	Platine
HCR	EVC solide		

Notations grecques

Symboles	Paramètres	Unités	Symboles	Paramètres	Unités
α	Taux d'avancement de la réaction		θ	Angle de mouillage	$rad\ ;\ °$
$d\alpha/dt$	Vitesse de réaction	s^{-1}	λ	Conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
α_{acc}	Taux de réticulation accumulé		ν	Densité de chaînes actives	
α_{gel}	Taux d'avancement de la réticulation au point de gel		ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
β_T	Vitesse de chauffage	$K.min^{-1}$	σ	Écart type	
γ	Déformation en cisaillement		τ	Contrainte de cisaillement	Pa
γ_c	Déformation critique	$\%$	φ_l	Flux de chaleur latent	W
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement	s^{-1}	φ_s	Flux de chaleur sensible	W
δ	Angle de déphasage	$rad\ ;\ °$	φ	Flux de chaleur total	W
$tan\ \delta$	Facteur de perte		Φ	Flux de chaleur échangés par unité de masse	$W.g^{-1}$
ε	Déformation sinusoïdale		ω	Pulsation	$rad.s^{-1}$
H	Viscosité	$Pa.s$			

Nomenclature

Notations latines

Symboles	Paramètres	Unités	Symboles	Paramètres	Unités
a	Diffusivité thermique	$m^2.s^{-1}$	p	Pression	bar
C_p	Capacité thermique massique	$J.kg^{-1}\ K^{-1}$	P	Puissance électrique	W
DPn	Degré de polymérisation moyen en nombre		Q_T	Chaleur totale dégagée	mW
e	Épaisseur	mm	$dQ(t)/dt$	Flux de chaleur dégagée à un temps t	$mW.s^{-1}$
E	Module d'élasticité	Pa	r	Rayon ou position radiale	mm
E, E_1, E_2, E_a	Énergies d'activations	$J.mol^{-1}$	R	Constante universelle des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
F	Force	N	R^2	Coefficient de détermination	
f	Fréquence	Hz	S	Surface	m^2
f	Fonctionnalité moyenne		t	Temps	s
G	Module de cisaillement	Pa	t_{gel}	Temps de gel	s
G'	Module élastique	Pa	$t_i, t_z, \tilde{t}$	Temps d'induction	s
G''	Module visqueux	Pa	T	Température	$°C\ ;\ K$
ΔH	Variation de l'enthalpie	$J.g^{-1}$	T_g	Température de transition vitreuse	$°C$
HF	Flux thermiques échangés	mW	U	Tension	V
K_0, t_0, m, n, A_1, A_2	Constantes indépendantes de la température	s^{-1}	ΔT	Différence de température	$°C\ ;\ K$
K, K_1, K_2	Constantes de vitesse suivant une loi d'Arrhenius	s^{-1}	V	Vitesse de chauffage	$K.min^{-1}$
m	Masse	g	W	Travail	J
$\%m$	Pourcentage massique	$\%$	w_e	Densité d'énergie à la rupture	$J.m^{-3}$
$\%mol$	Pourcentage molaire	$\%$	Δx	Déplacement latéral	mm
Ø	Diamètre	$mm\ ;$ $\mu m\ ;\ nm$			

Introduction générale

Le silicone liquide (LSR) est un élastomère constitué de deux composants non-réactifs formés de la même matière de base (PDMS[1]) : un composant A contenant un catalyseur à base de platine et un composant B contenant un inhibiteur et des groupements silanes (Si-H). Une réaction de réticulation a lieu une fois les deux composants mélangés, sa vitesse dépend fortement des conditions thermiques imposées. À 120°C, par exemple, le LSR réticule en 70 s pour 1 mm d'épaisseur tandis qu'à 180°C cette durée diminue à 3 s.

Le LSR a subi un développement remarquable durant ces dernières années. Les propriétés mécaniques et thermiques que présente cette matière, ainsi que son adéquation au marché alimentaire et médical, ont favorisé son utilisation dans diverses applications de la vie quotidienne (e.g. automobile, outils de cuisine). La possibilité de modifier la composition chimique du LSR, en ajoutant des additifs, permet d'adapter ses caractéristiques selon le domaine d'application ciblé. Bien que le LSR soit, par exemple, connu pour sa propriété d'isolation électrique, il existe certains grades de LSR conducteurs électriques.

À la fin des années 90, on a commencé à commercialiser une formulation adhérente de LSR. Ce « LSR auto-adhérent » a trouvé sa place dans le domaine du surmoulage car il permet l'adhésion du silicone sur des pièces, métalliques ou plastiques, sans avoir recours à un primaire d'adhésion.

Depuis lors, des efforts importants ont été réalisés sur la mise en œuvre du LSR en surmoulage, notamment sur l'automatisation et l'optimisation du procédé. Actuellement, le surmoulage LSR-plastique est effectué avec des méthodes d'injection bi-matière qui consistent à réaliser l'injection des pièces plastiques et le surmoulage du LSR dans le même moule. Ces processus sont complètement automatisés et optimisés pour améliorer la productivité (e.g. utilisation de robots, élimination de déchets et de post-traitement).

Ce développement technologique remarquable n'a pas été accompagné d'un avancement suffisant dans la compréhension du mécanisme d'adhésion entre les deux matériaux lors du surmoulage LSR-plastique. Hormis les progrès effectués sur la formulation chimique du LSR, peu d'études portent sur l'optimisation de l'adhésion LSR-plastique pour une composition de LSR donnée. Il existe des lacunes de connaissances sur l'identification des facteurs influents sur le procédé, ainsi que sur la relation entre la réticulation et l'adhésion, deux réactions qui semblent se dérouler simultanément lors du surmoulage.

[1] PDMS : Polydiméthylsiloxane

Ces problématiques sont au cœur des questionnements traités par le Projet FUI[2] « LSR » dans lequel s'inscrit ce travail de thèse. Ce projet, cofinancé au sein des deux pôles de compétitivité Plastipolis et Élastopôle, est le fruit d'une collaboration entre onze partenaires industriels *(Spit, Bluestar Silicones, A.raymond, JP Grosfilley, SDC, Fenec, Tecmaplast, Billion, Cg Tec, Cadflow et PEP)* et deux laboratoires de recherche *(GEPEA et Femto-St)*.

Les objectifs de cette collaboration visent à favoriser l'émergence d'une filière française structurée sur le marché des silicones LSR, le renforcement des positions des acteurs sur le marché du surmoulage de LSR et l'amélioration de la productivité.

La contribution de la présente thèse au projet « FUI LSR », se concentre sur la caractérisation thermo-rhéo-cinétique de la matière LSR et l'analyse de l'adhésion LSR-PA[3] en surmoulage dans les conditions de mise en œuvre industrielles. L'analyse comprend l'identification des principaux paramètres influents sur le procédé et l'étude de leurs effets sur la qualité d'adhésion. Cette mission nécessite la réalisation des surmoulages dans un environnement contrôlé qui donne accès aux différents paramètres et assure leur reproductibilité. Pour cette raison, nous avons préparé un moule instrumenté permettant de simuler les conditions thermiques industrielles, de les reproduire et de les contrôler finement. Cette réalisation précise et répétable du surmoulage rend possible la comparaison des résultats afin de mettre en évidence les différents facteurs influents.

Dans un premier temps, une étude bibliographique (chapitre 1) présente la formulation du LSR, sa cinétique et ses différentes technologies de mise en œuvre. Elle explique aussi les conditions dans lesquelles le processus de surmoulage est réalisé et montre le rôle crucial des conditions thermiques dans l'adhésion LSR-plastique.

Dans le chapitre 2, nous avons caractérisé le LSR en laboratoire afin de calculer les différents paramètres thermiques et mécaniques de la matière. Cette partie nous permet aussi de comprendre le comportement thermo-rhéologique lors de la réticulation et de calculer un modèle cinétique adapté au mécanisme de la réticulation du LSR.

Dans le chapitre 3, nous utilisons les résultats obtenus précédemment pour modéliser le moule prévu pour les essais expérimentaux. Nous évaluons la conception optimale par une simulation numérique en couplage thermo-cinétique représentant le comportement thermique de l'outillage lors de la réticulation du LSR dans la cavité. La conception finale et le choix des matériaux du moule doivent assurer le contrôle fin et reproductible des conditions thermiques imposées. Ainsi, nous pourrons effectuer des mesures expérimentales de surmoulage comparables en maîtrisant les

[2] FUI : Fond Unique Interministériel
[3] PA : Polyamide

paramètres liés au procédé. Dans cette partie de l'analyse, nous étudions la détection in-situ de la réticulation du LSR par une mesure thermique différentielle.

Dans le chapitre 4, nous profitons des connaissances acquises et de l'expérience de nos partenaires industriels pour identifier les principaux facteurs influents sur le surmoulage LSR-PA. Ces facteurs seront étudiés dans un plan d'expérience selon un protocole d'essai préétabli qui garantit non seulement la reproductibilité des conditions de surmoulage, mais aussi celle du post-traitement (e.g. post-cuisson). Les pièces surmoulées obtenues seront caractérisées en cisaillement à l'aide d'un montage conçu spécialement. Durant ces essais nous mesurons des critères représentant la qualité de l'adhésion, notamment la force et la déformation à la rupture. L'analyse des résultats permet finalement de déterminer l'influence de chaque facteur, ainsi que l'effet des interactions entre les facteurs, sur le niveau d'adhésion, elle conduit aussi au calcul des modèles numériques décrivant le phénomène.

Chapitre I :

État de l'art

Table des matières

Chapitre I : État de l'art 1

1. Les Silicones 3
1.1. Généralité 3
1.2. Historique 3
1.3. Nomenclature 5
1.4. Préparation des silicones 6
1.4.1. Hydrolyse des chlorosilanes 6
1.4.2. Polymérisation par ouverture de cycle 7
1.5. Classification des silicones 8
1.5.1. Les silicones fluides 8
1.5.2. Les résines de silicone 9
1.5.3. Les élastomères silicones 11
1.6. Fin de vie des silicones 26
2. Les élastomères de silicone liquide (LSR) 29
2.1. Généralité 29
2.2. Formulation et mécanisme de réaction 30
2.2.1. Formulation et réaction 31
2.2.2. Vulcanisation ou réticulation ? 34
2.3. Propriétés des LSR 35
2.4. Mise en œuvre des LSR 37
2.4.1. Moulage des LSR 38
2.4.2. Surmoulage 45
2.4.3. Extrusion 45
2.5. Types de LSR 46
2.5.1. LSR auto-adhérent 46
2.5.2. LSR select 47
2.5.3. LSR de haute résistance à la déchirure 48
2.5.4. LSR stabilisé à la chaleur 48
2.5.5. LSR résistant au liquide de refroidissement 48
2.5.6. LSR auto-lubrifié 48
2.5.7. LSR résistant à l'huile 49
2.5.8. LSR conducteur d'électricité 49
2.5.9. LSR extra liquide 50
2.6. Adhésion lors du surmoulage 50
2.6.1. Théories d'adhésion 50
2.6.2. Types d'adhésion 52
2.6.3. Le cas d'un LSR auto-adhérent 52
2.6.4. Mécanisme d'adhésion 53
2.6.5. Surmoulage 56
2.6.6. Adhésion silicone-silicone 62
2.7. Applications des LSR 62
3. Conclusion 65

Références bibliographiques 66

1. Les Silicones

1.1. Généralité

Les silicones (ou polyorganosiloxanes) sont des polymères ayant une structure chimique basée sur une alternance d'atomes de silicium et d'oxygène (Fig. I-1). Ils sont classés parmi les polymères techniques haut de gamme [1]. Bien que le silicium n'existe pas dans la nature à l'état élémentaire, il représente environ 25 % de la croûte terrestre dans sa forme combinée à l'O_2, la silice [2]. C'est par la présence de silicium et par la liaison Si-O que les silicones se distinguent des autres polymères organiques [3].



Fig. I-1 : Exemple d'un polydiméthylsiloxane (CH_3-SiO-CH_3)$_n$

Les composés silicones sont des matériaux uniques à la fois au niveau de la chimie et de la large utilisation dans diverses applications. Les liaisons covalentes que crée le silicium avec l'oxygène pour former le squelette des macromolécules sont exceptionnellement stables (énergie de liaison Si-O égale à 796 kJ.mol^{-1}). En combinaison avec des groupements organiques, le silicium fournit des propriétés uniques qui fonctionnent sur une large plage de température (-50 à +300°C), surtout avec une température de transition vitreuse très basse (-125°C) [4]. Le point faible des silicones réside dans leurs propriétés mécaniques moins bonnes que celles des polymères organiques (e.g. leur résistance à la traction). Ces dernières peuvent être améliorées en ajoutant des charges de renforcement (e.g. des silices). La résistance à la traction, par exemple, passe de 0,3 MPa (sans charges) à 15 MPa, selon le type de charges utilisées [4,5,6].

En anglais, une des erreurs techniques les plus fréquentes est la confusion entre les deux termes « Silicon » et « Silicone ». Le premier, le silicium (Si), est utilisé pour désigner le composé élémentaire. Le dernier, pour se référer à des matériaux dans lesquels le silicium est lié à l'oxygène [2].

1.2. Historique

Le silicium élémentaire a été découvert tardivement du fait des énergies de liaison silicium-oxygène très élevées [7]. Jusqu'à 1935, les progrès scientifiques décisifs qui ont permis la préparation des silicones ont été presque exclusivement réalisés en

Europe [7]. Au début du 20ème siècle, le chimiste anglais FS.Kipping s'est consacré exclusivement à la chimie du silicium [8,9]. Il a synthétisé un grand nombre de composés de Si-C qui ne se produisent pas naturellement. Ses produits sont principalement des produits résineux qui ne cristallisent pas et qui ne peuvent pas être distillés [10] : c'est la découverte des premiers silicones.

Dès 1937, c'est aux Etats-Unis que les applications industrielles ont été entrevues. Les silicones deviennent des matériaux commerciaux après que Hyde de la société *Dow Corning*™ a démontré la stabilité thermique et la grande résistance électrique des résines de silicone [11,12]. Rochow de la société *General Electric*™ a trouvé une méthode directe pour préparer les silicones à partir de silicium et du chlorure de méthyle [13,14,15,16]. Un procédé industriel d'accès aux chlorosilanes, les matières premières des silicones, a été breveté en 1941 [17].

Durant le 20ème siècle, « le monde » des silicones a subi un développement remarquable dans différents secteurs et applications. Nous avons regroupé, ci-dessous, quelques dates qui ont marqués l'histoire des silicones.

1949 : La pâte à modeler a été inventée par J. Wright lors du mélange de l'huile de silicone avec de l'acide borique [18]. La pâte à modeler agit comme à la fois un caoutchouc et un mastic. Cette matière a été commercialisée sous le nom de « Silly Putty », et s'est vendue, à l'époque, plus rapidement que tout autre jouet dans l'histoire, avec des ventes totales de plus de 6 millions de dollars au cours de cette année [19].



1958 : Le premier produit de soins personnels à base de silicone est fabriqué par *Dow Corning*™. Une lotion hydratante pour les mains à peau sèche [20,21].



1969 : Avec Apollo 11, Neil Armstrong laisse les premières empreintes de pied sur la lune en portant des bottes à semelles entièrement constituées de silicone [22].



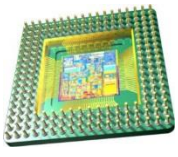
1970 : L'introduction de revêtements flexibles à couche mince permet aux composants électroniques d'être plus petits et plus légers. Cette innovation a ouvert la voie aux téléphones cellulaires modernes et aux ordinateurs portables [23].



Durant cette année, 3M™ invente les fameux « Post-it ». La bande adhésive présente sur le produit lui permet d'être décollée en ne laissant aucune marque mais aussi d'être repositionnée. Peu après, dans les années 80, les « Post-it » étaient présents sur les bureaux du monde entier [24,25].



1980 : Les silicones jouent un rôle majeur dans l'avancement des technologies s'appuyant sur les microprocesseurs (ordinateurs, télécommunication…etc.). Le silicone protège ces produits des températures extrêmes et des contaminations [20,26].





Durant cette année, un cathéter intraveineux en silicone est développé par Kiyoshi Asai [27]. Il a sauvé la vie des bébés prématurés avec des problèmes digestifs. Le cathéter est ensuite utilisé dans le monde entier.



1990 : Apparition des premières lentilles de contact en hydrogel de silicone [28].



1994 : Des nouveaux revêtements de silicone liquide rendent la technologie des airbags automobile possible et améliorent leurs performances [29].



Aujourd'hui, les silicones sont présents presque partout : shampoing, moules à pâtisserie, étuis de smartphones, microprocesseurs, panneaux photovoltaïques [30,31]…

1.3. Nomenclature

On peut classer les polymères silicones suivant la nomenclature M, D, T, Q basée sur la nature des motifs constituant leur structure (Fig. I-2) [5,32,33].

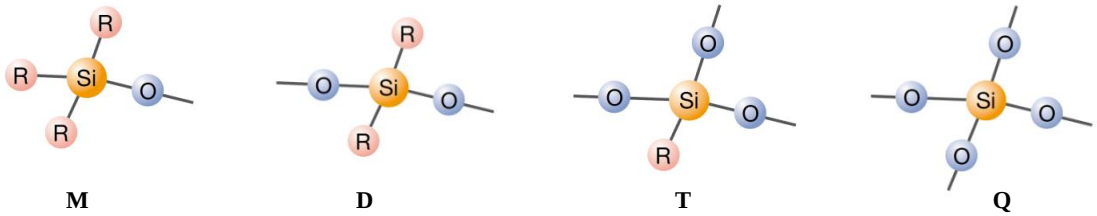
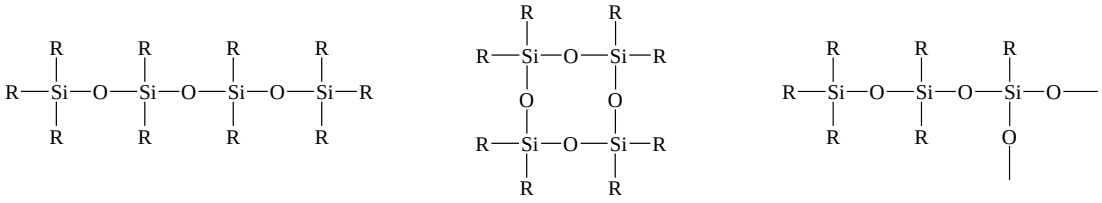


Fig. I-2 : Nomenclature des différents motifs siloxanes

Les motifs monofonctionnels, représentés par le symbole M, sont présents en fin de chaîne des polymères. Les motifs di-fonctionnels, de symbole D, constituent le squelette des chaînes linéaires ou des composés cycliques. Les motifs trifonctionnels, de symbole T, permettent d'obtenir des réseaux tridimensionnels. Enfin, les motifs tétra-fonctionnels, représentés par le symbole Q, conduisent à des réseaux tridimensionnels encore plus denses [17,34]. Dans cette nomenclature les polymères linéaires peuvent s'écrire MDxM où x est le degré de polymérisation. Les composés cycliques peuvent aussi s'écrire sous la forme Dx où x est le nombre d'atomes de silicium formant le cycle [35,36].

La Fig. I-3 présente quelques exemples de nomenclature des structures silicones.



(a) **(b)** **(c)**

Fig. I-3 : Exemples de nomenclature M, D, T, Q de structures silicones
***(a) :** Huile MD2M, **(b) :** Composé cyclique D4, **(c) :** Structure MDT présente dans les élastomères.*

La nature des groupements pendants R peut être très variée. On distingue les groupements non fonctionnels tels que les groupements alkyles et aryles (méthyle, éthyle, phényle…) et des groupements fonctionnels, de type Si-X où X est le groupement fonctionnel (par exemple Si-H, Si-OH, Si-$CH=CH_2$, Si-Cl, Si-OR, Si-NR_2…) ou de type Si-R-X, où R est un groupement alkyle et X un groupement fonctionnel (par exemple Si-R-OH, Si-R-SH, Si-RCO_2H…) [8].

La nature des groupements R des polyorganosiloxanes influence les propriétés de ces polymères, comme par exemple la température de transition vitreuse et l'énergie de surface [37].

1.4. Préparation des silicones

A partir des chlorosilanes (R_2SiCl_2), synthétisés par le procédé de Rochow [15] (voir ***Annexe 1***), les polysiloxanes peuvent être préparés selon deux méthodes différentes [38] :

1.4.1. Hydrolyse des chlorosilanes

Cette méthode consiste à effectuer l'hydrolyse ménagée du dichlorodiméthylsilane (DDS) [39,40]. Les fonctions chlorosilane sont transformées en fonctions silanol avec formation d'acide chlorhydrique in situ (Fig. I-4) [41]. Ces fonctions silanol instables en présence d'acide chlorhydrique vont ensuite s'auto-condenser pour donner des oligomères linéaires et cycliques. Une telle synthèse présente de nombreux inconvénients dont le plus grand est l'importance des réactions parasites. En effet, la forte concentration d'acide chlorhydrique au sein du milieu réactionnel provoque de multiples réactions d'attaque des liaisons Si-O-Si des chaînes en croissance [37]. Les liaisons Si-C peuvent également être attaquées, ce qui provoque des pontages intermoléculaires et l'apparition de chaînes ramifiées [42]. De plus, cette réaction est inutilisable dans le cas de copolymères comportant des motifs hydrogénométhylsiloxane, car la présence d'eau et d'acide entraînerait des réactions secondaires de branchement avec la fonction silane (Fig. I-5). La réaction de la Fig. I-4 est connue depuis longtemps car elle se manifeste par la formation

d'hydrogène. C'est pourquoi les hydrogénosilanes doivent toujours être manipulés dans des solvants secs [43].

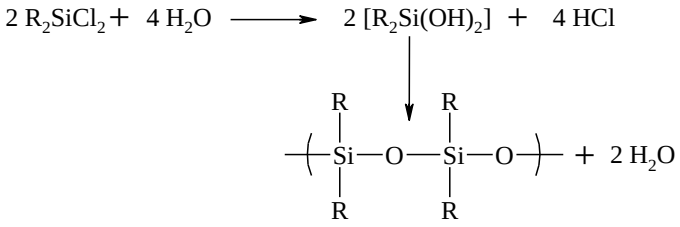


Fig. I-4 : Schéma de synthèse des polysiloxanes par hydrolyse des chlorosilanes correspondants

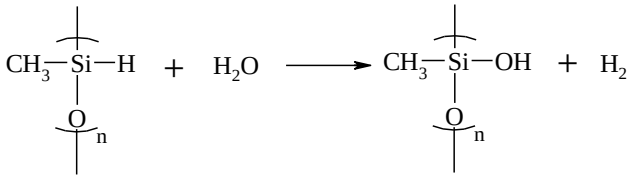


Fig. I-5 : Réaction secondaire de l'hydrolyse des chlorosilanes [43]

1.4.2. Polymérisation par ouverture de cycle

Les polydiméthylsiloxanes sont préparés par ouverture de cycle et polycondensation à partir d'octaméthyltétracyclosiloxane purifié (désigné par D4) [36]. La polymérisation par ouverture de cycle (Ring-opening polymerization ROP) peut se faire par voie anionique ou cationique (Fig. I-6) [44,45]. Des catalyseurs basiques ou acides sont utilisés, puis neutralisés et filtrés (comme l'alcoolate de potassium) [46,47]. Mais lorsque le dérivé utilisé contient une fonction silane (et donc un atome d'hydrogène acide) c'est la polymérisation cationique qui est retenue [48].

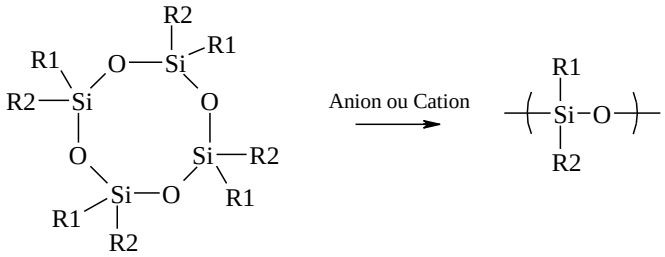


Fig. I-6 : Schéma de synthèse de polysiloxanes par ouverture de cycle [43]

Cette polycondensation conduit à un mélange de polymères de hautes masses et d'entités de bas poids moléculaires. Ces derniers, essentiellement des polydiméthylcyclosiloxanes, sont éliminés par distillation [49]. L'ajout de siloxanes fonctionnels, au cours de la polycondensation ou lors d'une réaction ultérieure, permet la substitution de méthyles par des groupements réactifs apportant une propriété particulière (e.g. groupement vinyle, silane, phényle) [50].

La pureté très élevée des chlorosilanes et l'absence de réactions secondaires donnent des polydiméthylsiloxanes très purs, pratiquement exempts d'impuretés [51]. Les polydiméthylsiloxanes ainsi obtenus sont des liquides plus ou moins visqueux, des gommes ou des résines.

1.5. Classification des silicones

Les polymères silicones présentent des propriétés physiques et chimiques variables suivant la nature des fonctions organiques attachées au silicium et suivant les conditions de fabrication. Les produits obtenus sont extrêmement variés et peuvent être classés en fluides, résines et élastomères (*Fig. I-7*) [52,53,54].

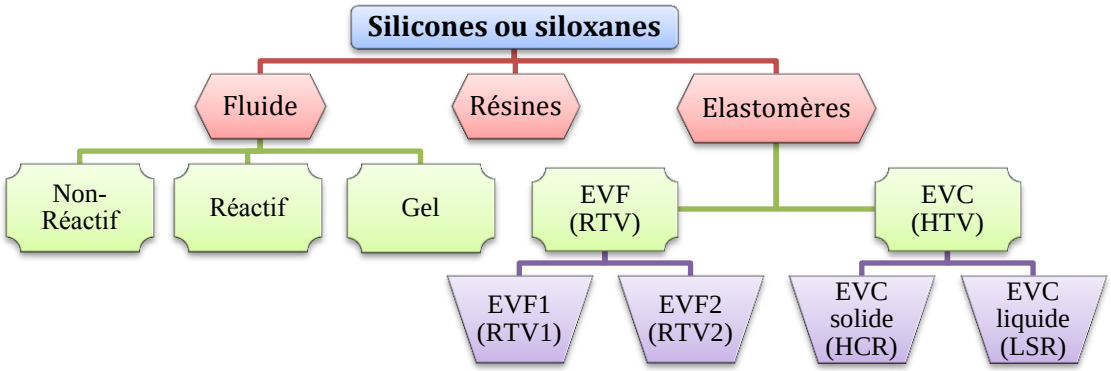


Fig. I-7 : Différentes familles de Silicone

***EVF :** Élastomères Vulcanisables à Froid (ou **RTV :** Room Temperature Vulcanizing silicone)*
***EVC :** Élastomères Vulcanisables à Chaud (ou **HTV :** High Temperature Vulcanizing silicone)*
***EVC solide :** Élastomères Vulcanisables à Chaud solide (ou **HCR :** High Consistency Rubber)*
***EVC liquide :** Élastomères Vulcanisables à Chaud liquide (ou **LSR :** Liquid Silicone Rubber)*

À l'intérieur de chacune de ces familles, les produits sont différents suivant leurs compositions, leurs degrés de polycondensation, de ramification et de réticulation. Cette grande variété rend difficile une description précise de leurs propriétés [5].

1.5.1. Les silicones fluides

Les silicones fluides sont des polymères linéaires ou faiblement ramifiés dont la viscosité augmente avec le degré de polycondensation, ils sont composés essentiellement du polydiméthylsiloxane (Fig. I-8) [52].

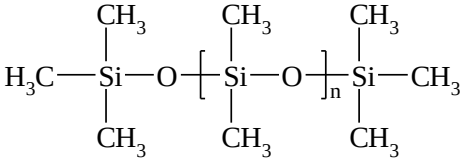


Fig. I-8 : Polydiméthylsiloxane

Des fonctionnalités supplémentaires peuvent être ajoutées en remplaçant les groupes méthyle par divers groupes organiques. Selon le groupe organique ajouté, les fluides peuvent présenter des propriétés de solubilité dans l'eau, de compatibilité ou de réactivité avec diverses matières organiques, et une meilleure propriété de lubrification, d'où son utilisation dans la peinture [1].

Les silicones fluides sont classés en trois types, les fluides non réactifs, les fluides réactifs et les gels. Les fluides non réactifs constituent les composés de départ de type huiles (e.g. additifs pour plastiques, peintures et cosmétiques) [52,55]. Les fluides réactifs comportent, sur les atomes de silicium, des atomes d'hydrogène réactifs, sauf aux extrémités de chaînes (e.g. agents de traitement des textiles, agents dispersants et anticorrosion) [53,56]. Les gels sont des fluides de silicone, légèrement réticulés formant un réseau tridimensionnel cohésif mais suffisamment lâche, pour permettre son gonflement par des fluides silicones non réactifs. Les masses cohésives obtenues, d'une grande souplesse, n'ont pas de forme définie ni d'élasticité, le réseau tridimensionnel étant trop lâche pour qu'ils reprennent leur forme initiale après déformation, même sous faible contrainte [54,57].

1.5.1.1. Propriétés et applications

Les fluides de silicone sont généralement des liquides incolores transparents. Ils présentent une excellente résistance à la chaleur, au froid et à l'humidité [3]. Ces fluides sont inertes, non toxiques et hydrophobes, et leur viscosité varie peu sur une large plage de température [58]. Ils présentent aussi des propriétés d'isolation électrique remarquables [59]. En outre, ils présentent des propriétés anti-mousses et des caractéristiques exceptionnelles de moulage-démoulage, d'hydrofugation et de toucher doux [60]. Les propriétés uniques des fluides de silicones sont à l'origine de leur utilisation dans différentes applications liées à l'industrie alimentaire, pharmaceutique et médicale [61]. L'huile de silicone a montré son efficacité pour réduire l'excès de gaz dans le tube digestif, elle est utilisée dans les médicaments anti-flatulences. Elle rentre également dans différentes chirurgies [62], notamment la chirurgie rétinienne [63]. Le gel de silicone est utilisé dans le traitement de brûlures, de cicatrices [64], ainsi que dans les implants mammaires [65] et les pansements auto-adhésifs [66].

Les huiles de silicone sont aussi les principaux ingrédients dans les produits cosmétiques [67,68], ainsi que dans le célèbre jouet « Silly Putty » [69] et dans les pâtes à modeler connues pour leurs caractéristiques intéressantes [18,19].

1.5.2. Les résines de silicone

Les résines de silicone sont composées de polymères tridimensionnels fortement ramifiés [70]. Ils sont fortement réticulés et nécessitent généralement une cuisson à

des températures élevées. Leur réactivité, présentée par le silanol (≡ SiOH), peut être une réactivité organique aussi [71,72].

La présence de groupements réactifs permet à l'utilisateur, après mise en forme, de parfaire la réticulation sous l'action, conjuguée ou non, d'un catalyseur et de la chaleur (Fig. I-9) [73]. Ces produits peuvent être utilisés sous forme de solutions organiques diluées ou d'émulsions [52,74].

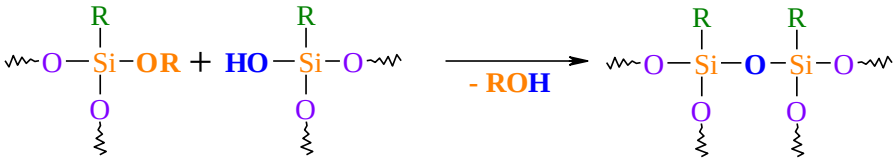


Fig. I-9 : Réaction de réticulation de la résine de silicone

Les résines de silicone peuvent être adaptées à de nombreuses applications, en faisant varier le rapport des siloxanes ramifiés et linéaires dans leur composition et en variant les groupes fonctionnels [36,75].

1.5.2.1. Propriétés et applications

Les résines de silicone peuvent se combiner avec de nombreux polymères organiques différents, ainsi il est très facile d'optimiser les caractéristiques de durcissement, la flexibilité, l'adhérence, la résistance aux intempéries, et autres propriétés [71].

Les résines de silicone résistent aux températures élevées mieux que les résines organiques. Elles forment des revêtements avec une résistance exceptionnelle à la chaleur, aux intempéries, ainsi que des propriétés d'isolation électrique, et d'imperméabilité [76,77]. Ils améliorent aussi la brillance, le maintien de la coloration et la résistance à la corrosion [78]. Ils sont utilisés dans diverses applications pour améliorer la durabilité, la sécurité et la fiabilité.

Les résines de silicone rentrent dans la peinture des fours, des cheminées, des barbecues et des échappements automobiles [79,80]. Introduites dans les peintures de maintenance, elles protègent les voitures de chemin de fer, les usines chimiques et les ponts métalliques [71]. Renforcés par de fibres, les composites de résine de silicone en forme stratifiée multicouche sont rigides et résistants au feu [81]. Ils sont utilisés dans les intérieurs d'avions et de navires [82].

Dans le domaine naval, les surfaces solides immergées dans l'eau de mer sont facilement recouvertes d'algues et d'autres organismes marins. Cet encrassement diminue la résistance de la coque, augmente la masse et la consommation du carburant jusqu'à 40 % [83]. Pour éviter cela, les revêtements anti-salissures sont appliqués, les plus efficaces ont été réalisés à base de composés organo-étain. Dans les années 1970, 80 % des compagnies maritimes avaient adopté ce type de

revêtements [70]. Les préoccupations environnementales ont incité de nombreux pays à interdire les revêtements organo-étain [84]. Les résines de silicones ont été identifiées comme le matériau adéquat pour remplacer les peintures existantes.

Les propriétés diélectriques des résines les rendent aptes à de nombreuses applications électriques (e.g. isolation et encapsulation) où elles sont exposées à des températures élevées [85]. Elles sont, également, utilisées dans les cartes de circuits et de circuits imprimés, nécessitant une résistance à la flexion et de faible poids [70].

1.5.3. Les élastomères silicones

Cheymol [86] définit les élastomères selon leurs caractéristiques physiques, leur température de transition vitreuse et leurs propriétés spécifiques d'élasticité. Les élastomères peuvent être définis comme des polymères, naturels ou synthétiques, ayant un faible module d'élasticité à température ambiante, supportant après réticulation des allongements réversibles, et ayant une masse molaire moyenne variant de quelques 10^4 à 10^6 g.mol^{-1} [87]. Ils possèdent une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à la température ambiante. Une fois formulés et réticulés, ils se distinguent de tous les autres matériaux par leurs propriétés d'élasticité sur un large intervalle de températures ($\Delta T>100°C$). Ils peuvent supporter, sans hystérésis notable et sans endommagement, de multiples déformations de faible amplitude (1 %) un très grand nombre de fois ($>10^6$), aussi bien en extension qu'en compression, torsion, cisaillement, et mode combiné [86].

Les élastomères silicones sont principalement constitués de chaînes de polydiméthylsiloxane (PDMS) linéaires avec des groupes réactifs aux extrémités des chaînes (Fig. I-10) [1,5]. Les chaînes s'associent entre elles ou à des agents réticulant ajoutés pour former des réseaux élastomères. Tous les élastomères de silicone contiennent généralement 0-40 % de charges très souvent actives sous forme de silice. Les charges sont à la base des propriétés mécaniques et rhéologiques de la matière (e.g. l'élasticité, l'amortissement, et la résistance au déchirement) [52]. Des charges inactives peuvent aussi être utilisées dans les élastomères de silicones (e.g. quartz broyé, la terre de diatomées et de la craie). Elles ne renforcent pas le réseau élastique de silicone, mais elles servent à améliorer quelques propriétés chimiques et thermiques. Des niveaux trop élevés de ces charges inactives ont comme conséquence des perte en propriétés mécaniques [88].

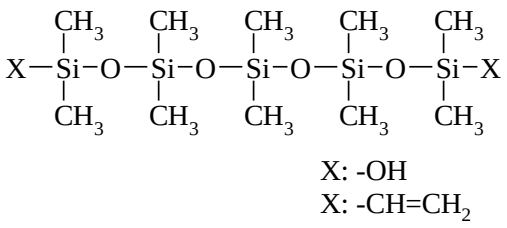


Fig. I-10 : Un PDMS ayant des groupes hydroxyle (OH) ou vinyles en terminaison ($CH=CH_2$)

En 1872, Ladenburg réussit à synthétiser le premier exemple d'élastomère silicone qui n'est encore qu'une huile très visqueuse, par réaction entre le diéthoxydiéthylsilane avec l'eau et des traces d'acides [89]. C'est après la deuxième guerre mondiale que les premiers grades commerciaux ont été produits. Les applications civiles ont pris le relais, et progressivement, de nouvelles compositions (notamment des élastomères vulcanisables à chaud) sont proposées sur le marché. Actuellement les élastomères silicones constituent 9 % du marché mondial des élastomères [90].

1.5.3.1. Les mécanismes de réticulation des élastomères silicones

Bien que l'hydrolyse des silanes suffise pour avoir des fluides et des résines silicone [91], les élastomères silicone nécessitent d'être réticulés pour être utilisables [60]. Contrairement aux latex organiques et aux caoutchoucs, le soufre ne rentre pas dans la réticulation des élastomères silicone [92].

Ils existent trois types de réticulation des élastomères silicones : par présence de peroxyde (réticulation radicalaire), par condensation et par addition (hydrosilylation) [93]. En plus des réactifs et des conditions de la réaction, les deux premiers mécanismes (addition et condensation) ont besoin d'un catalyseur pour se déclencher. Un catalyseur à base de platine est nécessaire pour l'addition, et un catalyseur à l'étain pour la condensation [50,94]. En revanche, la réticulation radicalaire ne nécessite pas de catalyseur mais un amorceur [95].

1.5.3.1.1. Réticulation radicalaire

La réticulation radicalaire implique l'utilisation de peroxyde organique. Pour démarrer la réaction, il est nécessaire de générer d'abord des radicaux libres [95]. Cette étape appelé «amorçage» est suivie d'une étape de «propagation» durant laquelle les radicaux vont réagir avec les autres molécules de silicones (Fig. I-11) [5,96,97].

La génération des radicaux peut être réalisée soit avec de la chaleur ou par un rayonnement [98]. Le résultat est un réseau très élastique, en trois dimensions. Différents peroxydes organiques peuvent servir de générateurs de radicaux libres pour lancer ce type de cuisson [99]. Une meilleure réticulation est obtenue en incorporant des groupes vinyle dans le polymère (0,5 - 1 % mol) [60]. La réaction se déroulera en trois étapes présentées ci-dessous [35,98].

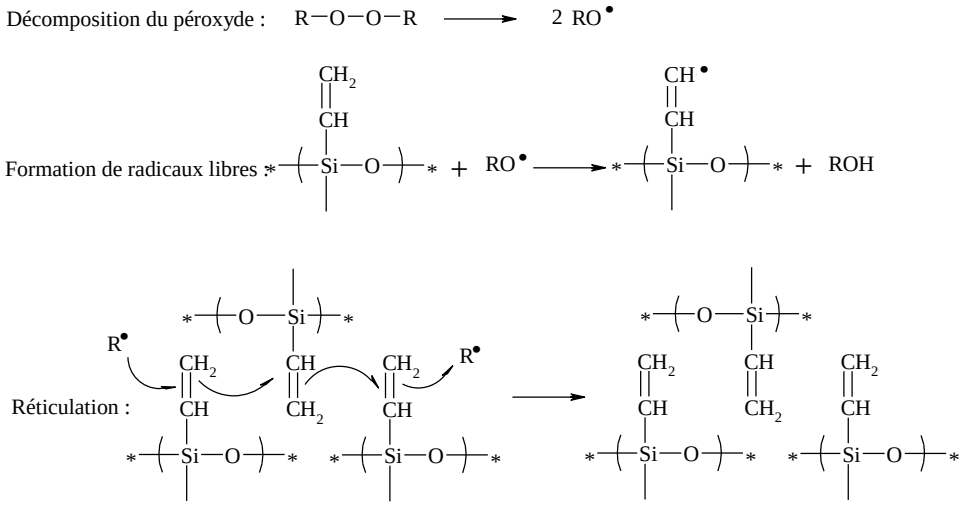


Fig. I-11 : Réticulation radicalaire en présence du peroxyde

Les peroxydes sont des agents de réticulation idéaux car ils sont stables dans la composition de polysiloxane à température ambiante ou modérée [100]. Ils deviennent des agents actifs uniquement au-dessus de leur température de décomposition.

Les radicaux libres résultants activent certains groupes CH_3 en enlevant un atome d'hydrogène [101]. Les radicaux méthylène résultants, liés au silicium, peuvent se combiner pour former des réticulations [1]. Ces produits sont généralement élaborés par des fabricants spécialisés de caoutchouc et ne sont généralement pas utilisés comme adhésifs [1].

Certains agents peroxyde sont inhibés par l'oxygène de l'air. Par conséquence, toutes les surfaces qui entrent en contact avec l'air lors de la réaction, ne se réticulent pas complètement, ce qui peut entraîner la présence de surfaces collantes [102].

1.5.3.1.1. Réticulation par condensation

Durant la réticulation d'un silicone par condensation, les groupes silanol (Si-OH) terminaux réagissent avec des groupes alkoxysilane (Si-OR), en libérant des petits composés volatils tels que l'alcool, l'acide acétique et l'amine (Fig. I-12) [60,94].

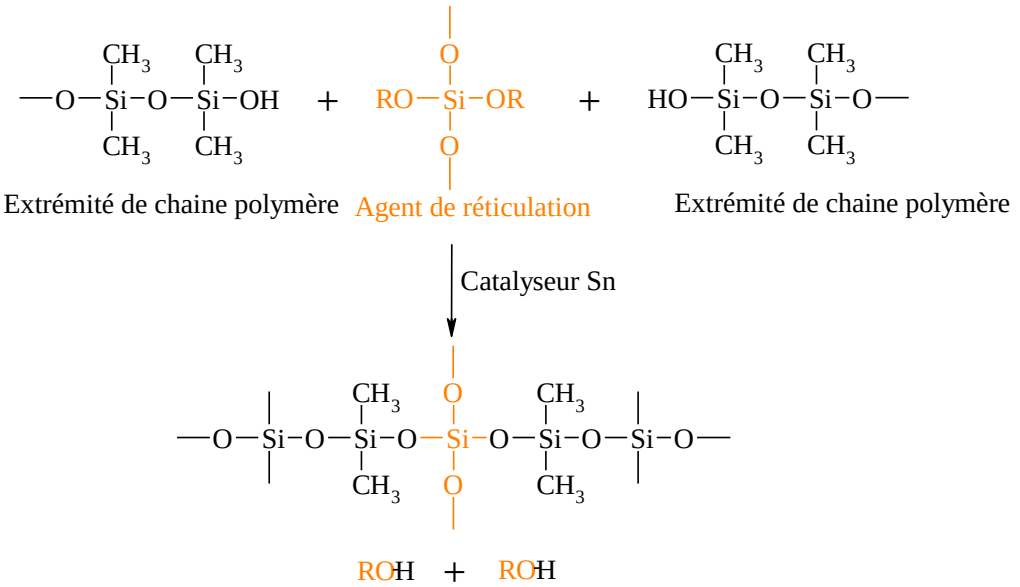


Fig. I-12 : Réticulation par condensation

Contrairement aux élastomères silicones réticulés par addition, ce type de réticulation amène à un retrait du matériau d'environ 3 % en volume [103,104]. Cette réaction de condensation est catalysée par l'étain (notamment le dilaurate et le dioctoate de dibutylétain) ou par des composés d'organo-titane [1,105].

Ces produits catalysent la réaction entre le *α, ω-dihydroxypolydiméthylsiloxane* et le silicate [3]. L'eau a également un effet important sur l'accélération de la vitesse de réaction [92]. La vitesse de réaction dépend aussi de l'agent de réticulation (la fonctionnalité, la concentration et la structure chimique) et le type de catalyseur [106]. Cette réaction a toujours lieu à la température ambiante [60].

1.5.3.1.2. Réticulation par addition (hydrosilylation)

La réaction d'hydrosilylation est l'addition d'un hydrogénosilane (Si-H) sur un composé organique insaturé [43]. Les insaturations permettant l'addition d'un hydrogénosilane peuvent être du type alcène, alcyne, cétone, imine [107]. Pour les élastomères silicones, il s'agit pratiquement de greffer ensemble deux polymères, l'un portant un groupement Si-H et l'autre une fonctionnalité vinylique [97].

L'hydrosilylation a été découverte en 1947 par Sommer et al [100]. Elle a depuis fait l'objet d'un très grand nombre d'études car elle permet d'introduire une grande variété de groupes fonctionnels dans des dérivés organosilylés avec de bons rendements et des conditions de mise en œuvre assez simples [108]. C'est la raison pour laquelle cette réaction est très communément utilisée pour la synthèse de composés organosilylés.

La réaction d'hydrosilylation peut être réalisée de trois manières différentes [109]. La voie thermique a été, historiquement, la première. Elle nécessite des conditions de

pression et de température de l'ordre de 500 bars et 300°C. La sélectivité est très faible et de nombreux polymères indésirables sont formés [110].

L'hydrosilylation peut également être initiée par voie radicalaire [111]. En effet, l'énergie de la liaison Si-H (88-92 kcal.mol^{-1}) relativement faible permet, par photochimie ou par introduction de radicaux libres, une coupure de type homolytique [112].

Actuellement, ces deux voies de synthèse ont largement été supplantées par la catalyse organométallique [110]. Les premiers exemples de catalyseurs d'hydrosilylation dérivés des métaux de transition furent décrits à partir de 1952 par Wagner [113]. Peu après, le même auteur a revendiqué, dans un nouveau brevet, l'emploi de platine plus réactif permettant ainsi l'application de conditions plus douces et la diversification des substrats hydrosilylables [109].

Le système ne devient industriellement fiable qu'avec l'emploi de l'acide hexachloroplatinique H_2PtCl_6, ou sel de Speier [114,115,116,117], comme précurseur catalytique très efficace. Les premières avancées scientifiques en chimie organométallique et la meilleure compréhension des mécanismes de coordination furent à la base du cycle catalytique proposé pour l'hydrosilylation par Chalk et Harrod [118]. Le schéma général pour une catalyse par les complexes du platine peut se résumer comme suit (Fig. I-13) [97,118]:

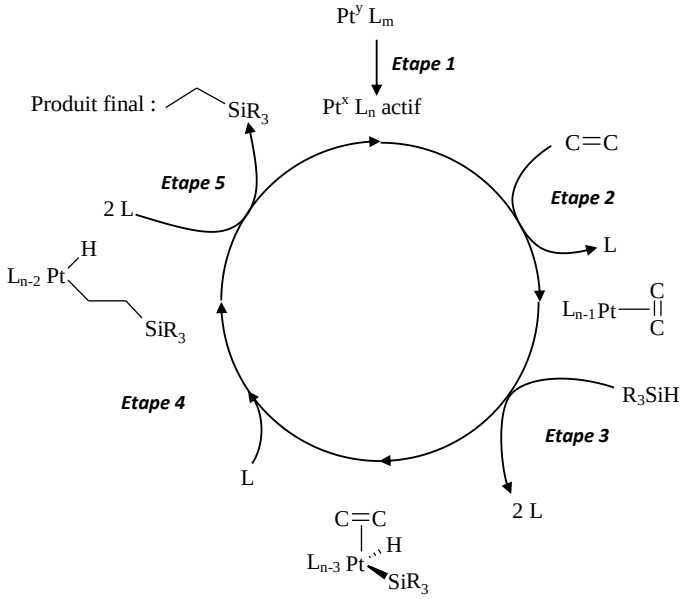


Fig. I-13 : Mécanisme de la réaction d'hydrosilylation catalysée par les complexes du platine [110,119]. Ln : ligands auxiliaires ; x et y : degré d'oxydation du platine

Étape 1 : *Activation du complexe initial ;* ***Étape 2 :*** *Coordination du substrat oléfinique au centre métallique ;* ***Étape 3 :*** *Addition oxydante du silane sur le métal ;* ***Étape 4 :*** *Insertion migratoire du ligand oléfinique aussi décrit comme un réarrangement π-σ ;* ***Étape 5:*** *Elimination réductrice induite par l'approche d'un autre ligand neutre, elle régénère l'espèce active en libérant le produit hydrosilylé.*

Malgré la longue liste de complexes organométalliques développés pour l'hydrosilylation, la majeure partie des réactions industrielles ou de laboratoire emploient, encore de nos jours, l'acide hexachloroplatinique ($H_2PtCl_6.6H_2O$) comme catalyseur [117]. En solution dans un alcool aliphatique (« catalyseur de Lamoreaux [120,121]»), le système présente une période d'induction suivie d'une forte exothermie caractéristique de la réaction. Souvent constatée dans d'autres types de solvants ou simplement en présence de silane, cette période correspond au temps de formation de plusieurs espèces de platine à différents degrés d'oxydation [122,123]. A partir de ces observations, *General Electric*™ a breveté en 1973 un mélange catalytique efficace, simplement constitué d'oléfines siloxaniques et de platine 0 en solution [124]. Isolé sous forme solide [125], ce complexe porte le nom de son concepteur, Karstedt (Fig. I-14) [126].

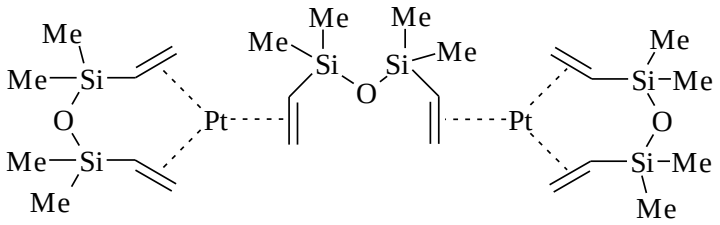


Fig. I-14 : Catalyseur de Karstedt

L'étape-clef du processus d'hydrosilylation est l'activation de la liaison Si-H [127]. L'orientation de la réaction est déterminée principalement par la nature du métal, son degré d'oxydation et l'environnement des ligands. Malgré la grande diversité des catalyseurs d'hydrosilylation synthétisés, peu d'études systématiques reliant la nature des ligands à l'activité catalytique ont été réalisées [110].

La réticulation d'addition par hydrosilylation d'un élastomère silicone est résumée dans la « Fig. I-15 » ci-dessous [99].

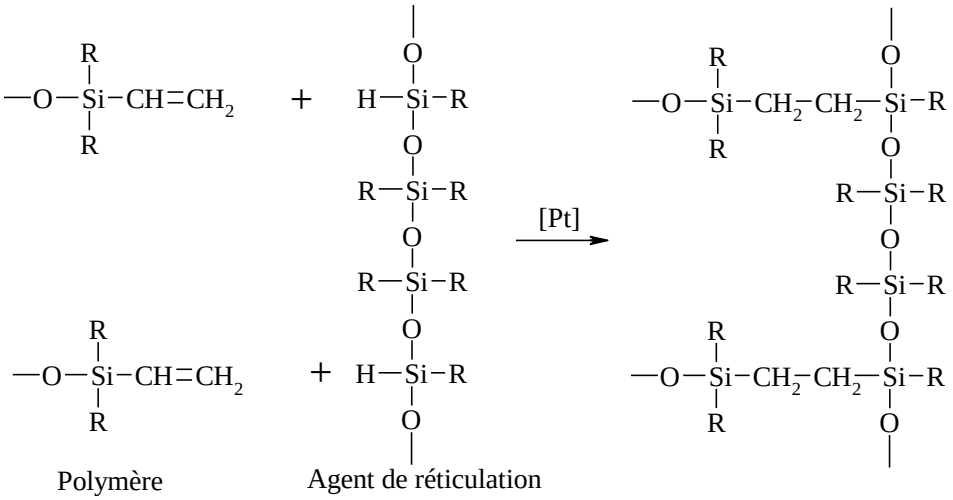


Fig. I-15 : Réticulation par addition

Comme déjà indiqué, les nœuds de réticulation se forment par la réaction des groupes Si-H sur les doubles liaisons de type vinyle en présence des catalyseurs à base du platine, du palladium ou du rhodium [128].

L'hydrosilylation catalysée au platine est la réaction la plus couramment utilisée dans les silicones thermodurcissables à usage médical, car elle s'effectue sans libération de produits secondaires, à basse température, avec des taux très faibles de catalyseur, et donne un taux de conversion très élevé [17,129].

1.5.3.2. Les types des élastomères silicones

Les élastomères silicones sont tous à base de PDMS, ils peuvent se différencier, mise à part la température de cuisson et les propriétés mécaniques, par la masse moléculaire du silicone de base et par leur système de réticulation [130].

Les bases des élastomères comprenant des huiles réactives non bloquées portant, en bout de chaîne, des groupements réactifs constituent la base des élastomères vulcanisant à froid (EVF ou RTV). Les bases comprenant des gommes de masses moléculaires et de viscosités élevées constituent la base des élastomères vulcanisant à chaud (EVC ou HTV) [52].

La classification des élastomères silicones peut se faire de plusieurs manières, mais deux classifications sont plus couramment utilisées. La première est décrite dans la norme ASTM D1418-93 [131], elle classe les élastomères silicones selon les substituants se trouvant sur la chaîne principale. La seconde classification repose sur la capacité des élastomères à vulcaniser à froid ou à chaud [132]. Ils sont appelés :

- Élastomères vulcanisables à froid (EVF) ou Room Temperature Vulcanizing silicone (RTV).
- Élastomères vulcanisables à chaud (EVC) ou High Temperature Vulcanizing silicone (HTV).

Les élastomères de silicones liquides (ou Liquid Silicone Rubber LSR) appartiennent à la famille des EVC, ils sont parfois considérés comme une troisième famille indépendante. Cette dernière classification est souvent utilisée par des industriels et des commerçants. Elle est due aux propriétés (viscosité, degré de polymérisation) et à la mise en œuvre spécifique du LSR [133].

1.5.3.2.1. Les élastomères vulcanisables à froid (EVF ou RTV)

Les EVF sont des élastomères formulés à partir de PDMS réactifs de degré de polymérisation variable. Leurs polymères de base sont des huiles réactives plus ou moins visqueuses. Ces huiles sont chargées avec des charges minérales renforçantes, pour améliorer les propriétés mécaniques [5]. Les EVF sont répartis en deux

catégories : celle des systèmes à un seul composant (EVF-1) et celle des systèmes à deux composants (EVF-2) [134,135].

Dans la plupart des cas, les systèmes EVF sont réticulés par condensation. Dans le cas des systèmes bi-composants, la réaction démarre après mélangeage des composants. Dans le cas des mono-composants, le silicone est prêt à utiliser, il réagit à l'air ambiant après déconditionnement [1].

La réticulation des EVF s'effectue à température ambiante grâce à un agent réticulant réagissant avec les groupements réactifs des chaînes de polysiloxane et à un catalyseur qui permet de contrôler la vitesse de réticulation [136]. La majeure partie du système de durcissement est un PDMS avec des groupes hydroxyle terminaux et une charge renforçante. Généralement, ils contiennent les additifs suivants : un agent de réticulation (silane fonctionnel) et un catalyseur (complexe d'étain dans de nombreux cas) [88].

a. Elastomère vulcanisable à froid monocomposant (EVF-1 ou RTV-1)

Les EVF-1 utilisent l'humidité de l'air pour hydrolyser certains groupes fonctionnels et fournir des sites pour former un réseau de liaisons Si-O-Si (Fig. I-16) [132]. La réticulation se produit en transformant progressivement la pâte visqueuse en une matière élastique tenace et homogène, présentant toutes les caractéristiques des élastomères silicones classiques [5]. La formulation de cette réaction est présentée ci-dessous [137] :

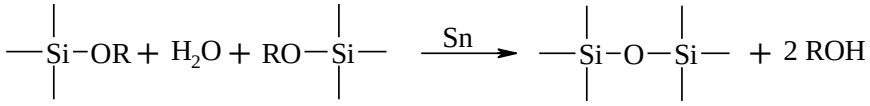


Fig. I-16 : Exemple d'une réaction d'un EVF-1 avec l'humidité de l'air

Généralement, il existe deux versions de la réticulation par action de la vapeur d'eau pour les EVF-1, appelées acétoxy et alcoxyle [1,138]. Leurs désignations se réfèrent aux volatils générés pendant le durcissement, de l'acide acétique et du méthanol respectivement.

La réticulation des silicones EVF mono-composants est déclenchée par une substance externe d'origine atmosphérique (l'humidité), ce qui signifie que le degré de durcissement obtenu est fonction des conditions externes et de l'épaisseur de la pièce. Par conséquence, un système EVF mono-composant est limité à des utilisations finales présentant une épaisseur fine [139].

Le processus de réticulation commence par la formation d'une peau sur la surface exposée et progresse vers l'intérieur à travers le matériau. A 25 ° C et 50 % d'humidité relative, les produits acétoxy vont former une peau non-collante en 10 à 45 minutes [140]. La haute température et la haute teneur en humidité accélèrent le processus de

cuisson. Les produits utilisant les systèmes de cuisson acétoxy ou alcoxyle libèrent tout l'acide acétique ou l'alcool formés lors de la réaction de réticulation sur une durée de un à trois jours après l'application [1].

b. Elastomère vulcanisable à froid bi-composant (EVF-2 ou RTV-2)

Les EVF-2 (ou RTV-2) constituent un système bi-composant dont la réticulation n'est pas activée par l'humidité de l'air. Les deux composants sont non-réactifs indépendamment. Une fois mélangés, la réaction de réticulation démarre à température ambiante [129].

La matière de base se compose de polymères à terminaison silanol qui doivent être mélangés avec un durcisseur ou agent de réticulation pour réticuler. Plusieurs modes de réticulation sont possibles : réticulation par addition (hydrosilylation) [94,141] ou réticulation par condensation. Une condensation de silanols sur des fonctions alcoxysilanes (§ 1.5.3.1.1. Réticulation par condensation) [106,142] ou de l'hydrogénosilane avec un silanol (Fig. I-17) [105].

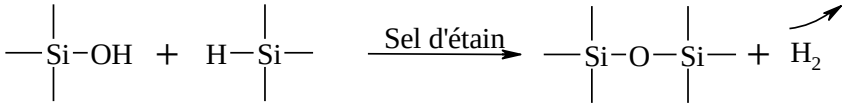


Fig. I-17 : Réticulation d'un EVF-2 par condensation d'un hydrogénosilane avec un silanol

Le type de réticulation utilisé influe directement sur la formulation des EVF-2, sur leur sensibilité à la température, sur le procédé et sur les propriétés finales de la matière. Les charges et les additifs sont ajoutés au mélange en fonction des propriétés désirées [143]. La durée de vie en pot (pot life) et la durée d'utilisation dépendent de la température, de la concentration et du type de catalyseur. Le temps nécessaire à une complète réticulation est d'environ une journée à température ambiante et de 1h à 150°C [144]. La vitesse de réticulation peut être largement augmentée par des accélérateurs comme le 3-aminopropyltriéthoxysilane [145,146].

Après réticulation, les produits se présentent sous 3 formes physiques : élastomères compacts obtenus par la méthode d'hydrosilylation, mousses souples obtenues par condensation d'hydrogénosilane et gels de consistance variable obtenus par condensation des silanols sur des fonctions alcoxysilanes [1,147].

Les EVF bi-composants présentent un avantage majeur par rapport aux EVF mono-composants, leur réticulation n'est pas liée à l'humidité. Aussi, leur aptitude à réticuler ne dépend pas de l'épaisseur de l'échantillon qui permet à l'air, dans les cas des EVF-1, de pénétrer [148].

1.5.3.2.2. Les élastomères vulcanisables à chaud (EVC ou HTV)

Comme son nom l'indique, les élastomères vulcanisables à chaud (EVC), également appelés HTV (High Température Vulcanizing) se forment par réticulation à chaud des gommes de silicones réactives. Les gommes PDMS utilisées sont des gommes vinylées contenant éventuellement 0,5-1 %m de groupes phényle ou perfluorées [147,149]. Ces élastomères se réticulent par addition ou en présence de peroxydes (réticulation radicalaire).

Les propriétés de l'élastomère dépendent de la gomme de silicone de départ et du réseau tridimensionnel formé [1,96]. La consistance des EVC fait penser aux pâtes à modeler. Grâce à leur viscosité, qui est inférieure à celle des caoutchoucs organiques, on peut utiliser les EVC pour former n'importe quelle forme géométrique [1,88].

Les propriétés des EVC sont proches de celles des élastomères mais avec cependant des propriétés mécaniques plus faibles à température ambiante [5]. Par contre, aux températures élevées [39], les EVC conservent une résistance à la rupture remarquable. Ceci leur permet alors d'être utilisés sur un large domaine d'applications (-50 à +220°C) [4] d'autant plus que leur température de transition vitreuse est très basse (-125°C) [150] et qu'ils ont une bonne stabilité dans le temps (notamment grâce à l'absence de doubles liaisons après réticulation). Les mélanges ECV sont livrés prêts à l'emploi ou peuvent être formulés directement par l'utilisateur selon les propriétés spécifiques recherchées.

Les EVC se composent de deux grandes familles, les HCR (High Consistency Rubber) et les LSR (Liquid Silicone Rubber). Quelques auteurs [88,151] considèrent le LSR comme une famille indépendante d'élastomère. Dans ce cas, le nom EVC (ou HTV) est utilisé pour désigner les HCR uniquement.

a. Les EVC solides ou HCR (High Consistency Rubber)

Les HCR ont une viscosité élevée à l'état non-réticulé et ressemblent à des solides [152]. Les mécanismes de cuisson des HCR sont limités à la réticulation par addition [99] ou la réticulation radicalaire (en présence du peroxyde) [95]. Il n'existe pas de réticulation par condensation connue pour les HCR [88].

Les HCR réticulés par addition existent sous forme de mono ou de bi-composants [153]. Les HCR mono-composants présentent une durée de vie considérable. Contrairement aux LSR, ils peuvent rester stables, à température ambiante, jusqu'à 2 mois (utilisés pour l'extrusion) ou jusqu'à 12 mois (utilisés pour le moulage) [88]. Ce système de HCR est actuellement le développement le plus spectaculaire sur le marché de silicone. Par ailleurs, par précaution et pour des raisons d'incertitudes, les fournisseurs de ce système ne le garantissent que pour une durée de 2 ou 3 mois [88].

En revanche, le système HCR bi-composant est constitué de deux composants non-réactifs séparés. Un des composants contient le catalyseur et l'autre contient l'agent

de réticulation et l'inhibiteur [154]. Les ratios de mélangeage des 2 composants peuvent varier de 1:1 et 100:1,5 selon les applications et les propriétés visées. En extrusion, la durée de vie en pot du mélange bi-composant peut varier de 6 heures (ratio 1:1) jusqu'à 48 heures (ratio 100 :1,5). En moulage, la durée de vie en pot peut atteindre une semaine avec un ratio 1:1 [153].

En réticulation radicalaire, les radicaux libres sont générés avec de la chaleur ou par un rayonnement [98]. Différents peroxydes organiques peuvent servir comme générateurs de radicaux libres pour amorcer ce type de cuisson.

Les peroxydes doivent être bien choisis selon l'application et les propriétés souhaitées [1,155]. Un peroxyde de dicumyle, par exemple, ne peut être utilisé qu'en moulage. A haute température, il est capable de réagir avec l'air ambiant plutôt qu'avec un groupe vinyle, d'où l'interdiction de l'utiliser en extrusion [99,156].

La masse molaire élevée des polymères qui forment le réseau HCR [3], est due à la viscosité élevée des HCR de base par rapport aux autres élastomères de silicones [157]. Les HCR possèdent donc des propriétés mécaniques meilleures. Cet avantage apparaît clairement sur les HCR réticulés en présence de peroxyde. Par contre, les HCR réticulés par addition présentent une résistance mécanique élevée mais des propriétés de récupération pauvres [88,153].

b. Les EVC liquides ou LSR (Liquid Silicone Rubber)

Les LSR (Liquid silicone rubber) sont pratiquement identiques aux HCR dans leur structure moléculaire, mais la longueur de leur chaîne moléculaire est 6 fois plus petite. Leur viscosité est donc plus petite d'un facteur 1000 environ [151,158].

Les LSR sont composés de deux composants « A » et « B ». Le composant A contient le catalyseur au platine et le composant B contient un agent réticulant et un inhibiteur [132,159]. Les LSR réticulent selon le mécanisme de réticulation par addition [108,154]. Contrairement à la réticulation au peroxyde, ils réticulent sans que l'agent réticulant libère de produits de décomposition. Et en plus de leur faible viscosité remarquable à basse température (relativement aux HCR), ils présentent un temps de réaction très court à des températures de moulage comprises entre 150°C et 200°C [160,161].

Les LSR, qui sont l'objet de la thèse, seront décrits en détails dans la partie « 2. Les élastomères de silicone liquide (LSR) ».

1.5.3.3. Propriétés des élastomères silicone

Les propriétés générales des élastomères de silicones, comme celles des PDMS, présentent des avantages par rapport aux élastomères organiques traditionnels [3].

Pour un domaine de température d'utilisation entre -50°C et +220°C, les élastomères silicones présentent une grande stabilité de leur propriétés thermiques et mécaniques [162]. Ayant une température de transition vitreuse basse (-125°C) [150,163], ces élastomères ne subissent aucun changement d'état sur cet intervalle de température [88]. C'est dans cette plage thermique que la majorité des applications liées aux industries automobiles, aéronautiques, médicaux, électroménagers, cuisines et autres, sont réalisées. De même, les caractéristiques de mise en œuvre comme le temps de cycle court à haute température et la durée de vie en pot longue à température ambiante favorisent l'emploi de ce matériau par les industriels [96].

Les élastomères silicone présentent aussi de bonnes propriétés mécaniques [56,164]. Ils ont une bonne élasticité et une bonne résistance mécanique aux basses températures [165,166]. Ils possèdent une propriété extraordinaire qui les distingue des autres élastomères, leur comportement élastique change légèrement avec la température [150]. Leur résistance à la déchirure est généralement autour de 10 $N.mm^{-1}$ [163]. Ils présentent une faible déformation rémanente à la compression à température élevée et une étanchéité assurée pour des températures supérieures à 150°C. Ce sont les seuls avec les élastomères fluorés à posséder cette dernière propriété [34]. En outre, on constate une étonnante facilité de mise en œuvre des élastomères vulcanisables à froid et une grande aptitude à la coloration [167,168]. Les propriétés mécaniques des élastomères silicones peuvent être encore améliorées par l'ajout d'additifs ou par changement de leur composition [169].

À basse température, les élastomères de silicones restent souples jusqu'à des températures proches de -55°C [170]. À haute température, ils sont stables à la chaleur presque indéfiniment jusqu'à 180°C et avec des additifs spéciaux jusqu'à 250°C [88,171]. La stabilité est encore assurée, pour une courte durée, pour une température extrême arrivant à 350°C [172]. Cette stabilité est due à la présence des liaisons Si-O et $Si-CH_3$ qui sont elles-mêmes extrêmement stables [173]. Au-delà de 120°C et jusqu'à 220°C, les élastomères de silicones conservent une résistance à la rupture en traction trois fois plus élevée que leurs homologues organiques. Malgré que les derniers ont, en général, des propriétés mécaniques à température ambiante trois fois plus élevées que les élastomères de silicones (Fig. I-18) [5].

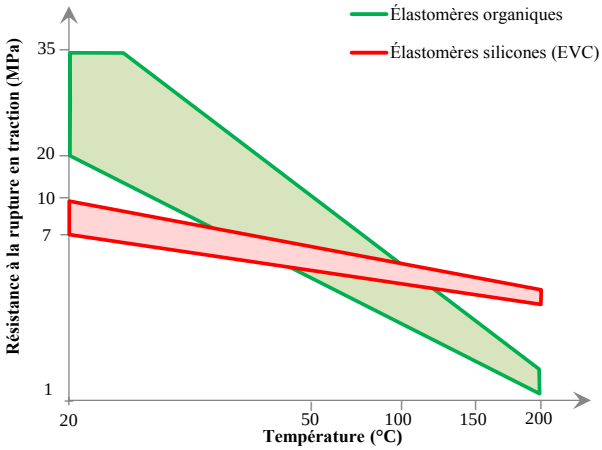


Fig. I-18 : Influence de la température sur la résistance à la rupture en traction [5]

Les élastomères silicones présentent une excellente résistance à la flamme [174]. Ils ont un point d'éclair de 750°C et une température d'inflammation de 450°C [3,92]. Lors de leur combustion, qui est non-toxique, de très faibles quantités de fumée sont dégagées, principalement du dioxyde de carbone, de l'eau et de la cendre constituée de silice [92]. Dans la Fig. I-19, les propriétés des élastomères silicone sont comparées aux propriétés de quelques autres familles d'élastomères.

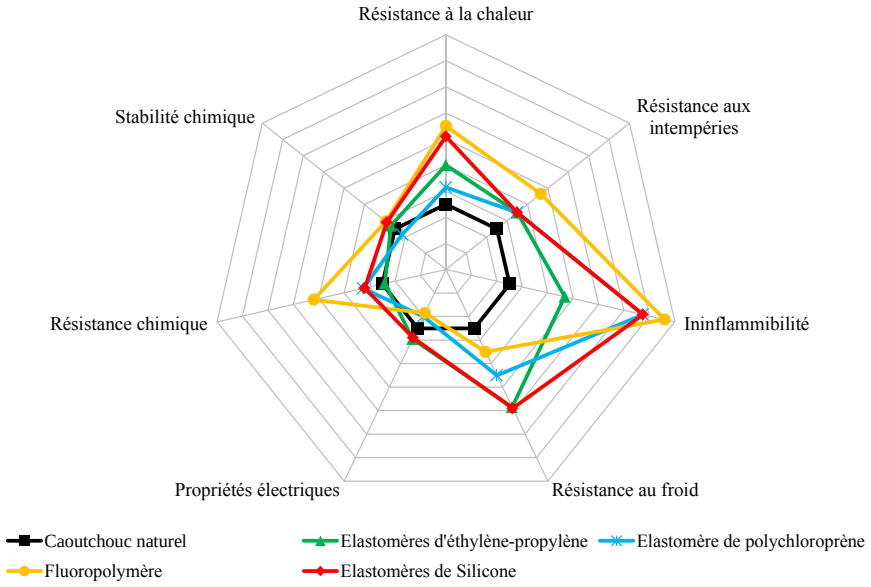


Fig. I-19 : Comparaison des propriétés de différents élastomères utilisant le caoutchouc naturel comme matière de base [92]

Les élastomères silicone sont des bons isolants électriques, ils sont utilisés pour les isolateurs haute tension et pour gainer les câbles [175]. Leurs propriétés présentent une isolation électrique unique, une haute résistance diélectrique >20 $kV.mm^{-1}$ (dalle d'essai de 1 mm d'épaisseur) et une résistivité volumique élevée de 10^{15} Ω.cm [176]. Ces excellentes propriétés diélectriques sont conservées même dans des conditions d'humidité et de vieillissement qui affectent généralement, de manière sévère, les autres isolants [177]. De plus, elles ne sont pas affectées par les variations de température [162].

Les élastomères de silicones présentent aussi une bonne stabilité au vieillissement thermique qui résulte de leur inertie chimique, de leur stabilité thermo- et photo – oxydative, mais également de l'absence de doubles liaisons résiduelles après réticulation [178]. Ces matériaux présentent une bonne résistance à l'oxydation [179]. Ils résistent aux produits chimiques et peuvent être utilisés dans des applications en contact avec des acides dilués et des bases [180]. Ils ont une très bonne résistance à l'oxygène et à l'ozone [181].

Étant transparent, les élastomères silicones permettent d'obtenir des produits transparents. Ils ne sont pas exposés au jaunissement, surtout quand ils sont préparés par addition [88]. Ces élastomères sont aussi conformes aux règlementations des produits alimentaires (comme FDA, BgVV …) et stérilisables par irradiation aux

rayons gamma, par de la vapeur et de l'oxyde d'éthylène [92,182]. Ces propriétés ont mis les élastomères de silicones au cœur des applications alimentaires (moule de cuisine, boîte pour micro-onde…) et médicales (implants, tétine …) [183,184]. Leur haute perméabilité aux gaz favorise leur utilisation médicale, surtout pour fabriquer des membranes perméables à l'oxygène [163,185].

1.5.3.4. Applications des élastomères silicone

Les propriétés des élastomères silicones ont permis à ces matériaux de prendre une place remarquable dans divers applications de la vie quotidienne [30].

Les RTV sont largement utilisés comme mastics d'étanchéité ou adhésifs [186]. Cependant, leur fonction n'est pas de fabriquer des pièces mais plutôt de servir dans autres applications, surtout pour assurer l'étanchéité (e.g. les vitrages de gratte-ciels et l'industrie du bâtiment). Ces systèmes, notamment les RTV adhésifs, entrent dans une large gamme d'applications (soins de santé, tuyauterie, automobile et aéronautique) [145,187].

Les propriétés thermiques et mécaniques des RTV les rendent des matériaux adaptés aux fonctions d'étanchéité statiques ou dynamiques (e.g. des joints automobiles, des prototypes et des adjuvants de fabrication des moules) [188]. Leur application peut être complètement automatisée avec un faible degré de déchets, une conception et un traitement du substrat simple. Il existe deux technologies d'étanchéité appliquées largement dans l'industrie [88].

La première consiste à réticuler le RTV avant l'assemblage des pièces, elle est appelée «Formed In Place Gasket (FIPG) » [148]. Cette technologie est utilisée pour des pièces qui peuvent être désassemblées ultérieurement (tuyauterie, boite de filtre à air, couvercles …) et elle remplace l'utilisation des joints toriques dans toutes les applications concernées [189]. C'est l'épaisseur et l'élasticité du RTV qui assure l'étanchéité [190]. Actuellement, plusieurs solutions sont appliquées pour accélérer la cuisson du joint après injection par FIPG. La technologie la plus récente est appelée «UV curing dispensing technology », elle consiste à passer un flash ultra-violet tout au long du périmètre enduit par le silicone [191,192].

La deuxième méthode, appelée «Cured In Place Gasket (CIPG) », consiste à assembler les pièces immédiatement, après l'injection automatique du RTV frais [193]. La viscosité de la matière lui permet de remplir les points de fuite possible entre les pièces. De plus, l'adhésion in-situ assure une très bonne étanchéité. Cette technologie est utilisée pour des pièces qui ne seront pas désassemblées fréquemment, ainsi que pour les assemblages formés immédiatement en ligne de fabrication. C'est le cas de la plupart des parties plastiques liées aux moteurs automobiles à l'heure actuelle (tubes, couvre moteur, canaux …) [194].

Les RTV (notamment les RTV-2) sont souvent utilisés pour la fabrication des moules (Fig. I-20) [195]. Étant liquide ou pâteux, l'agent de réticulation permet au silicone de couler et de remplir le moule de base, même pour des géométries complexes. Le mélange est cuit à l'air ambiant après remplissage [196].



Fabrication de moule



Masque



Poupées en silicones

Fig. I-20 : Quelques applications du RTV

Grâce à cette facilité de moulage, ces élastomères sont présents dans la fabrication de parties artificielles externes du corps tels que les oreilles, les doigts et les yeux [17,197]. Cette application, liée directement aux domaines médicaux et cosmétiques [198], est aussi utilisée souvent au cinéma pour le maquillage et pour ajouter des effets spéciaux (maquillage de blessure, visage, muscles …) [167]. Récemment, des poupées de bébé et de filles fabriquées en élastomères silicone ont été commercialisées (Fig. I-20). Elles sont présentées comme mannequins de vitrine, mannequins de formations (incidents, prendre soin de son bébé …) ou pour des utilisations sexuelles [199,200].

Cette matière est aussi utilisée pour encapsuler les composés électriques. Elle a une faible viscosité (0,9-10 Pa.s) avec des bonnes propriétés diélectriques (e.g. isolation électrique) [201].

Les HCR sont plus dédiés au marché de l'extrusion. Ils sont utilisés pour fabriquer des câbles pour les duretés comprises entre 65 et 80 shore A, ainsi que pour les tuyaux des turbocompresseurs, surtout grâce à leurs bonnes propriétés mécaniques à haute température (Fig. I-21) [153,202].



Isolateurs haute-tension



Tuyau de turbocompresseur

Fig. I-21 : Quelques applications du HCR

Les HCR sont largement utilisés dans l'isolation électrique de plein air du fait de leur performance élevée en présence de forte pollution et de circonstances climatiques extrêmes (Fig. I-21) [203] (e.g. les isolants hautes tensions fabriqués avec du HCR ont montré une durabilité et une performance meilleure que la porcelaine et le verre) [204,205].

En 1997, la consommation mondiale des élastomères silicones était d'environ 150 000 tonnes/an. Cette valeur, qui représentait 1 % de la consommation des caoutchoucs, a évolué pour atteindre 170 000 tonnes/an en 1999 puis 376 000 tonnes/an en 2006. Durant l'année 2006, le marché total des différentes familles de silicones représentait 9,3 milliards d'euros avec une consommation proche de 800 000 tonnes/an [1,88,206,207].

La production mondiale de silicone est dominée par cinq grandes entreprises possédant 92 % du marché. Après *Dow Corning* qui a 37 % du marché, se situent *Momentive* (18 %), *Wacker* (16 %), *Shin-Etsu* (13 %) et *Bluestar silicones* (8 %) [1,208]. La Fig. I-22 présente la répartition de la consommation des silicones sur divers secteurs d'activités.

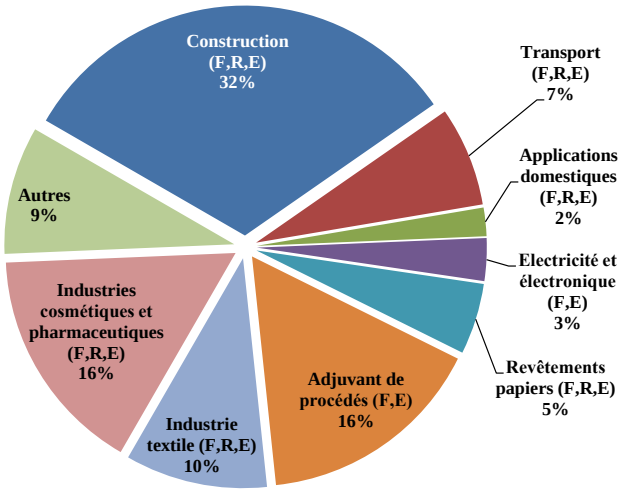


Fig. I-22 : Répartition des secteurs d'activité consommant des silicones en Europe de l'Ouest pour l'année 2007 [209]. Les lettres F, R et E désignent les fluides, les résines et les élastomères silicones respectivement

On remarque que la majorité de la consommation des silicones (64 %) est attribuée à la construction, aux adjuvants de procédés et à l'industrie cosmétique et pharmaceutique.

1.6. Fin de vie des silicones

Après usage, les déchets silicones sont collectés et traités en fonction de leur nature et leur origine. Le tri, la réutilisation et le recyclage permettent de retarder le rejet de ces matériaux dans l'environnement en fin de vie des objets [210].

On distingue 4 modes de traitement en fin de vie pour les silicones. L'enfouissement via les installations de stockage de déchets non dangereux. L'épuration des eaux usées via les stations d'épuration et le réseau d'assainissement. L'incinération via les usines d'incinération des déchets ménagers et assimilés et la volatilisation dans le milieu atmosphérique [210,211]. Le compostage et la méthanisation (dégradation de la matière fermentescible respectivement en conditions aérobies et anaérobies) ne s'appliquent pas aux polymères silicones [210]. Le mode de rejet dans l'environnement dépend principalement de la nature physique ou chimique et du domaine d'application des silicones [209,212].

Dans les Fig. I-23 et Fig. I-24, nous présentons la répartition des déchets silicones selon leur mode de rejet. Les valeurs présentées s'appuient sur deux grandes études, une étude Américaine réalisée par Allen [212] en 1993 et une étude Française effectuée par Ohannessian [209] en 2008. Les résultats, des deux études, sont très proches malgré les 15 ans d'écart et les marchés différents (les États-Unis et la France).

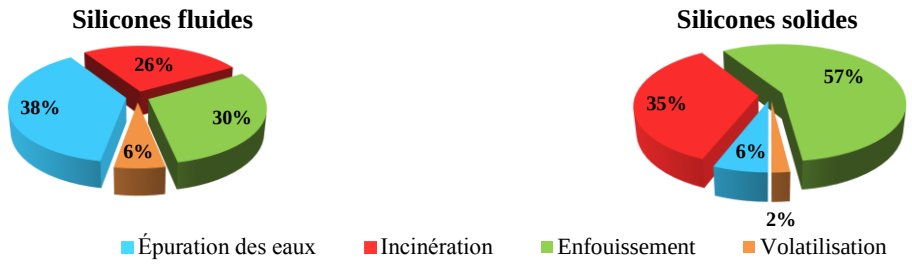


Fig. I-23 : Répartition des déchets silicones selon leur nature physique [209]

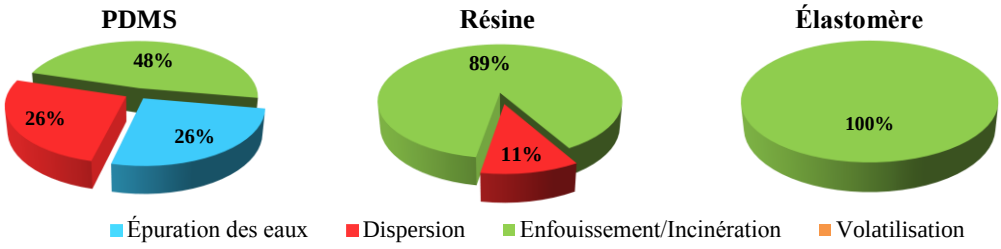


Fig. I-24 : Répartition des déchets silicones selon leur nature chimique [212]

Les silicones fluides sont principalement éliminés (PDMS …) en station d'épuration. Ces composés proviennent des secteurs des cosmétiques, des détergents et des adjuvants de procédés industriels.

Les déchets silicones destinés à l'enfouissement ou à l'incinération présentent une importante diversité qualitative (fluides, élastomères et résines) et des natures chimiques variées (hydroxylés, vinylés, méthylés, fluorés...). Ils ont des masses molaires plus importantes que celles des composés éliminés dans les eaux usées et proviennent majoritairement des secteurs du bâtiment, de l'automobile, du textile, du papier, de l'emballage et de l'électroménager [209].

La stabilité dans le temps des silicones contribue fortement à leur potentiel de réutilisation en tant que matériau recyclé [213]. Cependant, dans beaucoup d'applications, surtout en surmoulage, la petite quantité de silicone et le coût important de leur extraction ne rendent pas économiquement viables les solutions de recyclage. Dans d'autres cas, comme le domaine hospitalier, le recyclage est inapproprié.

Par ailleurs, les silicones étaient considérés, jusqu'il y a quelques années, comme non dégradables dans l'environnement et inertes par rapport aux organismes vivants. Cela était d'ailleurs considéré comme un argument commercial et sociétal positif. Aujourd'hui, leur bio-dégradabilité est démontrée, mais ils sont considérés comme des polymères très résistants aux différentes agressions environnementales (biologiques, physiques et chimiques) [214,215].

Le mécanisme général de la dégradation des PDMS est présenté dans la « Fig. I-25 » ci-dessous [216].

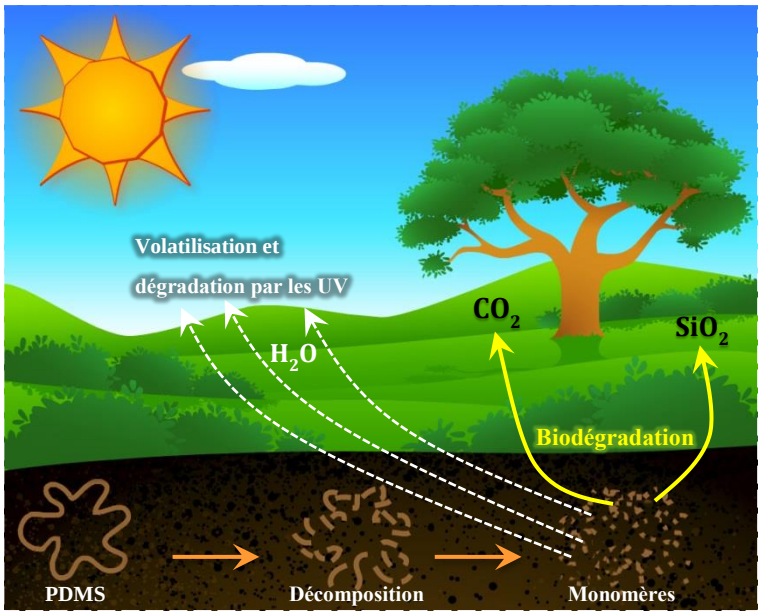


Fig. I-25 : Principe général de la dégradation des PDMS dans le sol

La dégradation est généralement décrite en deux phases successives. La première est une hydrolyse chimique dans le sol (processus abiotique) [217,218], elle dure quelques mois à quelques années dans un sol humide mais seulement quelques jours dans un sol sec [219]. La seconde peut être une dégradation par les UV (processus abiotique) ou une biodégradation (processus biotique). Un test, de cette dernière en saison chaude, montre qu'un à deux mois sont suffisants pour observer des diminutions très significatives de la masse moléculaire du PDMS [220]. Les produits de dégradation intermédiaires sont des siloxanols et des silanols, et les produits finaux du CO_2 et des silicates inorganiques [216,221].

2. Les élastomères de silicone liquide (LSR)

2.1. Généralité

Les premiers élastomères silicones vulcanisables à chaud ont été produits en 1943 par *Dow Corning*™, il s'agissait de HCR solides exclusivement [135].

Parallèlement, des études étaient toujours en cours pour trouver une matière plus facile à mettre en œuvre. Le LSR est né d'un besoin très précis de produire un élastomère de silicone plus performant que les HCR et plus rentable à mouler [206].

À la fin des années 1970, *Dow Corning*™ a développé cette fois un élastomère de silicone « pompable ou injectable». Cette matière a favorisé le développement mondial du silicone grâce à ses avantages par rapport au HCR [222,223].

Le LSR réticule avec une déformation rémanente faible. Il présente divers caractéristiques comme la bonne stabilité mécanique et la capacité de résister aux conditions thermiques extrêmes. Ce matériau n'a pas besoin de fabrication ou de traitement avant utilisation (e.g. séchage). En outre, tout l'équipement nécessaire pour la mise en œuvre est à proximité de la presse et le procédé peut être totalement automatisé [224]. Et en plus du temps de cycle court, le moulage du LSR par injection (Liquid Injection Molding ou LIM) permet d'obtenir des pièces sans bavures et sans déchets, donc sans post-traitement [224].

Le LSR est également préféré par les industriels grâce à sa capacité à rivaliser avec plusieurs élastomères thermoplastiques, du fait d'un temps de cycle de production similaire. De plus, l'injection LSR nécessite peu de modification de l'équipement de moulage des thermoplastiques [225].

Durant leurs 30 premières années, le marché des LSR a évolué avec des taux de croissance annuels de 10 % et plus [88,206]. Ces matériaux ont subi plusieurs changements novateurs, en particulier depuis les années 90. Ces changements portent, entre autres, sur les vitesses de réticulation et la qualité du produit final [161,226].

L'objectif des nouveaux matériaux à réticulation rapide (Fast curing) par rapport aux grades standards est de réduire le coût par pièce, ce qui entraîne des temps de cycle plus courts. Ces LSR ont une densité plus faible [226], mais ils ont les mêmes caractéristiques, et après post-cuisson, ils sont chimiquement identiques aux LSR standards [88].

La technologie de réticulation rapide permet à l'utilisateur de choisir une température de moulage plus basse sans dégrader le temps de cycle avec la même matière de base. Ce processus rapide est très avantageux dans le cas du surmoulage des thermoplastiques (§ 2.4.2. Surmoulage).

Cependant, la plupart des améliorations de productivité ont été liées à la formulation chimique des LSR (§ 2.5.Types de LSR) [88]. Le nombre de techniques de mise en œuvre est toujours limité (e.g. l'injection à deux composants [227], l'injection en V [228], l'injection sans carotte [229] et le moulage avec réticulation par ultraviolet [230]).

2.2. Formulation et mécanisme de réaction

Le LSR appartient à la famille des EVC. Il est constitué d'un système à deux composants « A » et « B » [206,231]. Les deux composants sont non-réactifs séparément, mais une fois mélangés, une réaction de réticulation par addition (hydrosilylation catalytique) démarre en présence d'un catalyseur à base de platine (§ 1.5.3.1.2. Réticulation par addition (hydrosilylation)).

La vitesse de la réticulation du LSR dépend fortement des conditions thermiques. Chimiquement, elle peut démarrer à des températures proches de -20°C mais avec un temps de réaction très long (plusieurs années). À température ambiante, le mélange LSR a une durée de vie en pot supérieure à 3 jours (Fig. I-26) [6,232].

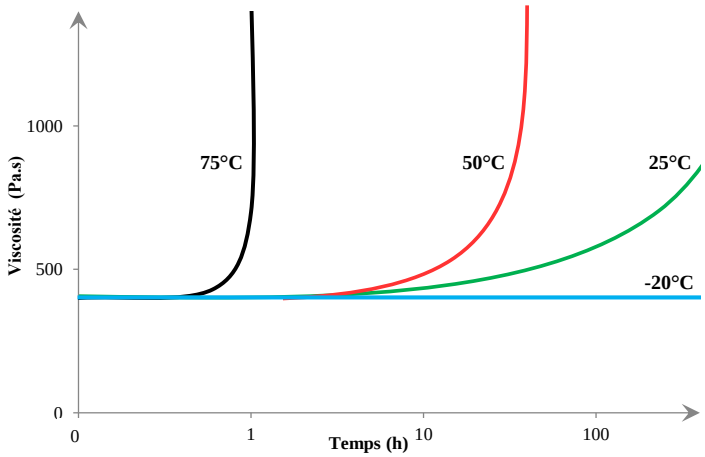


Fig. I-26 : Durée de vie en pot du LSR « ELASTOSIL® LR 3003/50 » à différentes températures [233]

Une cuisson rapide (2 à 3 minutes) n'est obtenue qu'à partir de 110°C. Pour des moulages à haute température (>150°C), le temps de cycle est réduit à quelques secondes [225]. La Fig. I-27 montre le t_{90}[1] d'un LSR commercial à différentes températures de cuisson[2].

[1] t_{90} : le temps nécessaire pour atteindre 90% du taux d'avancement de la réticulation.
[2] Cuisson : le terme industriel utilisé pour désigner la réaction de réticulation.

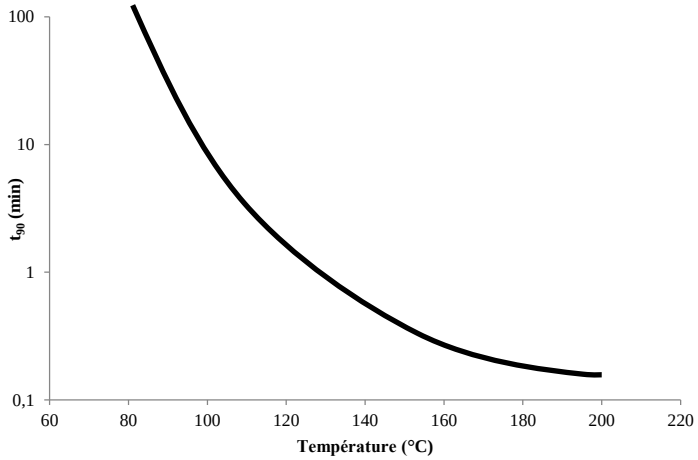


Fig. I-27 : t_{90} du LSR « ELASTOSIL® LR 3003/50 » lors de cuissons isothermes par mesures rhéométriques [88]

Le temps de cuisson d'une pièce LSR dépend de son épaisseur mais aussi des additifs et du type du LSR utilisés. Une comparaison entre plusieurs LSR, ayant la même formulation de base, montre une différence de temps de cuisson (t_{90}) qui peut varier de 1 à 6 fois [161,234]. De plus, un LSR auto-adhérent[3] peut, par exemple, avoir un temps de cycle relativement élevé dû aux promoteurs d'adhésion ajoutés à la matière. La dureté de ce matériau varie aussi de 10 à 80 shore A selon la formulation [88].

Malgré la structure identique aux HCR, ce matériau possède une viscosité plus faible qui peut varier d'une consistance quasi-fluide à une consistance pâteuse (5 à 2000 Pa.s à 1 s^{-1}) au repos. C'est la longueur des chaînes moléculaires, 6 fois plus petites que les chaînes du HCR, qui est à l'origine de cette faible viscosité [206].

Comparés aux RTV-2 et malgré la réticulation identique des deux élastomères (addition), les LSR présentent une viscosité remarquablement faible et un temps de réticulation beaucoup plus rapide pour des températures de moulage comprises entre 180°C et 200°C [5]. L'utilisation des silices hydrophobes est à l'origine de cette diminution de la viscosité [147].

2.2.1. Formulation et réaction

Les composants d'un LSR classique « A » et « B » sont généralement à base de PDMS. Le composant A contient le catalyseur au platine et le composant B contient un agent réticulant et un inhibiteur [132,159]. La durée de vie garantie des composants séparés, fermés dans les fûts, est de 6 mois à 1 an [102,235]. Pour des utilisations en laboratoire, les composants sont considérés utilisables tant que leurs viscosités n'ont pas évolué plus que 2 fois par rapport à leurs viscosités initiales.

[3] LSR auto-adhérent : type de LSR ayant des propriétés adhésives, utilisé dans les procédés de surmoulage.

Pour le LSR « Silbione® 4350 »[236] (choisi pour notre étude), le composant « A » contient des groupes vinyle (polyméthylvinylsiloxane) sous formes d'huile vinylée (69 %m) (Fig. I-28), de la silice (30 %m), un catalyseur à base de platine (<1 %m) et quelques additifs [233,237].

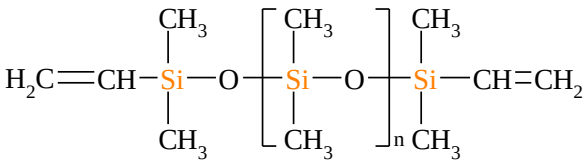


Fig. I-28 : Polyméthylvinylsiloxanes [238]

Actuellement, le catalyseur le plus utilisé est un complexe platine-alcénylsiloxane, principalement le complexe de platine (0)-vinylsiloxane, appelé catalyseur de Karstedt (§ 1.5.3.1.2. Réticulation par addition (hydrosilylation)) [239]. D'autres catalyseurs existent (e.g. l'acide hexachloroplatinique) mais sont rarement utilisés [240,241]. Depuis 20 ans, de nouveaux co-activateurs (accélérateurs, promoteurs) du catalyseur ont permis de réduire les niveaux de platine (en ppm) nécessaires pour effectuer la réticulation par hydrosilylation [108].

Le composant B, du même LSR, contient des huiles vinylées (polydiméthylvinylsiloxane) (65 %m), de la silice (30 %m), un agent de réticulation sous forme d'huile de type PDMS avec des terminaisons Si-H (Fig. I-29) [54], un inhibiteur et quelques additifs [237]. La formulation des composants A et B varie selon le producteur, l'application et les propriétés souhaitées.

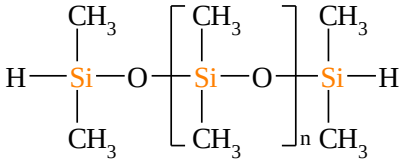


Fig. I-29 : L'agent de réticulation, polydiméthylsiloxane, avec des terminaisons Si-H [238]

L'inhibiteur a un rôle crucial dans la réticulation des LSR. En effet, l'inhibiteur empêche la réaction de se déclencher à température ambiante. Il est donc à l'origine de la durée de vie en pot importante du matériau. Par contre, en absence d'inhibiteur, la réticulation peut être instantanée. Pour une quantité de 10 ppm de platine, la réaction peut avoir lieu en quelques minutes à température ambiante [240]. Il est donc indispensable d'avoir un inhibiteur pour contrôler la vitesse de réticulation et permettre la mise en œuvre du LSR.

S'appuyant sur des méthodes semi-empiriques pour estimer les paramètres de solubilité, des études concluent que tous les inhibiteurs couramment utilisés ne peuvent pas interférer avec la polymérisation en se liant au centre du catalyseur. Les inhibiteurs ne sont pas solubles dans le polymère mais forment des globules liquides

qui isolent physiquement le catalyseur du polymère. Autrement dit, le rôle de l'inhibiteur est de séparer temporairement le catalyseur du polymère [108].

Contrairement au catalyseur, on trouve de nombreux inhibiteurs de réticulation LSR. Des nombreux composés organiques insaturés comme les esters, les alcools, les cétones, les sulfoxydes, les phosphines, les phosphates, les nitriles et les hydroperoxydes et autres [242,243,244] ont été signalés comme inhibiteurs des catalyseurs au platine pendant la réticulation, par hydrosilylation, des LSR.

Les diesters insaturés, le maléate et le fumarate (Fig. I-30) sont les inhibiteurs les plus utilisés dans ce processus [245,246,247]. Divers hydrocarbures insaturés contenant des fonctions alcyne sont considérés comme des inhibiteurs efficaces, e.g. les esters de l'acide dicarboxyacétylène [244].



Où R = CH_3, C_2H_5,$CH_2CH_2OCH_3$, $CH(CH_3)CH_2OCH_3$, Ph, $-CH=CH_2$

Fig. I-30 : Deux inhibiteurs, le maléate et le fumarate respectivement [108]

Les composants A et B sont normalement mélangés avec un ratio volumique de 1:1 [231,248]. Cependant, un ratio 10:1 est parfois utilisé pour des applications spéciales [164]. Dans ce cas, la formulation est souvent modifiée par ajout d'additifs, et le catalyseur est contenu dans le composant B, de rapport inférieur. La réaction de réticulation du LSR par addition [198] (Fig. I-31) est détaillée dans la partie « 1.5.3.1.2. Réticulation par addition (hydrosilylation) ».

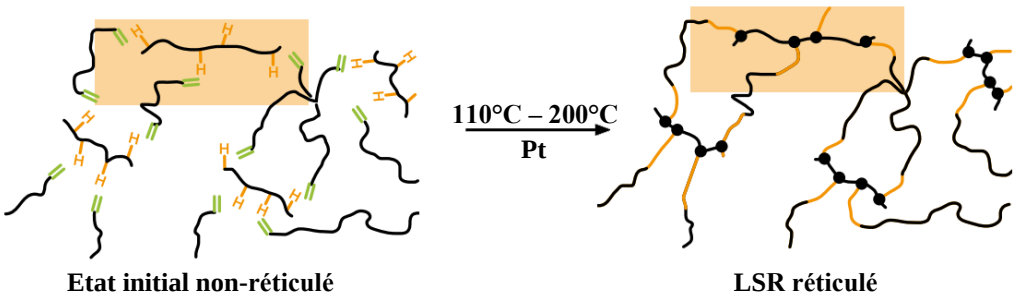


Fig. I-31 : Formation des pontages durant la réticulation par hydrosilylation catalytique [102]

La réticulation a lieu par formation des pontages entre les groupements vinyle et silane (Fig. I-31) en présence du platine, elle est accélérée par la chaleur. Le résultat de cette réaction chimique est un réseau tridimensionnel très élastique présentant de bonnes propriétés mécaniques, électriques et optiques. Contrairement à la réticulation au peroxyde, la réaction se produit sans libération de produits de décomposition [3,92].

On peut conclure que la cinétique des LSR ne peut être influencée que par deux facteurs, la formulation chimique et les conditions thermiques. Vu l'influence des additifs, il faut donc fixer la formulation pour pouvoir optimiser thermiquement la mise en œuvre d'un LSR. Deux formulations de LSR sont difficilement comparables.

2.2.2. Vulcanisation ou réticulation ?

Malgré l'utilisation du terme « vulcanisation » pour désigner les silicones «vulcanisables » à chaud ou « vulcanisables » à froid, il est nécessaire d'expliquer l'analogie entre les deux termes « vulcanisation » et « réticulation ».

Historiquement, le terme vulcanisation est renvoyé au processus de réaction du caoutchouc, du soufre et du plomb blanc [249].

En terminologie, le procédé de réticulation du caoutchouc est souvent appelée vulcanisation quand il s'agit de l'utilisation des composés de soufre. Dans l'industrie du caoutchouc, le terme durcissement ou cuisson signifie généralement la réticulation basée sur la réaction de caoutchoucs avec des substances autres que le soufre, mais le terme «cuisson au soufre» est souvent utilisé de manière interchangeable avec «vulcanisation» [250].

Dans les deux cas, il y a formation de pontages entre chaînes aboutissant à un réseau tridimensionnel. L'amélioration des propriétés est particulièrement intéressante, conduisant à un produit fini très différent du mélange de départ. Le processus est thermiquement activé et catalysé [251].

L'analogie s'arrête là. En effet, si le résultat est le même, les processus entraînant la formation du réseau sont très différents, justifiant l'utilisation de deux termes appropriés à chaque type de système réactif.

La première différence concerne la complexité des systèmes. La réticulation du LSR met en jeu une addition de groupes vinyle et Si-H en présence d'un catalyseur. Le schéma réactionnel est alors clairement défini. Pour le caoutchouc naturel, la formulation est beaucoup plus complexe avec ajout d'un agent extérieur (le soufre). Les réactions nombreuses et mal connues entraînent des difficultés à définir le schéma réactionnel.

La deuxième différence concerne l'évolution des propriétés au cours du temps. Pour la réticulation, elles évoluent rapidement dès la mise en contact des réactifs et se stabilisent ensuite (Fig. I-32) [251].

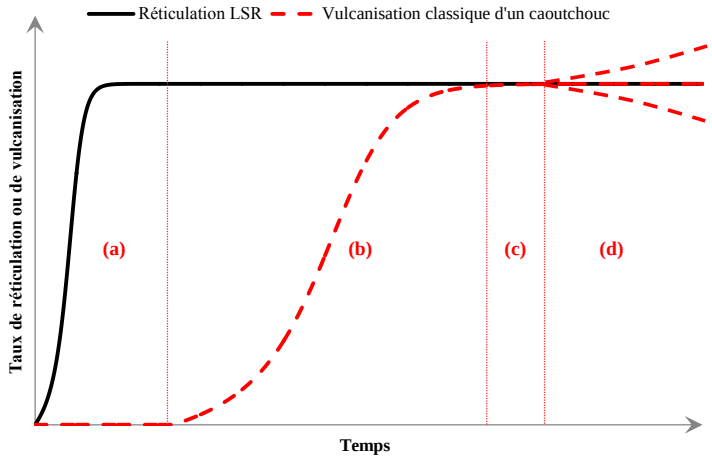


Fig. I-32 : Réaction de réticulation d'un LSR comparée à une réaction de vulcanisation classique d'un caoutchouc [252].
***(a)** Induction, **(b)** Évolution forte de la réaction, **(c)** Degré maximal de réticulation, **(d)** Réversion*

La vulcanisation se déroule quant à elle en trois étapes. Un certain temps est nécessaire avant que les réactions chimiques, qui conduisent à la formation du réseau tridimensionnel, changent significativement les propriétés physiques du mélange, cette étape est appelée induction (a) [253,254].

Pendant la deuxième étape débute une transformation importante des caractéristiques de l'élastomère et les réactions évoluent fortement (b) jusqu'à un degré maximal (c) [252]. C'est pendant la deuxième étape (b) que se forment les liaisons covalentes entre les différentes macromolécules [255].

Enfin, et contrairement à la réticulation, le prolongement du séjour à la température de vulcanisation peut provoquer une modification voire une dégradation des pontages formés, entraînant ainsi soit une augmentation, soit une diminution du couple élastique [251]. Cette étape (d) est appelée maturation ou réversion [256].

La réticulation est donc un terme assez général dans la chimie des élastomères caoutchouteux pour inclure la vulcanisation (réticulation par le soufre) [250]. Pour les LSR, il est donc préférable d'utiliser le terme réticulation.

2.3. Propriétés des LSR

Les LSR possèdent des bonnes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques qui les classent en premier choix par rapport aux autres élastomères dans divers applications [257,258]. La mise en œuvre des LSR est également avantageuse par rapport aux autres méthodes de moulage, c'est un procédé productif et rentable [206].

Les propriétés et les avantages du matériau peuvent être classés en trois catégories, propriétés liées à la matière, avantages liés à la mise en œuvre et propriétés des produits finaux.

Avant moulage, le LSR n'a pas besoin de traitement spécifique ni de précautions particulières pour conserver les matières de base dans les fûts. En effet, le transport et le stockage se font à température ambiante avec une durée de vie acceptable (6 mois à 1an) [235].

La mise en œuvre des LSR est assez simple. La mise en place des fûts des composants est la seule étape manuelle, tout le reste du cycle peut être automatisé. Selon Jerschow [153], une seule personne peut contrôler plusieurs presses d'injection LSR sans avoir besoin d'effectuer un post-traitement des produits.

Comparés aux autres élastomères organiques, les LSR ont une faible viscosité qui permet le pompage dans les canaux de la presse et une injection aisée [257]. La simplification du mélangeage et de la pigmentation, effectuée durant le procédé, procure aussi une grande flexibilité du produit fini.

La faible viscosité permet de diminuer considérablement la pression d'injection dans les machines. Il est ainsi possible d'employer des presses à injecter moins coûteuses à forces de fermeture réduites [168]. Elle offre l'avantage de remplir des moules de formes géométriques complexes et de petite taille, ainsi qu'un grand nombre de cavités (jusqu'à 256 cavités) [88].

À haute température, le temps d'induction des LSR est négligeable. Le cycle de cuisson est très court (moins de 5s pour 1 mm d'épaisseur à 180°C) [238]. La réaction ne libère pas de produits de décomposition (contrairement aux systèmes peroxyde) et ne subit pas de réactions secondaires [259].

Les pièces injectées ne collent pas dans le moule et ne montrent pas de bavures [260]. Le démoulage est donc facile, surtout que la résistance au déchirement du LSR est bonne à chaud. À l'opposé, en surmoulage, les LSR adhèrent bien à différentes types de substrats (plastique, métal …) grâce aux promoteurs ajoutés à la formulation [168].

Généralement, une post-cuisson n'est pas nécessaire pour les LSR. Seul les produits médicaux (Fig. I-33) et les pièces surmoulées sont soumis à des post-cuissons [233].



Fig. I-33 : Post cuisson des tétines dans un étuve à air chaud [102]

L'objectif est d'éviter toute sorte de volatils dans le premier cas (médical) et d'accélérer et d'améliorer l'adhésion dans le deuxième (surmoulage).

La matière non-réticulée peut rester longtemps dans la machine sans réticuler. Du fait d'une durée de vie en pot longue à température ambiante, elle peut se conserver

pendant 3 à 4 jours sans besoin de purge. Cet avantage optimise la consommation de la matière et simplifie la mise en œuvre [88].

En plus de leur stabilité thermique et mécanique aux températures extrêmes (-50°C jusqu'à 330°C) [261], les LSR présentent des propriétés électriques variant sur une large gamme et une bonne isolation électrique [262,263], selon les additifs ajoutés à la formulation. Ils montrent aussi une compatibilité médicale et alimentaire et une résistance chimique sans avoir de résidus toxiques ou de sous-produits [223]. Leur transparence permet leur utilisation dans l'optique (lentilles, écran LED …) [6].

Leur stabilité au vieillissement thermique, aux oxydants (oxygène, ozone, UV), aux radiations, leur imperméabilité ainsi que leur faible reprise d'humidité les rend adaptés pour des applications chimiques et des applications en plein air [152,264].

Grâce à leur résistance aux huiles, ils trouvent place dans de nombreuses applications hydrauliques et automobiles. Ils rentrent également dans la fabrication de textiles grâce à leur bonne résistance au lavage, au nettoyage à sec, et leur compatibilité avec la peau humaine [237,238].

Mécaniquement, les LSR ont une bonne résistance à la déchirure (autour de 25 $N.mm^{-1}$), à l'abrasion, à l'impact ainsi qu'une bonne durée de vie en fatigue [265]. Il est encore difficile d'augmenter la résistance à la traction du caoutchouc de silicone au-dessus de 15 MPa. Mais, dans les applications à des températures très élevées (>200°C), la résistance à la traction est bien meilleure que celle d'autres caoutchoucs synthétiques et naturels [6,88].

2.4. Mise en œuvre des LSR

Aujourd'hui, le moulage des élastomères silicones liquides est une activité en plein essor. L'une des raisons de cette évolution est le niveau des exigences requises pour les produits finis. Les fabricants de pièces élastomères sont intéressés par les forts taux d'automatisation et de productivité liés aux méthodes d'injection du LSR [226,248]. Les LSR permettent non seulement d'avoir un gain de productivité mais également de réduire le coût des machines à l'achat. Les élastomères silicones liquides entrent dans la technologie de production rapide pour des pièces élastomères complexes [237].

Tandis que les HCR peuvent être extrudés, injectés, compressés et calandrés, les LSR ne sont, généralement, mis en œuvre que par moulage à injection. Que ce soit, un moulage (de micro ou de grand volume) ou un surmoulage sur des inserts, le procédé d'injection LSR est le même. C'est l'étape de la mise en forme finale qui est modifiée (conception du moule, buse …).

Cependant, des applications d'extrusion des LSR existent dans l'industrie [225]. Cette méthode est limitée dans le revêtement des textiles, les rubans et le câblage des fibres

optiques. Ce type de mise en œuvre des LSR est rarement expliqué et peu cité dans la littérature [225,266]. Dans la suite, nous détaillons les différentes configurations de moulage (et surmoulage) ainsi que l'extrusion des LSR.

2.4.1. Moulage des LSR

2.4.1.1. Moulage classique par injection liquide (LIM[4])

Le moulage par injection liquide (LIM) est un procédé, à forte productivité, qui peut être entièrement automatisé [168,257]. La mise en œuvre classique d'un LSR par LIM, présentée dans la Fig. I-34, comprend quatre étapes principales : la réalisation du mélange (dosage des ingrédients), la mise en forme du mélange, la réticulation et le démoulage [237,267,268].

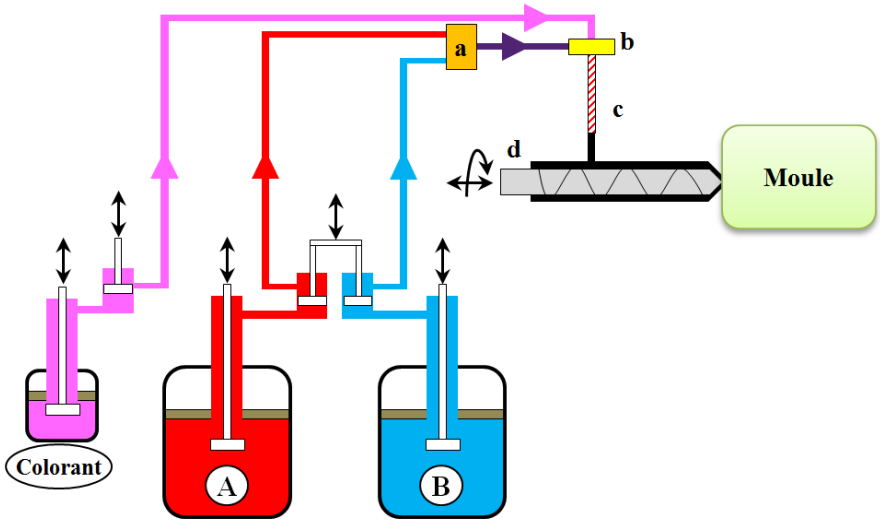


Fig. I-34 : Mise en œuvre classique du LSR par LIM [235]
***A :** Composant « A » ; **B :** Composant « B » ; **a :** Chambre de mélangeage ; **b :** Ajout des colorants ; **c :** Mélangeur statique ; **d :** Vis.*

La première, et la seule étape manuelle de l'injection des LSR, est de placer les fûts contenant les composants A et B et le pigment. Il existe plusieurs tailles de fûts pour conditionner les LSR commercialisés, notamment de 18 kg et de 200 kg [164,238]. Le fût de pigment peut être de même taille ou plus petit.

Afin d'empêcher une réticulation prématurée, pendant le dosage et l'injection, les fûts des composants sont refroidis par de l'eau (18 à 20°C) [231,233]. Ce qui limite l'effet de chauffage par dissipation visqueuse qui se produit durant la compression et l'écoulement.

[4] LIM : Liquid Injection Molding

La matière est ensuite transférée dans les canaux par un système de plateaux à compression (mouvement vertical indiqué sur le schéma). Une série de clapets anti-retour permettent le déplacement positif de matériels indépendamment de la direction du système de pompage [269].

Les deux composants se combinent dans un dispositif de dosage (a), puis continuent vers une autre chambre (b). C'est là que les colorants sont ajoutés juste avant le mélangeur statique où les parties A et B sont introduites [231,270]. Les pigments sont souvent utilisés sous forme liquide ou pâteux. Le ratio volumique des deux composants est assuré par le dispositif (a) ou par l'avancement des plateaux de compression dans les fûts.

Le mélange est généralement réalisé par un dispositif de mélange statique, tel que l'assemblage de mélangeurs de type *Kinex*® [164] montré sur la Fig. I-35.



Répartition du débit **Mélangeage radial**

Fig. I-35 : Mélangeur statique de type Kinex ® [271]

Après l'étape de mélangeage, la matière arrive sur une vis en rotation qui transmet le LSR dans le moule par son mouvement de translation horizontale. A l'entrée du moule, le LSR atteint une température proche de 35°C à 45°C à cause de la dissipation visqueuse durant l'écoulement.

Le bout de la vis (Fig. I-36) doit avoir un arrêt positif ou un clapet anti-retour qui soit à la fois cohérent et précis. Les clapets anti-retour de type « Ring » sont typiques pour le moulage thermoplastique, mais ne disposent pas de tolérances suffisantes pour empêcher le refoulement de la matière pendant l'injection de matériaux de faible viscosité. La meilleure option pour les LSR est la soupape de type « Ball check » [164] doté d'un ressort ou une balle flottante qui est en position fermée pendant l'injection, mais ouvert durant le coup de dosage.

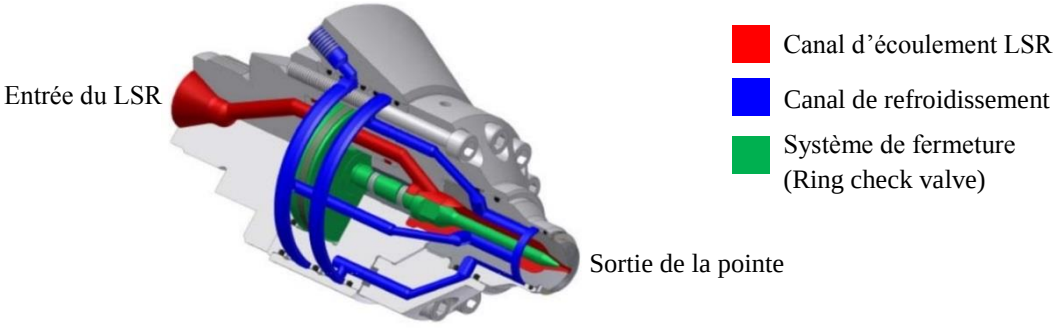


Fig. I-36 : Buse typique d'une injection LIM [164]

La buse est refroidie à l'eau pour éviter une réticulation prématurée lors de l'injection et le dosage. Les canaux de refroidissement sont disposés de façon à faire passer le fluide de refroidissement près de la pointe de la buse, là où la réticulation est le plus susceptible de se produire [226]. Cette réticulation à proximité du bout de la buse est due au contact de la buse avec un moule chaud [272].

Le moule LSR est généralement chauffé entre 150°C et 200°C. Sous l'action de la cuisson, le LSR se dilate légèrement [164]. Pour un moulage standard, les pièces sont démoulées, sans utilisation de démouleur, grâce à la propriété non-adhésive du LSR réticulé [102].

Actuellement, deux configurations de remplissage du moule sont commercialisées, une injection directe et une injection indirecte (Fig. I-37).

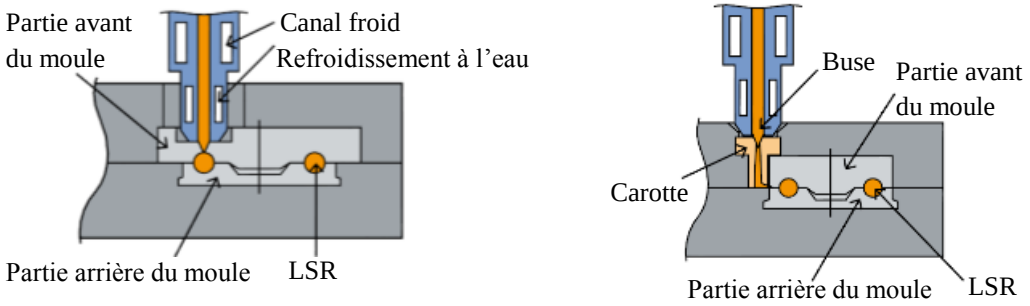


Fig. I-37 : Les deux configurations de remplissage du moule, injection directe et injection indirecte (vue en coupe) [102]

Dans le cas de l'injection directe, le matériau passant dans un canal froid est injecté directement dans la cavité. Un canal froid avec une soupape à pointeau présente l'avantage de limiter le cisaillement pendant l'injection.

Dans le cas d'une injection indirecte, le matériau passe dans le canal froid puis il est injecté dans la cavité mais par l'intermédiaire d'un collecteur. L'excès de matière réticulée, récupéré dans le collecteur, doit être démoulé avec les pièces puis séparé des produits finaux. Un post traitement est donc nécessaire. Le « Tableau I-1 » ci-dessous montre quelques avantages et inconvénients de chaque configuration.

Injection directe	Injection indirecte
Pas de post-traitement nécessaire	Post-traitement nécessaire
Basse consommation (Pas de déchets)	Consommation élevée (déchets de matière)
Automatisation avancée possible	Automatisation limitée
Convient aux grandes séries de production	Convient aux petites et moyennes séries de production
Peut être utilisée pour les systèmes de cuisson rapide (Fast-curing)	Pas compatible avec les systèmes de cuisson rapide (risque de réticulation prématurée dans le collecteur)
Coût de fabrication du moule élevé	Fabrication de moule moins chère
Dans le cas de moule à plusieurs cavités, il est nécessaire de monter un canal froid par cavité. Le coût sera donc élevé	Dans le cas de multi-cavités, un canal froid par moule est suffisant

Tableau I-1 : Comparaison entre les injections directe et indirecte [102]

2.4.1.2. Moulage de pièces volumineuses

Pour des applications de pièces volumineuses, un système de moulage LIM modifié est utilisé (Fig. I-38) [206].

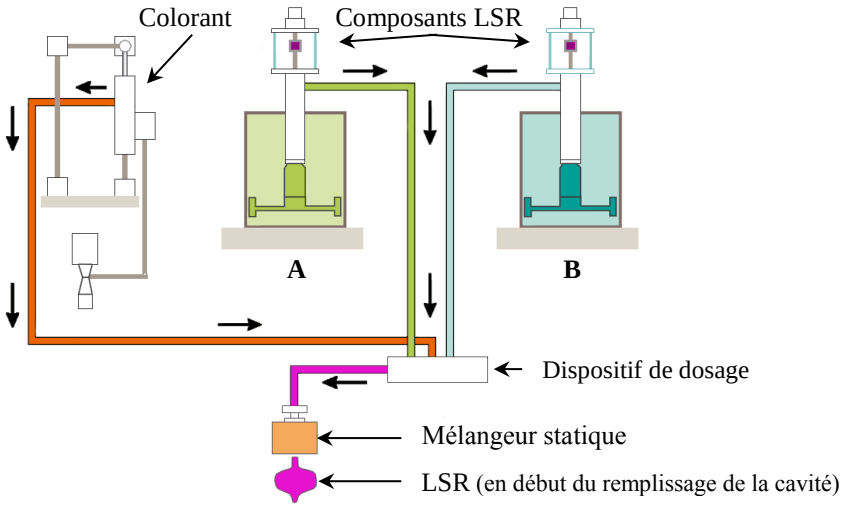


Fig. I-38 : Injection des pièces volumineuses (Bulk molding compounds BMC)

Des unités de dosage et de mélangeage compatibles avec les grands volumes sont introduites. Dans ce type de moulage, le LSR est injecté directement du mélangeur dans le moule. Une unité d'injection séparée (vis …) comme dans la production de petites pièces moulées n'est pas nécessaire [273,274].

2.4.1.3. Moulage en V (V-line injection)

Durant le moulage classique d'un LSR, l'injection est réalisée à l'aide d'un clapet anti-retour placé à l'extrémité de la vis qui se déplace vers l'avant, comme un piston. Le clapet anti-retour nécessite une contre-pression de la matière pour le remettre en place (Fig. I-39).

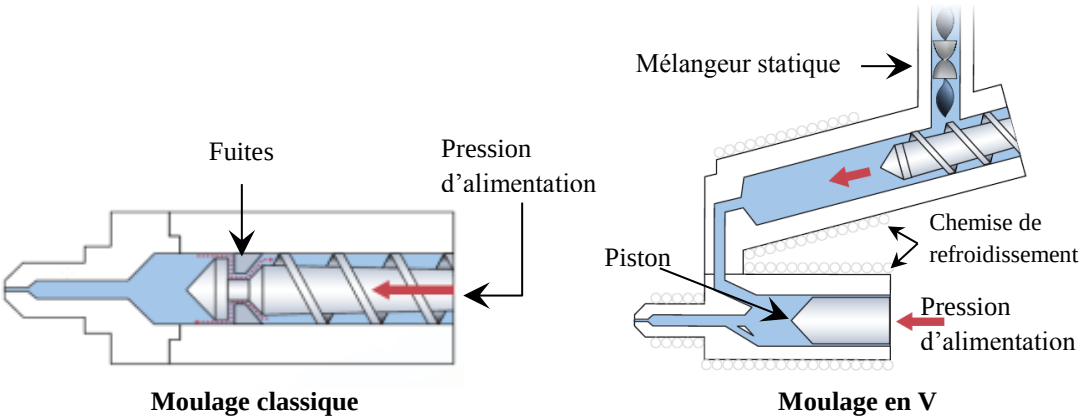


Fig. I-39 : Comparaison du remplissage par moulage classique et par moulage en V [228]

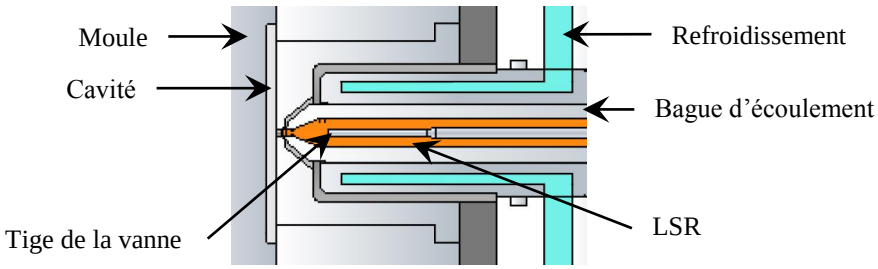
Durant l'injection, des fuites de matières auront lieu au niveau de la vis. La rotation de la vis puis la pression exercée sur la matière provoque un échauffement du LSR et diminue sa viscosité. Ces phénomènes facilitent les fuites de matière vers l'arrière de la vis (Fig. I-39). La vitesse d'injection doit être assez élevée pour que le clapet ne «flotte» pas dans le matériau provoquant une perte de contrôle sur la quantité injectée, ce qui peut provoquer des recirculations et des bulles dans le moule.

La nouvelle configuration de remplissage « V-line » résout ce problème en ajoutant un piston bien ajusté et une forme géométrique en V. En effet, la matière arrivant du mélangeur statique est poussée par la vis à basse pression vers la chambre du piston. C'est la pression d'avancement de la vis qui tient le piston dans sa position arrière. Durant cette étape, le moule est fermé et une force de serrage est appliquée [275]. Une fois la chambre du piston remplie, la tête de la vis est serrée sur le canal de transfert pour assurer l'étanchéité. Le LSR est injecté dans le moule par avancement du piston. A la fin du cycle, la vis est reculée pour permettre le passage de la matière qui pousse le piston vers sa position arrière. Cette méthode évite les fuites de matière et permet l'injection d'un volume précis de LSR, équivalent au volume de la chambre du piston. Du fait de la basse pression appliquée sur la vis, la matière est moins chauffée, le refroidissement des fûts, pour compenser l'échauffement, n'est plus nécessaire dans ce cas [228].

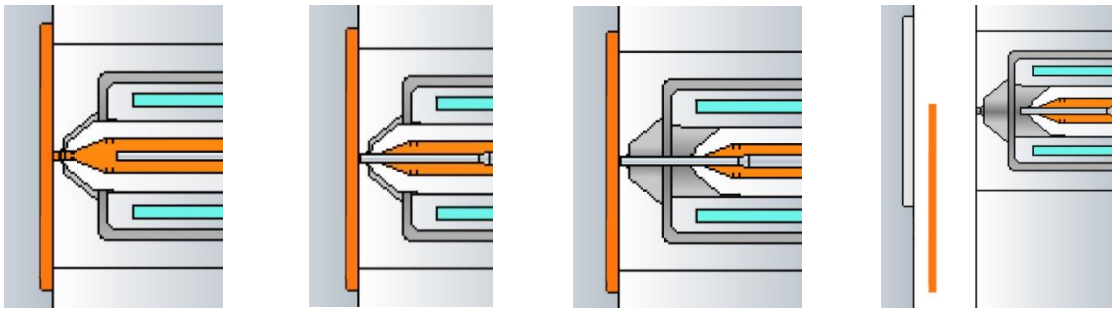
2.4.1.4. Moulage sans carotte (Runnerless injection)

Parmi les récentes innovations dans le domaine d'injection des LSR, nous pouvons noter une nouvelle configuration apparue depuis quelques années, elle est appelée « Runnerless injection » ou injection sans carotte [276].

Comme l'indique son nom, cette méthode d'injection (Fig. I-40) permet de mouler des pièces LSR sans avoir une carotte de remplissage. Autrement dit, c'est une injection avec « zéro déchet » [277].



(a) État initial



(b) **(c)** **(d)** **(e)**

Fig. I-40 : Etapes du moulage sans carotte [229]

L'injection sans-carotte consiste à utiliser une tige, jouant le rôle de clapet, dans une bague d'écoulement mobile. Le procédé se déroule en plusieurs étapes [278].

A l'état initial (a), la tige est reculée entraînant le passage de la matière, la bague est dans sa position d'injection (avancée à gauche) et le moule vient d'être fermé. La cavité est ensuite remplie par l'intermédiaire de la bague (b). Une fois le remplissage terminé, la tige est avancée. Elle coupe l'écoulement et assure l'étanchéité (anti-retour) (c). Après, la bague d'écoulement est reculée (d), le moule est ouvert et la pièce est démoulée (e). Durant le démoulage, la tige est remise dans sa position arrière par un système mécanique [229].

Le premier avantage de cette méthode de moulage est la baisse de consommation de la matière (pas de déchets), elle permet aussi de gagner en productibilité. En effet, les opérations de finition dues à la carotte sont éliminées.

Lors du surmoulage d'un LSR auto-adhérent, on rencontre souvent un problème d'adhésion de la carotte sur le moule. Malgré les avantages présentés par l'injection sans carotte pour résoudre cette difficulté, nous n'avons pas trouvé dans la littérature de procédés de surmoulage qui utilisent cette configuration. Des techniques à carotte refroidie sont plutôt utilisées dans ce cas.

2.4.1.5. Moulage du LSR réticulant par rayonnement ultraviolet

Durant les dernières années, une nouvelle technique de moulage (et surmoulage) LSR est apparu, elle consiste à utiliser des moules transparents et à cuire le matériau à l'aide d'une source de rayonnement ultraviolet (UV) [279,280].

Bien que le principe de cuisson par UV ait été breveté depuis l'année 2003 [281], cette technique n'est pas encore très connue sur le marché du LSR. Sur l'ensemble des producteurs mondiaux LSR, *Momentive*® [230] est apparemment le seul qui commercialise des produits moulés par cette méthode.

Cette méthode de moulage (Fig. I-41) nécessite d'avoir un moule transparent aux UV (e.g. en PMMA ou Quartz), une source UV et une matière réticulable par UV [281].

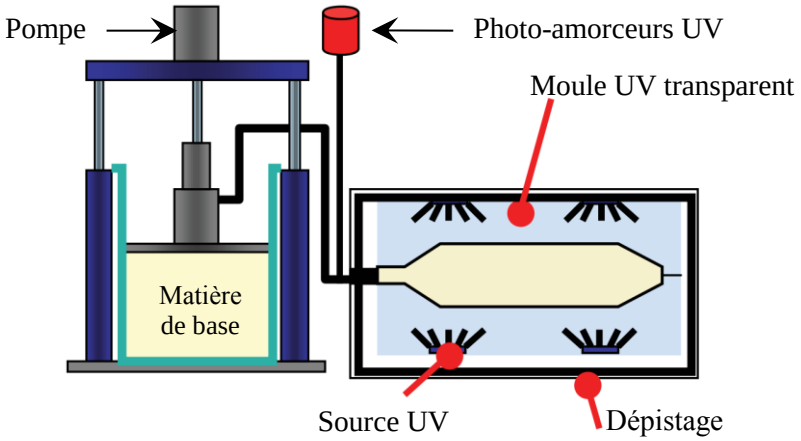


Fig. I-41 : Principe du moulage du LSR par ultraviolet [230]

Cette technique permet de remplir la matière dans un moule froid. Le LSR de base (mono-composant) est injecté dans le moule après addition des additifs UV. Le moule étant à température ambiante, les risques de brûlures durant le remplissage sont éliminés, notamment pour les cavités de grands volumes [230].

Une fois le remplissage terminé, la lumière UV est activée et la réticulation du LSR est lancée. Cette réaction est relativement rapide, elle peut prendre quelques minutes pour un article de 100 mm d'épaisseur [230].

Dans la littérature, nous ne trouvons pas d'explication de la formulation d'un tel LSR et de son mécanisme de réticulation.

2.4.2. Surmoulage

Le surmoulage consiste à mettre une pièce « A », appelée insert, dans l'empreinte d'un moule et injecter une matière « B » par-dessus (Fig. I-42). L'état liquide (ou visqueux) de la matière injectée et la pression d'injection assurent un bon contact avec la pièce « A ». Après cuisson, la pièce (bi-matériaux) obtenue est dite surmoulée ou assemblée par surmoulage [282].

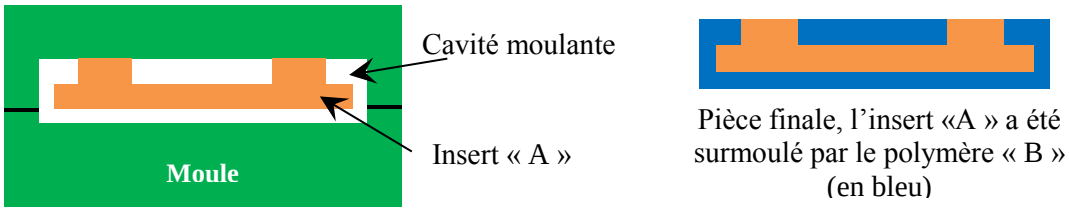


Fig. I-42 : Principe de surmoulage [282]

Le surmoulage élimine les opérations secondaires de traitement et d'assemblage [283]. Il permet d'améliorer la performance du produit surmoulé et d'avoir une pièce de qualité constante ayant un minimum de défauts de moulage. Les intérêts de ce procédé apparaissent clairement sur les coûts, la qualité des produits et le temps de mise en œuvre. Ce procédé est utilisé pour de nombreux matériaux polymères, thermoplastiques et élastomères avec des inserts métalliques ou plastiques.

Les LSR auto-adhérents représentent une partie importante de notre étude, aussi les techniques de surmoulage seront expliquées et détaillées ultérieurement (dans la partie « 2.6. Adhésion lors du surmoulage »).

2.4.3. Extrusion

Le LSR (classique ou auto-adhésif) peut être utilisé dans certaines applications d'extrusion bien que ceux-ci exigent, généralement, un support de rubans et de fils [152,248,266].

Avec ce matériau, une extrudeuse à vis classique n'est pas nécessaire. Le LSR est pompé directement du mélangeur statique vers la tête du couteau, ou vers le pot de pression dans le cas du câblage [225]. La « Fig. I-43 », ci-dessous, illustre le revêtement par extrusion classique d'un LSR.

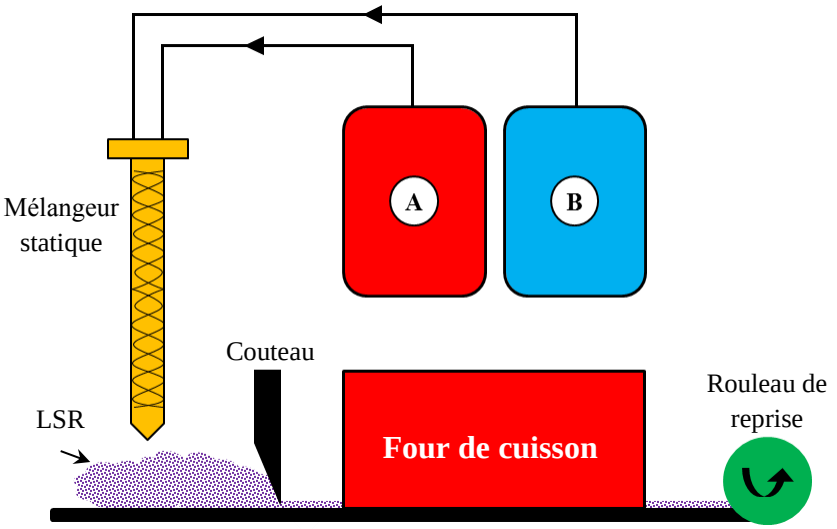


Fig. I-43 : Ligne de revêtement par extrusion classique d'un LSR [284]

Après avoir traversé le couteau, la matière passe dans un four, à air chaud ou infrarouge, où elle est réticulée. Une machine d'enrobage classique peut être modifiée pour réaliser l'extrusion du LSR [248].

La plupart des revêtements LSR ont besoin de 1 à 2 min pour leur réticulation à 160°C-180°C. En effet, certaines formulations sont à base de solvant et il est nécessaire d'évaporer le solvant avant la réticulation [284].

Cette technologie est appliquée avec succès aux revêtements de textiles (notamment des tentes de camping et les airbags), de métal, de verre, de polyamide, des fibres optiques, de fil, et des câbles d'allumage de voiture (câble de bougie). La sérigraphie est également possible sur certains matériaux [29,285,286].

2.5. Types de LSR

En variant les additifs dans la formulation, il est possible de réaliser plusieurs types de LSR adaptés à divers applications.

2.5.1. LSR auto-adhérent

Comme l'indique son nom, un LSR auto-adhérent colle sur les substrats durant sa cuisson. Deux réactions se déroulent simultanément, la réticulation du LSR et son adhésion sur le substrat. Ce type de LSR, utilisé en surmoulage, a montré sa performance pour adhérer sur différentes types de matériaux (métal, plastique etc.).

Etant au cœur de notre sujet de thèse, ce type de LSR est détaillé dans la partie « 2.6 Adhésion lors du surmoulage ».

2.5.2. LSR select

Parmi les dernières innovations dans le marché de LSR, *Bluestar Silicones*™ a mis en place une nouvelle conception de moulage LSR appelée « LSR Select » [234]. Ce nouveau LSR n'est plus composé de deux composants A et B. Il est tout simplement formé par la matière de base pour laquelle l'utilisateur peut ajouter de l'inhibiteur ou du catalyseur (Fig. I-44).

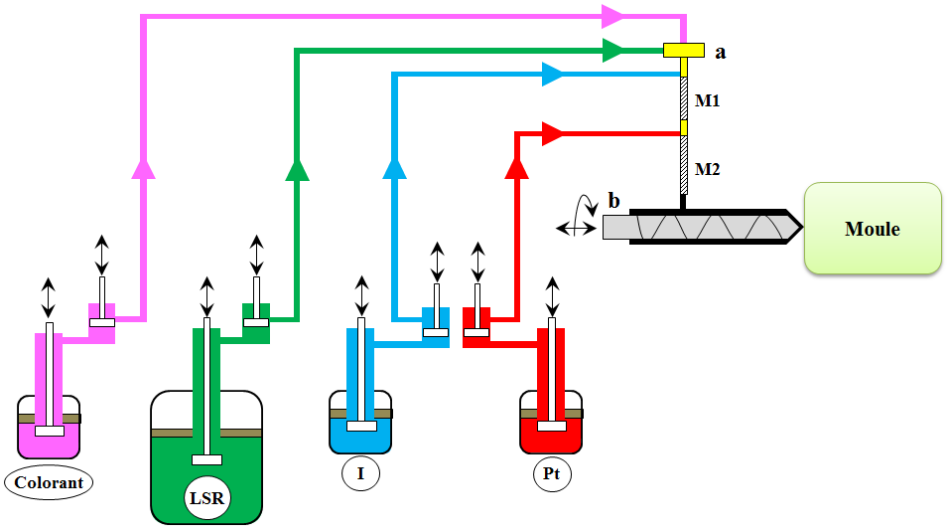


Fig. I-44 : Mise en œuvre d'un « LSR Select » [234]
***I :** Inhibiteur ; **Pt :** Catalyseur ; **M1et M2 :** Mélangeurs statiques ; **a :** Ajout des colorants ; **b :** Vis.*

Le LSR de base contient les groupes fonctionnels vinyle, les agents de réticulation (silanes) et une quantité minimale d'inhibiteur qui sert à conserver la matière. Le réservoir (I) contient une solution concentrée d'inhibiteur. Et le réservoir (Pt) contient une solution concentrée de catalyseur à base de platine.

Le LSR passe dans une petite chambre où le colorant est ajouté. Ensuite, l'inhibiteur (I) est additionné en passant dans un premier mélangeur statique (M1). Enfin, le catalyseur (Pt) est ajouté, et le mélange repasse dans un second mélangeur statique (M2).

Le taux de catalyseur injecté est maintenu constant quelle que soit la pièce à mouler car c'est le taux d'inhibiteur qui contrôle la réactivité du système. En effet, l'utilisateur peut faire varier la quantité d'inhibiteur (de 0 à 2 %) pour accélérer ou ralentir la réaction. Par exemple, pour une grande pièce qui nécessite un temps de remplissage important, une quantité plus importante d'inhibiteur peut être ajoutée.

Avec ce système, l'utilisateur devient donc formulateur. Il peut doser la matière selon ses besoins et ses applications. En plus, la quantité de stock est réduite. Les fûts des deux composants A et B sont remplacés par des simples fûts de LSR de base et des petits réservoirs d'inhibiteur et de catalyseur. Le LSR select permet d'optimiser la qualité de pièces produites, réduire le prix et le nombre de matières premières, et

améliorer la productivité. Par contre, la durée de vie de la matière de base stockée est toujours identique à celle d'un LSR classique (6 mois à 1an de qualité garantie).

2.5.3. LSR de haute résistance à la déchirure

Les LSR de haute résistance à la déchirure ont été initialement développés pour fournir une résistance mécanique maximale aux tétines et aux biberons de bébé [102,287]. En 2001, le marché mondial pour de telles applications était au-delà de 1000 tonnes par an. Ce matériau montre une croissance significative en remplacement de produits en latex. Ce type de LSR est de plus en plus utilisé pour remplacer les HCR et les caoutchoucs organiques dans quelques applications (e.g. automobiles) [259].

2.5.4. LSR stabilisé à la chaleur

Suite aux exigences des fournisseurs de systèmes d'allumage de moteurs, de nouveaux grades de LSR, ne nécessitant pas de post-cuisson, ont été développés [88]. Ils sont appelés « LSR stabilisés à la chaleur », et ils ont des propriétés mécaniques plus stables que les LSR standard à la chaleur élevée [288]. Leur stabilité thermique est obtenue en incorporant au matériau un oxyde de métal contenant de la pâte de pigment [161,289]. Ils sont couramment utilisés pour les couvercles des bougies de moteurs [164].

2.5.5. LSR résistant au liquide de refroidissement

Ce type de LSR trouve un taux de développement important dans les applications automobiles. Les LSR résistants au refroidissement sont souvent utilisés pour les joints d'étanchéité des radiateurs de voitures [290].

Le but est d'avoir un joint caoutchoutique avec peu de changement dans les propriétés en fonction du temps et de la température. Du côté intérieur du radiateur, le joint doit résister à des liquides de refroidissement, généralement de monoéthylène glycol dilué dans l'eau, à des températures supérieures à 100°C. Le joint est dans un environnement d'air chaud sur le côté extérieur du radiateur [161]. En outre, le joint ne doit pas se fragiliser à basse température.

2.5.6. LSR auto-lubrifié

Ces LSR sont aussi appelés « Self-bleeding LSR » ou exsudant d'huile. Une fois moulé, ils ressemblent aux silicones standards, mais après un certain temps, ils commencent à former un film d'huile sur la surface de la pièce silicone [291].

Ils sont couramment utilisés dans la fabrication de joint d'étanchéité pour les connecteurs électriques. C'est pourquoi les connecteurs assemblés sont appelés connecteurs pack étanche ou « weather pack ». Le film d'huile sert à assembler les connecteurs et améliore le comportement hydrophobe du joint [292].

Typiquement, la vitesse d'exsudation de l'huile dépend de la teneur en huile comprise entre 2 % et 7 % [88]. L'huile est normalement un polydiméthylsiloxane contenant des groupements phényle. En présence du groupe phényle, cette huile n'est pas compatible avec la matrice de LSR, c'est pourquoi elle migre librement à travers le réseau d'élastomère et exsude pour former un film à la surface de la pièce [293].

2.5.7. LSR résistant à l'huile

Les silicones et notamment les élastomères silicones, solides et liquides, ont une résistance relativement faible lorsqu'ils sont en contact avec des milieux non polaires, tels que les huiles pour moteurs et les produits analogues [161].

Cependant, il a été possible de formuler des LSR présentant une résistance accrue à l'huile [294]. La résistance à l'huile est généralement mesurée à 150°C pendant 72 heures. Les variations de la dureté et des propriétés mécaniques doivent être aussi faibles que possible dans le temps [295]. En outre, en raison du caractère apolaire du réseau LSR et des huiles moteur, le LSR absorbe une partie de l'huile. Ceci provoque un gonflement. L'augmentation de volume doit être aussi faible que possible [88].

2.5.8. LSR conducteur d'électricité

Bien que les LSR soient parmi les élastomères présentant une excellente isolation électrique, il est tout à fait possible de formuler un LSR électriquement conducteur. Dans ce cas, le LSR est rempli par des quantités substantielles de noir de carbone. La résistivité est ainsi abaissée de 10^{15} Ω.cm jusqu'à moins de 12 Ω.cm. Ceci s'accompagne d'une augmentation importante de la viscosité (8 fois environ : typiquement de 1000 Pa.s à 8000 Pa.s à $1s^{-1}$) [88,296]. L'évolution de la viscosité est due à la charge de noir de carbone [297]. Cette technique est aussi utilisée pour des silicones HCR.

L'utilisation de ces LSR est variée, elle va de pastilles conductrices dans les claviers électroniques (clavier de silicone standard avec des pastilles conductrices collées sur celle-ci) à ce qu'on appelle des cônes ou des déflecteurs haute tension dans l'industrie de transmission et de distribution de l'électricité [298].

2.5.9. LSR extra liquide

Dans certaines applications telles que la transmission et la distribution électrique ou pour la fabrication de pièces ayant un poids d'injection de plusieurs kilogrammes, il est nécessaire d'utiliser des machines de moulage par injection avec une force de fermeture très élevée (jusqu'à 5 fois la force appliquée lors de l'injection des LSR standards [299]) pour assurer l'étanchéité dans le plan joint.

Des pièces de cette taille présentent, non seulement, une très longue durée de remplissage lors de l'injection, mais aussi une pression interne élevée pendant la réticulation. La pression est une conséquence de la dilatation thermique du silicone liquide. En outre, les temps de cuisson sont très longs et peuvent facilement atteindre 30 min à plusieurs heures pour une température de moulage comprise entre 100°C et 130°C [88].

Ces difficultés ont conduit au développement d'un LSR très fluide. Ce matériau a une viscosité très faible (environ 100 Pa.s) pour permettre un remplissage plus facile [300]. Dans certains cas, cette faible viscosité permet de remplir un moule simple manuellement, sans utiliser une machine de moulage à injection.

2.6. Adhésion lors du surmoulage

L'assemblage par collage est un moyen très efficace pour simplifier l'assemblage des objets. Ce phénomène est au cœur d'études actuelles qui visent à améliorer le procédé.

Au vu des propriétés thermiques, mécaniques et chimiques présentées par les silicones, la préparation d'un silicone adhérent est un objectif important pour l'industrie. Une telle formulation permet de cumuler les avantages liés à la matière aux avantages liés au procédé de surmoulage pour améliorer la productivité.

Actuellement, il existe plusieurs types de silicone adhésif (RTV, HTV, LSR) utilisés dans plusieurs domaines d'applications [163,168,301]. Dans notre étude, nous traiterons exclusivement de l'adhésion par surmoulage de LSR sur des inserts thermoplastiques. Nous présenterons le mécanisme d'adhésion d'un LSR et ses différentes méthodes de mise en œuvre utilisées en surmoulage.

2.6.1. Théories d'adhésion

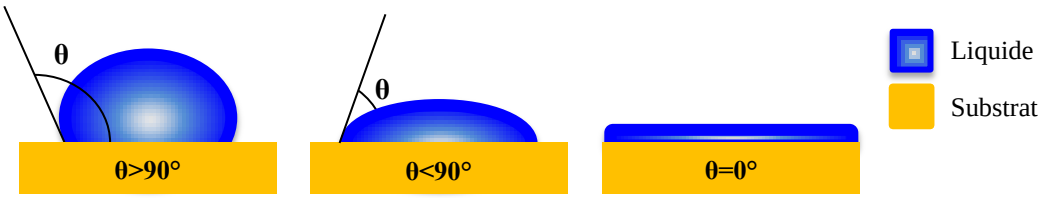
Deux matériaux peuvent se combiner par plusieurs techniques. Tandis que des techniques comme l'assemblage mécanique, soudure et autres, nécessitent une fabrication de pièces de fixations, un traitement et un coût spécifiques, l'adhésion est souvent une méthode simplifiée pour garder deux matériaux en contact.

L'adhésion correspond à l'ensemble des phénomènes physiques et/ou chimiques qui prennent naissance lorsque deux surfaces mises en contact, possèdent une force d'attraction mutuelle. Cette attraction peut être due à l'intervention de forces d'origine électrostatique qui se manifestent et deviennent mesurables dès que la distance qui sépare les surfaces atteint le nm [302]. La théorie physico-chimique considère la formation de liaisons chimiques, résultant d'interactions intermoléculaires, créant une force d'adhésion physique faible (e.g. liaison hydrogène), ou interatomiques, créant une force d'adhésion chimique forte (e.g. liaison ionique ou covalente) entre la surface du substrat et le polymère [70,303,304,305]. Dans ce cas, l'adhésion est formée de deux façons, soit par l'intermédiaire d'un promoteur d'adhésion externe qui aide à former les interactions entre les deux matériaux, soit en ajoutant les promoteurs d'adhésion dans un des deux matériaux [37].

D'autres théories décrivent différents types d'adhésion [261]. La théorie d'adhésion mécanique, proposée par MacBain et Hopkins [306], explique l'adhésion par un ancrage mécanique de l'adhésif polymère qui pénètre dans les microcavités et irrégularités des substrats avant solidification. Un bon ancrage mécanique nécessite une rugosité optimale des surfaces et dépend à la fois de la viscosité de l'adhésif et de la mouillabilité du substrat. Ce mécanisme est impliqué essentiellement dans le cas de matériaux poreux ou rugueux.

La théorie de la diffusion décrit l'adhésion de deux blocs de polymères de même nature (« auto-adhésion ») par mobilité de segments moléculaires à travers l'interface [307]. La théorie thermodynamique assimile l'adhésion aux interactions interatomiques et intermoléculaires faibles et le mouillage du substrat [308]. L'apparition de cette théorie a entrainé de nombreuses modifications dans le milieu des adhésifs, car elle a mis en évidence l'importance de la structure et de la composition physico-chimique des surfaces des matériaux mis en contact. Parmi ces modifications, nous pouvons noter l'apparition des traitements de surface, des primaires d'adhésion et la modification chimique des adhésifs [309].

Le mouillage est un paramètre primordial pour une adhésion. Ce phénomène traduit l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur la surface d'un substrat [310]. La qualité de l'adhésion dépend du contact entre l'adhésif et les matériaux devant être assemblés. L'angle de mouillage ou de contact θ représente l'étalement plus ou moins prononcé de la goutte d'un liquide déposé à la surface d'un solide (Fig. I-45) [264,311]. Cet angle caractérise quantitativement le degré de mouillage. Lorsque cet angle est très faible (<10°), on dit que le liquide mouille totalement la surface du substrat (Fig. I-45 (c)) [261].



(a) Mauvais mouillage **(b) Bon mouillage** **(c) Mouillage parfait**

Fig. I-45 : Représentation schématique des états de mouillage en fonction de l'angle de contact [312]

Le terme adhérence, quant à lui, définit la force ou l'énergie nécessaire pour rompre un joint de colle et donc l'assemblage. Il correspond non seulement à l'adhésion mais aussi à la dissipation de l'énergie dans le volume des matériaux lors de la sollicitation du joint collé [313].

2.6.2. Types d'adhésion

La cohésion est expliquée comme étant la somme de toutes les interactions responsables de la liaison des atomes et des molécules dans un solide ou un liquide. Par contre, l'adhésion couvre toute interaction de l'interface de deux phases collées ensemble [303].

La rupture d'un assemblage peut être cohésive ou adhésive. Un collage cohésif est obtenu quand la résistance de l'interface de collage (e.g. Silicone-Substrat) est supérieure à la résistance interne de l'adhésif [303]. C'est le type d'adhésion souhaité par l'utilisateur pour assurer une bonne adhésion. Dans une rupture adhésive, la résistance de l'interface d'adhésion est inférieure à la résistance interne de l'adhésif [305].

2.6.3. Le cas d'un LSR auto-adhérent

Le LSR, dans sa formulation de base, se distingue par la facilité du démoulage durant le procédé, ce matériau ne colle pas sur les surfaces du moule. Or cette propriété de « non-adhésion » a empêché l'utilisation du LSR en surmoulage, pour adhérer sur d'autres matériaux [226,260].

Depuis la fin des années 90, on a commencé à commercialiser des nouvelles formulations, auxquelles des promoteurs d'adhésion ont été ajoutés pour assurer la création des liaisons nécessaires à l'adhésion. Cette nouvelle formulation de LSR est appelée « LSR auto-adhérent » ou « Self-adhesive LSR » [226].

Actuellement, le LSR auto-adhérent est utilisé dans une large gamme d'applications. Il est appliqué en surmoulage sur des inserts métalliques ou thermoplastiques (e.g.

(termes et abréviations en anglais) : polyamide, Polybutylene terephthalate (PBT), Polyphenylene sulfide (PPS), Polyethylene terephthalate (PET)…) [227,314].

Le LSR auto-adhérent simplifie le procédé de surmoulage. En effet, les contre-dépouilles et les primaires d'adhésion ne sont plus nécessaires pour combiner les matériaux (Fig. I-46) [315].

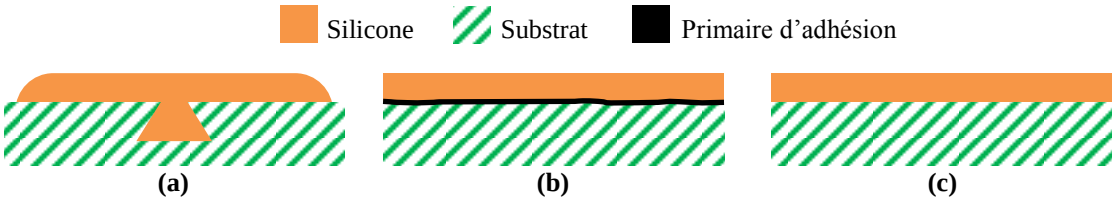


Fig. I-46 : Différents types de combinaison silicone-substrat [102]
***(a)** Ancrage mécanique (contre-dépouille), **(b)** Collage chimique avec primaire, **(c)** Collage chimique d'un silicone auto-adhérent*

La contre-dépouille est le concept de surmoulage le plus traditionnel, cette technique nécessite une conception particulière du moule, de l'insert et du polymère. Le dessin de la pièce surmoulée doit permettre une ventilation adéquate durant le remplissage du polymère sur l'insert. Le surmoulage par contre-dépouille peut entraîner l'apparition de zones où l'air est piégé, ce qui conduit à un remplissage incomplet du moule. En outre, la cohésion entre les deux matériaux est réalisée uniquement par voie mécanique [168].

Dans le cas de l'adhésion avec primaire, l'application ne permet pas l'injection du substrat dans la même machine que le polymère. Des étapes supplémentaires de préparation de la surface du substrat et de dépôt du primaire sont nécessaires [153,303].

Par contre, l'adhésion chimique du LSR auto-adhérent permet d'injecter le substrat dans le même moule que le LSR, d'injecter sans déchets et sans opérations supplémentaires, d'automatiser totalement le procédé, et d'améliorer la productivité [303]. Avec des LSR auto-adhérents en surmoulage, on peut aussi avoir une partie flexible sur des pièces rigides (métal ou plastique) pour assurer l'étanchéité (e.g. couvercle avec joint LSR surmoulé) ou faire des revêtements (textiles …) [257,265,316].

2.6.4. Mécanisme d'adhésion

Historiquement, le nom auto-adhérent était lié à la formulation du LSR contenant des promoteurs d'adhésion qui lui permettent d'adhérer seul (auto) [317].

Les premières formulations LSR auto-adhérent posaient des problèmes de démoulage durant le procédé. Le matériau collait sur les surfaces du moule et les produits étaient

souvent arrachés. Le teflonage du moule ou l'utilisation d'un savon de démoulage était indispensable, même pour la carotte d'injection [258].

Depuis quelques années de nouvelles formulations du LSR auto-adhérent ont permis de résoudre ces problèmes en utilisant des promoteurs (e.g. titanate de tétraalkyle, alkylpolysilicate, méthacrylate et acrylate [317,318]) formant une adhésion faible durant la cuisson, mais qui continue à évoluer après démoulage jusqu'à atteindre une adhésion forte (Fig. I-47) [237,315,319].

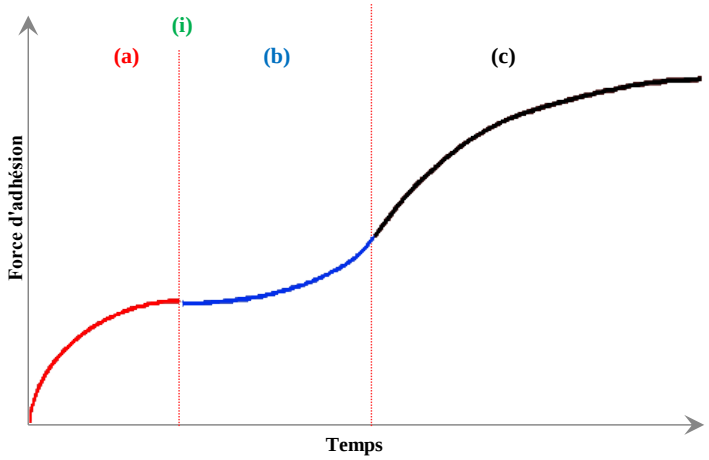


Fig. I-47 : Evolution de l'adhésion d'un LSR auto-adhérent (Elastosil® LR 33640 VP). L'évolution est représentative, ni la méthode de calcul ni les valeurs ne sont données par les auteurs [88,168,231]

***(a) :** Surmoulage LSR-insert en quelques secondes à quelques minutes (courbe estimée).*
***(i) :** Démoulage avec une force d'adhésion faible.* ***(b) :** Temps entre le démoulage et la première mesure de la force d'adhésion (courbe estimée).* ***(c) :** Évolution de la force (mesures expérimentales) jusqu'à atteindre une adhésion forte (2 à 4 semaines).*

La durée d'évolution de l'adhésion peut atteindre 3 à 4 semaines après démoulage [231]. Cette durée peut être réduite par une post-cuisson allant de quelques minutes à quelques heures à des températures comprises entre 80°C et 170°C. Ces conditions dépendent principalement de la nature et des propriétés du substrat. Une post-cuisson longue à haute température peut, par exemple, déformer un substrat en thermoplastique. Cette déformation peut conduire à un défaut de contact entre les deux matériaux.

Pour une force d'adhésion très faible au démoulage, ce comportement (Fig. I-47) permet au matériau de ne jamais coller aux surfaces du moule. Or pour assurer l'adhésion LSR-insert, il est indispensable d'avoir une force d'adhésion suffisante qui permette de maintenir le contact entre la pièce surmoulée et l'insert au moment du démoulage. Il faut donc trouver un compromis de force d'adhésion qui assure le collage entre les deux matériaux surmoulés mais qui évite l'adhésion de la matière sur les surfaces du moule. La force de démoulage appliquée par la machine doit être limitée pour ne pas endommager la surface de contact entre l'insert et le LSR. La propriété d'exsudation du LSR a permis de résoudre cette problématique. Les utilisateurs des anciennes formulations de LSR auto-adhérent, ont remarqué qu'une

couche de LSR réticulé est formée sur les surfaces du moule après plusieurs cycles de surmoulage [227,320]. Cette couche joue le rôle d'agent de démoulage et empêche l'adhésion sur les parois (Fig. I-48).

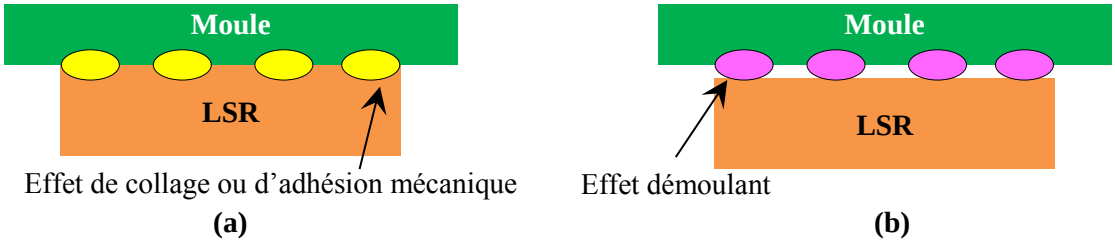


Fig. I-48 : Formation d'une couche de LSR démouleur [320]
***(a) :** Des effets d'adhésion formés durant les premiers cycles. **(b) :** L'effet d'adhésion est transformé en effet démoulant après la formation de la couche LSR*

Actuellement, il n'est plus nécessaire de téfloner les moules de LSR auto-adhérent [257]. Deux méthodes sont appliquées pour démarrer un cycle de production. La première consiste à injecter du LSR classique (non-adhérent) pour former la couche démoulante, puis injecter de la matière auto-adhérente. Cette méthode nécessite une purge de la machine pour remplacer le LSR et consomme du LSR de base [320].

La deuxième méthode consiste à utiliser un savon démoulant sur les surfaces du moule, enlever l'excès du savon, lancer quelques cycles (avec du LSR auto-adhérent) pour former la couche, puis commencer le cycle de surmoulage.

Par ailleurs, la réaction chimique d'adhésion, les promoteurs utilisés et les liaisons formées entre les deux matériaux surmoulés, restent mal connus. Les producteurs de la matière améliorent toujours leurs formulations pour répondre aux propriétés demandées dans diverses applications et pour garder leur place sur un marché concurrentiel. Étant donnée la confidentialité de telles informations, il est difficile d'expliquer clairement la chimie de l'adhésion d'un LSR auto-adhérent.

D'une façon générale, deux réactions ont lieu durant le surmoulage d'un LSR auto-adhérent, la réticulation du LSR et l'adhésion LSR-insert. Or, nous n'avons pas trouvé de références qui décrivent la cinétique de ces réactions (à savoir si elles sont simultanées ou pas), la température à laquelle les promoteurs d'adhésion sont déclenchés, ni l'interaction entre les phénomènes de réticulation et d'adhésion. La Fig. I-49 présente les étapes d'une réaction d'adhésion d'un LSR auto-adhérent, indépendamment de la réticulation.

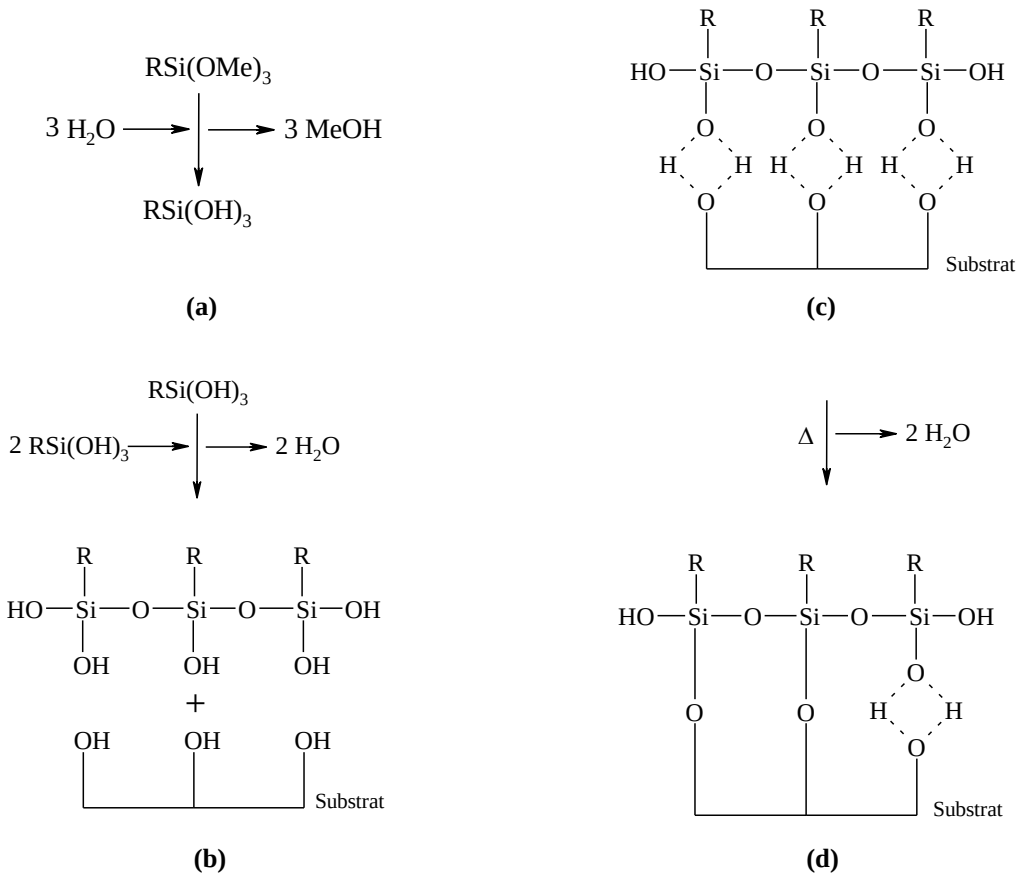


Fig. I-49 : Réaction d'adhésion d'un LSR 4350 auto-adhérent [236]
***(a) :** Hydrolyse des groupes labiles, **(b) :** Liaisons hydrogènes, **(c) :** Condensation des oligomères, **(d) :** Liaisons chimiques*

Dans cet exemple, une adhésion physique (liaison hydrogène) est formée en premier (c) [321]. Elle se transforme ensuite en adhésion chimique interatomique forte (d). Ces liaisons d'adhésion peuvent aussi être covalentes, ioniques ou autres selon les promoteurs ajoutés [70].

2.6.5. Surmoulage

Le LSR auto-adhérent est l'un des rares élastomères qui peut être mis en œuvre de façon entièrement automatisée en surmoulage, produisant peu de déchets avec une bonne productivité. Les pièces avec une géométrie complexe peuvent être réalisées en utilisant des machines de moulage par injection de force de fermeture réduite. Ces avantages, liés au procédé, ont contribué à son utilisation sur différents types d'inserts de diverses applications [258].

Actuellement, le LSR est surmoulé sur la plupart des matériaux thermoplastiques et métalliques [231,322]. Mais pour chacune de ces applications, les conditions thermiques et mécaniques ainsi que le type de procédé doivent être adaptés. Pour des inserts métalliques, par exemple, le substrat est fabriqué indépendamment avant d'être

déposé dans le moule LSR. Par contre, le surmoulage LSR-plastique est réalisable dans un seul moule avec plusieurs configurations [303].

Les méthodes de surmoulage LSR les plus connues sont le surmoulage par dépôt d'insert, les systèmes d'injection bi-matière par moule rotatif ou par transfert, et dernièrement, le surmoulage avec réticulation/adhésion par rayonnement ultraviolet.

2.6.5.1. Surmoulage par dépôt d'insert

C'est la méthode traditionnelle de surmoulage qui consiste à mouler l'insert séparément et à le déposer dans la machine de surmoulage avant d'injecter le LSR (§ 2.4.2. Surmoulage) [323]. Cette méthode est utilisable pour différents types d'inserts (métalliques et plastiques).

Actuellement, le surmoulage par dépôt d'insert est le seul procédé appliqué dans le cas des substrats métalliques, céramiques ou verres [324]. Ces matériaux ne peuvent pas être moulés dans la même machine que celle du moulage du LSR. Par contre, ces types de substrat sont insensibles à la température élevée de cuisson du LSR (jusqu'à 200°C). Le surmoulage est alors effectué à température maximale pour réduire la durée du cycle.

Lors de la fabrication des substrats plastiques, il est nécessaire de prendre en compte le stockage des inserts dans des endroits secs et le retrait qui peut apparaître sur le matériau. De tels paramètres influent fortement sur le dépôt de l'insert dans le moule LSR et sur la création des liaisons d'adhésion. De plus, la température élevée du moule LSR est limitée par la stabilité thermique des inserts qui peuvent se déformer dans des telles conditions. Cette problématique sera expliquée dans le cas d'injection à deux composants (§ 2.6.5.2. Injection à deux composants) où son influence est plus significative.

Le cycle de surmoulage sur des inserts plastiques doit être court pour ne pas affecter le substrat, mais aussi suffisant pour assurer la cuisson du LSR. À ce stade, on s'intéresse aux formulations à cuisson rapide « Fast-curing LSR » qui présentent des temps de cycle de 25 à 70 % plus courts que ceux d'un LSR classique.

Dans tous les cas, une préparation de la surface des inserts (métalliques ou plastiques) est obligatoire. Les méthodes de préparation de la surface, qui dépendent de la nature du substrat, varient entre les préparations mécaniques, chimiques ou autres. Plusieurs procédures et normes précisent les procédures à suivre avec divers matériaux [325,326]. Pour réduire le temps des cycles de production, les inserts sont normalement préchauffés.

Parfois, un primaire est déposé sur l'insert, par pulvérisation, immersion ou impression, même avec un LSR auto-adhérent. Ce procédé est à éviter pour ne pas perturber le transfert de chaleur de l'insert vers le silicone [168].

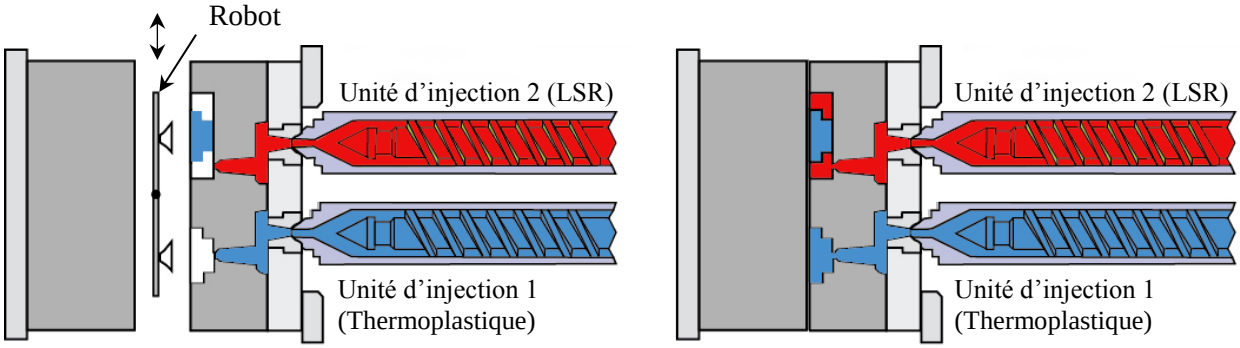
2.6.5.2. Injection à deux composants (Injection 2K)

Ces systèmes de surmoulage consistent à injecter les deux matériaux (substrat et LSR) dans un seul moule constitué de deux cavités. Deux configurations sont connues pour ce type de procédé bi-matière, l'injection par transfert (Fig. I-50) et l'injection rotative (Fig. I-51) [322,327]. Ces méthodes présentent de nombreux avantages liés à la qualité des pièces, le temps de cycle réduit, l'injection sans déchets et la productivité. Leur inconvénient principal est la grande surface nécessaire pour la presse et son équipement (robot, système mécanique de rotation ...) qui implique un coût supplémentaire [168].

Dans les deux cas, les deux cavités du moule sont séparées par une isolation thermique. Dans la cavité inférieure arrive le thermoplastique injecté à chaud dans un moule relativement froid (60°C à 80°C) et dans la cavité supérieure, le LSR est injecté à température ambiante dans un moule chaud (>130°C). Cet ordre (inférieur et supérieur) de cavités permet de limiter l'influence des flux thermiques de la partie LSR chaude sur la partie thermoplastique froide.

L'injection du thermoplastique se fait avec un système à canaux chauds [328,329] qui évite la formation d'une carotte qui peut empêcher le déplacement automatique des inserts vers la cavité LSR. Cela permet aussi d'avoir une injection sans déchets. Par contre, le LSR est injecté avec une carotte froide pour éviter la réticulation de la matière dans la carotte [330].

Le démoulage est réalisé à l'aide d'un robot qui récupère la pièce finale par le haut de la machine, cela minimise les chocs appliqués sur les pièces durant un démoulage libre classique. Ensuite, les pièces finales sont post-cuites ou laissées à la température ambiante selon l'application et les matières utilisées (§ 2.3. Propriétés des LSR).



(a) Insert (bleu) transféré de la cavité thermoplastique vers la cavité LSR par le robot

(b) Surmoulage du LSR dans la cavité supérieure et injection d'un nouveau insert dans la cavité inférieure

Fig. I-50 : Injection à deux composants par transfert [331]

Durant le surmoulage par transfert (Fig. I-50), l'insert injecté dans la cavité inférieure est transféré par le robot dans la cavité supérieure où le LSR est ensuite surmoulé [332]. Du fait de l'isolation entre les deux parties du moule et la position fixe de la

partie arrière du moule (pas de rotation), nous pouvons pratiquement parler de deux moules successifs plutôt que de parler d'un moule à deux cavités.

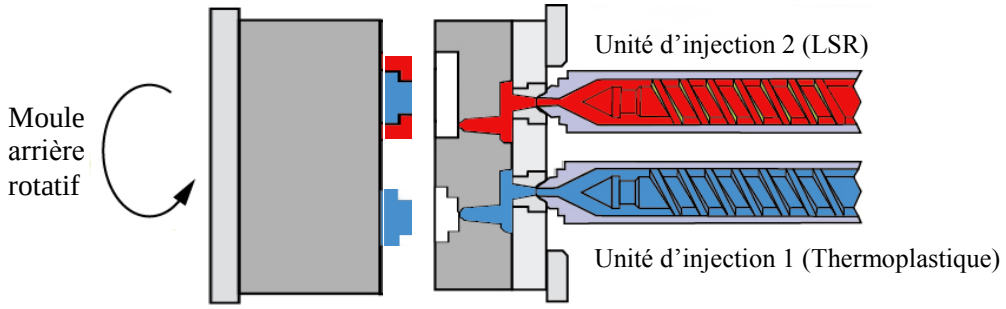


Fig. I-51 : Injection rotative à deux composants [333]

Dans le cas d'un surmoulage rotatif (Fig. I-51), le transfert de l'insert se fait par la rotation de la partie arrière du moule [265]. Le substrat reste donc dans sa cavité durant le procédé [334]. Cette configuration pose plusieurs défis au niveau thermique et sur les tolérances dimensionnelles du moule à cause des températures et des matières différentes dans les cavités [226].

Dans les procédés de moulage par injection à deux composants, les deux opérations d'injection d'insert et de surmoulage LSR (sur l'insert précédent) se déroulent simultanément [168]. C'est la plus lente des deux opérations qui détermine la vitesse du cycle, autrement dit, il faut attendre l'opération la plus lente pour ouvrir le moule [332].

Les propriétés thermiques des deux matières (le silicone et le plastique) exigent de trouver un « compromis » par rapport à la température dans les deux cavités. Cette température est différente entre les deux cavités à cause de la différence des comportements et des conditions de mise en œuvre des deux matériaux.

Pour obtenir une grande productivité, il est nécessaire de réticuler le LSR surmoulé le plus vite possible, ce qui dépend directement de la température du moule. La température du moule de la cavité LSR doit donc être aussi élevée que possible et la pièce insérée doit être à la température la plus élevée possible lorsqu'elle est placée dans la cavité du silicone [168].

Il est essentiel de prendre en compte les limites thermiques de la pièce plastique et l'exigence d'une homogénéité thermique acceptable durant l'injection du LSR sur l'insert.

La température de moulage de la matière thermoplastique doit être aussi élevée que possible pour deux raisons. Tout d'abord, lors de la solidification du plastique, les contraintes résiduelles sont figées. Cela peut conduire à des processus de relaxation, une fois que le polymère est en contact avec le LSR à chaud. Par conséquent, cela entraine une déformation du substrat plastique. Si la température de moulage est suffisamment élevée, les contraintes résiduelles seront généralement plus faibles. En

second lieu, une température de moulage plus élevée pour la matière plastique permettra à sa chaleur résiduelle de contribuer à la réticulation du LSR [168].

En résumé, il est très important de surmouler le LSR à une température moyenne qui ne nuira pas au substrat plastique mais qui permet aussi la réticulation du LSR à une vitesse acceptable.

Dans la cavité dédiée au LSR, la surface de contact entre l'insert et les parois de la cavité doit être maintenue aussi faible que possible, afin de minimiser l'échauffement de l'insert en matière plastique.

La Fig. I-52 montre la forte influence de la température de moulage sur le temps de solidification de la matière thermoplastique et inversement sur le temps de réticulation du LSR. Ces courbes sont représentatives et elles ne sont pas destinées à être symétriques, elles peuvent être différentes pour différents couples de matériaux ou de formulations [168].

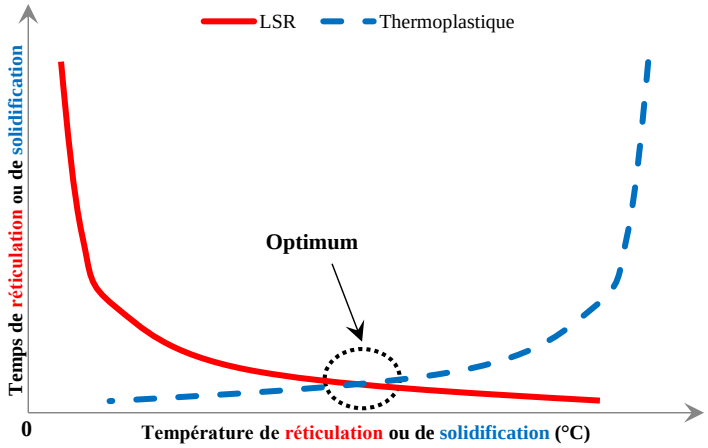


Fig. I-52 : Méthode pour choisir les conditions thermiques optimales d'un surmoulage [168]

Le terme « optimum » (Fig. I-52) indique que pour une température donnée, le temps de solidification est égal au temps nécessaire à la réticulation du LSR. La réduction du temps de réticulation dans la cavité de silicone (Fig. I-52) conduit à la réduction des temps de contact de la matière thermoplastique. Plus le temps de contact est réduit, plus la température de la cavité LSR peut être élevée sans qu'il soit critique pour le substrat plastique.

Notons que la température de la cavité LSR dépend fortement de la vitesse de réticulation du LSR utilisé dans le traitement. Autrement dit, le cycle de surmoulage optimum est choisi selon la formulation LSR et la matière thermoplastique utilisées.

Dans la littérature, il existe une configuration modifiée de l'injection rotative à deux composants (Fig. I-53). Les deux vis des matériaux ne sont plus parallèles.

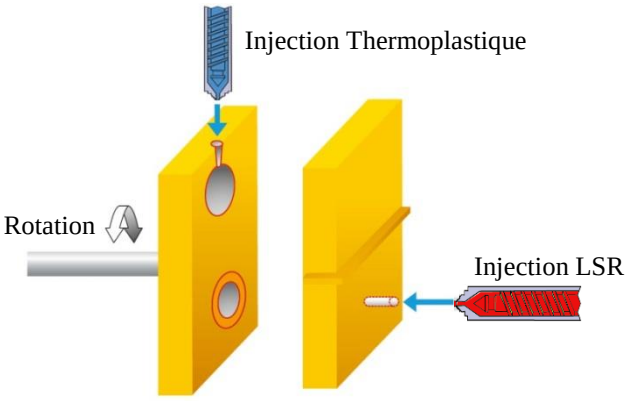


Fig. I-53 : Injection rotative perpendiculaire à deux composants [323]

Le thermoplastique est injecté verticalement vers la cavité supérieure et le LSR est injecté horizontalement mais dans la cavité inférieure [227,237].

2.6.5.3. Surmoulage par rayonnement ultraviolet

Selon le principe de moulage du LSR réticulant par rayonnement ultraviolet (§ 2.4.1.5. Moulage du LSR réticulant par rayonnement ultraviolet), le surmoulage des « LSR auto-adhérent UV » a été employé récemment pour des matériaux sensibles à la température [230].

Tandis que la sensibilité des inserts à la température (>130°C) est un facteur crucial dans l'injection à deux composants, le surmoulage par UV, avec un moule froid, permet de surmouler n'importe quel type de matériau. L'utilisation des inserts à base de polyoléfines (ou d'autres matériaux thermoplastiques standards) est devenue possible. Nous n'avons pas trouvé d'indication sur le mécanisme d'adhésion et de réticulation dans la littérature. La Fig. I-54 montre le surmoulage par UV, d'un bouchon d'une bouteille de vin. Le bouchon en polypropylène a été injecté sur une machine d'injection séparée, puis déposé dans le moule UV à l'aide d'un robot.

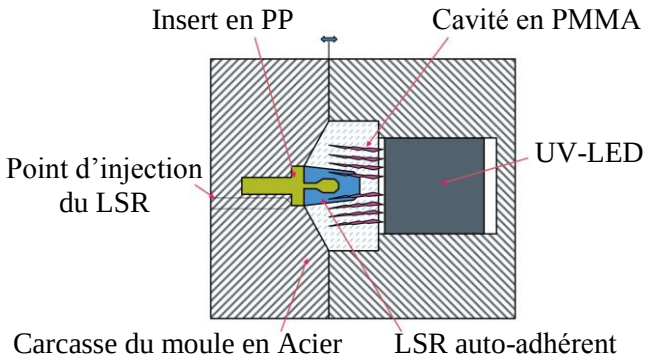


Fig. I-54 : Exemple d'un surmoulage LSR par rayonnement ultraviolet [230]

Le « LSR auto-adhérent UV » est surmoulé sur l'insert PP dans une cavité en PMMA. La matière est ensuite cuite par un système LED à UV durant 20 s dans un outil à 30-40°C [230].

2.6.6. Adhésion silicone-silicone

Dans certaines applications, les élastomères silicones sont collés aux autres élastomères silicones. L'adhésion peut être réalisée à l'aide d'un primaire d'adhésion (e.g. adhésion d'un LSR réticulé sur un HCR réticulé) ou en surmoulage sans primaire [168].

Dans le cas de surmoulage, il est indispensable d'utiliser deux silicones ayant le même mécanisme de réticulation. Par exemple, un LSR qui réticule par addition est surmoulé sur un HCR qui réticule aussi par addition et deux HCR réticulant par peroxyde peuvent être assemblés. Une réticulation par addition est déconseillée en présence du peroxyde.

Sur une machine d'injection rotative à deux composants, le premier élastomère silicone est injecté dans la première cavité. Il est cuit à un degré de réticulation moyen en diminuant la température du moule, ou en réduisant le temps de cuisson. Il est ensuite transmis dans la seconde cavité ou le deuxième silicone (LSR notamment) est surmoulé.

Ce procédé peut aussi être réalisé sur une machine à simple cavité si les inserts silicones sont déjà fabriqués. L'application la plus connue est la fabrication des claviers en silicone. Les boutons du clavier contiennent des inserts cylindriques conducteurs insérés dans des pièces en HCR par poinçonnage. Dans un moule d'injection simple, le LSR est surmoulé sur les différents boutons pour former le clavier [335].

Un produit en LSR peut subir d'autres opérations d'assemblage après moulage ou surmoulage. Une tétine en LSR, par exemple, est fixée sur un support plastique après être moulée par injection et post-cuite (post-cuisson médicale). L'assemblage avec la partie plastique est fait par serrage ou même par surmoulage. Dans les deux cas, il est essentiel de protéger la partie silicone contre les dommages mécaniques tels que des coupures ou des éraflures.

2.7. Applications des LSR

Les applications du LSR sont très diversifiées selon les propriétés d'usage requises. Leurs utilisations vont des besoins de très haute technicité (e.g. aérospatial) jusqu'à ceux du bricolage. En effet, la forme liquide du matériau lui octroie une grande facilité de mise en œuvre, propice à la fabrication de prototypes ou de petites séries [30,336].

Dans l'automobile, l'aéronautique et l'aérospatiale, les LSR sont utilisés dans les caches pièces (e.g. moteurs, radiateurs), les amortisseurs, les coffres de bougie (Fig. I-55), les essuie-glaces, les passes câbles, les joints de réservoirs, les tuyaux pour le dégivrage, les airbags, le revêtement des vêtements et des chaussures spatiales et les poignées [6,206,305].

Dans les utilisations sanitaires et domestiques, on trouve les LSR dans les différents joints de robinet et de vannes, les pommeaux de douches (Fig. I-55), les amortisseurs de vibrations, les profilés des fenêtres et des portes [168].

En électronique, nous pouvons citer les capuchons de sécurité (caches de pièces anodes), les scellés des cartes électroniques et des compteurs électriques, les couvercles d'interrupteur, les claviers d'ordinateurs (Fig. I-55), de téléphones et de télécommandes, et différents joints [337].



Coffre de bougie **Pommeau de douche** **Clavier**

Fig. I-55 : Quelques exemples d'applications automobiles, sanitaires et électroniques

En électricité, les raccords de câbles (fiches, extrémités d'étanchéité), les isolateurs (creux, en forme de tige de suspension, les isolateurs de rail), les limiteurs de surtension, les câbles de sécurité (Fig. I-56) [263,338].

Ces câbles sont de plus en plus utilisés dans les centrales nucléaires et les grandes usines. En cas d'incendie, le LSR injecté entre les fils du câble protège les câbles et évite les coupures électriques et l'aggravation de la situation grâce à sa résistance thermique et à la flamme [206]. Pour les grands volumes, le LSR entre dans la fabrication des pièces de transmission et de distribution d'électricité (T&D) [168,233].

Dans les domaines médical et alimentaire, les normes imposent une post-cuisson des produits LSR pour éliminer toutes sortes de volatils. Cela ne posait pas de problème pour l'utilisation des LSR classiques (non-adhérents). Par contre, les premiers LSR auto-adhérents étaient uniquement fournis pour des applications techniques, les formulations ne respectaient pas les législations du FDA et du BgVV [168,259].

Depuis l'année 2000, le développement des formulations a conduit à l'élaboration d'un LSR auto-adhérent adapté au contact alimentaire et à l'usage médical après post-cuisson, ce qui posait toujours une problématique. En effet, les réglementations du FDA et du BgVV nécessitent des post-cuissons importantes pour atteindre des niveaux de volatils et d'extractibles acceptables. Ce procédé, qui dure parfois plusieurs heures à 200°C, détruit ou altère le substrat en plastique [168]. Des post-

cuissons à une température plus basse sont réalisables, mais avec des temps plus longs, ce qui n'est pas rentable. Actuellement, les LSR auto-adhérents doivent aussi passer des tests de conformité aux normes comme ISO 10993-1 [339] ou USP Classe VI [340].

Les applications alimentaires sont des matériels de cuisine (moule de gâteau, brosse huile, gants..) jusqu'aux vannes de distributions alimentaires (Fig. I-56) [153,206]. En effet, le LSR possède une inertie biologique, il ne permet pas le développement de bactéries. Il résiste également aux méthodes de stérilisation modernes (alcool, rayons gamma, faisceaux d'électrons) [238].

Dans le domaine médical, le LSR est apprécié pour son absence de coloration, de corrosion et sa résistance aux fluides corporels [238]. Il rentre dans la fabrication des soufflets, des masques respiratoires (Fig. I-56), des implants, des membranes, des tubes de cathéters, des pistons d'injection, des raccords médicaux, des anneaux et dans une large gamme d'applications dentaire (empreintes …) [198,206,237,338].



Câble de sécurité



Moule de pâtisserie



Masque respiratoire

Fig. I-56 : Quelques exemples d'applications électriques, alimentaires et médicaux

Pour les bébés, nous citons les tétines (Fig. I-57), les anneaux de dentition, les téterelles [153,206] etc.

La compatibilité du LSR avec les tissus humains [237,238], sa résistance au feu et ses propriétés d'imperméabilité remarquables présentés par un angle de mouillage supérieur à 90° [226,264], ont permis son utilisation dans le revêtement du textile (tentes, gilets coupe-feux, airbags) et des chaussures (Fig. I-57) [259,341].

Des nouvelles technologies LSR permettent de fabriquer des textiles dits «intelligents» qui absorbent et dissipent les chocs. Utilisés sur des vêtements, ces textiles protègent les motocyclistes, les policiers anti-émeutes et autres [342].

Le LSR entre dans la fabrication de la plupart des objets sportifs, notamment, les lunettes et les palmes de natation (Fig. I-57), les vêtements thermiques et imperméables, les ballons, les bracelets, les tapis de sport, les bouteilles, le revêtement des raquettes de ping-pong et autres [102,343].



Tétine



Tente



Palmes de natation

Fig. I-57 : Quelques exemples d'applications de soins bébé, de textiles et d'objets sportifs

Actuellement, le LSR est présent dans les applications photoniques, nanotechnologie, plasma, dans les matériaux de construction durable et dans les applications photovoltaïques [223,342,344].

3. Conclusion

Cette synthèse bibliographique a permis de comprendre l'intérêt des LSR et les techniques de mise en œuvre. La compréhension de la formulation générale de la matière, de son mécanisme de réticulation et de ses propriétés, permet d'orienter la caractérisation du LSR. L'identification des deux facteurs influents sur la cuisson, la formulation et la température, nous a permis de se concentrer sur les aspects thermiques de l'étude, en choisissant une formulation unique de LSR. Cette étude, qui sera réalisée dans le chapitre 2, analyse le comportement thermo-rhéo-cinétique du LSR par différents appareils de mesures. À partir des résultats de la caractérisation, un modèle cinétique représentatif de la réticulation pourra être déterminé. Cette étape est indispensable pour la suite de la recherche.

Dans le chapitre 3, nous nous servirons du modèle cinétique et des informations acquises sur les techniques de mise en œuvre pour la conception d'un outillage instrumenté de contrôle de l'injection du LSR en surmoulage. Le dispositif prévu doit simuler le procédé industriel mais aussi présenter un fonctionnement assez simple pour une réalisation à l'échelle laboratoire. La compréhension des conditions thermiques nous permettra d'affiner le choix d'une géométrie et des matériaux du moule permettant un contrôle thermique aisé, et ainsi de contrôler la vitesse de réticulation.

Dans l'étape suivante, nous utilisons les données bibliographiques liées à l'adhésion, à son mécanisme, au stockage et aux normes de préparation de surface pour préparer les inserts plastiques. Cette partie, décrite dans les chapitres 3 et 4, présentera aussi les mesures de surmoulage LSR-plastique selon un plan d'expériences bien défini. Le plan prendra en considération les opérations de post-cuisson dans des conditions représentatives de la mise en œuvre industrielle et mettra en évidence les paramètres influents. L'adhésion des pièces surmoulées sera caractérisée mécaniquement afin d'étudier l'impact de chaque paramètre sur la qualité de l'adhésion et de choisir une plage de surmoulage optimale. Le chapitre 4 sera introduit par une étude bibliographique qui expliquera les différentes techniques et protocoles liés à la caractérisation de l'adhésion.

Références bibliographiques

[1] S.H. Goodman and H. Dodiuk, *Handbook of Thermoset Plastics* (3rd ed.), Elsevier Science, 2013.

[2] A. O'Lenick, *Silicones—Basic chemistry and selected applications*, Journal of Surfactants and Detergents. 3 (2000) 229-236.

[3] J.K. Fink, *Reactive Polymers Fundamentals and Applications* (2nd ed.), William Andrew Publishing, Oxford, 2013.

[4] G. Schorsch, *Les applications des élastomères de silicones*, Caoutchoucs et Plastiques. 720 (1993) 58-64.

[5] L. Carette and J.M. Pouchol, *Silicones*, Techniques de l'ingénieur. Matériaux à propriétés mécaniques. A3475 (1995) 1-18.

[6] J.R. White and S.K. De, *Rubber Technologist's Handbook V2* (2nd ed.), Rapra, 2001.

[7] M.G. Voronkov, *Silicon era*, The Russian Journal of Applied Chemistry. 80 (2007) 2190-2196.

[8] H.R. Kricheldorf, C. Burger et al., *Silicon in Polymer Synthesis* (1st ed.), Springer, 2014.

[9] F.S. Kipping and L.L. Lloyd, *XLVII-Organic derivatives of silicon. Triphenylsilicol and alkyloxysilicon chlorides*, Journal of the Chemical Society, Transactions. 79 (1901) 449-459.

[10] F. Kipping, *The Bakerian Lecture. Organic Derivatives of Silicon*, Proceedings of the Royal Society of London. 159 (1937) 139-148.

[11] M. Hunter, J. Hyde et al., *Organo-Silicon Polymers. The Cyclic Dimethyl Siloxanes*, Journal of the American Chemical Society. 68 (1946) 667-672.

[12] J.F. Hyde, *The beckman center for the history of chemistry*, Interview with J.J. Bohning, Florida, USA. (1986).

[13] E.G. Rochow and H.G. LeClair, *On the molecular structure of methyl silicone*, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1 (1955) 92-111.

[14] E. Rochow and W. Gilliam, *Polymeric Methyl Silicon Oxides 1*, Journal of the American Chemical Society. 63 (1941) 798-800.

[15] E.G. Rochow, *Methyl silicones and related products*, US Patent 2258218, 1941.

[16] E.G. Rochow, *Treatment of organo-silicols and products thereof*, US Patent 2371068, 1945.

[17] A. Colas and J. Curtis, *Silicone biomaterials: history and chemistry*, in: D. Ratner, Biomaterials science: an introduction to materials in medicine (3rd ed.), p.80-85, 2004.

[18] J.G.E. Wright, *Process for making puttylike elastic plastic, siloxane derivative composition containing zinc hydroxide*, US2541851 A, 1951.

[19] G. White, D. Zartman et al., *A Serious Look at Changeable Silly Putty*, Chemical Educator. 5 (2000) 2-7.

[20] Dow-Corning™, *Highlights from the history of Dow Corning Corporation, the silicone pioneer*, Technical Paper, 2007.

[21] A.L. Disapio and P. Fridd, *Silicones: use of substantive properties on skin and hair*, International Journal of Cosmetic Science. 10 (1988) 75-89.

[22] S. Clarson, *Some Reflections on the Element Silicon*, Silicon. 1 (2009) 1-2.

[23] S.A. Brady, *Flexible coating composition*, US3627851 A, 1971.

[24] S.F. Silver, *Acrylate copolymer microspheres*, US3691140 A, 1972.

[25] A.L. Fry, *Repositionable pressure-sensitive adhesive sheet material*, US5194299 A, 1993.

[26] K.O. Papailiou and F. Schmuck, *Silicone Composite Insulators: Materials, Design, Applications* (1st ed.), Springer, 2012.

[27] K. Asai, *Catheter placement system*, US4239042 A, 1980.

[28] P.C. Nicolson and J. Vogt, *Soft contact lens polymers: an evolution*, Biomaterials. 22 (2001) 3273-3283.

[29] H. Fujiki and M. Tanaka, *Silicone coated base material and air bag base material*, US5529837 A, 1996.

[30] M. Biron, *Silicones ou siloxanes Applications*, Techniques de l'ingénieur, Matériaux. N2882 (2007) 1-10.

[31] B. Ketola, K.R. McIntosh et al., *Silicones for photovoltaic encapsulation*, Proc 23rd EU PVSEC, Valencia, Spain, (2008) 2969-2973.

[32] J.B. Grande, D.B. Thompson et al., *Testing the functional tolerance of the Piers–Rubinsztajn reaction: a new strategy for functional silicones*, Chem. Commun. 46 (2010) 4988-4990.

[33] H.F. Mark and J.I. Kroschwitz, *Encyclopedia of polymer science and engineering* (2nd ed.), Wiley, 1989.

[34] P.R. Dvornic and R.W. Lenz, *High temperature siloxane elastomers* (1st ed.), Hüthig & Wepf, Basel, 1990.

[35] J.N. Paquien, *Etude des propriétés rhéologiques et de l'état de dispersion de suspensions PDMS/Silice*. PhD thesis, INSA Lyon (2003).

[36] W. Noll, *Chemistry and Technology of Silicones* (1st ed.), Elsevier Science, 1968.

[37] S.J. Clarson and J.A. Semlyen, *Siloxane Polymers* (1st ed.), PTR Prentice Hall, 1993.

[38] M. Fontanille and Y. Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères* (3rd ed.), Dunod, 2014.

[39] J. Chojnowski and M. Cypryk, *Silicon Containing Polymers* (1st ed.), Kluwer Academic Publishers, 2000.

[40] J.K. West, *Theoretical analysis of hydrolysis of polydimethylsiloxane (PDMS)*, Journal of Biomedical Materials Research. 35 (1997) 505-511.

[41] R.J.P. Corriu, G. Dabosi et al., *Mécanisme de l'hydrolyse des chlorosilanes, catalysée par un nucléophile: étude cinétique et mise en evidence d'un intermediaire hexacoordonné*, Journal of Organometallic Chemistry. 150 (1978) 27-38.

[42] J.F. Hyde, P.L. Brown et al., *Inductive Effects in the Chlorosilane Hydrolysis Equilibrium1*, Journal of the American Chemical Society. 82 (1960) 5854-5858.

[43] E. Obert, *Synthèse et caractérisation photophysique de polymères fluorescents à base de polysiloxane pour la détection de composés nitroaromatiques*. PhD thesis, Ecole Normale Superieure De Cachan (2008).

[44] N. Spassky, *Ring-opening Polymerisation* (1st ed.), Rapra, 1995.

[45] D.J. Brunelle, *Ring-opening polymerization: mechanisms, catalysis, structure, utility* (1st ed.), Hanser Publishers, 1993.

[46] P. Dubois, O. Coulembier et al., *Handbook of Ring-Opening Polymerization* (1st ed.), Wiley, 2009.

[47] J.E. McGrath, *Anionic polymerization: kinetics, mechanisms, and synthesis* (1st ed.), American Chemical Society, 1981.

[48] K.J. Ivin, *Ring-opening Polymerization* (1st ed.), Elsevier applied Science Publishers, 1984.

[49] J.E. McGrath, *Ring-opening polymerization: kinetics, mechanisms, and synthesis* (1st ed.), American Chemical Society, 1985.

[50] T.C. Kendrick, B. Parbhoo et al., *Siloxane Polymers and Copolymers*, in: Organic Silicon Compounds (3rd ed.), John Wiley & Sons, Ltd, p.1289-1361, 2004.

[51] J.E. McGrath, *Synthetic importance and industrial applications of ring-opening polymerization*, Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia. 42-43 (1991) 69-91.

[52] M. Biron, *Silicones ou siloxanes Structure et propriétés*, Techniques de l'ingénieur Matériaux à propriétés mécaniques. N2880 (2007) 1-16.

[53] J.H. Fain and S. Gad, *Silicones*, in: P. Wexler, Encyclopedia of Toxicology (3rd ed.), Academic Press, Oxford, p.270-272, 2014.

[54] F.O. Stark, J.R. Falender et al., *Silicones*, in: G. Wilkinson, F.G.A. Stone and E.W. Abel, Comprehensive Organometallic Chemistry (1st ed.), Pergamon, Oxford, p.305-363, 1982.

[55] P.-J. Vuarchex, *Huiles et liquides isolants*, Techniques de l'ingénieur. D230a (1986) 1-16.

[56] D. Fallahi, H. Mirzadeh et al., *Physical, mechanical, and biocompatibility evaluation of three different types of silicone rubber*, Journal of Applied Polymer Science. 88 (2003) 2522-2529.

[57] J.O. Naim, K.M.L. Ippolito et al., *Adjuvancy effect of different types of silicone gel*, Journal of Biomedical Materials Research. 37 (1997) 534-538.

[58] T. Burnell, J. Carpenter et al., *Advances in non-toxic silicone biofouling release coatings*, ACS Symposium Series, Washington, DC, (2000) 180-197.

[59] H. Miyahara, A. Nakajima et al., *Breakdown Characteristics of Combined Insulation in Silicone Oil for Electric Power Apparatus*, 8th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, Bali, Indonesia (2006) 661-664.

[60] H.-H. Moretto, M. Schulze et al., *Silicones*, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (6th ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2000.

[61] R.R. McGregor, *Silicones and Their Uses* (1st ed.), McGraw-Hill, 1954.

[62] R. Ellenbogen and L. Rubin, *Injectable fluid silicone therapy: Human morbidity and mortality*, Jama. 234 (1975) 308-309.

[63] R. Zivojnovic, *Silicone Oil in Vitreoretinal Surgery* (1st ed.), Springer Netherlands, 2011.

[64] K. Perkins, R.B. Davey et al., *Silicone gel: a new treatment for burn scars and contractures*, Burns. 9 (1983) 201-204.

[65] S. Bondurant, V. Ernster et al., *Safety of Silicone Breast Implants* (1st ed.), National Academies Press, 2000.

[66] A. Chuangsuwanich, V. Osathalert et al., *Self-adhesive silicone gel sheet: a treatment for hypertrophic scars and keloids*, Journal of the Medical Association of Thailand. 83 (2000) 439-444.

[67] A.O. Barel, M. Paye et al., *Handbook of Cosmetic Science and Technology* (4th ed.), Taylor & Francis, 2014.

[68] M. Rosen, *Delivery System Handbook for Personal Care and Cosmetic Products: Technology, Applications and Formulations* (1st ed.), Elsevier Science, 2005.

[69] M.A. Minuto, *Cooking a sheet of the silicone, a boron compound an reinforcing filler*, US4371493 A, 1983.

[70] R. De Jaeger and M. Gleria, *Inorganic polymers* (1st ed.), Nova Science Publishers, 2007.

[71] S. Paul, *Surface coatings: science & technology* (2nd ed.), J. Wiley, 1996.

[72] F. Wolff, C. Kugler et al., *Time- and temperature-dependent crosslinking behaviour of a silicone resin*, Rheologica Acta. 51 (2012) 71-80.

[73] Y. Zhang, Y. Huang et al., *Studies on the silicone resins cured with polymethylsilazanes at ambient temperature*, Journal of Applied Polymer Science. 89 (2003) 1702-1707.

[74] R. Lambourne and T.A. Strivens, *Paint and Surface Coatings: Theory and Practice* (2nd ed.), Elsevier Science, 1999.

[75] B. Zhu, *Silicone composition and cured silicone product*, US6509423 B1, 2003.

[76] N.R. Mowrer and C. Brea, *Polysiloxane coatings innovations*, Ameron Int., Brea CA., Technical Paper, 2003.

[77] S. Akamatsu and M. Sasaki, *Waterproofing coatings*, US6255373 B1, 2001.

[78] R.M. Hill, *Silicone Surfactants* (1st ed.), Taylor & Francis, 1999.

[79] M. Glaser, *Silicone in protective coatings*, Industrial & Engineering Chemistry. 46 (1954) 2334-2342.

[80] W.A. Clarke, *Silicone resin composites for high temperature durable elastic composite applications and methods for fabricating same*, WO2008156821 A1, 2008.

[81] R.P. Boisvert, G.T. Burns et al., *Silicone resin composites for fire resistance applications and method for fabricating same*, EP0936250 B1, 1999.

[82] W. Clarke, *Fire resistant flexible ceramic resin blend and composite products formed therefrom*, EP2489505 A1, 2012.

[83] C. Hellio and D.M. Yebra, *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies* (1st ed.), Elsevier Science, 2009.

[84] M.A. Champ and P.F. Seligman, *Organotin: Environmental Fate and Effects* (1st ed.), Springer, 1996.

[85] C.P. Wong, *Silicone resin electronic device encapsulant*, US5051275 A, 1991.

[86] A. Cheymol, *Mise en oeuvre des élastomères* (1st ed.), Lavoisier, Paris, 2006.

[87] H. Stöcker, F. Jundt et al., *Toute la physique* (2nd ed.), Dunod, Paris, 2007.

[88] P. Jerschow, *Silicone Elastomers* (1st ed.), Rapra, 2001.

[89] A. Ladenburg, *Ueber die Silicoheptylreihe*, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 4 (1871) 901-903.

[90] Rapra, *Silicone Elastomers 2012*, 5th International Conference of Silicone Elastomers, Berlin, Germany, (2012).

[91] W. Heilen, *Silicone Resins and Their Combinations* (1st ed.), Vincentz Network, 2005.

[92] P.M. Visakh, S. Thomas et al., *Advances in Elastomers I: Blends and Interpenetrating Networks* (1st ed.), Springer, 2013.

[93] P. Lucas and J.-J. Robin, *Silicone-Based Polymer Blends: An Overview of the Materials and Processes*, in: Functional Materials and Biomaterials (1st ed.), Springer Berlin Heidelberg, p.111-147, 2007.

[94] M.R. Ramli, M.B.H. Othman et al., *Cross-link network of polydimethylsiloxane via addition and condensation (RTV) mechanisms. Part I: Synthesis and thermal properties*, Polymer Degradation and Stability. 96 (2011) 2064-2070.

[95] L. Nijhof and M. Cubera, *Peroxide Crosslinking of Silicone Compounds*, Rubber Division - American Chemical Society. (2000).

[96] G. Schorsch, *Les Silicones production et applications* (1st ed.), Techno-Nathan International, Paris, 1988.

[97] S. Putzien, O. Nuyken et al., *Functionalized polysilalkylene siloxanes (polycarbosiloxanes) by hydrosilylation—Catalysis and synthesis*, Progress in Polymer Science. 35 (2010) 687-713.

[98] J.C. Salamone, *Polymeric Materials Encyclopedia, Twelve Volume Set* (1st ed.), Taylor & Francis, 1996.

[99] J. Heiner, B. Stenberg et al., *Crosslinking of siloxane elastomers*, Polymer Testing. 22 (2003) 253-257.

[100] L.H. Sommer, E.W. Pietrusza et al., *Peroxide-catalyzed addition of trichlorosilane to 1-octene*, Journal of the American Chemical Society. 69 (1947) 188-188.

[101] A. Whelan and K.S. Lee, *Developments in Rubber Technology* (1st ed.), Springer Netherlands, 1979.

[102] Wacker™, *Solid and liquid silicone rubber material and processing guidelines*, Technical Paper, 2011.

[103] M. Braden, *Dimensional stability of condensation silicone rubbers*, Biomaterials. 13 (1992) 333-336.

[104] L. Dai, Z. Zhang et al., *Polymeric curing agent reinforced silicone rubber composites with low viscosity and low volume shrinkage*, Journal of Applied Polymer Science. 110 (2008) 1624-1631.

[105] B. Hardman and A. Torkelson, *Silicones*, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 15 271-289.

[106] F.W. van Der Weij, *The action of tin compounds in condensation-type RTV silicone rubbers*, Die Makromolekulare Chemie. 181 (1980) 2541-2548.

[107] I. Ojima, Z. Li et al., *Recent Advances in the Hydrosilylation and Related Reactions*, in: Patai's Chemistry of Functional Groups (1st ed.), John Wiley & Sons, Ltd, 2009.

[108] B. Marciniec, *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances* (1st ed.), Springer, 2009.

[109] G.H. Wagner and N.Y. Kenmore, *Reaction of silanes with aliphatic unsaturated compounds*, 1953.

[110] P. Steffanut, *Etude de la réaction d'hydrosilylation Synthèse et réactivité de nouveaux catalyseurs du Platine zero*. PhD thesis, Université de Strasbourg 1 (1996).

[111] P. Cancouët, *Synthèse et caractérisation de nouveaux polysiloxanes fonctionnalisés et propriétés biospécifiques*. PhD thesis, Université de Paris-Nord (1994).

[112] Y.-L. Hsiao and R.M. Waymouth, *Free-Radical Hydrosilylation of Poly(phenylsilane): Synthesis of Functional Polysilanes*, Journal of the American Chemical Society. 116 (1994) 9779-9780.

[113] G.H. Wagner and C.O. Strother, British Patent 670617, 1952.

[114] J.L. Speier, J.A. Webster et al., *The Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. Part II. The Use of Group VIII Metal Catalysts*, Journal of the American Chemical Society. 79 (1957) 974-979.

[115] J.C. Saam and J.L. Speier, *The Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. Part III. The Addition to Non-terminal Olefins in the Presence of Chloroplatinic Acid*, Journal of the American Chemical Society. 80 (1958) 4104-4106.

[116] J. Saam and J. Speier, *The Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. Part VI. Addition to Branched Olefins*, Journal of the American Chemical Society. 83 (1961) 1351-1355.

[117] H.M. Bank, J.C. Saam et al., *The Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. IX. Addition of sym-Tetramethyldisiloxane to Hexene-1, -2, and -3*, The Journal of Organic Chemistry. 29 (1964) 792-794.

[118] A.J. Chalk and J.F. Harrod, *Reactions between Dicobalt Octacarbonyl and Silicon Hydrides*, Journal of the American Chemical Society. 87 (1965) 1133-1135.

[119] A.W. Parkins and R.C. Poller, *An Introduction to Organometallic Chemistry* (1st ed.), Macmillan, 1986.

[120] H.F. Lamoreaux, *Modified cyclotetrasiloxane polymers*, US3438936 A, 1969.

[121] H.F. Lamoreaux, *Siloxane polymers containing allylcinnamate groups*, US3296196 A, 1967.

[122] M. Voronkov, V. Pukhnare et al., *Composition of Spaier platinum catalyst* (1st ed.), Mezhdunarodnaya Kniga, Moscow, Russia, 1971.

[123] M. Voronkov, V. Pukhnare et al., *Kinetic rules of a hydrosilylation reaction of acetylene hydrocarbons*, Zhurnal Obshchei Khimii. 43 (1973) 593-597.

[124] Karstedt, *Platinum complexes of unsaturated siloxanes and platinum containing organopolysiloxanes*, US3775452 A, 1973.

[125] P.B. Hitchcock, M.F. Lappert et al., *Synthesis and Structure of a rac-Tris(divinyldisiloxane) diplatinum(0) Complex and its Reaction with Maleic Anhydride*, Angewandte Chemie International Edition in English. 30 (1991) 438-440.

[126] B. Karstedt, *Platinum complexes of unsaturated siloxanes and platinum containing organopolysiloxanes*, US3814730 A, 1974.

[127] B. Marciniec, *Comprehensive handbook on hydrosilylation* (1st ed.), Pergamon Press, 1992.

[128] J.J. Zuckerman and A.P. Hagen, *Inorganic Reactions and Methods, Reactions Catalyzed by Inorganic Compounds* (1st ed.), Wiley, 2009.

[129] S. Braley, *The Chemistry and Properties of the Medical-Grade Silicones*, Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry. 4 (1970) 529-544.

[130] A.K. Bhowmick and H. Stephens, *Handbook of Elastomers* (2nd ed.), Taylor & Francis, 2000.

[131] ASTM standard D1418-93, *Standard Practice for Rubber and Rubber Latices-Nomenclature*, 1993.

[132] D.M. Brassard, D. Crossan et al., *The Silicone Elastomer Handbook: A Guide to Applied Silicone Elastomer Technology* (1st ed.), Silicone Solutions, 2009.

[133] M. Scholz and H. Mangold, *Silicone rubber*, US20050215696 A1, 2005.

[134] L.L. Blanc and R. Pagliari, *Room temperature vulcanizable; extruding polydiorganosiloxane oil with two or more vinylsilicons, water, silica, liquid polysilazane; the oil introduced at the most upstream inlet, polysilazane downstream*, US5531923 A, 1996.

[135] F.W.G. Fearon, *History of Silicone Elastomers*, in: R. Seymour and G. Kirshenbaum, High Performance Polymers: Their Origin and Development (1st ed.), Springer Netherlands, p.381-388, 1986.

[136] H.E. Haas, A. Rigby et al., *Oil resistant rtv silicone*, US20100225069 A1, 2010.

[137] G.M. Lucas and J.J. Dziark, *Adhesion promoters for one-component RTV silicone compositions*, US4528353 A, 1985.

[138] G.M. Lucas, *1-component alkoxy curing RTV silicone sealant compositions having extended tooling times*, US5519104 A, 1996.

[139] M. MORTON, *Rubber Technology* (1st ed.), Springer, 2010.

[140] Schneberger, *Adhesives in Manufacturing* (1st ed.), Taylor & Francis, 1983.

[141] J. Wang, W. Zhao et al., *Addition-Cured RTV Silicone Rubber Dental Impression Materials*, Materials Review. 2 (2004) 005.

[142] Q. Wang, T. Shi et al., *Study on thermal stability of the condensation-type RTV silicone rubber vulcanized by polysilazane*, Acta Polymerica Sinica. 5 (1994).

[143] Q. Deng, R.H. Krahnke et al., *RTV silicone compositions with rapid development of green strength*, US6235832 B1, 2001.

[144] N. Siegfried and W. Manfred, *Method of preparing silicone rubber compositions*, US3065194 A, 1962.

[145] D. Williams, R. Correia et al., *Blend of fully silanol and fully alkyl terminated diorganopolysiloxanes with crosslinking agent, condensation catalyst, adhesion promoter and optionally reinforcing filler; room temperature vulcanization (RTV); moisture cured architectural elements*, US20050192387 A1, 2005.

[146] M. Beers, *Two-part room temperature vulcanizable silicone rubber compositions*, US3847848 A, 1974.

[147] D.H. Nguyen, *Etude des propriétés électriques des élastomères silicones utilisés pour l'isolation électrique*. PhD thesis, Université Joseph Fourier Grenoble 1 (2005).

[148] W.H. Clark and S.o.A. Engineers, *Room Temperature Vulcanizing Silicone Rubber Formed-in-place Gaskets* (1st ed.), Society of Automotive Engineers, 1979.

[149] C. Panz, R. Schmoll et al., *Silicone rubber formulations with hydrophobic silicas*, US6846865 B2, 2005.

[150] J. Lötters, W. Olthuis et al., *The mechanical properties of the rubber elastic polymer polydimethylsiloxane for sensor applications*, Journal of Micromechanics and Microengineering. 7 (1997) 145.

[151] M. Scholz and J. Meyer, *Silicone rubber mixtures*, 2009.

[152] J.A. Brydson, *Speciality Rubbers* (1st ed.), Rapra Technology, 1994.

[153] P. Jerschow, *New Developments in Silicone Rubber Technology • Properties, Processing and Applications*, Rubber Conference, G-Mex Centre, Manchester, Rapra, (1999)

[154] P. Hyde and A. Ledwith, *Kinetics and mechanism of addition polymerization*, Annual Reports on the Progress of Chemistry, Section A: General Physical and Inorganic Chemistry. 69 (1972) 133-167.

[155] L.M. Lopez, A.B. Cosgrove et al., *Modeling the vulcanization reaction of silicone rubber*, Polymer Engineering & Science. 47 (2007) 675-683.

[156] G.J. Heeks, A.W. Henry et al., *Mixture of polysiloxane and complex of transition metal salt and ligand*, US4777087 A, 1988.

[157] T. Someya, *Stretchable Electronics* (1st ed.), Wiley, 2012.

[158] S. G. Steinbichler, *Injection Moulding of liquid Silicone Rubber*, Kunststoffe. 77 (1987) 931-935.

[159] B. Boudreau, T. Grocela-Rocha et al., *Continuous preparation of a liquid silicone rubber composition*, US6749786 B2, 2004.

[160] J.P. Hernandez-Ortiz and T.A. Osswald, *Modeling Processing of Silicone Rubber: Liquid Versus Hard Silicone Rubbers*, Journal of Applied Polymer Science. 119 (2010) 8.

[161] P. Jerschow and E. Schaffer, *Liquid Silicone Rubber*, US 20080125528 A1, 2007.

[162] C.A. Harper, *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites* (1st ed.), McGraw-Hill, 2002.

[163] M. Andriot, J.V. DeGroot et al., *Silicones in Industrial Applications*, in: M.G. Roger De Jaeger, Silicon-Based Inorganic Polymers (1st ed.), Nova Science, p.61-161, 2007.

[164] M.E. Jeff LeFan, *Liquid Silicone Rubber Injection Molding*, Saint-Gobain Performance Plastics, Technical Paper, 2011.

[165] J.E. Mark and B. Erman, *Rubberlike Elasticity: A Molecular Primer* (2nd ed.), Cambridge University Press, 2007.

[166] L.R.G. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity* (1st ed.), Oxford University Press, USA, 1975.

[167] T. James, *The Prop Builder's Molding & Casting Handbook* (1st ed.), F+W Media, 1989.

[168] B. Crowther, *Handbook of Rubber Bonding* (1st ed.), Rapra, 2001.

[169] T. Aziz, M. Waters et al., *Analysis of the properties of silicone rubber maxillofacial prosthetic materials*, Journal of Dentistry. 31 (2003) 67-74.

[170] C.M. Blow and I.o.t.R. Industry, *Rubber technology and manufacture* (2nd ed.), Butterworths for the Institution of the Rubber Industry, 1971.

[171] J. Zhang, S. Feng et al., *Kinetics of the thermal degradation and thermal stability of conductive silicone rubber filled with conductive carbon black*, Journal of Applied Polymer Science. 89 (2003) 1548-1554.

[172] D. Timpe, *Silicone Rubber flame resistance*, Rubber and Plastics News. (2007).

[173] K. Chenoweth, S. Cheung et al., *Simulations on the thermal decomposition of a poly (dimethylsiloxane) polymer using the ReaxFF reactive force field*, Journal of the American Chemical Society. 127 (2005) 7192-7202.

[174] L. Yang, Y. Hu et al., *Morphology, thermal, and mechanical properties of flame-retardant silicone rubber/montmorillonite nanocomposites*, Journal of Applied Polymer Science. 99 (2006) 3275-3280.

[175] M. Ehsani, H. Borsi et al., *Modified silicone rubber for use as high voltage outdoor insulators*, Advances in Polymer Technology. 24 (2005) 51-61.

[176] J.W. Swanson and F.C. Dall, *On the dielectric strength of synthetic electrical insulating materials*, Electrical Insulation. EI-12 (1977) 142-146.

[177] J.-P. Mollie, *Silicone Materials for Electronic Components and Circuit Protection*, in: M. Goosey, Plastics for Electronics (2nd ed.), Springer, p.25-49, 1999.

[178] T.M. Keller and D.Y. Son, *High temperature ceramics derived from linear carborane-(siloxane or silane)-acetylene copolymers*, US6265336 B1, 2001.

[179] Y. Li, Z. Zheng et al., *Synthesis of iron-containing polysilazane and its antioxidation effect on silicone oil and rubber*, Journal of Applied Polymer Science. 90 (2003) 306-309.

[180] H. Zhou, H. Wang et al., *Fluoroalkyl Silane Modified Silicone Rubber/Nanoparticle Composite: A Super Durable, Robust Superhydrophobic Fabric Coating*, Advanced Materials. 24 (2012) 2409-2412.

[181] M. Owen and J. Klosowski, *Durability of Silicone Sealants*, in: L.-H. Lee, Adhesives, Sealants, and Coatings for Space and Harsh Environments (1st ed.), Springer US, p.281-291, 1988.

[182] M.J. Forrest, *Food Contact Materials: Rubbers, Silicones, Coatings and Inks* (1st ed.), Rapra, 2009.

[183] K. Lund and J. Petersen, *Safety of food contact silicone rubber: Liberation of volatile compounds from soothers and teats*, The European Food Research and Technology. 214 (2002) 429-434.

[184] D.A. Kessler, *The Basis of the FDA's Decision on Breast Implants*, New England Journal of Medicine. 326 (1992) 1713-1715.

[185] J. Curtis and A. Colas, *Medical Applications of Silicones*, in: B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen and J.E. Lemons, Biomaterials Science (3rd ed.), Academic Press, p.1106-1116, 2013.

[186] D. Beers and J.E. Thompson, *Auto-adhering one-component RTV silicone sealant composition utilizing glycidoxyalkyl substituted alkoxy-oxime silane as an adhesion promoter*, US4673750 A, 1987.

[187] M. Letoffe, *Stick to glass, wood and plastics*, US4672003 A, 1987.

[188] K. Pohmer, *Molded silicone rubber automotive parts*, AutoTechnol. 1 (2001) 32-35.

[189] M.H. Bunyan and J.P. Kalinoski, *Form-in-place EMI gaskets*, US6303180 B1, 2001.

[190] D.M. Brassard, H.E. Haas et al., *Two-part fast curing RTV silicone for formed-on-part automotive gasket*, US5346940 A, 1994.

[191] L. FKM, *Rapid light-curing makes life easier for manufacturers*, Sealing Technology. 2009 (2009) 3.

[192] J.P. Kalinoski, *One-part, fluent polymeric reaction system applied as a form stable bead to substrate surface, such as a housing for electronic components*, US5910524 A, 1999.

[193] J. Bickford, *Gaskets and Gasketed Joints* (1st ed.), Taylor & Francis, 1997.

[194] K.T. Roberts, *Designing cured-in-place silicone rubber engine gaskets*, SAE, Technical Paper, 1990.

[195] L.J. Windecker, *Silicone rubber mold*, US4051296 A, 1977.

[196] D.A. Carlisle, R.S. Waybright et al., *Molded silicone foam implant and method for making*, US5658330 A, 1997.

[197] J. Beumer, T.A. Curtis et al., *Maxillofacial Rehabilitation: Prosthodontic and Surgical Considerations* (1st ed.), Ishiyaku EuroAmerica, 1996.

[198] B.D. Ratner, A.S. Hoffman et al., *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine* (1st ed.), Elsevier Science, 2012.

[199] S. Yonemitsu, K. Nakamura et al., *Virtual baby used as a virtual environment for patients with severe dementia*, 23rd Annual International Conference of the IEEE, Istanbul, Turkey, (2001) 3758-3760.

[200] S. Paled, *Human doll and method therefor*, US 20050027162 A1, 2005.

[201] D. Jaffe, *Encapsulation of Integrated Circuits Containing Beam Leaded Devices with a Silicone RTV Dispersion*, Parts, Hybrids, and Packaging. 12 (1976) 182-187.

[202] R.S. Gorur, L.J. Johnson et al., *Contamination performance of silicone rubber cable terminations*, Power Delivery, IEEE Transactions on. 6 (1991) 1366-1373.

[203] R. Hackam, *Outdoor HV composite polymeric insulators*, Dielectrics and Electrical Insulation. 6 (1999) 557-585.

[204] T. Tokoro and R. Hackam, *Loss and recovery of hydrophobicity and surface energy of HTV silicone rubber*, Dielectrics and Electrical Insulation. 8 (2001) 1088-1097.

[205] R.G. Houlgate and D.A. Swift, *Composite rod insulators for AC power lines: electrical performance of various designs at a coastal testing station*, Power Delivery. 5 (1990) 1944-1955.

[206] K. Pohmer and H. Steinberger, *Silicone Rubbers Innovative — High Performance — Efficient*, in: Organosilicon Chemistry Set (1st ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH, p.699-709, 2008.

[207] ThomasNet, *Silicone Rubber in North America*, October 2014, http://www.thomasnet.com/articles/plastics-rubber/silicone-rubber-north-america

[208] Wacker™, *Wacker chemie AG fact book 2012*, Technical Paper, 2012.

[209] A. Ohannessian, *Composés organiques volatils du silicium: un frein à la valorisation énergétique des biogaz : "génèse et mécanismes de formation*. PhD thesis, INSA Lyon (2008).

[210] L. Baptiste and G. Patrick, *Fin de vie des silicones*, Techniques de l'ingénieur Matériaux. J3990 (2013) 1-14.

[211] P.J. Craig, *Organometallic Compounds in the Environment* (1st ed.), Wiley, 2003.

[212] R.B. Allen, P. Kochs et al., *Industrial Organosilicon Materials, Their Environmental Entry and Predicted Fate*, in: G. Chandra, Organosilicon Materials (1st ed.), Springer Berlin Heidelberg, p.1-25, 1997.

[213] A. Oku, W. Huang et al., *Monomer recycling for vulcanized silicone rubbers in the form of cyclosiloxane monomers. Role of acid buffers*, Polymer. 43 (2002) 7289-7293.

[214] E.F.C. Griessbach and R.G. Lehmann, *Degradation of polydimethylsiloxane fluids in the environment — a review*, Chemosphere. 38 (1999) 1461-1468.

[215] R.G. Lehmann, S. Varaprath et al., *Degradation of silicone polymer in a variety of soils*, Environmental Toxicology and Chemistry. 14 (1995) 1299-1305.

[216] Dow-Corning™, *Degradability vs biodegradability*, Technical Paper, 1998.

[217] C. Stevens, *Environmental degradation pathways for the breakdown of polydimethylsiloxanes*, Journal of Inorganic Biochemistry. 69 (1998) 203-207.

[218] D. Graiver, K.W. Farminer et al., *A Review of the Fate and Effects of Silicones in the Environment*, Journal of Polymers and the Environment. 11 (2003) 129-136.

[219] R.G. Lehmann, S. Varaprath et al., *Degradation of silicone polymers in soil*, Environmental Toxicology and Chemistry. 13 (1994) 1061-1064.

[220] Dow-Corning™, *Degradation of Silicone Polymers in Nature*, Technical Paper, 1998.

[221] S. Xu, R.G. Lehmann et al., *Degradation of Polydimethylsiloxanes (Silicones) as Influenced by Clay Minerals*, Environmental Science & Technology. 32 (1998) 1199-1206.

[222] Spe, *SPE/ANTEC 2000 Proceedings* (1st ed.), Taylor & Francis, 2000.

[223] NPI/Medical-magazine, *LSR & NPI/Medical 10 plus years of expertise!*, Technical Paper, 2014.

[224] Shin-Etsu™, *LIMS® Liquid Injection Molding System*, Technical Paper, 2012.

[225] J.A. Brydson and M. Gilbert, *Plastics Materials* (1st ed.), Elsevier Science, 1999.

[226] F.S. Burkus and J. Amarasekera, *New Trends in Silicone Elastomer Technology*, 156th meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Rapra, (1999).

[227] S. Azechi, N. Yamakawa et al., *Selective self-adhesive silicone for Liquid Injection Molding System (LIMS)*, Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Cleveland, Ohio, Shin-Etsu Chemical Co., (2001).

[228] Dow-Corning™, *A comparison of injection molding processes*, Technical Paper, 2008.

[229] Seiki-Corporation, *LSR and Rubber Runnerless Molding System*, September 2014, http://www.seiki-hot.com/english/product/lsr.html

[230] Momentive®, *Silicone Elastomers UV-Cure Silicone Rubber*, Technical Paper, 2013.

[231] V. Wilcik, GregoryDull et al., *Self-adhesive LSR in 2K injection molding*, Rubber World. 245 (2011) 20-24.

[232] S. Boßhammer, *High performance rigid flexible combinations made of thermoplastic and liquid silicone rubber*, Antec 2000, Orlando, Florida, (2000) 3694-3696.

[233] Rapra, *Rubber Injection Moulding 2000 - Today's Technology* (1st ed.), Rapra, Manchester, 2000.

[234] R. Chatham, R. Higley et al., *LSR Select - A review of benefits obtained by providing the molder control of the LSR cure kinetics*, BluestarSilicones™, Technical Paper, 2013.

[235] Dow-Corning™, *Injection molding of XIAMETER® Liquid Silicone Rubber*, Technical Paper, 2009.

[236] Bluestar-Silicones™, *Silbione® Liquid Silicone Rubber*, September 2014, http://www.bluestarsilicones.com/webdav/users/cheryl/public/Healthcare%202011/LSR%20Bluestar_card_Jan2011.pdf

[237] Shin-Etsu™, *Multi-Component Molding of Liquid Silicone Rubber over Thermoplastics*, Medical Silicone conference, Anaheim, California, (2010).

[238] Bluestar-Silicones™, *Liquid Silicone Rubber – Injection Molding Guide*, Technical Paper, 2011.

[239] Z. Rappoport and Y. Apeloig, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (2nd ed.), Wiley, 1998.

[240] L.N. Lewis, J. Stein et al., *Platinum catalysts used in the silicones industry*, Platinum Metals Review. 41 (1997) 66-74.

[241] B.A. Ashby, *Platinum-olefin complex catalyzed addition of hydrogen- and alkenyl-substituted siloxanes*, US3159601 A, 1964.

[242] B. Cornils and W.A. Herrmann, *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds* (1st ed.), VCH Weinheim, 1996.

[243] M. Ikeno, M. Tanaka et al., *One-part organopolysiloxane gel composition*, US20040116561 A1, 2004.

[244] JP 9 077 721, 1997.

[245] M.A. Brook, *Organosilicon Chemistry: Synthetic Applications in Organic, Organometallic, Materials, and Polymer Chemistry* (1st ed.), J. Wiley, 1999.

[246] I. Ojima, *The Hydrosilylation Reaction*, in: Organic Silicon Compounds (3rd ed.), John Wiley & Sons, Ltd, p.1479-1526, 2004.

[247] B. Marciniec, J. Guliński et al., *Comprehensive Handbook on Organosilicon Chemistry* (1st ed.), Pergamon, Oxford, 1992.

[248] E. Wolf, *Comparing Liquid and High Consistency Silicone Rubber Elastomers: Which Is Right for You?*, Medical Plastic And Biomaterials. 4 (1997) 34-41.

[249] A.V. Tobolsky and A. Eisenberg, *Equilibrium Polymerization of Sulfur*, Journal of the American Chemical Society. 81 (1959) 780-782.

[250] M. Akiba and A.S. Hashim, *Vulcanization and crosslinking in elastomers*, Progress in Polymer Science. 22 (1997) 475-521.

[251] F. Dimier, *Injection de systèmes réactifs : détermination de lois cinétiques et rhéologiques et modélisation*. PhD thesis, Ecole nationale supérieure des mines de Paris (2003).

[252] A. El-Labban, *Optimisation du cycle de cuisson d'une pièce moulée en élastomère*. PhD thesis, Université de Nantes (2008).

[253] A.I. Isayev, *Injection and Compression Molding Fundamentals* (1st ed.), Taylor & Francis Group, New York, 1987.

[254] W. Claxton and J. Liska, *Calculation of state of cure in rubber under variable time–temperature conditions*, Rubber Age. 95 (1964) 237.

[255] P. Ghosh, S. Katare et al., *Sulfur Vulcanization of Natural Rubber for Benzothiazole Accelerated Formulations: From Reaction Mechanisms to a Rational Kinetic Model*, Rubber Chemistry and Technology. 76 (2003) 592-693.

[256] R. Ding, A.I. Leonov et al., *A Study of the Vulcanization Kinetics of an Accelerated-Sulfur SBR Compound*, Rubber Chemistry and Technology. 69 (1996) 81-91.

[257] S. Boßhammer and E. Henze, *Self-Adhesive Liquid Silicone Rubbers (LSRs) for the Injection Molding of Rigid Flexible Combinations*, in: Organosilicon Chemistry Set (1st ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH, p.671-677, 2001.

[258] A. Tomanek, *Silicone & Technik: ein Kompendium für Praxis, Lehre und Selbststudium* (1st ed.), Hanser, 1990.

[259] P. Jerschow, *Liquid silicone rubber-Properties and applications*, Kautschuk Gummi Kunststoffe. 51 (1998) 410-413.

[260] R. Bärsch, J. Lambrecht et al., *On the Evaluation of Influences on the Hydrophobicity of Silicone Rubber Surfaces*, 10th International Symposium on High Voltage Engineering, Montreal, (1997) 13-16.

[261] W. Brockmann, P.L. Geiß et al., *Adhesive Bonding: Adhesives, Applications and Processes* (1st ed.), Wiley, 2009.

[262] Y. Zhou, J. Wang et al., *The influence of pre-stressing on breakdown characteristics in liquid silicone rubber*, Journal of Electrostatics. 67 (2009) 422-425.

[263] H. Hillborg and U.W. Gedde, *Hydrophobicity changes in silicone rubbers*, Dielectrics and Electrical Insulation. 6 (1999) 703-717.

[264] M.J. Owen and P.R. Dvornic, *Silicone Surface Science* (1st ed.), Springer, 2012.

[265] E. Haberstroh and C. Ronnewinkel, *LSR thermoplastic combination parts in two-component injection molding*, Journal of polymer engineering. 21 (2001) 303-318.

[266] B. Crowther, *Rubber Extrusion: Theory and Development* (1st ed.), Rapra Technology, 1998.

[267] W.R. Hays, G.P. Kehrer et al., *Fabricating With Liquid Silicone Rubber*, Journal of Elastomers and Plastics. 10 (1978) 163-172.

[268] J.W. Bozzelli and M. Sepe, *Injection Molding*, in: Encyclopedia of Polymer Science and Technology (1st ed.), John Wiley & Sons, Inc., 2002.

[269] T.A. Osswald, *International Plastics Handbook: The Resource for Plastics Engineers* (1st ed.), Hanser, 2006.

[270] G. Koerner, *Silicones, chemistry and technology* (1st ed.), CRC Press, 1992.

[271] Wikipedia, *Static mixer flow diagram*, September 2014, http://en.wikipedia.org/wiki/File:Static_mixer_flow_diagram.png

[272] Simtec-Silicone-Parts™, *LSR and LSR 2-shot innovative technology*, Technical Paper, 2011.

[273] K. Pohmer and N. Spirig, *Liquid silicone rubber (LSR) - New applications await the discovery*, Kunstoffe-Synthetics (Synthetic plastics Journal). 1 (1998) 01-12.

[274] Evonik-Industries™, *Aerosil® and Aeroxide® for Liquid Silicone Rubber (LSR/LIMS)*, Technical Paper, 2013.

[275] Sodick-injection-molding-machines, *LSR-Silicone Molding*, September 2014, http://www.plustech-inc.com/LSR.htm

[276] K. Yokoyama and I. Kato, *Runnerless injection molding of synthetic resin with a valve gate*, US5470219 A, 1995.

[277] S. Tsutsumi, *Method for runnerless injection molding synthetic resin by intermittent cooling system and apparatus thereof*, US4894197 A, 1990.

[278] T.L. Schwenk, *Mold apparatus for use in injection molding of a liquid silicone composition*, US8628322 B2, 2014.

[279] S.-J. Choi, P.J. Yoo et al., *An Ultraviolet-Curable Mold for Sub-100-nm Lithography*, Journal of the American Chemical Society. 126 (2004) 7744-7745.

[280] J. Lambrecht, G. Simson et al., *Method for producing composite insulators by uv-crosslinking silicone rubber*, US Patent 20140296365, 2014.

[281] S.B. Lowder and M.G. Marple, *UV cure resin molding method*, EP1484148 A1, 2004.

[282] P. Sandre, *Surmoulage ou surinjection*, Techniques de l'ingénieur. Matériaux. AM3699 (2006) 1-13.

[283] Saint-Gobain™, *Two-Shot silicone-thermoplastic molding*, Technical Paper, 2009.

[284] Dow-Corning™, *How to apply and cure silicone coatings*, Technical Paper, 2004.

[285] A. Nakamura and Y. Tsuji, *Liquid silicone rubber coating composition*, US5789084 A, 1998.

[286] A. Nakamura and Y. Tsuji, *Liquid silicone rubber coating composition for application to air bags*, US5877256 A, 1999.

[287] Wacker™, *Elastosil® silicone rubber grades for the babycare sector*, Technical Paper, 2008.

[288] G.J. Heeks, S.S. Badesha et al., *Thermally stabilized silicone liquid and a fusing system using the thermally stabilized silicone liquid*, US5864740 A, 1999.

[289] Wacker™, *The grades and properties of Eastosil® LR liquid silicone rubber*, Technical Paper, 2007.

[290] Wacker™, *Liquid silicone developed for radiator gaskets*, Rubber World, Technical Paper, 2014.

[291] K. Pohmer, *Oil-Bleeding Properties of Self-Lubricating Liquid Silicone Rubbers*, in: Organosilicon Chemistry Set (1st ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH, p.678-688, 2008.

[292] H. Hashimoto, M. Kanda et al., *Integrally molded automotive waterproof connector comprising thermoplastic resin and oil-bleeding silicone rubber*, US5989704 A, 1999.

[293] S. Muramatsu, N. Obayashi et al., *Thermoplastic resin/oil-bleeding silicone rubber integrally molded articles*, US5879809 A, 1999.

[294] B.P. Loiselle, *Oil resistant liquid silicone rubber compositions*, US5989719 A, 1999.

[295] A. Nakamura and Y. Tsuji, *Liquid silicone rubber composition for lubricant seal*, US5908888 A, 1999.

[296] S. Azechi, T. Nakamura et al., *Blend of polysiloxane, silica and metal powder*, US6469090 B2, 2002.

[297] Dow-Corning™, *Liquid Injection Molding: Processing Guide for Silastic® Liquid Silicone Rubber (LSR) and Silastic® Fluoro Liquid Silicone Rubber (F-LSR)*, Technical Paper, 2008.

[298] C. Keist and K. Hoffmann, *Electrically conducting contact and method for production thereof*, US7964810 B2, 2011.

[299] Wacker™, *High-performance Silicones for Transmission and Distribution*, Technical Paper, 2014.

[300] P.J. Rogal and T. Collins, *Silicone rubber materials for high voltage transmission and distribution insulators*, Rubber World. 234 (2006) 22.

[301] P. Schoeley, G. Liesch et al., *Adhesive RTV silicone rubber compounds*, US5969057 A, 1999.

[302] G. Petitet and M. Barquins, *Matériaux caoutchouteux: morphologies, formulations, adhérence, glissance et usure* (1st ed.), Presses polytechniques et universitaires romandes, 2008.

[303] Rapra, *Polymer Bonding 2004* (1st ed.), Rapra, Munich, 2004.

[304] D.E. Packham, *Handbook of Adhesion* (2nd ed.), Wiley, 2006.

[305] Pocius, *Adhesion Science and Engineering: Surfaces, Chemistry and Applications* (1st ed.), Elsevier Science, 2002.

[306] J.W. McBain and D.G. Hopkins, *On Adhesives and Adhesive Action*, The Journal of Physical Chemistry. 29 (1924) 188-204.

[307] S.S. Voyutskii and V.L. Vakula, *The role of diffusion phenomena in polymer-to-polymer adhesion*, Journal of Applied Polymer Science. 7 (1963) 475-491.

[308] H. Schonhorn and L.H. Sharpe, *Theory Gives Direction to Adhesion Work*, Chemical & Engineering News Archive. 41 (1963) 67-88.

[309] S. Ebnesajjad, *Adhesives Technology Handbook* (1st ed.), Elsevier Science, 2008.

[310] P.F. Rios, H. Dodiuk et al., *The effect of polymer surface on the wetting and adhesion of liquid systems*, Journal of Adhesion Science and Technology. 21 (2007) 227-241.

[311] D. Maugis and M. Barquins, *Adhésion, Collage et mécanique de la Rupture*, in: H.R. Sasse, Adhesion between polymers and concrete / Adhésion entre polymères et béton (1st ed.), Springer, p.41-54, 1986.

[312] S. Audisio, M. Caillet et al., *Revêtements et traitements de surface: fonctionnalités, durabilité, procédés* (1st ed.), Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1999.

[313] A. Pizzi and K.L. Mittal, *Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded* (1st ed.), Taylor & Francis, 2003.

[314] Rapra, *Rubber Bonding 2006* (1st ed.), Rapra, Düsseldorf, 2006.

[315] C. Trumm, *2-Component injection moulding of LSR*, Silicone Elastomers, Frankfurt, Germany, (2006)

[316] C. Ronnewinkel and E. Haberstroh, *MuIti-Component Injection-Molding of Rigid-Flexible Combinations made from Thermoplastics, Rubber and Liquid-Silicone*

Rubber, Meeting of the Rubber Division. American Chemical Society, Chicago, Illinois, (1999).

[317] T.E. Gray, M.E. Kunselman et al., *Self-adhering silicone rubber with low compression set*, EP0581504 A2, 1993.

[318] T.E. Gray, M.E. Kunselman et al., *Adhesion to plastics and metals, gaskets, polysiloxanes, hydrosilation*, US5248715 A, 1993.

[319] J. Wang, Y. Chen et al., *A novel reinforcing filler: application to addition-type liquid silicone rubber adhesive system*, Journal of Adhesion Science and Technology. 20 (2006) 261-276.

[320] Shin-Etsu™, *LIMS® Self-adhesive Liquid Silicone allows integral plastic molding without primers (2nd ed.)*, Technical Paper, 2012.

[321] F. Wang, Y. Li et al., *Adhesion enhancement for liquid silicone rubber and different surface by organosilane and Pt catalyst at room temperature*, Bulletin of Materials Science. 36 (2013) 1013-1017.

[322] E. Haberstroh and C. Lettowsky, *Multi-component injection moulding of liquid silicone rubber/thermoplastic-combinations*, Journal of polymer engineering. 24 (2004) 203-214.

[323] Shin-Etsu™, *LIMS® Self-adhesive Liquid Silicone allows integral plastic molding without primers (1st ed.)*, Technical Paper, 2011.

[324] B.G. Crowther, *Rubber to metal bonding* (1st ed.), Rapra, 1996.

[325] R.F. Wegman and J. Van Twisk, *Surface Preparation Techniques for Adhesive Bonding* (2nd ed.), Elsevier Science, 2012.

[326] ISO 17212, *Structural adhesives — Guidelines for the surface preparation of metals and plastics prior to adhesive bonding*, 2004.

[327] D. Billoet, *Moulage par injection multimatière*, Techniques de l'ingénieur. Matériaux. AM3692 (2005) 1-18.

[328] H. Ozeki and T. Kambe, *Hot-runner mold for injection molding*, US4657496 A, 1987.

[329] J.P. Beaumont, *Runner and gating design handbook*, Tools for Successful Injection Moulding, Hanser, Munich, Cincinatti. (2004).

[330] F. Burkus, A. Conklin et al., *Self-bonding liquid silicone rubber technology for various rigid substrates*, SAE Technical Paper, Technical Paper, 2001.

[331] Simtec-Silicone-Parts™, *Multi-Station Molds: Transfer Molds*, September 2014, http://www.simtec-silicone.com/transfer-molds/

[332] A. Roldán-Alzate, E. Camacho et al., *Assembly Injection Molding*, SIMTEC Silicone Parts. (2011) 68-69.

[333] Simtec-Silicone-Parts™, *Multi Component Injection Moulding: 2-Shot LSR Expertise*, September 2014, http://www.simtec-silicone.com/two-shot-lsr-expertise-and-experience/

[334] D.O. Kazmer, *Injection mold design engineering* (1st ed.), Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2012.

[335] T. Yamazake, *Silicone Rubber Supporting IT Application of Selective Self-adhesive LSR for Keypads of Mobile Phone*, Nippon Gomu Kyokaishi(Journal of the Society of Rubber Industry, Japan). 79 (2006) 388-392.

[336] B. Parbhoo, L. O'Hare et al., *Fundamental aspects of adhesion technology in silicones*, in: Pocius, Adhesion Science and Engineering: Surfaces, Chemistry and Applications (1st ed.), Elsevier: Amsterdam, p.677-711, 2002.

[337] N. Shimamoto, T. Takamura et al., *Applying liquid self-adhesive silicone rubber, curing*, US5147691 A, 1992.

[338] R.O. Ebewele, *Polymer Science and Technology* (1st ed.), Taylor & Francis, 2000.

[339] ISO 10993-1, *Biological evaluation of medical devices -- Part 1: Evaluation and testing within a risk management process*, 2009.

[340] United States Pharmacopeia, *Current XXIII USP Class VI protocol*, 2008.

[341] H. Fujiki, Y. Inoue et al., *Liquid silicone rubber coating composition and air bag fabric*, US6387520 B1, 2002.

[342] Dow-Corning™, *Innovations of Silicone*, September 2014, http://www.dowcorning.com/content/discover/discoverinnovate/

[343] Wacker™, *Silicones Compounds and Properties*, Technical Paper, 2012.

[344] S. Bäumer, *Handbook of Plastic Optics* (1st ed.), Wiley, 2011.

Chapitre II :

Caractérisation de la matière

Table des matières

Chapitre II : Caractérisation de la matière..... 87

1. Introduction..... 89
2. Méthodologie..... 89
3. Étude bibliographique..... 90
3.1. Analyse physico-chimique..... 90
3.2. Analyse thermique..... 91
3.2.1. Capacité calorifique..... 92
3.2.1.1. Méthode « Saphir »..... 93
3.2.1.2. Méthode « Topem »..... 93
3.2.2. Conductivité thermique..... 95
3.3. Analyse rhéométrique..... 96
3.3.1. Principe..... 96
3.3.2. Mesures mécaniques et suivi cinétique..... 97
3.3.3. Détermination du point de gel..... 99
3.4. Analyse cinétique..... 102
3.4.1. Modèle d'Isayev..... 103
3.4.2. Modèle de Kamal..... 105
3.4.3. Analyse isoconversionnelle..... 106
4. Présentation des matériaux étudiés..... 108
5. Caractérisation par spectroscopie..... 110
5.1. Protocole opératoire..... 110
5.2. Analyse des mesures spectroscopiques..... 111
6. Variation du ratio et protocole de mélangeage..... 114
7. Caractérisation thermique..... 116
7.1. Capacité calorifique..... 116
7.2. Conductivité thermique..... 118
8. Caractérisation rhéométrique..... 119
8.1. Protocole opératoire..... 119
8.2. Analyse des mesures rhéométriques..... 120
9. Étude cinétique..... 123
9.1.1. Etude thermo-cinétique..... 123
9.1.1.1. Mesures calorimétriques..... 123
9.1.1.2. Etude isoconversionnelle..... 125
9.1.1.3. Calcul du modèle cinétique de Kamal..... 127
9.1.2. Etude rhéo-cinétique..... 130
9.1.2.1. Mesures rhéométriques..... 131
9.1.2.2. Détermination du point de gel..... 133
10. Lois de comportement thermique..... 141
11. Caractérisation des inserts plastiques..... 142
12. Conclusion..... 144

Références bibliographiques..... 146

1. Introduction

Pour atteindre les objectifs de notre étude, un dispositif expérimental est conçu et utilisé pour surmouler du LSR sur des inserts PA. Pour préparer cette partie, qui sera abordée dans le chapitre 3, il est indispensable de caractériser la matière et de calculer les lois de comportement liées à ses propriétés thermiques et cinétiques. Ces lois permettent non seulement d'obtenir toutes les équations nécessaires pour la modélisation du dispositif, mais aussi de savoir manipuler le LSR en comprenant son comportement thermo-rhéo-cinétique.

En premier lieu, la compréhension de la formulation du LSR, de ses propriétés thermo-rhéologiques et de son évolution lors de la réticulation nous permet de trouver les meilleures conditions pour mettre en œuvre le matériau. La compréhension de la cinétique du LSR permet, par exemple, de choisir les températures de moulage de façon à éviter toute réaction prématurée lors du remplissage de la cavité. Les durées de cuisson sont aussi déterminées selon une loi cinétique de réticulation de la matière. Ainsi, les conditions de stockage et de mélangeage du LSR sont choisies de manière à conserver les propriétés de la matière et éviter toute évolution chimique prématurée.

En deuxième lieu, la simulation numérique du dispositif expérimental (Chapitre 3) demande la résolution d'un ensemble d'équations différentielles décrivant le couplage de la thermique avec la cinétique de réticulation [1]. La résolution de ces équations nécessite des données exprimant le comportement du matériau d'un point de vue thermique et cinétique. Une caractérisation fine des propriétés thermo-physiques du LSR doit être effectuée ainsi qu'une identification des paramètres de la loi cinétique.

2. Méthodologie

Après un rappel bibliographique, nous caractériserons le LSR en commençant par les mesures permettant de vérifier la formulation de la matière, puis nous déterminerons les lois de comportement thermo-rhéo-cinétiques.

Nous débutons par une étude spectroscopique infrarouge, des composants et du mélange LSR, permettant de vérifier la composition des groupes réactionnels de la matière. Ensuite, plusieurs paramètres sont mesurés lors d'une analyse thermique (conductivité thermique, C_p ...). Une analyse rhéométrique montre l'évolution des propriétés mécaniques de la matière. Finalement, une étude cinétique est réalisée par deux approches, thermo-cinétique et rhéo-cinétique, afin de trouver la loi de comportement adaptée à la description de la réticulation. L'analyse du point de gel sera un facteur critique pour comparer les deux méthodes de calcul du modèle cinétique.

En plus de l'étude du LSR, il est nécessaire de caractériser la seconde matière intervenant dans le surmoulage, le polyamide (PA). Quelques mesures de calorimétrie

différentielle sont donc réalisées sur la matière plastique, elles permettent de vérifier le risque de fusion et l'évolution de la chaleur spécifique dans les conditions thermiques de surmoulage. Les paramètres du PA obtenus seront aussi utilisés dans la modélisation du procédé de surmoulage LSR-PA.

3. Étude bibliographique

Durant la réaction du LSR, la formation d'un réseau tridimensionnel réticulé s'exprime par l'évolution de plusieurs paramètres chimiques, thermiques et mécaniques. Les pontages créés entre les chaînes entraînent la modification d'un signal chimique lors de l'avancement de la réticulation. La disparition des groupes fonctionnels (notamment le groupe vinyle et le groupe hydrogénosilane) rend possible le suivi spectroscopique de la réaction. La chaleur dégagée par la réticulation et l'évolution des propriétés mécaniques peuvent être aussi des témoins thermiques et mécaniques de cet avancement.

Plusieurs moyens physico-chimiques, thermiques et mécaniques sont capables de montrer, d'une façon ou d'une autre, l'avancement de la réticulation.

Pour décrire cet avancement, nous utilisons le terme taux d'avancement de la réaction α. Ce taux d'avancement n'est pas une grandeur déterminée directement lors de la réaction chimique de réticulation mais elle est déduite de la mesure de l'évolution d'une propriété physico-chimique [2], thermique [3] ou mécanique [4].

3.1. Analyse physico-chimique

Les méthodes chimiques utilisées pour la caractérisation de l'état de réticulation sont souvent le titrage des espèces chimiques [5] et les mesures de taux de gonflement du polymère dans un solvant [6]. Ces méthodes permettent la détection de certaines espèces chimiques, elles ne permettent pas l'obtention d'un modèle cinétique global et simple pouvant être utilisé dans la simulation numérique. Les modèles numériques basés sur ces méthodes sont plus complexes à cause des différentes espèces chimiques intervenant dans la réaction, ces espèces représentées par des variables numériques rendent la résolution du modèle plus difficile.

D'autres méthodes physico-chimiques sont utilisées pour présenter l'état des éléments chimiques présents dans la matière à un instant donné. Les plus connus sont la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier [7], la spectroscopie Raman [8] et la spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) [9].

Dans notre étude, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge essentiellement. Cette technique permet d'identifier les groupements fonctionnels présents dans la formulation LSR par une procédure simple et rapide, ainsi que le suivi de l'évolution

des fonctions réactives. En outre, l'utilisation de cette méthode est possible pour suivre l'avancement de la réaction in situ, en équipant le moule d'une sonde infrarouge [10,11].

3.2. Analyse thermique

La réaction de réticulation d'un LSR peut être détectée par calorimétrie différentielle grâce à son caractère exothermique. L'analyse thermique par DSC (Differential Scanning Calorimeter) consiste à enregistrer la réponse en flux de chaleur et en température du matériau soumis à un chauffage ou un refroidissement. Il est alors possible de caractériser la cinétique en fonction du temps et de la température [12].

Les appareils à balayage de type DSC permettent d'obtenir des mesures du flux de chaleur échangé entre le matériau et l'appareillage de mesure lorsqu'il est soumis à des évolutions de température prédéterminées. Le principe de mesure consiste à chauffer deux enceintes contenant chacune un creuset de petite taille (Fig. II- 1). L'un contient l'échantillon et le second, appelé « référence », contient la matière de référence (souvent vide).

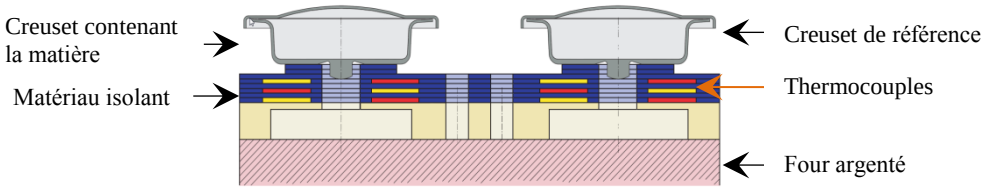


Fig. II- 1 : Principe de fonctionnement de la calorimétrie différentielle [13]

Le signal enregistré est proportionnel à la différence de puissance fournie entre l'échantillon et la référence pour les maintenir à la même température tout au long du cycle de température prédéfini. Le flux de chaleur dégagé (ou absorbé) au temps t est donc proportionnel au taux d'avancement de la réaction α (Eq. II- 1) [14].

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{Q_T}\frac{dQ(t)}{dt} \qquad \textit{Eq. II- 1}$$

dQ(t)/dt et dα/dt sont respectivement le flux de chaleur dégagé et la vitesse de la réaction au moment t. dα/dt est définie comme la vitesse de réaction. Q_T est la chaleur totale dégagée au cours de la réaction. Sa valeur est obtenue par intégration du pic exothermique sur la durée totale de la réaction (Fig. II- 2) [3].

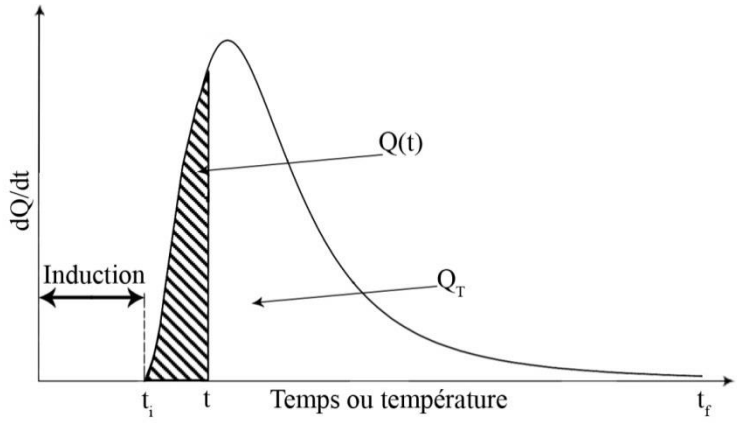


Fig. II- 2 : Pic du flux de chaleur dégagée lors de la réaction exothermique des LSR

Le taux d'avancement de la réaction α est le rapport entre le nombre de sites réactifs consommés au temps t et le nombre de sites réactifs présents au départ. L'évolution de α avec le temps (Eq. II- 2) est obtenue en intégrant la courbe de chaleur à chaque pas de temps et en normalisant par rapport à la chaleur totale (Fig. II- 2) [15].

$$\alpha(t) = \frac{\int_{t_i}^{t} \left(\frac{dQ(t)}{dt}\right) dt}{\int_{t_i}^{t_f} \left(\frac{dQ(t)}{dt}\right) dt} = \frac{Q(t)}{Q_T} \qquad \textit{Eq. II- 2}$$

Un des inconvénients de la DSC à flux thermique est lié à la résolution des capteurs. Elle est peu adaptée aux réactions faiblement exothermiques combinées à une vitesse de réaction faible. Ceci est le cas de la réaction de réticulation du LSR qui est faiblement exothermique (l'exothermie est de l'ordre de quelques $J.g^{-1}$ [16]) mais qui présente une réaction rapide.

Par contre, la DSC possède plusieurs avantages comme la rapidité et la facilité d'utilisation. Elle permet aussi d'effectuer des mesures en mode isotherme ou anisotherme. En outre, la mesure par DSC permet l'accès à d'autres informations sur les matériaux telles que la capacité calorifique ou la température de transition vitreuse.

3.2.1. Capacité calorifique

Sur le même appareil DSC, les mesures de la chaleur spécifique C_p sont effectuées par deux méthodes : la méthode d'étalonnage avec un saphir et la méthode à modulation de signal, appelée TOPEM.

3.2.1.1. Méthode « Saphir »

La méthode « Saphir » consiste à corriger le transfert de chaleur dans l'échantillon étudié par le transfert de chaleur dans un matériau de référence [17]. Le calcul de la capacité calorifique se fait par la comparaison de trois courbes réalisées à une vitesse de chauffage identique, à savoir : une mesure avec un creuset vide, une mesure avec un matériau de référence (Saphir) et une mesure avec l'échantillon LSR.

Le même programme de température est appliqué lors des trois mesures, il s'agit d'une rampe de chauffage avec une vitesse β_T (Eq. II- 3).

$$\beta_T = \frac{\partial T}{\partial t} \qquad \textit{Eq. II- 3}$$

Les flux thermiques échangés lors des mesures sur le saphir et sur l'échantillon sont donnés par les équations Eq. II- 4 et Eq. II- 5 respectivement [17].

$$HF_R = C_{pR}.m_R.\beta_T \qquad \textit{Eq. II- 4}$$

$$HF_L = C_{pL}.m_L.\beta_T \qquad \textit{Eq. II- 5}$$

C_{pR} et m_R sont respectivement la capacité calorifique et la masse du matériau de référence (Saphir). C_{pL} et m_L sont respectivement, la capacité calorifique et la masse de l'échantillon LSR. La capacité calorifique de l'échantillon est donnée par l'Eq. II- 6 [17].

$$C_{pL} = \frac{HF_L.m_R}{m_L.HF_R}\ C_{pR} \qquad \textit{Eq. II- 6}$$

La précision sur la mesure du C_p dépend en grande partie de la précision sur la mesure de la masse de l'échantillon. Cette masse doit être de préférence équivalente à la masse du matériau de référence utilisé. Les creusets utilisés ainsi que leurs couvercles pour chaque série de mesures, sont choisis pour avoir les masses les plus proches possible.

3.2.1.2. Méthode « Topem »

La deuxième méthode basée sur une modulation de température (TMDSC), appelée «Topem», est développée par *« Mettler Toledo™ »*. Elle utilise la technique de calorimétrie périodique [18]. Un signal de température périodique est superposé au programme linéaire de température.

Le flux thermique est décomposé en deux flux thermiques distincts : un flux thermique réversible et un flux non-réversible. Cette séparation est utile pour effectuer

des mesures en présence de deux réactions en concurrence, ce qui n'est pas possible avec des mesures de DSC conventionnelles [19]. Le flux de chaleur réversible correspond à la chaleur sensible liée aux phénomènes thermodynamiques réversibles (états métastables de la matière : transition vitreuse, fusion des polymères…). Alors que le flux de chaleur non-réversible correspond à la chaleur latente intervenant lors de phénomènes de déséquilibres thermodynamiques (réactions chimiques…). La variation de l'enthalpie due à la variation de la capacité calorifique est donnée par l'Eq. II- 7.

$$\Delta H = m.C_p.\Delta T \qquad \textit{Eq. II- 7}$$

Le flux de chaleur total (Eq. II- 8) peut alors être divisé en flux sensible, mesuré lors d'un chauffage ou d'un refroidissement sans transition de phase physique, et flux latent, absorbé ou dégagé lors d'un changement de phase sans variation de la température.

$$\varphi = \underbrace{m.C_p.\beta_T}_{\varphi_s} + \underbrace{\varphi_r + \varphi_t}_{\varphi_l} \qquad \text{avec} \quad \beta_T = \frac{\partial T}{\partial t} \qquad \textit{Eq. II- 8}$$

φ_s est le flux sensible, φ_r est le flux de chaleur dû aux réactions chimiques, φ_t est le flux de chaleur des transformations physiques et φ_l est le flux latent.

En DSC conventionnelle, le programme de température est généralement linéaire (Eq. II- 9).

$$T = T_0 + \beta_T.t \qquad \textit{Eq. II- 9}$$

Pour la DSC modulée, un signal de température périodique est ajouté au programme de température linéaire de base. Une fonction de temps (Eq. II- 10) est alors ajoutée à l'Eq. II- 9.

$$T = T_0 + \beta_T.t + f(t) \qquad \textit{Eq. II- 10}$$

f (t) peut être une fonction sinusoïdale, périodique, carrée etc. Dans ce cas, le flux thermique mesuré peut être décrit par l'Eq. II- 11.

$$HF_S(t) = g(t).T(t) \qquad \textit{Eq. II- 11}$$

T(t) et $HF_S(t)$ sont respectivement la température et le flux thermique en fonction du temps, *g(t)* représente la réponse impulsionnelle de l'échantillon. C_p est ensuite donnée par l'Eq. II- 12 [18].

$$C_p = \frac{1}{m}\int_0^\infty g(t)dt \qquad \textit{Eq. II- 12}$$

3.2.2. Conductivité thermique

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer la conductivité thermique d'un polymère. En régime permanent, les plus connues sont la plaque chaude gardée (Guarded Hot Plate GHP), le chauffage direct et le tuyau avec un fil chaud (pipe and hot wire method) [20]. Pour les méthodes en régime transitoire, nous pouvons citer les méthodes de fil chaud (THW), de l'onde thermique, de source plane (MTPS) et de laser flash [21,22,23].

Dans notre étude, les mesures de la conductivité et la diffusivité thermique ont été effectuées sur un conductivimètre « Thermal Constants Analyser TPS 2500 s » commercialisé sous le nom de *« Hot Disk®* » [24]. L'appareil fonctionne selon une technique de source transitoire TPS (Transient Plane Source) qui a été présentée par Gustafsson [25]. Le principe est basé sur une source de chaleur plane fonctionnant en régime transitoire permettant des mesures simultanées de la conductivité et de la diffusivité thermique.

La technique de mesure consiste à utiliser une sonde de mesure sous forme d'un disque fin composé d'une double spirale de nickel protégé et isolé électriquement par deux films fins en polyimide de type *kapton®* [26] (pour des mesures à basse température) ou en mica (pour des mesures à haute température). La sonde est placée entre deux échantillons de formes identiques (Fig. II- 3).

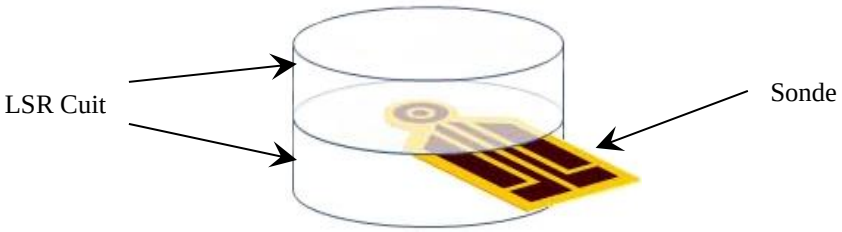


Fig. II- 3 : Schéma de principe de la mesure Hot Disk [24]

Une puissance électrique constante et de faible valeur (≈10−2W) est envoyée dans la sonde qui, par effet Joule, transmet une puissance thermique symétrique dans les deux parties de l'échantillon. La mesure de la variation de la résistance électrique de la sonde pendant la durée du chauffage permet de connaître la variation de sa température moyenne [27,28].

Les propriétés thermiques du matériau sont directement obtenues à partir de l'analyse de l'élévation de température de la sonde. En effet, l'évolution de la température de la sonde dépend de la puissance de chauffage appliquée et des propriétés thermiques du matériau qui l'entoure.

Depuis 2008, la technique du *« Hot Disk®* » est utilisée pour la mesure normalisée de la conductivité des matériaux plastiques (ISO 22007-2:2008) dont les propriétés thermiques sont proches de celles du LSR [29].

3.3. Analyse rhéométrique

3.3.1. Principe

L'analyse rhéométrique mesure l'évolution des propriétés mécaniques particulièrement sensibles à l'avancement de la réaction et aux transformations structurales de la matière [30]. En effet, le passage d'un comportement plastique à un comportement élastique durant la réticulation, rend possible la caractérisation de l'avancement de la réaction. Cela se fait par la mesure de la réversibilité d'une déformation due à des contraintes mécaniques.

Plusieurs types de mesures permettent d'analyser la réponse mécanique de la matière, notamment les mesures de «Déformations Rémanentes à la Traction (DRT) et à la Compression (DRC) » [31] et les mesures avec rhéomètre oscillant [32].

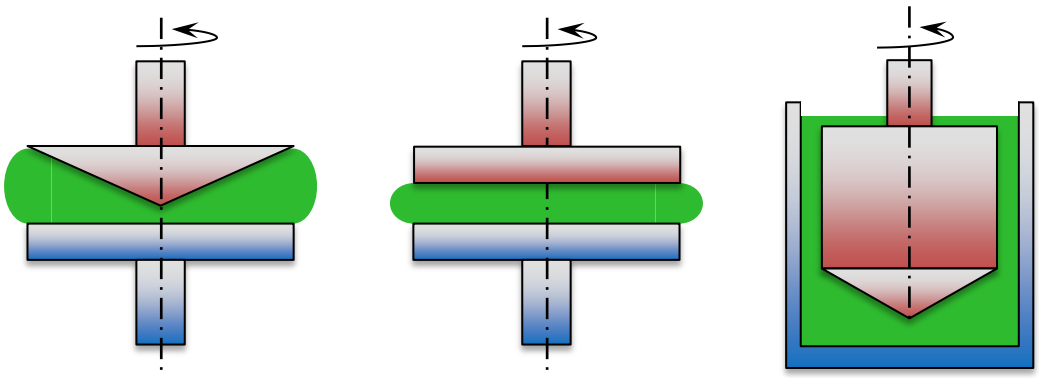
Les mesures DRT et DRC reposent sur l'examen des propriétés d'un élastomère soumis à une contrainte, mais ne permettent pas le suivi de l'évolution de la vulcanisation durant la mise en œuvre [31].

La rhéologie est l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte appliquée. Lorsqu'un matériau s'écoule pendant l'injection, il présente une certaine résistance. Cette résistance caractérise la difficulté du réseau macromoléculaire à modifier sa configuration, la rhéologie consiste à mesurer cette résistance [12]. La contrainte appliquée peut être créée par l'action d'une pression obligeant le matériau à s'écouler à travers une géométrie (rhéométrie capillaire) ou par le mouvement de deux surfaces l'une par rapport à l'autre entre lesquelles le matériau est « prisonnier » (rhéométrie dynamique oscillante). Les techniques de mesures rhéométriques permettent de suivre en continu la cinétique de la réaction [33].

Le rhéomètre est l'appareil utilisé pour réaliser les mesures rhéométriques. Il est capable de caractériser un matériau viscoélastique, par mesure de la relation entre la contrainte et la déformation de la matière [34]. Plusieurs types de ces appareils ont été développés ayant différentes configurations et formes géométriques [32].

Les deux types les plus connus sont le rhéomètre à rotor oscillant (Oscillating Disk Rheometer : ODR) et le rhéomètre à chambre oscillante (Moving Die Rheometer : MDR) [35]. Le RPA (Rubber Process Analyser) appartenant à la famille des MDR est aujourd'hui le plus reconnu dans l'industrie des caoutchoucs, il était spécialement conçu pour la caractérisation des élastomères [36].

Le rhéomètre rotationnel est un appareil dans lequel le matériau est déposé entre deux plateaux coaxiaux, un plateau inférieur fixe et un plateau supérieur mobile [37]. Il existe trois géométries de plateaux : cône-plan, plan-plan et couette (Fig. II- 4) [38].



Cône-plan Plan-plan Couette

Fig. II- 4 : Différentes géométries de rhéomètres rotationnels

Le plateau mobile peut être animé d'un mouvement de rotation simple ou harmonique (e.g. le cas d'un balayage en cisaillement) ou d'un mouvement d'oscillation (appelé mode dynamique) où les essais sont faits sous sollicitation sinusoïdale. Ce type de rhéomètre peut donc fonctionner selon deux modes. Soit en mode de contrainte imposée, soit en mode de déformation imposée [39]. Certains rhéomètres possèdent les deux modes de fonctionnement, c'est le cas du rhéomètre utilisé dans notre étude [40].

Les mesures dynamiques permettent de décrire la réponse d'un matériau viscoélastique par détermination du module complexe, caractéristique mécanique qui se prête bien à la modélisation des phénomènes viscoélastiques et à leur interprétation [41].

3.3.2. Mesures mécaniques et suivi cinétique

Dans notre étude, nous avons utilisé un rhéomètre rotationnel plan-plan *« HAAKE™ MARS™ III »* de *« Thermo Sientific™ »* [40]. L'appareil a été principalement utilisé pour suivre la cinétique du LSR et pour mesurer l'évolution des propriétés mécaniques lorsqu'un taux de cisaillement est appliqué.

Dans le cas du suivi de la réticulation, l'évolution de la cinétique est liée à une variation d'une propriété intrinsèque du matériau [42]. D'après la théorie de l'élasticité, une de ces propriétés est le module viscoélastique (Eq. II- 13) [43].

$$G = \nu . R . T \qquad \textit{Eq. II- 13}$$

Où ν est la densité de chaînes élastiquement actives, autrement dit c'est la densité des chaînes liées au moins à deux nœuds de réticulation. Par conséquent, une relation de proportionnalité, entre les variations du module viscoélastique G observée et l'avancement de la réaction dans le temps, peut avoir lieu.

Or les élastomères, au-delà de leur température de transition vitreuse, présentent une réponse à la fois visqueuse et élastique lorsqu'ils sont soumis à une déformation [44]. Ce comportement mixte est appelé viscoélastique. D'où le module complexe *G**, calculé en mode dynamique, est composé d'une partie réelle *G'* et d'une partie imaginaire *G''* (Eq. II- 14).

$$G^* = \frac{\tau^*}{\varepsilon^*} = G' + iG'' = \frac{\tau_m}{\varepsilon_m}(cos\delta + isin\delta) \qquad \textit{Eq. II- 14}$$

avec $\varepsilon^* = \varepsilon_m \exp(i\omega t)$ et $\tau^* = \tau_m \exp(i(\omega t + \delta))$

ε* est la déformation sinusoïdale imposée. τ* est la contrainte de cisaillement, c'est la réponse du matériau sollicité. Le module élastique *G'* caractérise l'énergie accumulée sous forme élastique et permet la mesure cinétique de réticulation, et le module visqueux *G''* présente l'énergie dissipée [45]. L'angle de déphasage δ est nul pour un matériau élastique et égal à π/2 pour un matériau visqueux. Nous définissons la viscosité complexe qui englobe une composante élastique η" et une composante visqueuse η' (Eq. II- 15) [46].

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' = \frac{G'}{\omega} - \frac{iG''}{\omega} \qquad \textit{Eq. II- 15}$$

D'après la théorie de l'élasticité, l'évolution du module élastique est une propriété souvent utilisée comme le paramètre de référence définissant le taux de réticulation [47]. Le taux d'avancement de la réaction est défini comme l'évolution normalisée du module élastique entre la valeur minimale et maximale (Eq. II- 16) [48].

$$\alpha(t) = \frac{G'(t) - G'_{min}}{G'_{max} - G'_{min}} \qquad \textit{Eq. II- 16}$$

Où *G'(t)*, G'_{max} et G'_{min} sont respectivement le module élastique à un instant t, le module élastique maximal et minimal.

En mode statique, la viscosité de cisaillement d'un fluide est définie par le rapport entre la contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement (Eq. II- 17).

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} \qquad \textit{Eq. II- 17}$$

Où η est la viscosité dynamique en Pa.s, τ est la contrainte de cisaillement en Pa et $\dot{\gamma}$ est la vitesse de cisaillement en s^{-1}.

Pour un fluide newtonien, la viscosité ne dépend pas de la vitesse de cisaillement. Une droite, dont la valeur de la pente est la viscosité, est obtenue en représentant la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement (Fig. II- 5).

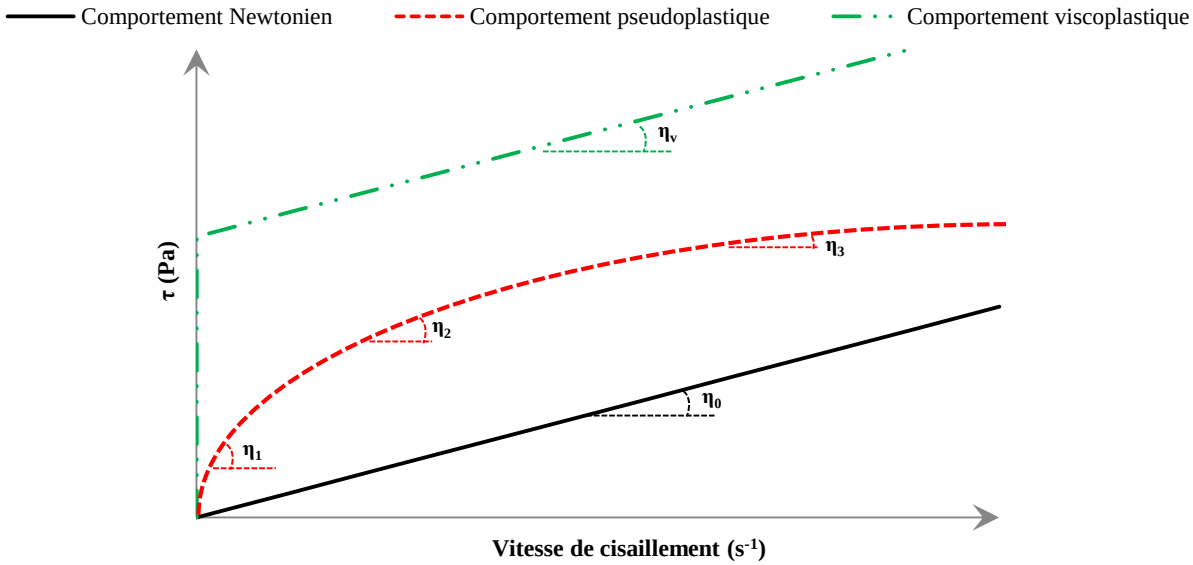


Fig. II- 5 : Différents comportements rhéologiques des fluides [41]

Lorsque la viscosité évolue en fonction de la vitesse de cisaillement, le comportement du fluide est dit non-newtonien, il est pseudoplastique si la viscosité diminue (Fig. II-5). Dans ces deux cas le fluide se déforme dès qu'une contrainte de cisaillement en est appliquée. Si le matériau ne se déforme pas (ou peu) en dessous d'une certaine contrainte, celle-ci est appelée contrainte seuil [49,50].

Les fluides ayant un comportement viscoplastique possèdent une contrainte seuil après laquelle leur viscosité ne dépend plus de la vitesse de cisaillement. Nous pouvons considérer que leur comportement devient Newtonien (Fig. II- 5).

3.3.3. Détermination du point de gel

La compréhension de l'évolution des propriétés rhéologiques au point de gel est un facteur déterminant pour la mise en forme durant les procédés d'injection. La rhéologie est un outil puissant pour détecter les variations de la viscosité et l'élasticité au seuil de gélification qui permet de déceler l'apparition d'un réseau tridimensionnel au sein du matériaux [51].

Durant la réticulation, les polymères subissent des modifications rapides dans leur structure moléculaire et leurs propriétés. Les molécules de polymères croissent en taille et en degré de ramification jusqu'à ce qu'elles forment un amas infini. Cela se produit au point de gel, qui marque la transition entre l'état liquide pur et l'état solide [52].

Avant le point de gel, toutes les molécules dans le polymère sont limitées en taille. Elles sont capables de s'écouler et peuvent être dissoutes dans des solvants appropriés. Après gélification, un réseau est formé, il se densifie au fur et à mesure que la réaction

se poursuit. Le point de gel chimique est donc atteint quand une chaine est formée tout au long de l'échantillon [53].

Les autres molécules de tailles finies continuent à se lier progressivement par des ponts pour former la structure infinie. Ce processus peut être mesuré par l'évolution du module viscoélastique *(G)* (Eq. II- 13) et par suite par le taux d'avancement de la réaction α [54].

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer le point de gel [55,56]. Flory, Winter et Oh [57,58,59] utilisent une méthode simple, basée sur l'extrapolation des mesures réalisées en mode dynamique à cisaillement constant. Ils définissent le point de gel par le temps auquel la viscosité augmente brusquement.

Selon Winter [53], le point de gel est indépendant de la fréquence de sollicitation. En traçant *tanδ* en fonction du temps à différentes pulsations, les courbes se coupent en un point unique correspondant au point de gel.

Au point de gel, le module de cisaillement G(t) présente des modules de conservation *G'* et de perte *G''* identiques. Nous pouvons donc considérer que le point de gel est le point correspondant à *tanδ =1* quelle que soit la fréquence et la température (Eq. II-18) [60]. Tung [61] considère l'intersection des modules *G'* et *G''* comme un indice permettant de déterminer par des essais préliminaires la plage dans laquelle se trouve le point de gel.

$$tan\delta = \frac{G''}{G'} = 1 \qquad \textit{Eq. II- 18}$$

Dans la Fig. II- 6, nous présentons une mesure rhéométrique de la réticulation du « LSR 4350 » durant laquelle nous observons le point de gel, les illustrations des différents étapes de la formation du réseau ont été présentées par Wolff [62].

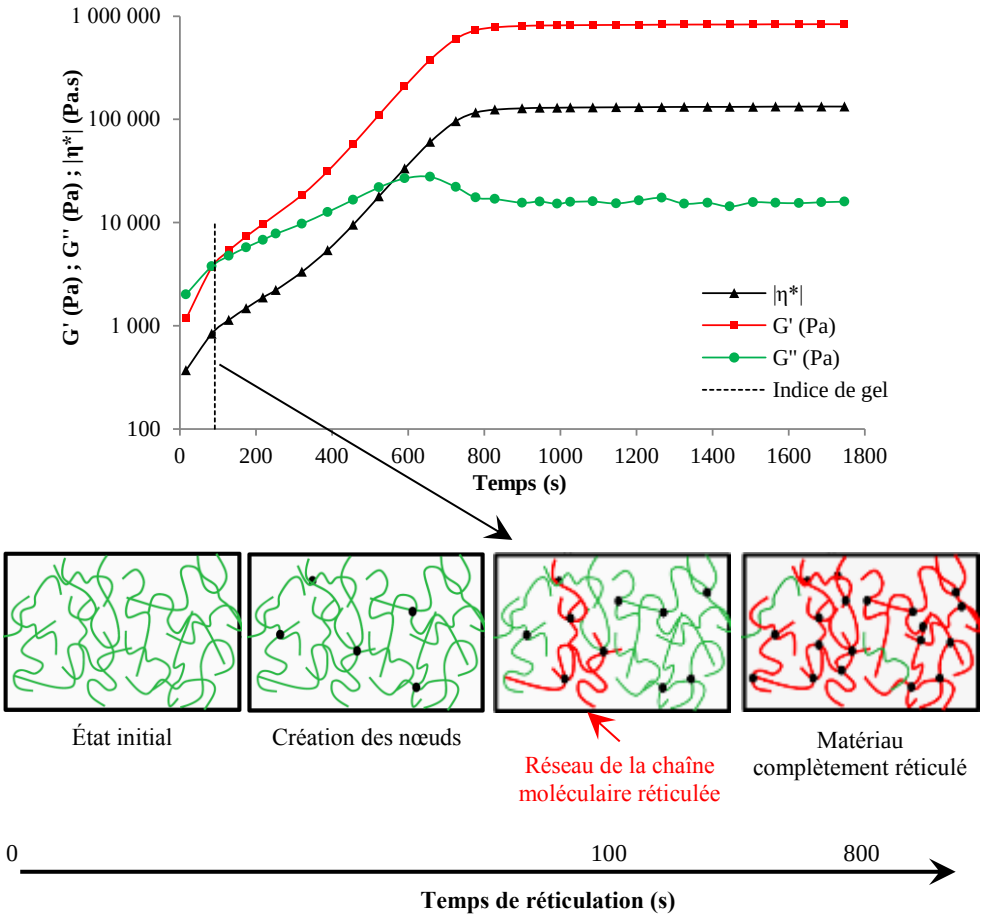


Fig. II- 6 : Interprétation de la formation du gel durant la cuisson du « LSR 4350 » à 80°C sur le rhéomètre plan-plan [62]

Au début de l'expérience, les valeurs des modules *G'* et *G''* et de la viscosité |η*| augmentent lentement grâce à la croissance de la masse molaire des molécules résultant du processus de condensation. Ensuite, des nœuds, représentés par des points noirs (Fig. II- 6), apparaissent entre les molécules. Ils indiquent la formation de liaisons transversales entre deux molécules.

Après un certain temps, un réseau de molécules réticulées est formé tout au long de l'échantillon. Cette formation d'un réseau est en corrélation avec l'augmentation rapide de *G'* et *G''* et |*η**|. Le temps de gel est donc déterminé comme le temps correspondant à l'intersection de *G'* et *G''*. Après un temps plus long, le réseau de réticulation se densifie comme l'indique l'augmentation du module et de la viscosité.

Rudé [63] propose une méthode multifréquence pour déterminer le point de gel par un traitement statistique de données dispersées appelée « Statistical Loss Factor Self-similarity criterion (SLFS) » ou étude du facteur de perte statistique d'autosimilarité. La méthode statistique est nécessaire car le test multifréquence est intrinsèquement une superposition de données expérimentales discrètes. Avec cette méthode, le point de gel peut être déterminé sans erreur en déterminant le moment où log(s/<tanδ>) est

minimum (Fig. II- 7) [64]. <*tanδ*> et s désignent respectivement la valeur moyenne et l'écart type de *tanδ*.

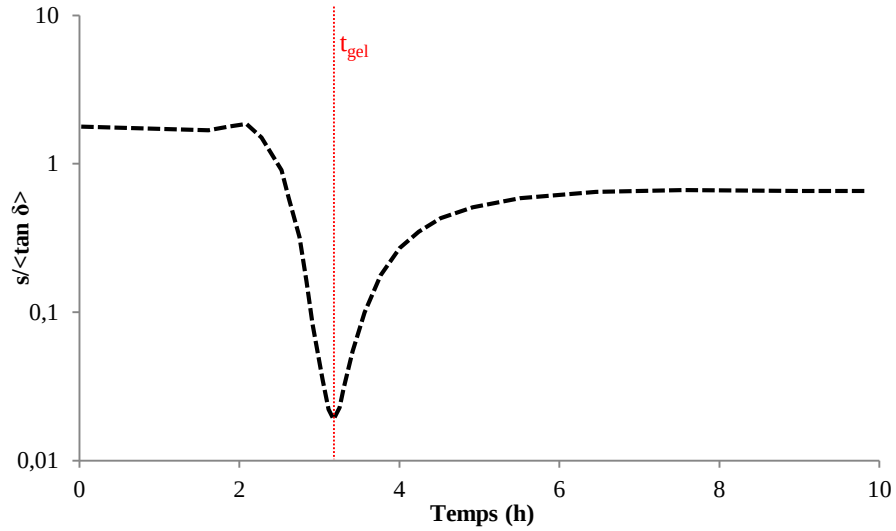


Fig. II- 7 : Courbe représentative de la méthode de Rudé effectuée sur une mélange à base de Titanium [64]

Ponton [65], Kim [66] et Amiri [67] montrent que les deux méthodes, de Winter et de Rudé, conduisent aux mêmes valeurs du temps de gel. Toutefois, la méthode de Winter est souvent utilisée du fait de sa simplicité. En effet, la méthode de Winter ne requiert pas d'étape de calcul statistique compliqué, et la détermination du point de gel est réalisable, directement, durant les mesures rhéométriques.

3.4. Analyse cinétique

Le but du calcul d'un modèle cinétique est de prédire le comportement d'un matériau par une loi décrivant la dépendance du comportement aux différents paramètres de mise en œuvre.

Les modèles peuvent être classés en deux familles, les modèles mécanistiques et les modèles empiriques. Les modèles mécanistiques sont obtenus après une étude des diverses réactions chimiques. Malgré la complexité de leur calcul, ils ont l'avantage d'être adaptés aux changements de composition [68]. Par contre, les modèles empiriques, appelés aussi phénoménologiques ou analytiques, sont des modèles globaux applicables à de nombreux schémas réactionnels. Leurs paramètres sont déterminés par ajustement. Ce type de modèle n'apporte pas d'information sur la nature des réactions chimiques mais sa simplicité le rend commun dans l'industrie.

Parmi les modèles mécanistiques, la loi de Coran est la plus connue. Elle a été proposée par Coran [48] puis complétée par Ding et Leonov [69] pour prendre en compte la réversion. Les modèles d'Isayev [70] et de Kamal [71] sont les deux lois

empiriques les plus utilisées grâce à leurs bonnes aptitudes à représenter la réaction de vulcanisation et à leur simplicité de calcul [72,73,74].

A l'origine, ces modèles étaient utilisés pour décrire la vulcanisation des caoutchoucs connus par leurs réactions lentes relativement aux LSR. Nous n'avons pas trouvé dans la bibliographie de modèle cinétique purement dédié à la réaction des LSR. Mais grâce à leurs paramètres ajustables, les modèles existants peuvent être utilisés [16,75].

3.4.1. Modèle d'Isayev

Isayev et al [70] proposent une loi de la cinétique de la réticulation basée sur un formalisme mathématique discontinu mais assez simple. Ce modèle utilise trois variables reliant le taux de réticulation au temps et à la température (Eq. II- 19). Ce modèle traite la phase d'induction et la phase de réaction séparément. La description de la réticulation dans le modèle d'Isayev se fait à l'aide de l'Eq. II- 19.

$$\alpha(t) = \frac{k.t^n}{1 + k.t^n} \qquad \text{avec} \quad k = k_0 \exp(-\frac{E}{RT}) \qquad \textit{Eq. II- 19}$$

k est une constante de vitesse (s^{-1}) suivant une loi d'Arrhenius. En mode isotherme, cette équation peut s'écrire comme l'Eq. II- 20.

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = k.t^n \qquad \textit{Eq. II- 20}$$

En dérivant cette expression, la vitesse d'avancement (dα/dt) est obtenue en fonction de la conversion et du temps (Eq. II- 21).

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{n}{k}.t^{-(1+n)}.\alpha^2 \qquad \textit{Eq. II- 21}$$

Cette expression utilise trois grandeurs dépendantes. Nous préférons relier la vitesse de réaction à la conversion (Eq. II- 22) en remplaçant le temps par sa valeur extraite de l'Eq. II- 19 [12,70].

$$\begin{aligned}\frac{d\alpha}{dt} &= n.k^{1/n}.\alpha^{(n-1)/n}.(1-\alpha)^{(n+1)/n} \\ &= \left[n.{k_0}^{1/n}.\alpha^{(n-1)/n}.(1-\alpha)^{(n+1)/n}\right]\exp(-\frac{\frac{E}{n}}{RT})\end{aligned} \qquad \textit{Eq. II- 22}$$

En mode anisotherme, l'équation devient plus complexe et intègre deux paramètres variables, le temps et la température (Eq. II- 23) [76].

$$\alpha(t,T) = \frac{k_0 \exp(-\frac{E}{RT}).t^n}{1 + k_0 \exp(-\frac{E}{RT}).t^n} \qquad \textit{Eq. II- 23}$$

La vitesse de réaction (Eq. II- 24) dépend dans ce cas d'un taux de réticulation accumulé nommé α_{acc} [76] (Eq. II- 25).

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{anisotherme} = \frac{n}{k}.t^{-(1+n)}.\alpha_{acc}^2 \qquad \textit{Eq. II- 24}$$

avec $\alpha_{acc,i} = \alpha_{acc,i-1} + \int_{T_{i-1}}^{T_i} \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_t dT + \int_{t_{i-1}}^{t_i} \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_T dt$ *Eq. II- 25*

La détermination des paramètres, k_0, E/R et n (Eq. II- 19), permet de prédire le taux de réticulation α en fonction du temps et de la température. Dans le cas isotherme, ces paramètres sont identifiés par une régression multilinéaire classique [77].

Pour incorporer le temps d'induction en-deçà duquel la conversion et le taux de réticulation sont considérés comme nuls, Isayev [1] utilise une loi d'Arrhenius proposée par Claxton et Liska [78]. Cette loi s'applique au cas isotherme uniquement, t_i est décrit par l'Eq. II- 26.

$$t_i = t_0 \exp(\frac{E}{RT}) \qquad \textit{Eq. II- 26}$$

Dans un cas anisotherme le temps d'induction isotherme est remplacé par un temps réduit adimensionnel $\tilde{t}$ (Eq. II- 27) [70].

$$\tilde{t} = \int_0^t \frac{dt}{t_i(T)} \qquad \textit{Eq. II- 27}$$

Isayev considère que la fin de la période d'induction est atteinte lorsque le temps réduit $\tilde{t}$ atteint la valeur 1.

Dans la littérature, plusieurs méthodes sont utilisées pour calculer le temps d'induction du modèle d'Isayev [32,48]. Coran [48] définit le temps d'induction (t_{i1}) comme l'intersection entre l'axe des abscisses et la tangente à la courbe α au point d'inflexion à la vitesse dα/dt maximale (Fig. II- 8).

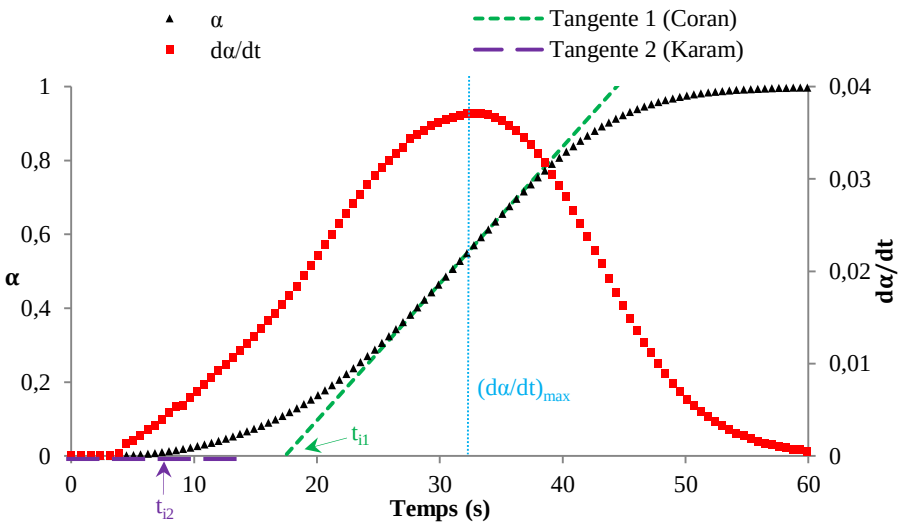


Fig. II- 8 : Détermination du temps d'induction par la méthode de Coran

Karam [32] détermine le temps d'induction (t_{i2}) comme le temps qui correspond à la fin du plateau initial, juste avant l'augmentation du module élastique représenté par le taux d'avancement de la réaction (Fig. II- 8). Pour trouver le moment (t_{i2}) où le taux d'avancement commence à augmenter significativement, on trace une tangente aux points du plateau et on cherche le point, après lequel le taux s'écarte de la ligne de la tangente (Fig. II- 8). En analogie avec la méthode de Coran, cette approche peut présenter une variation des valeurs du temps d'induction due à sa détermination subjective.

3.4.2. Modèle de Kamal

Le modèle auto-catalytique de Kamal [71], basé sur une équation différentielle, simule la vitesse de la réaction dα/dt et le taux de réaction α à un temps t (Eq. II- 28). K_1 et K_2 sont, respectivement, les deux composants non-catalytiques et auto-catalytiques du modèle, ils varient avec la température selon la loi d'Arrhenius (Eq. II- 29).

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2.\alpha^m)(1-\alpha)^n \qquad \textit{Eq. II- 28}$$

$$\text{Avec } K_1 = A_1 \exp(-\frac{E_1}{RT}) \quad \text{et} \quad K_2 = A_2 \exp(-\frac{E_2}{RT}) \qquad \textit{Eq. II- 29}$$

A_1 et A_2 sont appelés facteurs de fréquence. En appliquant des conditions initiales α = 0 à t = 0, le temps d'induction sera inclus dans le modèle (Eq. II- 28). Nous pouvons aussi présenter la partie réactive seule en supposant α = 0 à t = t_z où t_z est le temps d'induction (Eq. II- 30) [35].

$$t_z = B_1 \exp\left(\frac{B_2}{T}\right) \qquad \textit{Eq. II- 30}$$

B_1 (s) et B_2 (K) sont des constantes associées au temps d'induction.

Le modèle de Kamal-Sourour comporte six paramètres (A_1, A_2, E_1, E_2, m et n). Nous avons calculé ces paramètres par un lissage des points expérimentaux à l'aide d'une méthode d'optimisation numérique. Cette méthode consiste à minimiser le critère des moindres carrés ordinaire (MCO) entre les taux d'avancement de la réticulation, expérimentaux (α_{exp}) et calculés par le modèle ($\alpha_{modèle}$) (Eq. II- 31) [79].

$$MCO = \sum \left[\alpha_{exp}(t) - \alpha_{modèle}(t)\right]^2 \qquad \textit{Eq. II- 31}$$

L'identification des paramètres précédents nécessite l'utilisation d'un modèle numérique pour décrire l'équation différentielle. Dans notre étude, nous avons utilisé la méthode numérique de Runge-Kutta d'ordre 4 [80] où nous avons appliqué la série d'estimations ci-dessous (Eq. II- 32 et Eq. II- 33) pour résoudre l'équation différentielle avec un pas de temps Δt.

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(t, \alpha(t)) \quad ; \quad \alpha(t_i + \Delta t) = \alpha(t_i) + \frac{1}{6}(a_1 + 2a_2 + 2a_3 + a_4)\Delta t \qquad \textit{Eq. II- 32}$$

Avec :

$$a_1 = f(t_i, \alpha(t_i)) \quad ; \quad a_2 = f\left(t_i + \frac{\Delta t}{2}, \alpha(t_i) + a_1\frac{\Delta t}{2}\right)$$
$$a_3 = f\left(t_i + \frac{\Delta t}{2}, \alpha(t_i) + a_2\frac{\Delta t}{2}\right) \quad ; \quad a_4 = f\left(t_i + \frac{\Delta t}{2}, \alpha(t_i) + a_3\frac{\Delta t}{2}\right) \qquad \textit{Eq. II- 33}$$

3.4.3. Analyse isoconversionnelle

Avant de calculer les modèles empiriques par des méthodes mathématiques (e.g. régression linéaire ou estimation par MCO), il est nécessaire de calculer les valeurs des paramètres intervenant dans les constantes de vitesse, notamment l'énergie d'activation E ($kJ.mol^{-1}$).

Dans le cas d'un modèle d'Isayev en isotherme, l'énergie d'activation (E) peut être calculée en utilisant l'équation du temps d'induction proposée par Claxton et Liska (Eq. II- 26) [78]. Dans cette équation, le temps d'induction est fonction de la température. Pour déterminer l'énergie d'activation (E), nous écrivons l'équation sous forme logarithmique (Eq. II- 34).

$$ln(t_i) = lnt_{i0} + \frac{1}{T}\frac{E}{R} \qquad \textit{Eq. II- 34}$$

Le terme E/R est donc la pente du segment $ln(t_i)$ tracé en fonction de 1/T, $ln(t_{i0})$ est une constante de temps d'induction.

Une autre approche consiste à utiliser l'analyse isoconversionnelle qui est une méthode indépendante du modèle cinétique choisi et qui livre des informations importantes sur les énergies d'activation [81]. Appelée aussi analyse cinétique sans modèle (Model Free) [82], cette technique consiste à considérer le modèle cinétique de la forme suivante (Eq. II- 35) [83].

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(\alpha)\exp\left(\frac{-E(\alpha)}{RT}\right).f(\alpha) \qquad \textit{Eq. II- 35}$$

Le facteur de fréquence A(α) et l'énergie d'activation apparente E(α) sont des fonctions dépendantes du taux d'avancement. $f(\alpha)$ est la fonction mathématique d'une cinétique qui traduit le mécanisme réactionnel. La forme intégrale de $f(\alpha)$ est notée $g(\alpha)$ (Eq. II- 36).

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha \qquad \textit{Eq. II- 36}$$

En comparant l'Eq. II- 35 avec les équations des modèles cinétiques (Eq. II- 22 et Eq. II- 28), nous trouvons l'équivalent de E(α) pour le modèle d'Isayev (Eq. II- 37) [79] soit pour le modèle de Kamal (Eq. II- 38) [84] :

$$E(\alpha) = \frac{E}{n} \qquad \textit{Eq. II- 37}$$

$$E(\alpha) = \frac{K_1.E_1 + \alpha^m.K_2.E_2}{K_1 + \alpha^m.K_2} \qquad \textit{Eq. II- 38}$$

L'analyse isoconversionnelle décrit l'évolution de E(α) en fonction de α indépendamment de A(α) et $f(\alpha)$, sans faire d'hypothèse sur la forme ou la valeur de ces deux termes [85]. Cette évolution permet d'interpréter le mécanisme réactionnel pour choisir le modèle cinétique adapté d'une manière moins empirique. Si E(α) est constante, le mécanisme réactionnel global correspond à la cinétique utilisée à une seule énergie d'activation. Sinon, le mécanisme réactionnel est plus complexe, nécessitant un modèle à plusieurs énergies d'activation [86].

Dans le cas d'une réaction en mode isotherme, le modèle cinétique est écrit par l'Eq. II- 39 obtenue par intégration et réarrangement de l'Eq. II- 35 [12].

$$\ln\left(t_{\alpha,i}\right) = \ln\left[\frac{g(\alpha)}{A(\alpha)}\right] + \frac{E(\alpha)}{RT_i} \qquad \textit{Eq. II- 39}$$

$t_{\alpha,i}$ est le temps nécessaire pour atteindre un taux d'avancement α pour une réaction isotherme à la température T_i. E(α) est obtenu par plusieurs mesures isothermes à différentes températures. À partir de l'Eq. II- 39, pour chaque valeur de α, E(α)/R est la pente du segment $ln(t_{\alpha,i})$ tracé en fonction de $1/T_i$. En répétant l'opération pour différentes valeurs de α, nous obtenons une détermination de E(α) indépendante du modèle cinétique [79,85].

Selon Vyazovkin [83], cette approche de calcul permet d'obtenir des valeurs fiables de l'énergie d'activation à partir de mesures anisothermes. L'analyse est appliquée à partir de rampes de température à différentes vitesses de chauffage et à l'aide de la relation suivante connue comme la méthode de Friedman [87,88] (Eq. II- 40).

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = ln[A(\alpha).f(\alpha)] - \frac{E(\alpha)}{RT} \qquad \textit{Eq. II- 40}$$

Pour une valeur du taux d'avancement α donnée, E(α)/R est obtenu en traçant $ln(d\alpha/dt)$ en fonction de 1/T. Le terme $ln[A(\alpha)f(\alpha)]$ est indépendant de la vitesse de montée en température.

Il existe d'autres méthodes comme « la méthode d'Ozawa Flynn et Wall [89] » et « la méthode de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [90] ».

Leroy [91] et Sbirrazzuoli [86] montrent que la méthode de Friedman est la plus précise. Elle ne repose sur aucune approximation mathématique et elle est simple à utiliser [92]. Le seul inconvénient est sa sensibilité au bruit de mesure expérimental [86].

Actuellement, le calcul de l'énergie d'activation (E) est faisable avec des logiciels associés aux mesures DSC (e.g. intégration d'un module cinétique par *Mettler Toledo*™ dans son logiciel *Star*^{e} [93,94]). Ce module permet de calculer l'énergie d'activation et les courbes de taux d'avancement de la réaction isothermes à partir de mesures en rampes de température. Mais malgré la simplicité et la rapidité de telles applications, nous ne pouvons pas considérer les résultats fiables. En effet, le calcul de l'énergie d'activation est très dépendant des valeurs des rampes de température choisies et le modèle cinétique utilisé pour calculer les isothermes n'est pas annoncé. Toutefois, cette méthode numérique est pratique pour avoir une première image de la cinétique de la matière.

4. Présentation des matériaux étudiés

Les matières choisies dans notre étude ont été définies par le consortium du projet « FUI LSR » pour convenir aux applications industrielles de surmoulage LSR-plastique. Le LSR auto-adhérent défini est le *« SILBIONE LSR 4350 ADH »* de la société *Bluestar Silicones*™. Cette matière est une formulation modifiée du LSR

classique (non-adhérent) *« SILBIONE LSR 4350 HC[1] »* [95] pour laquelle des promoteurs d'adhésion ont été ajoutés. La famille « Silbione » est une gamme de produits LSR bi-composants, de *Bluestar Silicones™*, utilisés dans des applications de soins de santé (tétine, moule dentaire, dispositifs médicaux, pansements …) [96].

Pour des raisons techniques, la matière auto-adhérente « SILBIONE LSR 4350 ADH » n'a été préparée que quelques mois avant le lancement des mesures expérimentales de surmoulage. En conséquence, la caractérisation de la matière et la modélisation du dispositif expérimental ont été réalisées avec la matière classique « SILBIONE LSR 4350 HC ».

Selon le fournisseur, les deux matières doivent avoir les mêmes propriétés thermiques et mécaniques mais avec une légère différence cinétique liée à la présence des promoteurs d'adhésion dans le LSR auto-adhérent.

Une fois la matière auto-adhérente « SILBIONE LSR 4350 ADH » reçue, elle a été caractérisée et comparée au LSR classique pour confirmer la similarité des propriétés. Dans la suite, nous montrons, en parallèle, les caractérisations des deux matières LSR et nous désignerons par « LSR ADH » le « SILBIONE LSR 4350 ADH » et par « LSR classique » le « SILBIONE LSR 4350 HC ».

Les matières LSR ont été fournies dans des cartouches indépendantes contenant les composants A et B constitués par les ingrédients indiqués dans le Tableau II- 1.

Composant A	
Ingrédient	**% en masse**
Huile vinylée (Polyméthylvinylsiloxane)	69
Silice	30
Catalyseur à base de platine	<1
Additifs	<1

Composant B	
Ingrédient	**% en masse**
Huile vinylée (Polyméthylvinylsiloxane)	65
Silice	30
Agent de réticulation avec des terminaisons Si-H	<5
Additifs	<1

Tableau II- 1 : Ingrédients des deux composants (A et B) du LSR classique

A notre connaissance, la matière LSR ADH contient, en plus des ingrédients notés ci-dessus (Tableau II- 1), des promoteurs d'adhésion alcoxy silanes, organométalliques et autres. Les cartouches LSR sont stockées à la température ambiante, protégées par un emballage isolé thermiquement.

L'adhésion du LSR est étudiée sur deux types de plastique, un polyamide naturel et un polyamide chargé. La matière naturelle est du polyamide « PA6 RADILON S HS 100 P NAT » [97] connu sous le nom de « PA6 Heramid S Naturel » de la société *Radici-Group™*. Le polyamide chargé à 30 % de fibre de verre est du *« PA6*

[1] HC : Health Care

RADILON S RV300 100 NAT[2] *»* [98] appelé aussi *« Heramid S avec 30 % de charge FV »*.

5. Caractérisation par spectroscopie

5.1. Protocole opératoire

Les mesures de spectroscopie infrarouge ont été effectuées pour vérifier les formulations des composants A et B seuls, et des mélanges LSR (A+B) classique et ADH, en détectant les groupements caractéristiques. Les résultats peuvent servir aussi à tester l'intérêt d'implanter une sonde infrarouge dans le dispositif expérimental. Une telle sonde, in situ, permet de suivre instantanément l'avancement de la réaction via l'évolution des espèces chimiques. En effet, ces mesures permettent de vérifier la présence puis la disparition des espèces chimiques qui rentrent dans la réticulation, notamment les groupements vinyle et Si-H.

Les mesures sont réalisées sur un spectromètre en transmission *« Perkin Elmer® SPECTRUM BX FT-IR System »* [99]. Les données sont acquises dans la gamme de 400-4000 cm^{-1} à 4 cm^{-1} de résolution pour 16 scans par échantillon. Les mesures sont effectuées sur les composant A et B, et ensuite sur le mélange LSR (A+B). Toutes les mesures ont été réalisées trois fois pour confirmer la reproductibilité.

Pour les composants A et B étudiés séparément, l'établissement du spectre de base (Background) est fait en utilisant des pastilles de KBr préparées à température ambiante. Une fine couche de la matière est ensuite déposée avant de réaliser la mesure.

Pour les mélanges LSR, trois spectroscopies sont réalisées par échantillon : mélange non-réticulé, mélange cuit et mélange post-cuit à 180°C pendant 1 min sur le plateau du rhéomètre (Fig. II- 9). Pour cette raison, la pastille de KBr est chauffée à 180°C afin d'éliminer tout résidu d'humidité et assurer un spectre de base propre. Le mélange LSR non réticulé est déposé ensuite sur la pastille pour effectuer la première mesure (Fig. II- 9).

[2] NAT désigne la couleur naturel de la matière.



Fig. II- 9 : Étapes de préparation des pastilles KBr pour les mesures spectroscopiques infrarouge d'un mélange LSR

Ensuite, la pastille enduite par du LSR est chauffée à 180°C pendant une durée suffisante pour cuire la matière, une seconde mesure spectroscopique de la matière cuite est effectuée. Finalement, la pastille est chauffée une deuxième fois pour post-cuire le LSR et une dernière mesure de la matière post-cuite est réalisée.

5.2. Analyse des mesures spectroscopiques

Les mesures des composants A et B, classique et ADH, sont présentées dans la Fig. II- 10 et la Fig. II- 11 respectivement. La confrontation des mesures de transmittance, A et B de chaque LSR, confirme qu'ils sont formés de la même matière de base et montre la présence de groupements silane et de groupements vinyle dans le composant B.

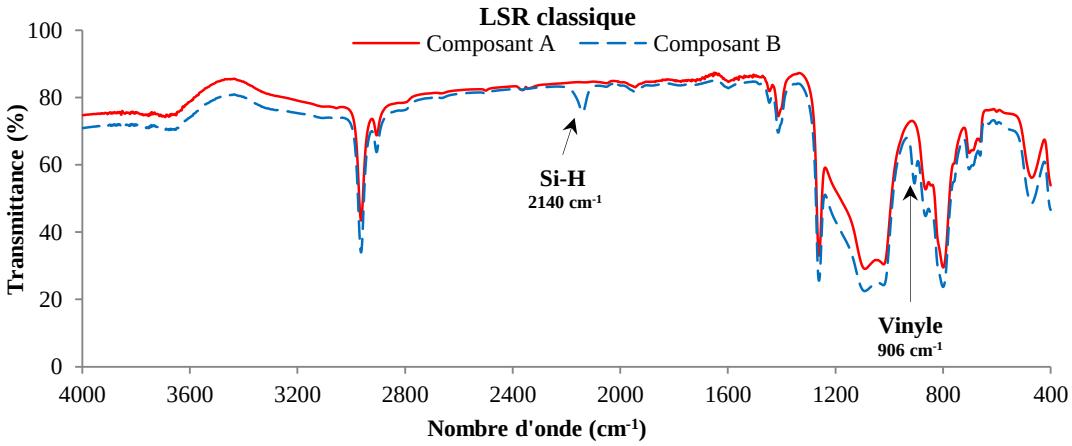


Fig. II- 10 : Spectroscopie FTIR des composants du LSR classique

Mais contrairement à la fiche technique, nous n'observons pas de groupements vinyle dans les composants A classique et ADH (Fig. II- 10 et Fig. II- 11). Pour vérifier cette absence, un échantillon du composant A est mesuré en spectroscopie Raman dans un laboratoire partenaire. Les résultats n'ont rien ajouté à ceux obtenus par spectroscopie infrarouge. Nous pouvons estimer que les bandes représentatives de ces groupements vinyle sont superposées avec celles d'autres groupements présents dans la formulation de la matière.

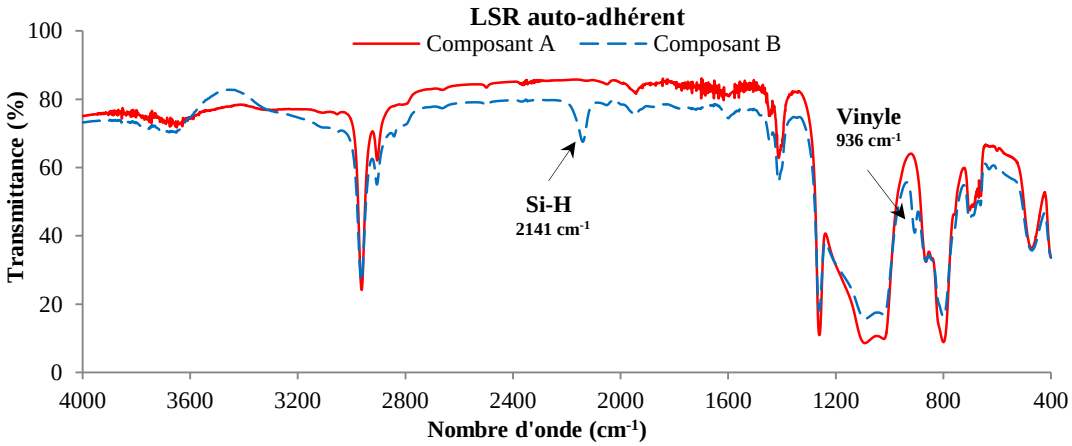


Fig. II- 11 : Spectroscopie FTIR des composants du LSR ADH

En outre, la mesure du composant A ADH, présente des valeurs de transmittance petites aux petits nombres d'onde et une légère perturbation vers 1600 cm^{-1}. En répétant la mesure 6 fois et en testant plusieurs cartouches, ces phénomènes ont été toujours observés. Cela est probablement lié à un promoteur d'adhésion contenu dans la matière.

Les mesures spectroscopiques des LSR classique et ADH, sont présentées dans la Fig. II- 12 dans leurs trois états : non-cuits, cuits et post-cuits. Les évolutions des deux matières, classique et ADH, sont quasiment pareilles pour les différents états.

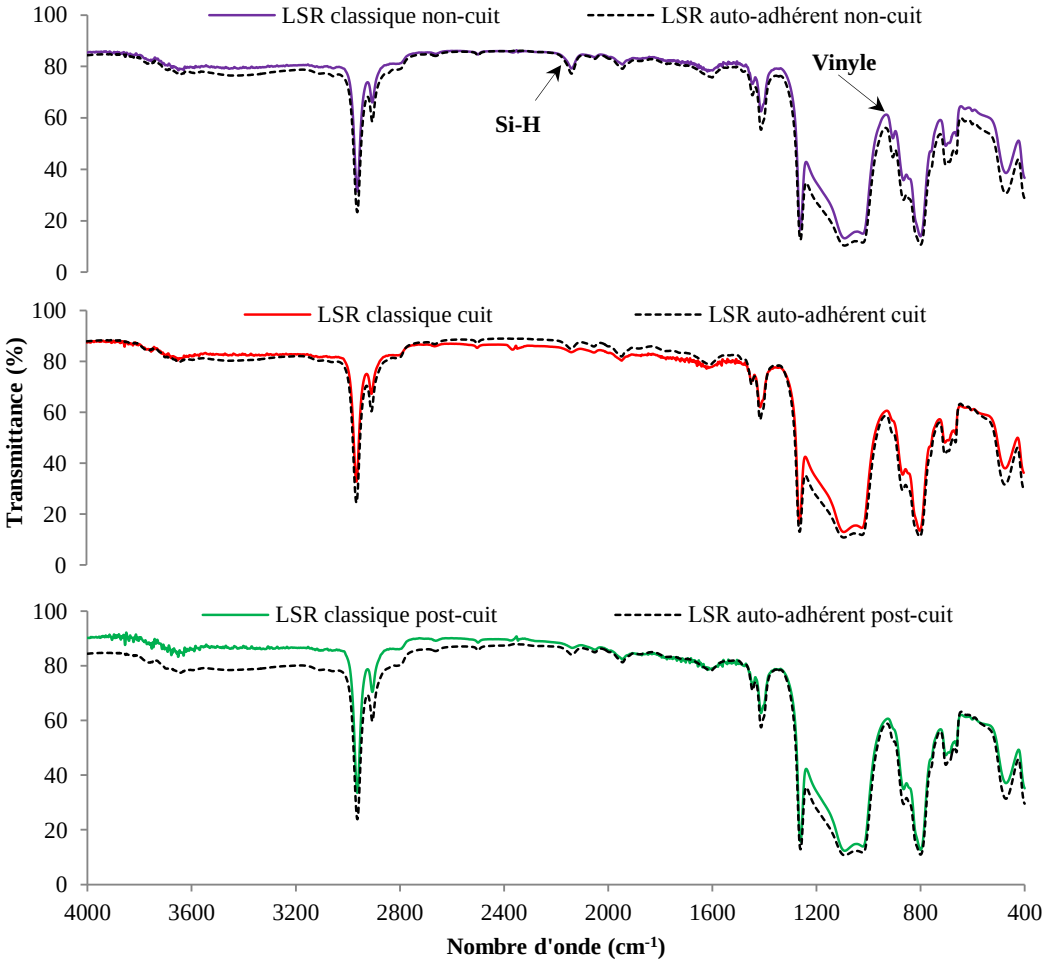


Fig. II- 12 : Spectroscopie FTIR des LSR, classique et ADH dans leurs trois états non-cuits, cuits et post-cuits

On observe les pics représentatifs des fonctions réactives (Si-H et vinyle) présentes dans les mélanges non cuits, puis leur disparition après la réticulation à 180°C. Par ailleurs, les mesures des mélanges post-cuits montrent une stabilité des matériaux. En effet, les pics représentant les groupements chimiques semblent ne plus évoluer après la première cuisson.

Ces mesures montrent la difficulté de suivre la réaction in-situ par une sonde infrarouge. Les signaux détectés (Vinyle et Si-H) sont peu visibles malgré des mesures réalisées dans des conditions idéales et stables. Dans les conditions réelles, des difficultés dues à l'instrumentation et au positionnement de la sonde empêcheront son utilisation. En effet, la taille du film de LSR (de 2 mm d'épaisseur) qui sera injecté entre deux inserts PA ne permet pas l'implantation de la sonde. De plus, des perturbations mécaniques, thermiques et cinétiques auront lieu durant le procédé, notamment la réaction rapide du LSR à haute température.

6. Variation du ratio et protocole de mélangeage

Dans l'industrie, le LSR est mis en œuvre par des systèmes spécifiques (mélangeur statique, système à vide …) qui assurent le dosage en volume et le bon mélangeage de la matière. Pour caractériser les LSR, nous étions obligés de préparer manuellement des petites quantités de la matière. Etant donné que les deux composants A et B ont la même densité, nous avons remplacé le dosage volumique (industriel) par un dosage massique à l'échelle laboratoire. Mais pour s'assurer que les erreurs, dues à la préparation et au mélangeage manuel, n'influent pas sur la réaction, nous avons réalisé des mesures à différents ratios massiques. Des mélanges obtenus en faisant varier le rapport massique m_A/m_B ont été analysés sur DSC. Les résultats serviront à mieux comprendre le comportement de la matière et à minimiser les erreurs de préparation.

Les analyses DSC sont effectuées sous atmosphère d'azote sur un appareil *« Mettler Toledo DSC 1 »* calibré à l'indium. Les creusets utilisés sont des creusets standards en alliage d'aluminium de 40 µl. Les échantillons ont des masses comprises entre 12 mg et 20 mg et ils sont pesés à l'aide d'une balance analytique *« Mettler Toledo analytical balance »* [100]. Les échantillons ont été stabilisés à -20°C pendant 5 min, puis chauffés jusqu'à 220°C à 5 $K.min^{-1}$.

Dans la Fig. II- 13, nous présentons des essais réalisés sur des mélanges à rapports massiques m_A/m_B inférieurs à 1 pour les deux LSR, classique et ADH. Le LSR classique montre des énergies de réactions quasiment stables, des valeurs d'enthalpies proches sont obtenues pour les différents ratios (entre 9,1 et 9,8 $J.g^{-1}$). Seules la température de démarrage et la durée de la réaction sont décalées.

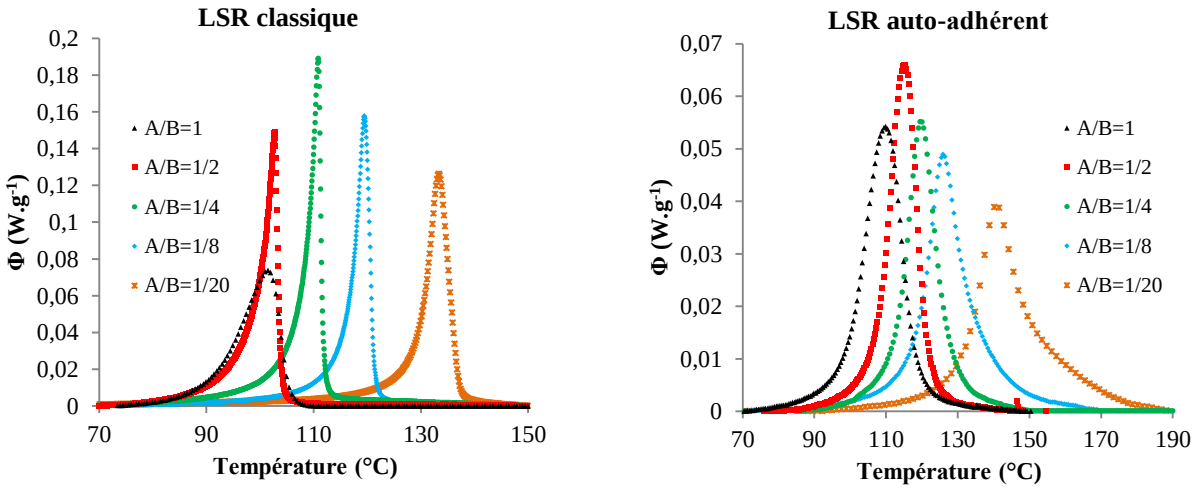


Fig. II- 13 : Flux thermiques en fonction de la température pour des rapports massiques m_A/m_B inférieures à 1

Pour le LSR ADH, les valeurs d'énergie sont voisines de celles observées sur le LSR classique, elles varient entre 9,1 et 9,5 $J.g^{-1}$, mais les flux présentent un comportement différent en fonction du ratio m_A/m_B. Aux petits ratios m_A/m_B, les pics des courbes de

flux thermiques sont légèrement plus faibles mais la réaction s'effectue sur une plage de température plus large (Fig. II- 13). Pour les deux LSR, les températures de démarrage des réactions varient entre 70°C et 110°C.

Les composés « A et « B » sont des polysiloxanes fonctionnalisés mélangés avec, entre autre de la silice (voir § 4. Présentation des matériaux étudiés). Cependant, le composant A est le seul qui contient le catalyseur de platine. Nous remarquons ainsi qu'une petite quantité de ce catalyseur est suffisante pour initier la réticulation.

Dans le cas inverse, en augmentant le ratio m_A/m_B (Fig. II- 14), nous remarquons que les énergies thermiques des réactions diminuent fortement.

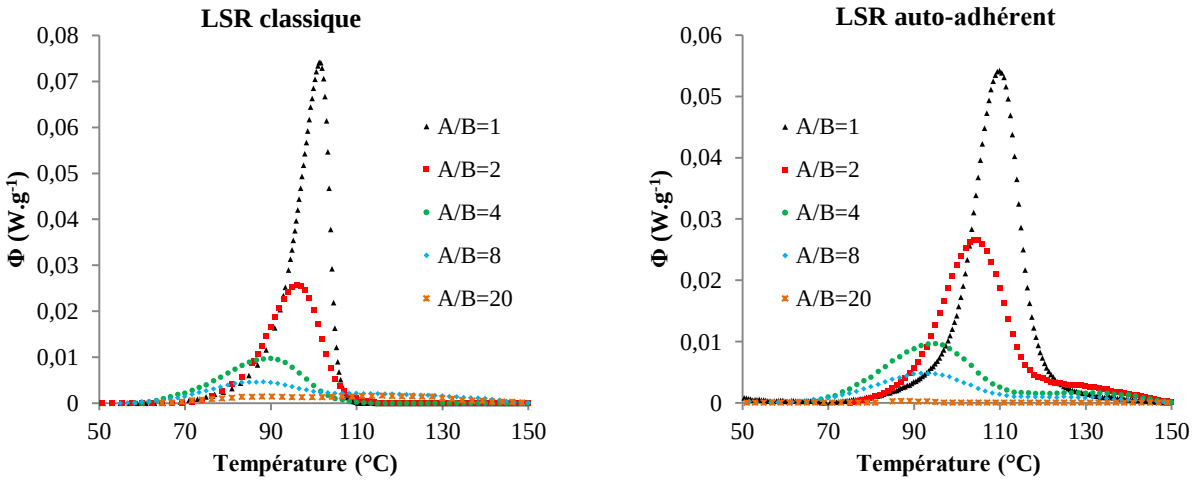


Fig. II- 14 : Flux thermiques en fonction de la température pour des rapports massiques m_A/m_B supérieures à 1

Le LSR classique, présente une enthalpie maximale de 9,4 $J.g^{-1}$ à un ratio massique égal à 1. Cette valeur diminue jusqu'à 1,1 $J.g^{-1}$ pour un ratio égal à 20. Par ailleurs, l'enthalpie du LSR ADH, est de 9,5 $J.g^{-1}$ à m_A/m_B égal à 1 et devient quasiment nulle au ratio le plus élevé (Fig. II- 14).

Ceci peut être expliqué par le manque des groupements Si-H contenus dans le composant B et nécessaires pour la réticulation, par rapport à l'excès de vinyle présent dans A et B.

D'après ce qui précède, nous pouvons conclure qu'un excès de composant B n'est pas influent sur la cinétique, une très petite quantité du platine contenue dans le composant A est suffisante pour démarrer la réticulation en conservant le même niveau d'enthalpie de réaction. Par conséquent, pour préparer nos mélanges, nous déposons une quantité du composant A à laquelle nous ajoutons une quantité identique de composant B. Ce protocole nous permet de contrôler le dosage en s'assurant qu'un léger excès du composant B n'influera pas sur nos résultats.

7. Caractérisation thermique

7.1. Capacité calorifique

Les mesures de la capacité calorifique C_p des composants et des mélanges LSR sont effectuées sur la DSC par les deux méthodes, Saphir et Topem (voir § 3.2.1. Capacité calorifique).

Pour la méthode Saphir, trois mesures sur trois échantillons, blanc, Saphir et LSR, sont réalisées. Les échantillons ont été stabilisés à -20°C pendant 5 min, puis chauffés jusqu'à 220°C à une vitesse de chauffage de 5 $K.min^{-1}$. La première mesure (blanche) est effectuée avec un creuset vide pour avoir la ligne de base, la seconde avec le Saphir (matériau de référence) et la dernière avec l'échantillon LSR.

Les mesures Topem ont été effectuées sur la même plage de température (5 min à -20°C puis une montée à 220°C) mais avec une vitesse de chauffage limitée à 1 $K.min^{-1}$. Deux cycles de mesure ont été effectués pour chaque échantillon pour s'assurer de la stabilité de la matière et vérifier l'influence de la réticulation sur les propriétés du matériau à l'état final.

Les mesures de la chaleur spécifique des composants A et B et des mélanges LSR (Fig. II- 15), effectuées avec la méthode Topem, montrent des valeurs moyennes de chaleur spécifique pour le mélange final, par rapport aux chaleurs spécifiques des composants.

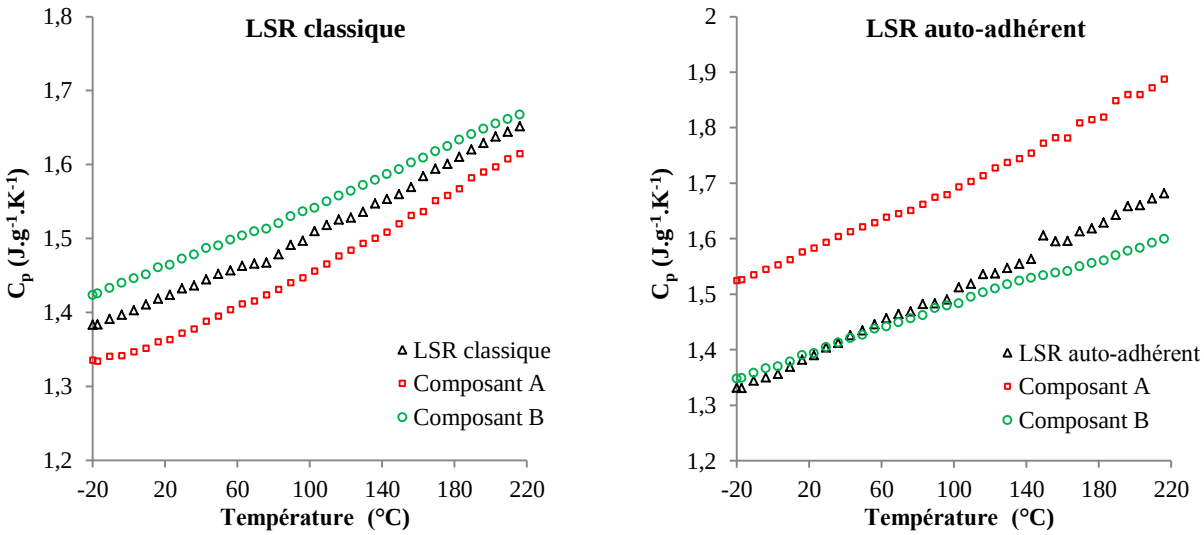


Fig. II- 15 : Evolution des chaleurs spécifiques des composants et des mélanges LSR en fonction de la température

Ce phénomène est bien respecté par le LSR classique. Pour le LSR ADH, un léger chevauchement des C_p du composant B et du mélange est observé à basse température

(jusqu'à 60°C). Pour les deux LSR, les mesures de C_p présentent une évolution linéaire proportionnelle à la température (Fig. II- 15).

Cependant, les courbes de chaleur spécifique ne sont pas idéalement reproductibles. En répétant les mesures, nous avons trouvé un décalage vertical de courbes qui ne dépasse pas 8 % tout en gardant quasiment la même pente.

Dans la Fig. II- 16, nous comparons les deux méthodes de mesures, Saphir et Topem, pour chaque LSR. Nous observons des pentes à peu près semblables entre les deux méthodes, le décalage vertical entre les deux mesures est petit relativement aux valeurs de C_p mesurées.

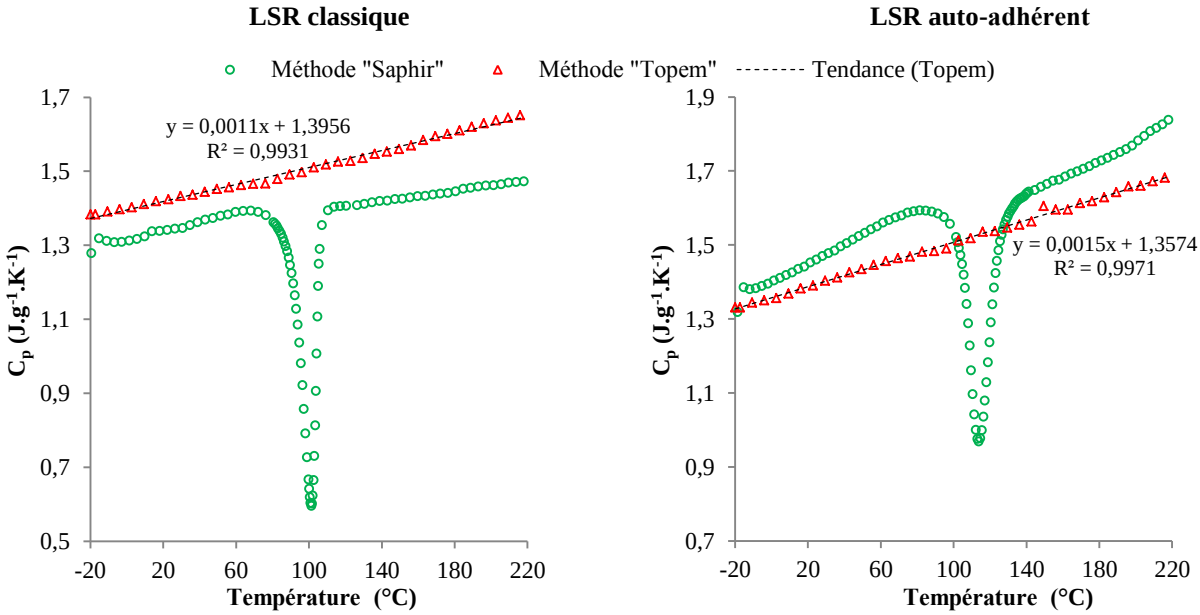


Fig. II- 16 : Evolution des chaleurs spécifiques des LSR mesurées par deux méthodes : Saphir et Topem

Nous constatons que la méthode par modulation de température (Topem) est plus facile à exploiter. En effet, la courbe Saphir est basée sur la soustraction des deux courbes de flux de chaleur, du LSR et du Saphir. Le pic exothermique de la réticulation apparaît donc sur l'évolution du C_p (Fig. II- 16). Par conséquence, pour obtenir un modèle propre de l'évolution de la chaleur spécifique, nous sommes obligés de traiter la courbe. Ceci accumule des incertitudes sur le modèle final calculé.

Par contre, la mesure Topem permet d'avoir une évolution nette en séparant les phénomènes irréversibles (le cas de la réticulation) des phénomènes réversibles (le cas de l'évolution du C_p) [18]. Un comportement linéaire est observé pour les deux LSR, classique et ADH. Un modèle d'évolution de la C_p est alors obtenu, avec des coefficients de déterminations (R^2) supérieures à 0,99 (Fig. II- 16).

7.2. Conductivité thermique

Les mesures de la conductivité et la diffusivité thermique ont été effectuées sur un appareil *« Hot Disk® »* [24] (voir § 3.2.2. Conductivité thermique). L'état visqueux de la matière non réticulée ne permet pas la mesure avec l'appareil. Les mesures ont été effectuées en plaçant la sonde thermique entre deux échantillons de LSR déjà réticulés.

Plusieurs essais sont réalisés par LSR (6 essais), ils montrent une conductivité thermique moyenne de 0,218 $W.m^{-1}.K^{-1}$ avec 2,4 $x10^{-3}$ d'écart type pour le LSR classique, et 0,225 $W.m^{-1}.K^{-1}$ avec 3,8 $x10^{-3}$ d'écart type pour le LSR ADH.

Ces valeurs correspondent bien à la conductivité thermique trouvée en littérature pour des silicones liquides de la même famille (0,22 $W.m^{-1}.K^{-1}$) [101] et à la valeur de la conductivité de la matière non réticulée notée dans la fiche technique. Nous pouvons confirmer que la réticulation est peu influente sur la conductivité thermique des LSR. L'emploi de ce paramètre en simulation ne sera pas perturbé par le changement d'état du matériau.

Durant les mêmes mesures, les valeurs de la diffusivité thermique ont été quasiment stables. Elles présentent une moyenne de 1,5 $x10^{-7}$ $m^2.s^{-1}$ et un écart type de 3,46 $x10^{-9}$ pour le LSR classique, et une moyenne de 1,67 $x10^{-7}$ $m^2.s^{-1}$ et un écart type de 1,2 $x10^{-9}$ pour le LSR ADH.

Les masses volumiques des LSR réticulés sont mesurées par une méthode classique de poussée d'Archimède. Nous trouvons des valeurs de 1114,66 ±0,92 $kg.m^{-3}$ pour le LSR classique et de 1118 ±1,5 $kg.m^{-3}$ pour le LSR ADH. Ces valeurs sont équivalentes à celles de la matière non réticulé (1120 $kg.m^{-3}$) [95] et conformes aux résultats montrés dans la littérature [102].

Le Tableau II- 2 résume les valeurs des paramètres obtenus pour chaque LSR.

	Conductivité $[W.m^{-1}.K^{-1}]$ (Écart type)	***Diffusivité $[m^2.s^{-1}]$*** (Écart type)	***Masse volumique $[kg.m^{-3}]$*** (Écart type)
LSR 4350 classique	*2,18 $x10^{-1}$* (2,4 $x10^{-3}$)	*1,5 $x10^{-7}$* (3,46 $x10^{-9}$)	*1114,66* (0,92)
LSR 4350 auto-adhérent	*2,25 $x10^{-1}$* (3,8 $x10^{-3}$)	*1,67 $x10^{-7}$* (1,2 $x10^{-9}$)	*1118* (1,5)

Tableau II- 2 : Valeurs des conductivités thermiques, diffusivités thermiques et masses volumiques des LSR

8. Caractérisation rhéométrique

8.1. Protocole opératoire

Le rhéomètre plan-plan *« HAAKE™ MARS™ III »* de *« Thermo Sientific™ »* utilisé dans notre étude possède des plateaux de 20 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur. Une force de 5 N est imposée au moment du démarrage de la mesure, puis l'entrefer résultant est conservé. La température des plateaux est contrôlée par un four à effet « Peltier » et une pompe de refroidissement à eau. Chaque mesure a été réalisée deux (ou trois) fois pour s'assurer de la répétabilité des valeurs obtenues.

Les constantes rhéologiques imposées durant les essais doivent être bien choisies dans le domaine élastique du polymère (dans le domaine où nous n'avons pas de variation des modules en fonction de la déformation [103]).

Pour déterminer ces paramètres, des balayages en déformation et en fréquence sont réalisés. Pour les balayages en déformation, nous avons soumis la matière à une plage de déformation (0,01 à 100 %) à une température constante (25°C) et une fréquence constante (1Hz). Durant les balayages en fréquence, une plage de vitesse angulaire (0,1 à 100 $rad.s^{-1}$) est imposée à 25°C avec une déformation constante (0,5 %). À partir de l'évolution du module élastique *G'* obtenu, nous définissons la plage linéaire viscoélastique du LSR. Nous déterminons la valeur de la déformation critique notée γ_c et de la fréquence maximale à partir desquelles le module ne présente plus un comportement linéaire. Les valeurs de déformation et de fréquence choisies seront imposées dans la suite des essais dynamiques.

Pour évaluer l'impact de la mise en place de l'échantillon, des essais appelés essais de stabilisation sont effectués. Durant ces essais, nous vérifions la stabilité des composantes élastiques *G′* et visqueuses *G″* du module pour un cisaillement à déformation imposée (0,5 %), à température constante (25°C) et à fréquence imposée (1 Hz) pendant un temps donné.

En mode statique (continu), des mesures de balayage en cisaillement ont été réalisées en imposant des rampes de vitesse de cisaillement variant de 0,001 à 1000 s^{-1}. Ces essais permettent de mettre en évidence l'évolution de la viscosité durant la mise en œuvre.

Pour le LSR classique, les essais ont été réalisés avec un mélange sans catalyseur permettant de mesurer les propriétés rhéologiques, indépendamment de la réticulation. Par contre, pour des raisons techniques, une formulation du LSR ADH sans catalyseur n'était pas disponible. Par conséquent, les balayages en cisaillement du LSR ADH n'ont été effectués qu'à 25°C.

8.2. Analyse des mesures rhéométriques

En mode dynamique, le balayage en déformation, des deux LSR, est présenté dans la Fig. II- 17. Aux faibles déformations, nous observons une zone viscoélastique linéaire dans laquelle le module *G'* est indépendant de la déformation. Dans ce domaine de déformation, la structure du réseau moléculaire n'est pas affectée lors de la sollicitation en cisaillement.

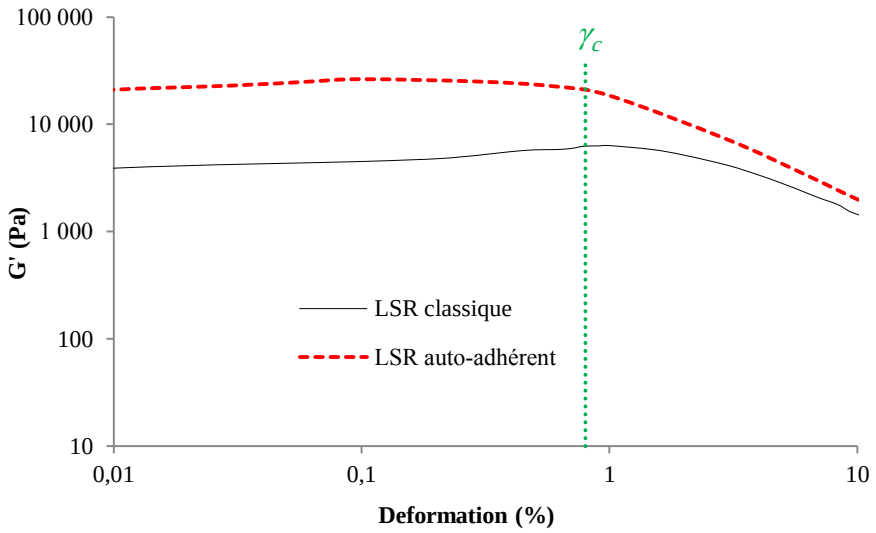


Fig. II- 17 : Influence de la déformation sur le module de cisaillement à 25°C

Lorsque la déformation augmente, le module *G'* décroît à partir d'une déformation critique γ_c proche de 0,9 %. Au-delà de cette valeur, une dérive du comportement rhéologique de la matière apparaît, il est exprimé par la décroissance du module élastique (Fig. II- 17).

Selon Payne, qui a étudié le comportement des caoutchoucs chargés, ce phénomène est lié à la déstructuration sous cisaillement du réseau de silice [104]. Mais une récupération est possible puisqu'après un temps de repos pouvant varier de quelques secondes à plusieurs heures, la matière retrouve son comportement initial.

Les balayages en fréquence (Fig. II- 18) montrent une évolution rapide du module du LSR. Pour le LSR classique, les deux modules (élastique *G'* et visqueux *G''*), se croisent au passage de l'état liquide à l'état solide (transition liquide-gel).

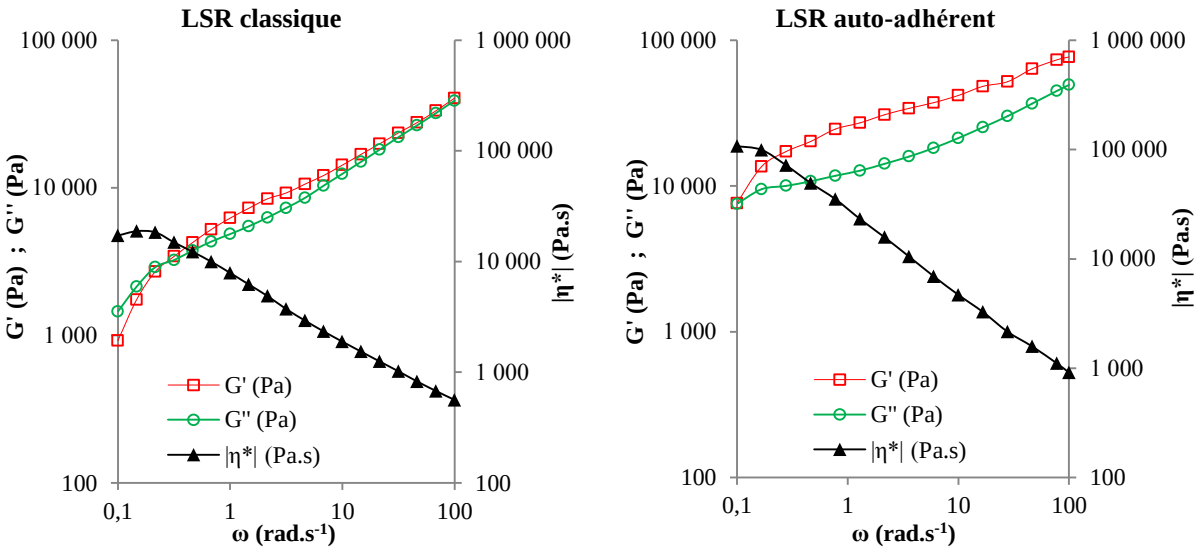


Fig. II- 18 : Evolution du module de cisaillement en fonction de la pulsation à 25°C

Par contre, la transition du LSR ADH est brutale, le passage de l'état liquide (*G'<G''*) à l'état de solide (*G'>G''*) est atteint sans passer par un croisement des courbes. Ce phénomène, qui peut être lié au comportement initial de la formulation, est inattendu surtout que la seule différence entre les deux matières, classique et ADH, est l'ajout de promoteurs d'adhésion. Paquien [49] qui a étudié les suspensions PDMS/Silice, montre l'influence du taux de greffage (petits ou nuls) des silices sur ce passage brutal. Une étude approfondie de ce phénomène sera abordée dans le paragraphe « 9.1.2.2.Détermination du point de gel ».

Les viscosités $|\eta^*|$ présentent un plateau newtonien stable jusqu'à la pulsation seuil de 0,22 rad.s^{-1}, puis nous observons un comportement décroissant proportionnel à la fréquence (Fig. II- 18). Ce qui est conforme aux résultats rapportés par la littérature [50,105].

Dans la Fig. II- 19, nous mettons en évidence la stabilité du comportement rhéologique, qui doit correspondre à une stabilité chimique, en fonction du temps.

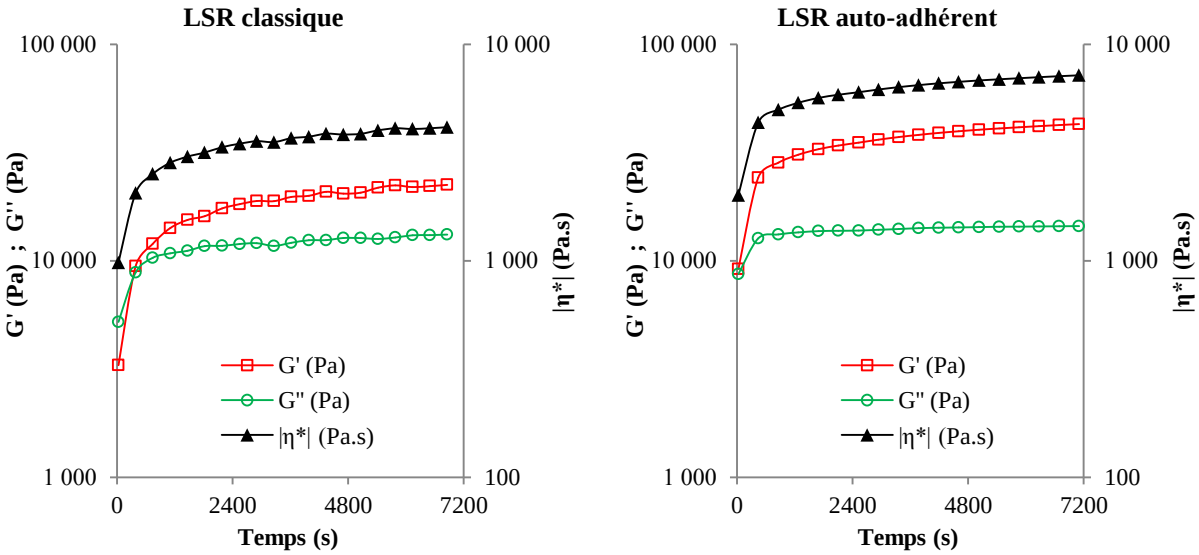


Fig. II- 19 : Stabilisation à 25°C de température, 1 Hz de fréquence et 0,5 % de déformation

Nous remarquons une bonne stabilité de la viscosité |η*| et du module de cisaillement. Au-delà de 120 min, nous n'observons pas de dégradation pour les deux matières LSR.

En mode statique, les balayages en cisaillement des deux LSR (Fig. II- 20) montrent une évolution linéaire décroissante de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement jusqu'à 100 s^{-1}. Une destruction de la structure a lieu après cette valeur.

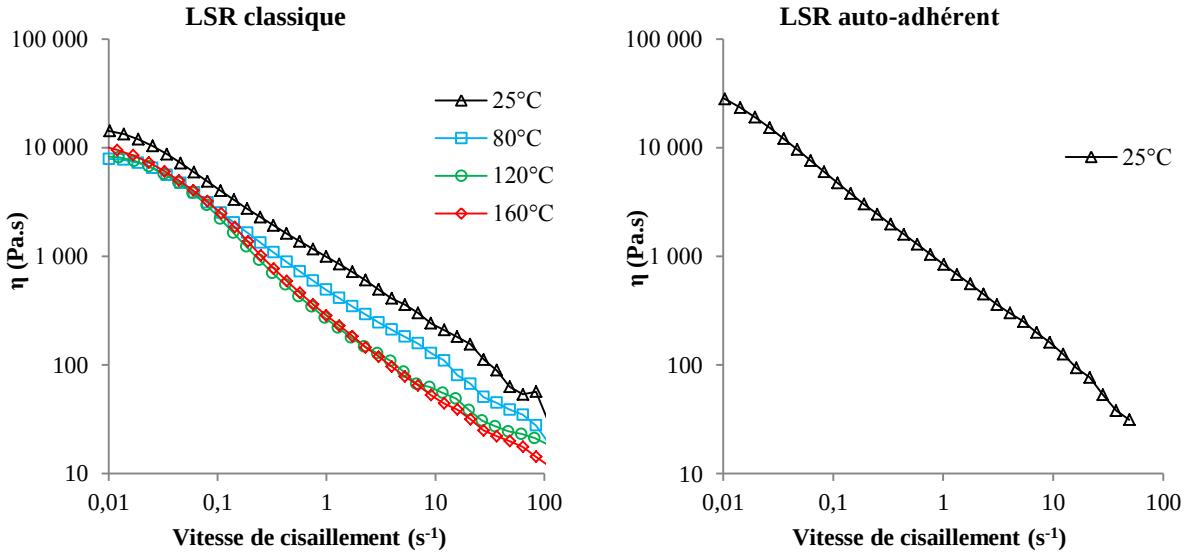


Fig. II- 20 : Évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement

Les mesures du LSR classique présentent des pentes proches à différentes températures. Le comportement est assimilé à un comportement pseudoplastique avec une viscosité η décroissante en fonction du taux de cisaillement. Par contre, nous n'observons pas de plage de comportement newtonien aux faibles taux de cisaillement.

9. Étude cinétique

Le but de l'étude cinétique, présentée ci-dessous, est de choisir un modèle cinétique représentatif de la réticulation de chaque LSR. Sur ce niveau, deux aspects de calcul du modèle seront comparés, un calcul cinétique basé sur les mesures thermiques (DSC) et un calcul basé sur les mesures mécaniques rhéométriques.

Après avoir calculé un modèle thermo-cinétique et avant de déterminer un modèle rhéo-cinétique, nous étudions le point de gel en rhéométrie. Cette étape nous permettra de vérifier laquelle des deux méthodes, thermique ou mécanique, décrit le mieux la réaction.

9.1.1. Etude thermo-cinétique

9.1.1.1. Mesures calorimétriques

La réaction de réticulation et son avancement peuvent être mesurés par la chaleur libérée durant la réaction exothermique du LSR [106]. Une gamme de mesure de flux thermiques est réalisée sur le même appareil DSC, décrit dans le paragraphe « 6.Variation du ratio et protocole de mélangeage », afin d'analyser la thermo-cinétique de la réticulation.

Les creusets utilisés sont des creusets standards en alliage d'aluminium de 40 µl. Les échantillons ont des masses comprises entre 12 mg et 20 mg. Pour toutes les mesures de flux, les échantillons ont été stabilisés à -20°C pendant 5 min, puis chauffés jusqu'à 220°C à des vitesses de chauffage variant de 1 $K.min^{-1}$ à 20 $K.min^{-1}$.

Face à la difficulté technique d'effectuer des mesures en isotherme (forte réactivité du mélange LSR, inertie de l'appareil …), nous avons décidé d'imposer des rampes de température. Ces mesures présentent l'avantage de mieux simuler le cycle thermique industriel de la matière durant lequel un LSR froid est injecté dans un moule chaud, malgré l'écart entre la vitesse de chauffage réelle et les vitesses de chauffage imposables en DSC.

Les mesures calorimétriques, présentées dans la Fig. II- 21, montrent les signaux exothermiques de réticulation des LSR.

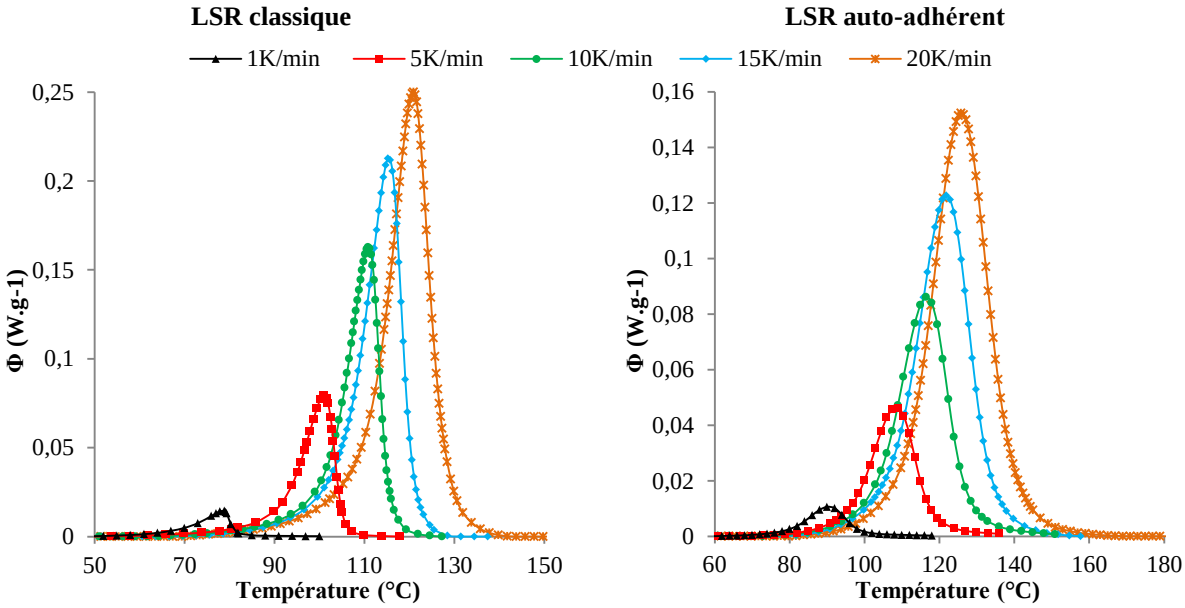


Fig. II- 21 : Flux thermiques (φ) mesurés par DSC à différentes vitesses de chauffage

Selon la rampe de température imposée, les courbes présentent un décalage au niveau du démarrage et du pic représentatif de la réaction. À des vitesses de chauffage plus élevées, les réactions sont décalées et s'effectuent sur des durées plus courtes mais présentent des valeurs de flux thermique plus grandes au pic (courbe pointue). Selon Kissinger [107] et Kousksou [108], ce phénomène est lié à la géométrie et au remplissage du creuset mais surtout à la capacité thermique de la matière par rapport à la vitesse de chauffage imposée.

Nous remarquons que, pour la même vitesse de chauffage, les réactions du LSR ADH démarrent à des températures légèrement plus élevées par rapport au LSR classique (Fig. II- 21). Ce décalage est observé sur les différentes mesures (thermiques et rhéométriques), il peut être lié aux promoteurs d'adhésion qui sont les seuls ingrédients différant les deux formulations (à notre connaissance). Nous pensons que ces promoteurs interviennent chimiquement pour activer la réaction à partir d'une température seuil, avant laquelle la cinétique est trop lente. Par ailleurs, les courbes présentent des enthalpies proches de 9,6 $J.g^{-1}$ pour le LSR classique, et une enthalpie voisine de 9,1 $J.g^{-1}$ pour le LSR ADH, ces valeurs qui dépendent fortement de la formulation sont proches de valeurs trouvées dans la littérature [16].

A l'aide de l'Eq. II- 2, les taux d'avancement de la réaction associés à chaque vitesse de chauffage ont été calculés (Fig. II- 22).

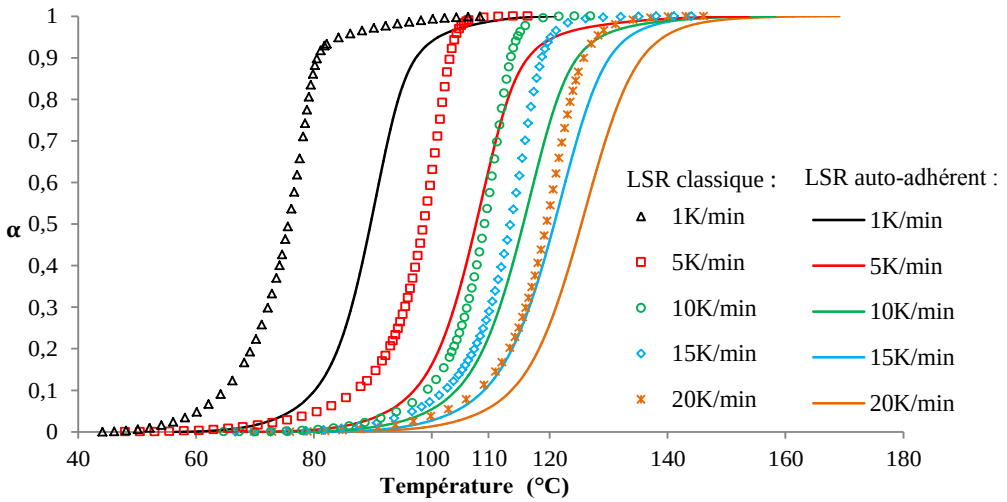


Fig. II- 22 : Taux d'avancement de la réaction obtenus à différentes vitesses de chauffe

Dans la suite, ces courbes serviront pour effectuer l'analyse isoconversionnelle, pour calculer le modèle de Kamal par estimation, ainsi que pour la comparaison avec les taux d'avancement calculés par les lois cinétiques.

9.1.1.2. Etude isoconversionnelle

En se basant sur le calcul isoconversionnel « sans modèle », les courbes de taux d'avancement sont utilisées pour calculer les énergies d'activation des réactions des deux LSR [109].

Ayant des mesures anisothermes, l'analyse est effectuée en utilisant l'Eq. II- 40 qui relie la forme logarithmique de la vitesse d'avancement de la réaction *ln(dα/dt)* à l'inverse de la température (1/T) [83]. Les points des taux d'avancement de la réaction sont choisis avec un pas de 0,1 (de 0,1 à 0,9). Pour chaque valeur de α, nous cherchons les valeurs de dα/dt et de la température correspondantes [82,109].

Les valeurs de *ln(dα/dt)* en fonction de 1000/T (K^{-1}) à différents taux d'avancement de la réticulation (Fig. II- 23) permettent de calculer les énergies d'activation apparentes qui sont les pentes des segments linéaires obtenus [82,89]. Il est clair que les valeurs d'énergie ne dépendent pas significativement de la température, au moins pour la plage d'avancement testée (0,1 à 0,9) [79].

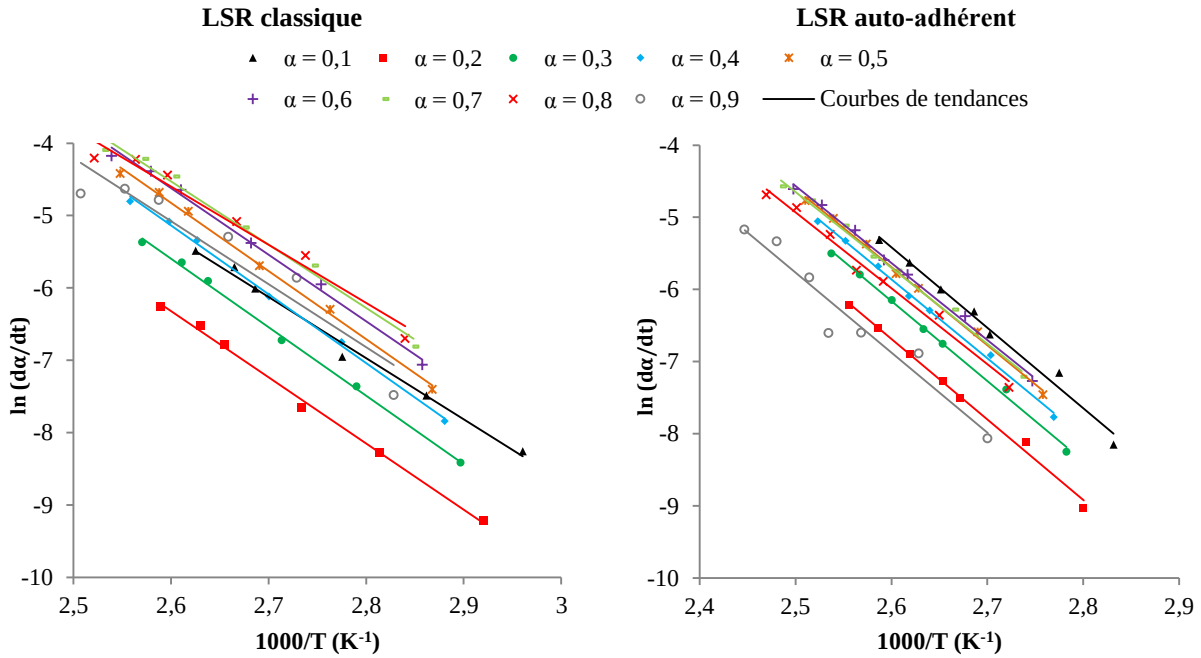


Fig. II- 23 : Calcul des énergies apparentes par l'approche « sans modèle »

Puis, les valeurs des énergies d'activation de chaque LSR, sont présentées dans la Fig. II- 24. Nous montrons les énergies d'activation mesurées correspondantes à chaque taux d'avancement et l'énergie moyenne. Nous présentons aussi les coefficients de corrélation des segments *ln(dα/dt)* pour chaque taux d'avancement α.

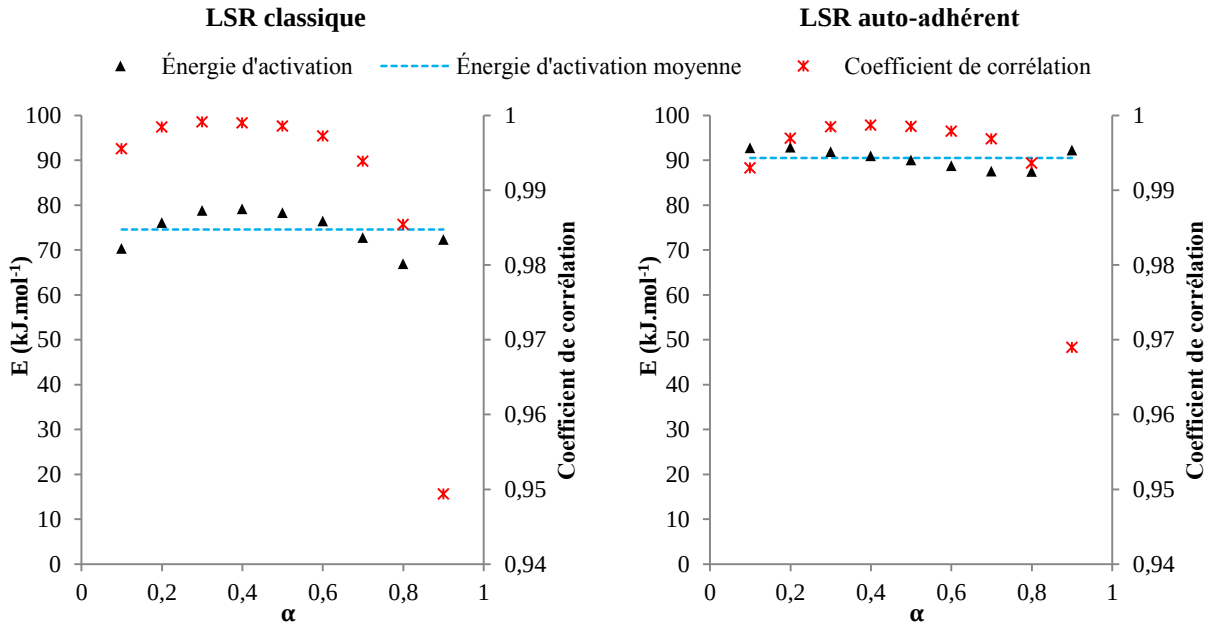


Fig. II- 24 : Energies d'activation apparentes obtenues pour différents taux d'avancement de la réaction

Les résultats montrent des énergies d'activation quasiment constantes avec de coefficients de corrélation supérieurs à 0,99, sauf aux points extrêmes. Une énergie

apparente E_α constante au cours de la réaction indiquera un mécanisme réactionnel global simple, pouvant être décrit par un modèle cinétique à une seule énergie d'activation [91]. Pour le modèle d'Isayev, cette condition d'avoir une seule énergie d'activation est déjà vérifiée (Eq. II- 37).

Par contre, pour le modèle de Kamal avec plusieurs énergies d'activation (E_1 et E_2), une énergie d'activation apparente constante implique deux possibilités d'après l'Eq. II- 38. Soit l'un des facteurs de fréquence A_1(ou A_2) est égal à zéro et alors $E_\alpha = E_1$ ou $E_\alpha = E_2$, soit les deux énergies E_1 et E_2 sont égales. Leroy [79] et Souid [85] montrent une version simplifiée du modèle de Kamal ayant E_1 égale à E_2 avec des conditions initiales $\alpha = 0$ à $t = 0$ et $A_1 << A_2$.

Nous remarquons que les deux LSR présentent des énergies d'activation apparentes différentes. L'énergie d'activation E_α du LSR classique est autour de 73600 $J.mol^{-1}$ tandis que celle du LSR ADH est autour de 90500 $J.mol^{-1}$ (Fig. II- 24). Sur les différents taux d'avancement de la réaction (Fig. II- 24), les énergies du LSR ADH paraissent plus stables que celles du LSR classique, elles se situent autour de la valeur moyenne (90500 $J.mol^{-1}$). Par contre, nous ne trouvons pas d'influence notable du taux d'avancement α sur l'énergie d'activation apparente, au moins sur l'intervalle choisi (0,1-0,9). La valeur de E_α peut donc être utilisée dans le modèle cinétique. Ceci indique que les données expérimentales peuvent être modélisées par un modèle avec un mécanisme unique thermiquement activé [85].

9.1.1.3. Calcul du modèle cinétique de Kamal

Dans cette partie, nous présentons le calcul du modèle cinétique de Kamal issu de nos mesures. Notre choix se porte sur ce modèle parce qu'il présente une continuité de calcul des phases d'induction et de réaction contrairement au modèle d'Isayev qui sépare ces deux phases. Pour une réticulation rapide qui présente des temps d'induction très court à hautes température (>110°C), comme celle du LSR, il est sûrement préférable d'avoir un modèle continu. En plus, nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'études de la cinétique des LSR qui utilisent le modèle d'Isayev. Pour des analyses empiriques, seul le modèle de Kamal a été calculé [75,106,110,111].

Comme déjà expliqué dans la partie bibliographique, le modèle de Kamal est calculé par une technique d'estimation des paramètres. Ce type de calcul consiste généralement en une optimisation numérique (moindres carrés) où tous les paramètres sont identifiés simultanément.

L'inconvénient majeur de l'utilisation d'une méthode d'identification simultanée de l'énergie d'activation (E_x) et du facteur de fréquence (A_x) d'une loi d'Arrhenius est que ces paramètres sont fortement corrélés [81]. Par conséquent, il y a un risque d'identifier plusieurs couples de paramètres (E_x, A_x) qui permettent de simuler les courbes $\alpha(t)$, mais qui n'ont pas de signification physique [85]. Ce risque est plus

important dans le cas d'un modèle de Kamal, dans lequel deux couples (A_1, E_1) et (A_2, E_2) doivent être identifiés [112].

Devant cette problématique, apparaît l'importance de l'analyse isoconversionnelle précédente et de l'utilisation du modèle de Kamal simplifié [79,85]. En effet, le couplage de l'analyse isoconversionnelle et du modèle simplifié permet de réduire le nombre d'énergies d'activation à estimer (E au lieu de E_1 et E_2) et d'avoir la valeur d'une variable expérimentale utilisable pour l'estimation : l'énergie d'activation apparente E_α. Connaissant la valeur de E, il est ensuite possible d'estimer le facteur de fréquence A et la fonction cinétique *f(α)* à partir des mesures du taux de d'avancement ou de la vitesse de réaction [113].

La première étape dans le calcul des paramètres du modèle de Kamal est d'imposer la valeur de E calculée par l'analyse isoconversionnelle et d'estimer des valeurs de A_1, A_2, m et n. Ensuite, les valeurs des taux d'avancement α du modèle sont calculées par la méthode numérique de Runge-Kutta d'ordre 4 [80] à partir des paramètres estimés. Les taux expérimentaux et calculés sont comparés par le critère des moindres carrés ordinaires (MCO). Finalement, ce critère est minimisé à l'aide du solveur.

Ce procédé est effectué pour les deux LSR classique et ADH. Les paramètres des modèles obtenus sont présentés dans le Tableau II- 3.

	LSR classique	***LSR ADH***
E (J.mol^{-1})	*73600*	*90500*
A_1 (s^{-1})	*2,11 x10^{+7}*	*2,6 x10^{+9}*
A_2 (s^{-1})	*6,97 x10^{+8}*	*6,98 x10^{+10}*
m	*1,31*	*1*
n	*1*	*1,48*

Tableau II- 3 : Paramètres des modèles de Kamal pour les deux LSR, classique et ADH

Nous remarquons que le modèle de Kamal obtenu pour le LSR classique est d'ordre 1 (n = 1). Malgré qu'un modèle autocatalytique d'ordre 2 apporte qualitativement une meilleure description des données, nous n'avons pas trouvé de modèle d'ordre 2 qui décrit bien la réticulation. Dans la suite, les comparaisons (expérimental vs modèle) montreront que notre modèle est bien adapté à la réaction du LSR.

Les taux d'avancement de la réaction calculés par la loi de Kamal (Fig. II- 25) montrent une bonne cohérence avec les taux expérimentaux pour les différentes vitesses de montée en température.

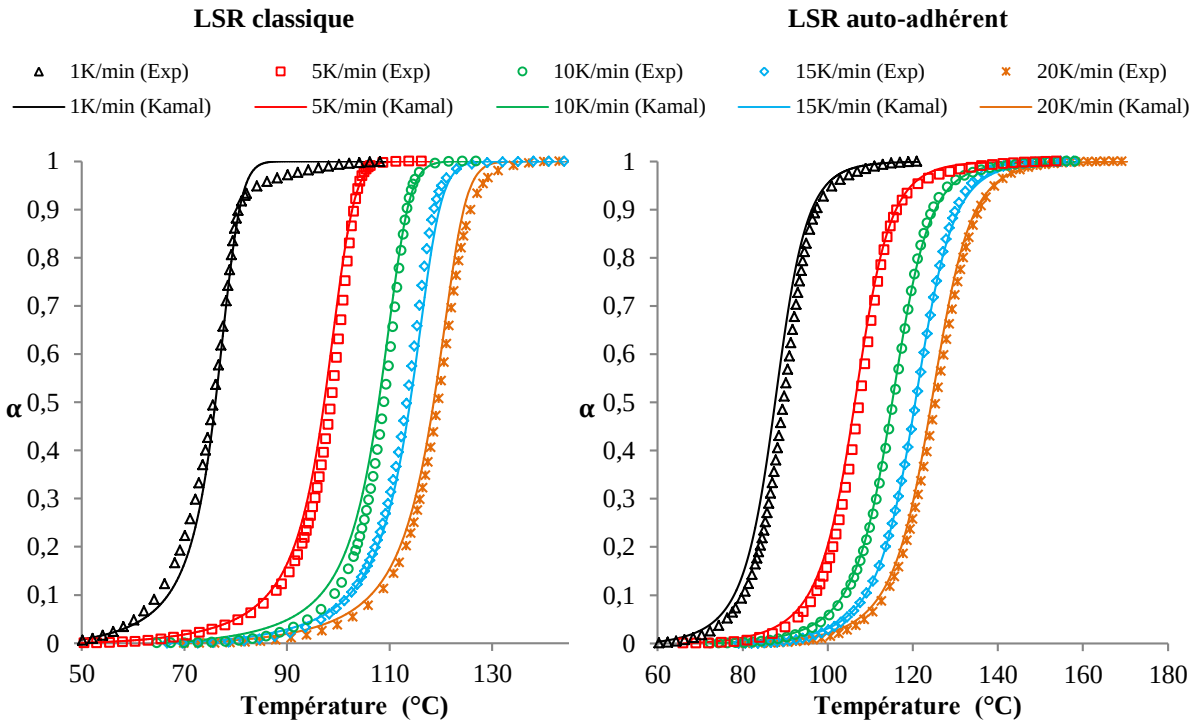


Fig. II- 25 : Comparaison des taux d'avancement expérimentaux et calculés par la loi de Kamal à différentes rampes de température

Seule la mesure du LSR classique à 1 $K.min^{-1}$ montre un léger décalage au niveau du dernier changement de pente. Cette mesure est répétée plusieurs fois, en vérifiant les bornes d'intégrale choisies pour calculer le taux α à partir du flux thermique. Nous obtenons toujours la même allure. Toutefois, une montée en température à une telle vitesse est réalisée pour des mesures en laboratoire, elle ne représente pas les rampes de chauffage réelles.

Pour approfondir l'analyse, nous confrontons les vitesses d'avancement de la réaction dα/dt expérimentales et calculées dans la Fig. II- 26. La vitesse de réaction dépend de la vitesse de la diffusion thermique dans la matière et met en évidence la plage de température sur laquelle la réaction se produit.

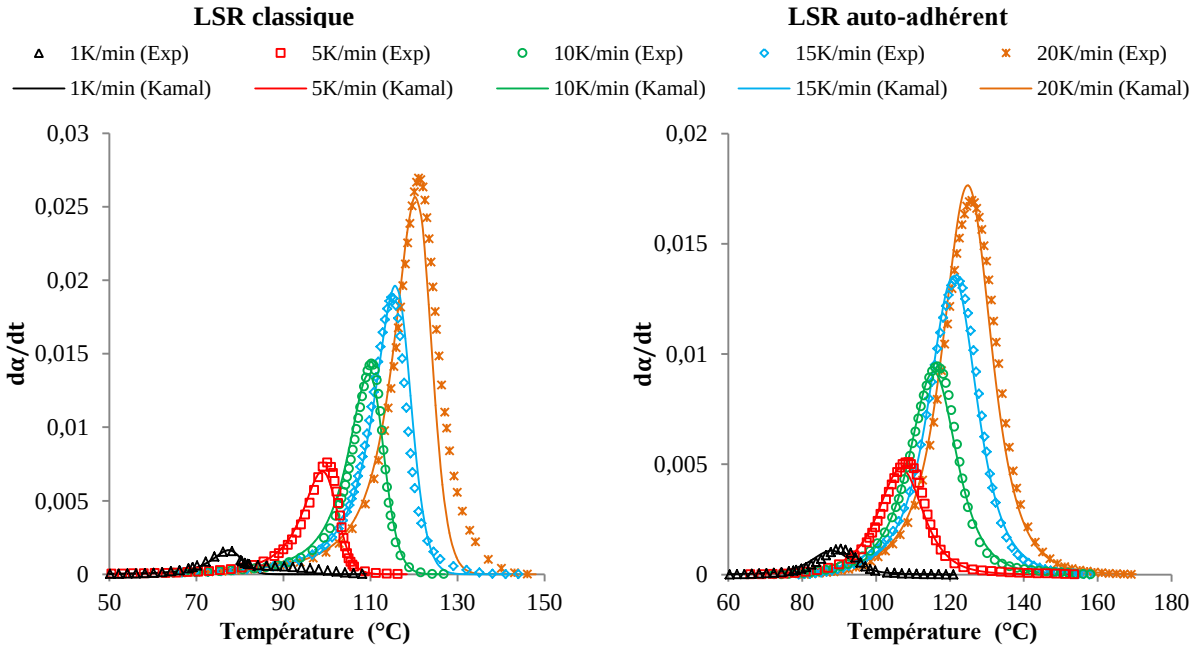


Fig. II- 26 : Comparaison des vitesses de réticulation expérimentales et calculées par la loi de Kamal à différentes rampes de température

Les courbes se ressemblent bien aux niveaux des allures et des pics des courbes. Ce qui montre l'adéquation du modèle de Kamal pour décrire le taux d'avancement et pour avoir une vitesse de réaction adaptée à la réticulation des LSR.

9.1.2. Etude rhéo-cinétique

Des mesures cinétiques des LSR sont réalisées sur le rhéomètre plan-plan (décrit dans § 8.1. Protocole opératoire) afin d'étudier la cinétique de la matière et sortir un modèle cinétique basé sur l'évolution mécanique du matériau.

En mode dynamique à 1 Hz de fréquence et 0,5 % de déformation, des mesures isothermes de la réticulation n'ont été réalisables qu'à des températures basses et moyennes (jusqu'à 120°C). À partir de cette température, la cinétique de la matière devient très rapide [114], la réaction est quasiment achevée durant la mise en place de l'échantillon et l'initialisation de la mesure, et donc avant le début de l'acquisition.

Par ailleurs, des mesures de balayage en température sont effectuées à différentes vitesses de chauffage (1 $K.min^{-1}$ à 7 $K.min^{-1}$) dans le but de calculer un modèle cinétique. Mais avant de calculer un tel modèle basé sur ces derniers essais, nous comparerons les balayages en température réalisés en DSC aux balayages rhéométriques. Une telle comparaison nous permettra de mettre en évidence la méthode (thermique ou rhéométrique) la plus adaptée à la description de la réticulation. Le calcul du point de gel sera un facteur crucial de cette comparaison, il va nous permettre de mieux comprendre le comportement, thermique et mécanique à la phase de transition liquide-gel.

9.1.2.1. Mesures rhéométriques

Comme nous avons déjà noté, les mesures rhéométriques isothermes, présentées dans la Fig. II- 27, montrent une cinétique rapide à partir de 100°C. Ceci apparaît clairement par le décalage entre les courbes mesurées à 80°C et à des températures plus élevées (100°C et plus).

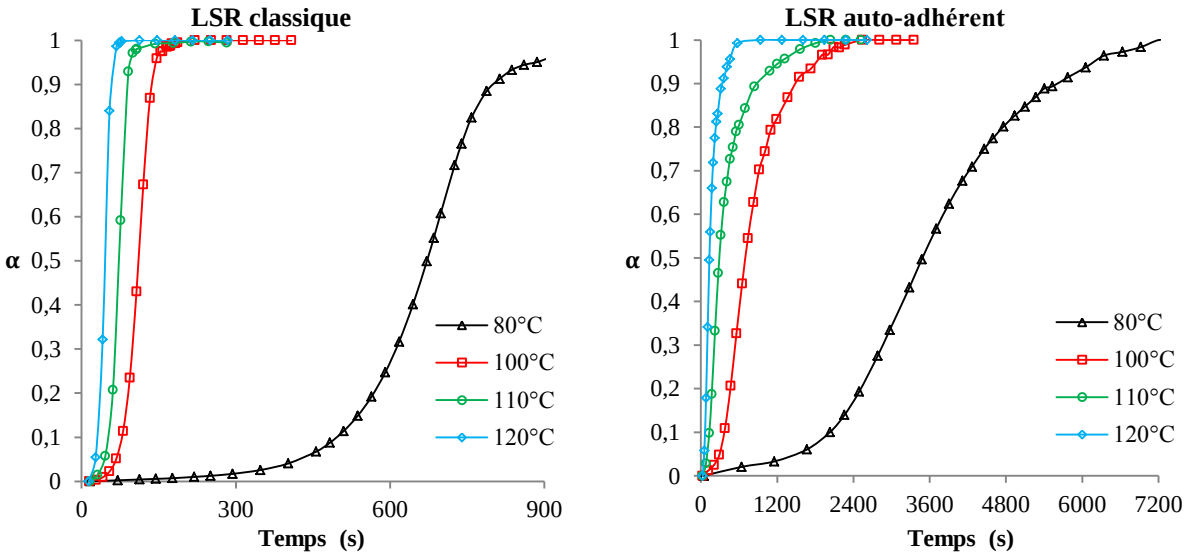


Fig. II- 27 : Taux d'avancement de la réaction obtenus par des mesures rhéométriques isothermes

Ce phénomène, lié à l'activation des groupements chimiques existants dans la matière, a rendu difficile la mesure de la réticulation à des températures supérieures à 120°C. Le temps de la mise en place de l'échantillon, qui ne dépasse pas 30 s, est déjà suffisant pour réaliser complètement la réaction. Nous remarquons ainsi que pour des températures supérieures à 100°C, la réticulation rapide rend le nombre de points acquis très petit (surtout pour le LSR classique) malgré le petit pas de temps utilisé.

Ces résultats rendent le calcul d'un modèle cinétique, basé sur les mesures isothermes, difficile. En effet, les mesures isothermes obtenues ne couvrent pas la plage de températures de moulage du LSR (jusqu'à 180°C), le modèle ne sera pas représentatif.

En comparant les deux LSR, nous observons que la matière adhérente présente une cinétique beaucoup plus lente (≈ 8 fois) par rapport au LSR classique. Par contre, les deux cinétiques deviennent quasiment identiques au-dessus de 110°C, probablement par l'activation thermique des groupements et promoteurs d'adhésion. Par ailleurs, les courbes du LSR ADH présentent une fin de réaction plus lente traduite par le dernier changement progressif de la pente de la courbe.

Les mesures anisothermes sont présentées dans la Fig. II- 28. Elles montrent toujours le ralentissement final et le retard de démarrage de la réaction du LSR ADH par rapport à celle du LSR classique.

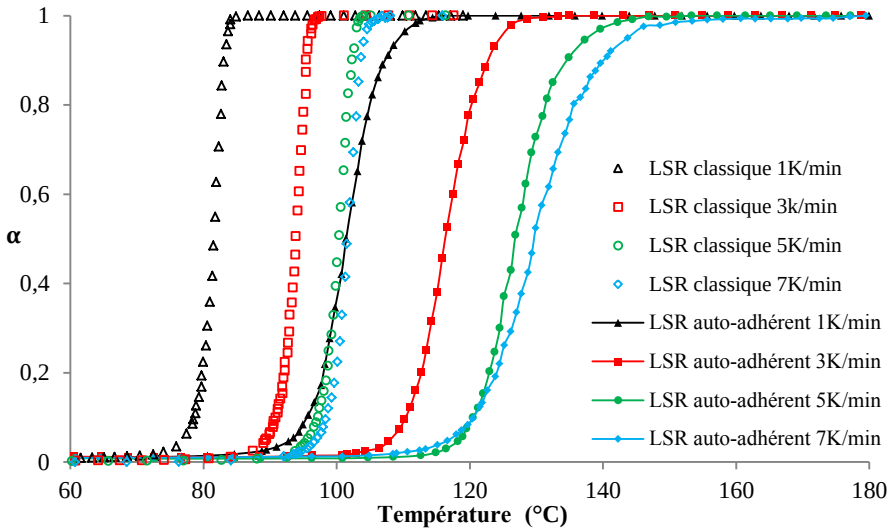


Fig. II- 28 : Taux d'avancement de la réaction obtenus par des mesures rhéométriques à différentes vitesses de chauffage

Pour les mêmes raisons expliquées dans le paragraphe « 9.1.1.3. Calcul du modèle cinétique », nous choisissons le modèle de Kamal. Or, une comparaison avec les essais calorimétriques réalisées sur les mêmes vitesses de chauffage montre un décalage important entre les deux méthodes calorimétrique et rhéométrique (Fig. II-29). Ainsi, les conditions physiques ne sont pas identiques : en DSC la température de l'échantillon est homogène grâce à la petite taille du creuset, tandis qu'en rhéométrie, l'homogénéité thermique dans l'échantillon dépend fortement des conditions de l'entourage et de l'isolation thermique du rhéomètre vu la quantité de LSR utilisée.

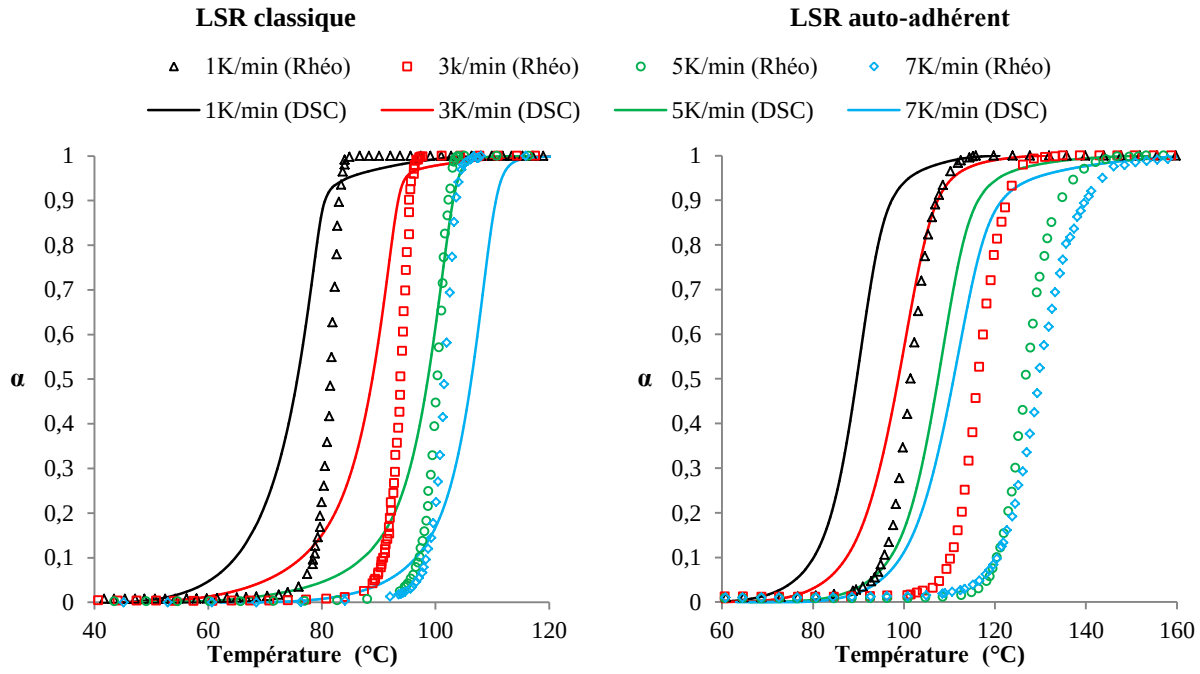


Fig. II- 29 : Comparaison des mesures thermo-cinétiques et rhéo-cinétiques en balayage de température

Les mesures thermiques décèlent une réaction plus précoce que les mesures rhéométriques pour les deux matières. Pour le LSR classique, nous observons le décalage notamment au démarrage de la réaction. Tandis que dans le cas ADH, le décalage varie en 15°C à 20°C pour des réactions réalisées dans les mêmes conditions de chauffage. Pour mettre en évidence ce décalage, une étude du point de gel est effectuée par la suite. Cette analyse nous permettra de montrer lequel des deux aspects, thermique ou rhéométriques, est le plus représentatif de la réaction.

9.1.2.2. Détermination du point de gel

Parmi les méthodes expliquées dans le paragraphe « 3.3.3.Détermination du point de gel », nous avons choisi la méthode de Winter [57] pour calculer le point de gel.

Etant donnée la réticulation rapide du LSR à haute température, les essais sont réalisés à des températures moyennes (70 à 100°C). À ces températures, nous pouvons effectuer des mesures reproductibles à différentes fréquences. Des essais ont été faits à 110°C et 120°C mais le point de gel a été atteint durant la mise en place de l'échantillon.

Revenons à la définition de Winter [53] qui considère le point de gel indépendant de la fréquence de sollicitation. L'évolution de *tan δ* tracée en fonction du temps à différentes pulsations (Fig. II- 30), montre que les courbes se croisent en un point unique correspondant au point de gel dans le cas d'un LSR classique.

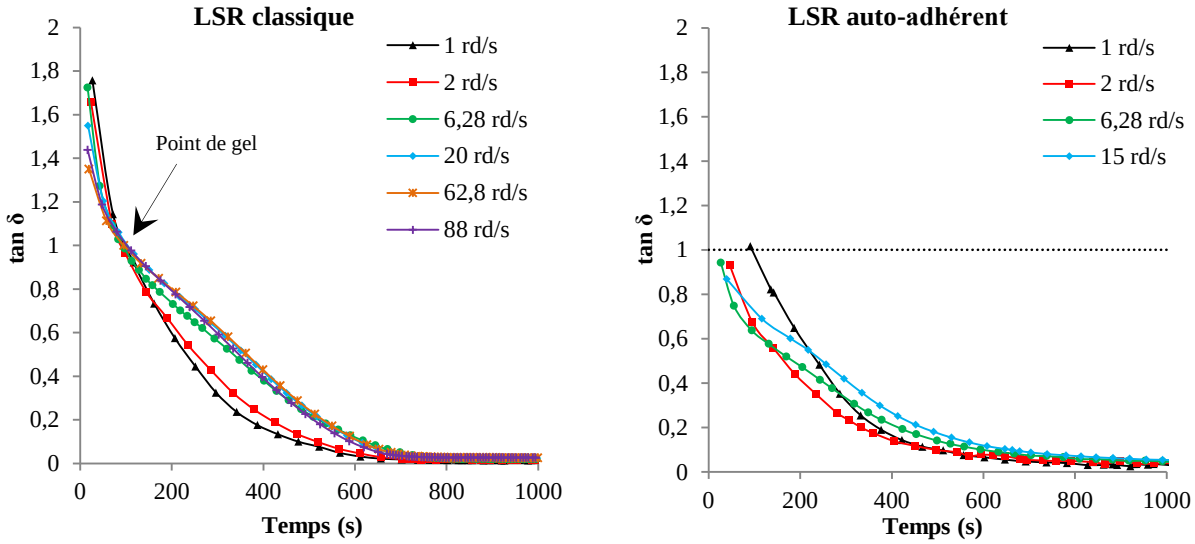


Fig. II- 30 : Détermination du point de gel par le croisement de mesures rhéométriques à différentes pulsations

Le point de gel obtenu respecte bien le critère de Winter [60]. La valeur de *tan δ* est à peu près égale à 1. Par contre, les courbes du LSR ADH ne se croisent pas, malgré la répétition des essais avec des échantillons qui ont été pris de plusieurs cartouches fournies à des dates différentes.

Pour analyser ce résultat inattendu, les modules élastique *G'* et visqueux *G''* sont représentés à différentes températures (Fig. II- 31).

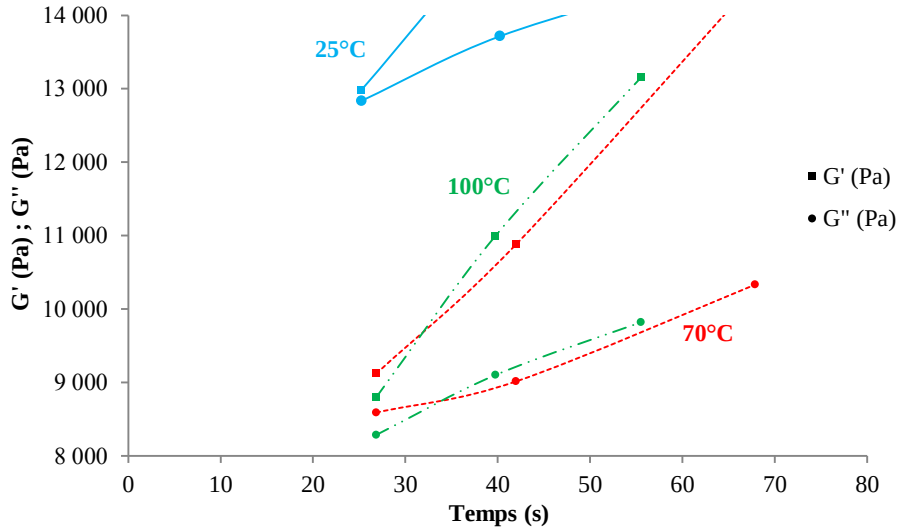


Fig. II- 31 : Absence du croisement des modules, élastique et visqueux, du LSR ADH à différentes températures

Le matériau montre des résultats identiques à ceux de la partie « 8.2.Analyse des mesures rhéométriques », les courbes des modules ne se coupent pas, même à température ambiante (25°C). Nous avons effectué des mesures de vérification du croisement (*G'- G''*) pour les deux composants (A et B) du LSR ADH. Les résultats, présentés dans la Fig. II- 32, montrent le croisement des modules pour le composant A. Il présente un comportement classique d'un matériau ayant un temps de gel qui diminue avec la température.

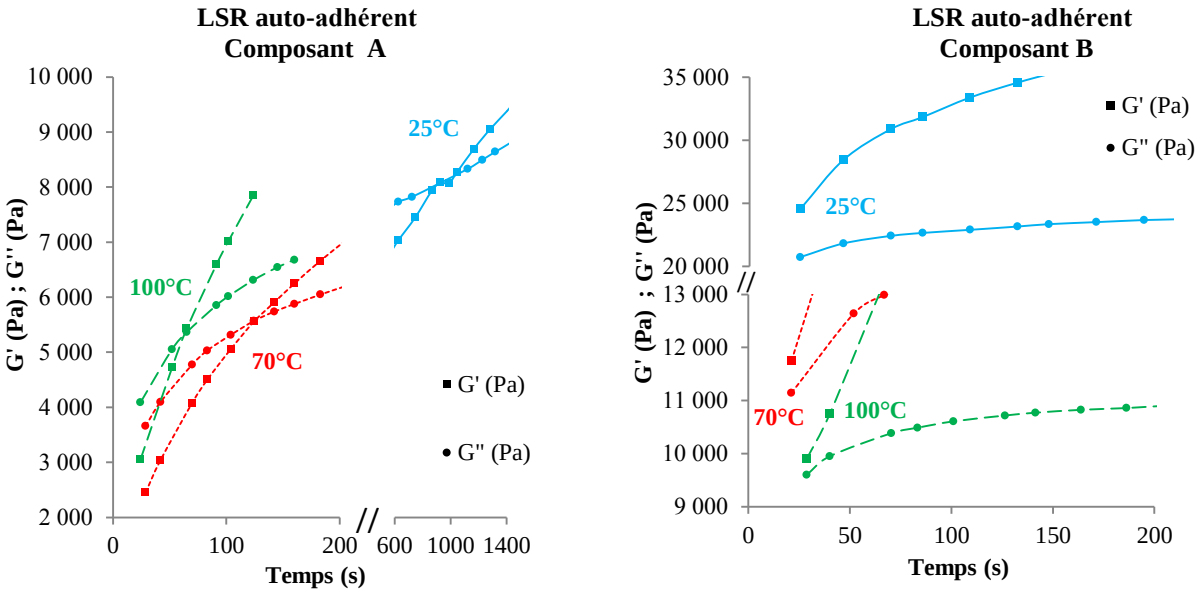


Fig. II- 32 : Vérification du croisement des modules, élastique et visqueux, des composants du LSR ADH à différentes températures

Le composant B présente un état gélifié quelle que soit la température. Nous ne pouvons expliquer ce phénomène que par la présence des promoteurs d'adhésion. En effet, ils sont le seul élément différent entre les deux formulations des LSR (à notre connaissance). En absence d'un point de gel défini pour le LSR ADH, nous concentrons l'étude sur le LSR classique.

Dans la littérature, il y a plusieurs discussions concernant le calcul d'une énergie d'activation de gélification à partir du temps de gel à des températures différentes [115,116]. Etant donné que la gélification représente une partie spécifique de l'avancement de la réaction, selon Yang et Suspene [117] la dépendance du temps de gel à la température peut être exprimée par une loi de type Arrhenius (Eq. II- 41).

$$ln(t_{gel}) = lnt_{g0} + \frac{1}{T}.\frac{E_a}{R} \qquad \textit{Eq. II- 41}$$

$ln(t_{g0})$ est une constante de temps d'induction. Les valeurs de temps de gel obtenues sur la plage de température (70 à 100°C avec un pas de 10°C) sont présentées dans la Fig. II- 33. Nous observons une linéarité parfaite des résultats, avec un coefficient de corrélation égal à 1.

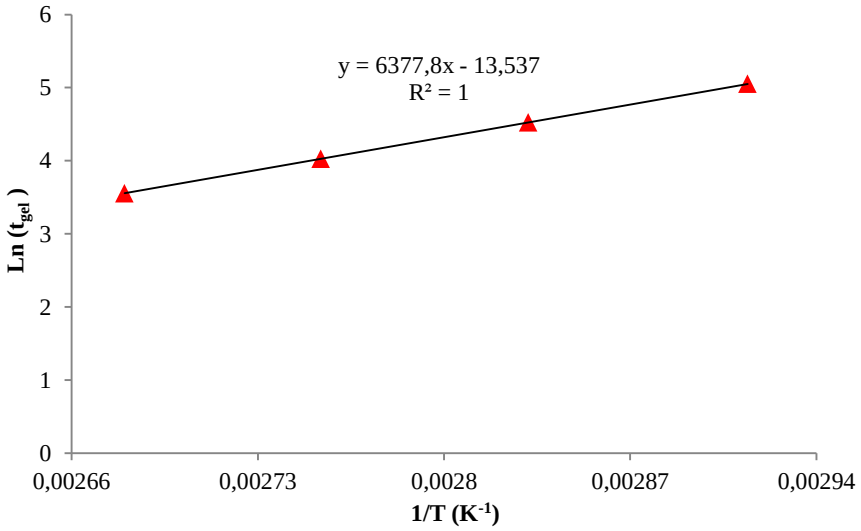


Fig. II- 33 : Point de gel critique suivant une loi d'Arrhenius en fonction de la température

Le terme E_a/R étant la pente de la droite, l'énergie d'activation E_a de gélification calculé est proche de 53 kJ.mol^{-1}.

A partir d'une loi d'Arrhenius (Eq. II- 41), Adami [118] propose un modèle du temps de gel en fonction des concentrations en inhibiteur et en catalyseur. Mais n'ayant pas d'informations exactes sur la formulation chimique des LSR, nous restons sur l'aspect rhéométrique du temps de gel.

Pour vérifier l'effet du temps de gel sur le comportement mécanique de la matière, les évolutions des viscosités mesurées à la même température (80°C) à différentes fréquences, sont présentées dans la Fig. II- 34.

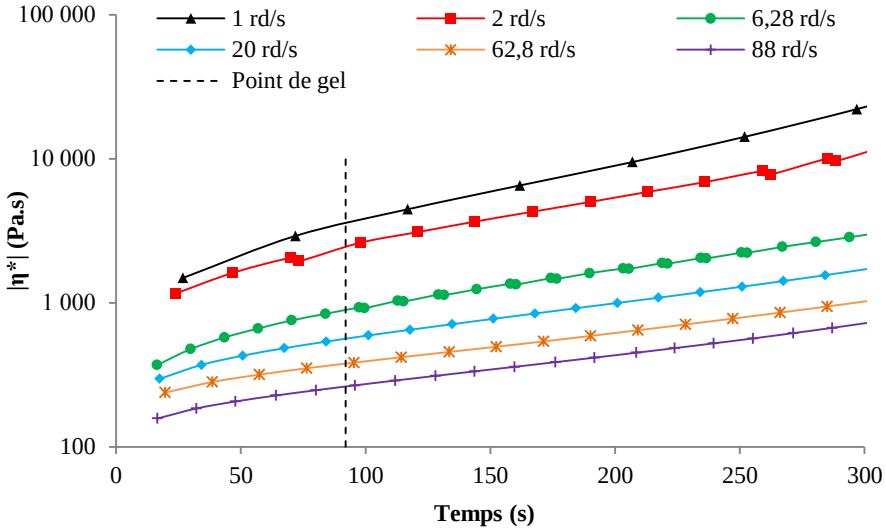


Fig. II- 34 : Evolution de la viscosité complexe durant la réticulation des LSR à différentes pulsations

Si nous mettons de côté l'influence de la fréquence sur la vitesse d'évolution de $|\eta^*|$, le comportement mécanique ne présente aucune variation significative au niveau du point de gel, malgré l'augmentation rapide de la viscosité au voisinage de ce point. En effet, cette augmentation n'est pas bien définie et son point de départ dépend de la fréquence. La détermination du point de gel à partir de la viscosité complexe paraît donc ambiguë (Fig. II- 34) [66]. À part le point d'intersection des courbes de *tan* δ à différentes fréquences qui nécessitent plusieurs mesures (une mesure par fréquence), le croisement des modules, élastique et visqueux, est le seul indice permettant de prévoir la zone du temps de gel à partir d'une seule mesure.

Dans la Fig. II- 35, le croisement des modules est comparé à l'avancement de la réaction correspondante de la même mesure (Eq. II- 16).

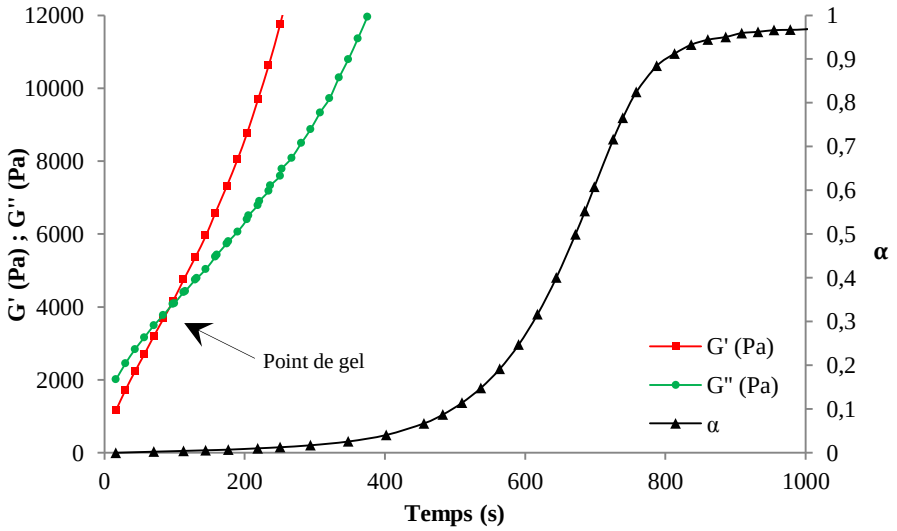


Fig. II- 35 : Indice de point de gel présenté par le croisement des modules, élastique et visqueux, du LSR classique durant la réticulation à 80°C

Selon la courbe rhéométrique au point de gel, l'avancement de la réaction est quasiment nul. Le point de gel est situé avant le démarrage rhéométrique de la réaction (Fig. II- 35). Cela montre que les mesures rhéométriques ne présentent pas l'évolution de la réticulation du LSR correctement. Malgré un aspect initial du matériau plus proche d'un élastomère vulcanisable dont la cinétique est souvent décrite par des courbes rhéométriques, la matière LSR a un comportement rhéologique analogue à celui d'un thermodurcissable classique lors de sa réticulation. En effet, lors de la réticulation, un thermodurcissable a un point de gel qui apparaît avant le démarrage de la réaction détectée par caractérisation mécanique. Il est formé de petites chaînes moléculaires qui croissent et se connectent avant de former un réseau macroscopique susceptible d'influencer le comportement mécanique [119].

Une comparaison des mesures des taux d'avancement rhéo-cinétiques et des taux d'avancement thermo-cinétiques de la réaction permet d'observer la position du point de gel par rapport à l'avancement thermique de la réaction. Or n'ayant pas de mesures calorimétriques isothermes, nous avons utilisé le modèle cinétique de Kamal calculé dans la partie « 9.1.1.3.Calcul du modèle cinétique » pour tracer des courbes α isothermes. Nous commençons par comparer les courbes α isothermes à différentes températures (Fig. II- 36).

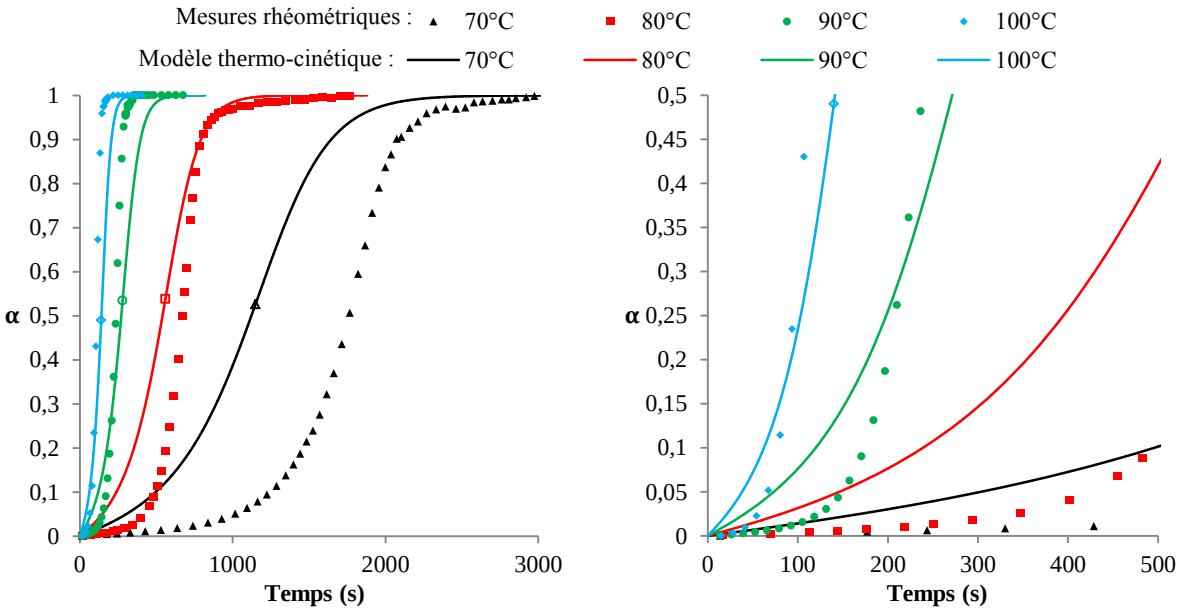


Fig. II- 36 : Comparaison des mesures, rhéométriques et thermo-cinétiques, des taux d'avancement de la réaction à différentes températures

Les résultats montrent un décalage important entre les courbes obtenues par les deux méthodes de calcul, surtout à basses températures, 70°C et 80°C (Fig. II- 36). En zoomant sur la zone de démarrage de la réaction (Fig. II- 36 droite), nous remarquons que les courbes thermo-cinétiques sont toujours en avance relativement aux courbes rhéo-cinétiques. À haute température, les courbes se croisent mais toujours avec un démarrage plus rapide présenté par les courbes thermiques.

Dans la Fig. II- 37 ci-dessous, nous comparons la courbe α thermo-cinétique mesurée à 80°C de la figure précédente, au point de gel de la Fig. II- 35. Nous observons un taux d'avancement α plus grand que celui obtenu avec la mesure rhéo-cinétique.

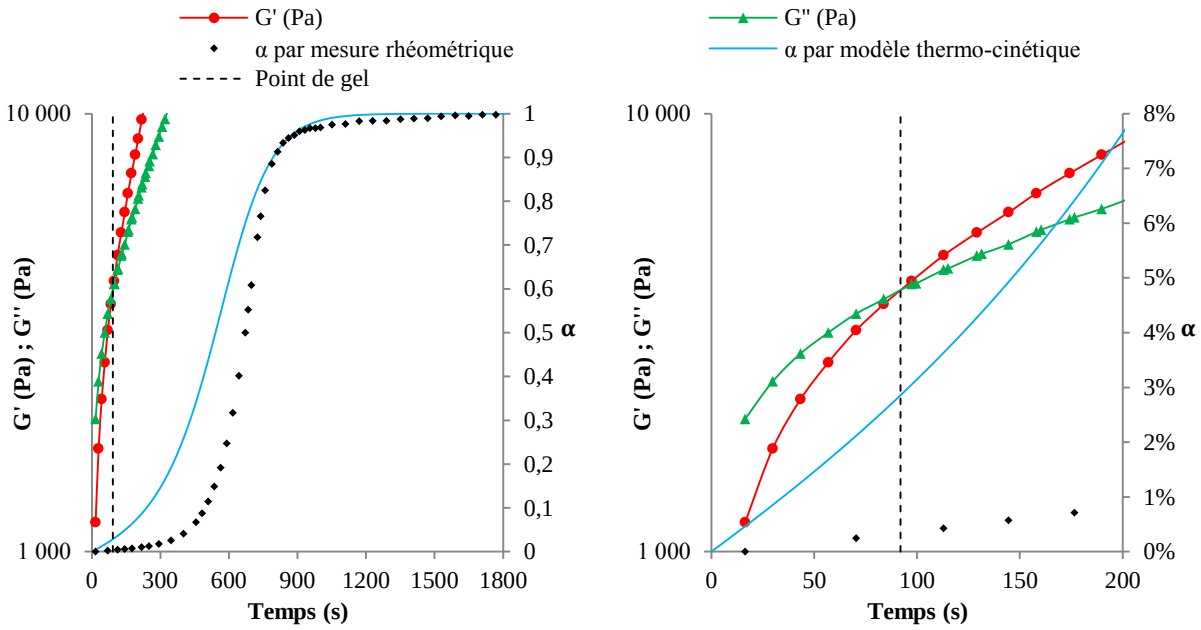


Fig. II- 37 : Comparaison de l'avancement thermique et rhéométrique de la réticulation par rapport au point de gel à 80°C

Le démarrage thermocinétique de la réticulation est avancé par rapport à celui décrit par la rhéométrie. En agrandissant la figure dans la zone du temps de gel (Fig. II- 37 droite), nous trouvons un taux d'avancement α thermo-cinétique égal à 2,8 % au point de gel. Ce taux d'avancement thermique au point de gel augmente à 5 % à 100°C. Dans les deux cas, le taux d'avancement rhéométrique ne dépasse pas 0,5 % (Fig. II- 38), cette valeur relativement petite paraît logique, du fait que la mesure rhéométrique traduit le comportement mécanique de la matière qui ne devient détectable qu'après le point de gel.

Selon la théorie de Carothers [120], une équation générale qui lie le taux d'avancement de la réaction, la polymérisation, et la fonctionnalité peut être développée (Eq. II- 42). Le taux d'avancement de la réticulation au point de gel (α_{gel}) est indépendant de la température.

$$\alpha_{gel} = \frac{2}{f}\left(1 - \frac{1}{DP_n}\right) \qquad \textit{Eq. II- 42}$$

f est la fonctionnalité moyenne (nombre moyen de groupes fonctionnels par molécule monomère) et DP_n est le degré de polymérisation moyen en nombre. Au point de gel, DP_n tend vers l'infini à cause de la formation du réseau qui implique une macromolécule de masse molaire infinie. Par conséquent, α_{gel} tend vers *2/f*, d'où α_{gel} ne dépend que de la composition initiale.

Pour vérifier expérimentalement l'indépendance du taux d'avancement de la réaction au point de gel α_{gel} de la température, nous présentons, dans la Fig. II- 38, les différentes α_{gel} calculés rhéométriquement et thermiquement sur plusieurs températures comprises entre 70°C et 100°C.

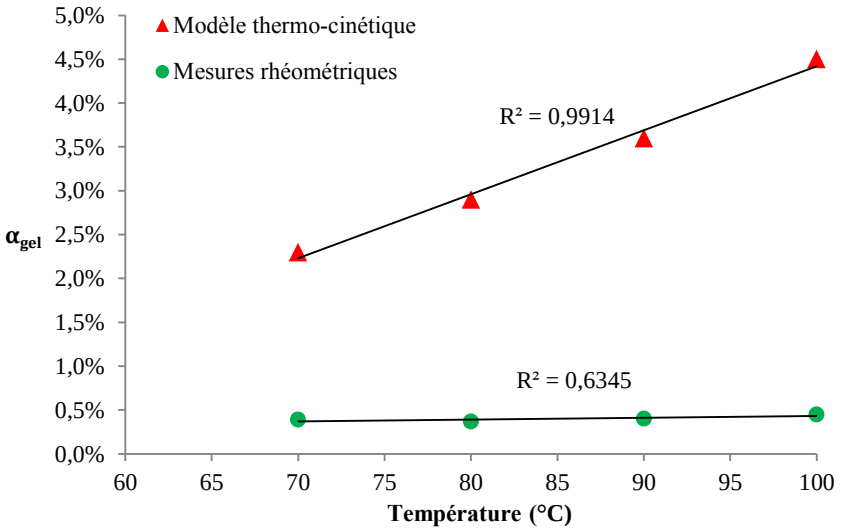


Fig. II- 38 : Taux d'avancement de la réaction au point de gel en fonction de la température

Nous remarquons que les α_{gel} rhéométriques respectent à peu près cette indépendance de la température, les valeurs sont quasiment stable vers 0,5 % (Fig. II- 38) avec un coefficient de détermination voisine de 0,63. Par contre, les valeurs obtenues thermiquement évoluent avec la température, mais avec un coefficient de détermination meilleur (0,99). Ces résultats s'accordent avec la théorie de Carothers dans le cas de mesures rhéométriques où l'avancement de la réaction exprime une évolution du comportement mécanique de la matière, c'est la méthode (rhéométrique) avec laquelle le point de gel a été déterminé.

En outre, un facteur supplémentaire devrait faire augmenter les valeurs des α_{gel} thermiques ci-dessus (Fig. II- 38). En effet, un temps de quelques secondes est perdu entre la mise en place de l'échantillon et le début de l'acquisition lors des essais rhéométriques (Fig. II- 39).

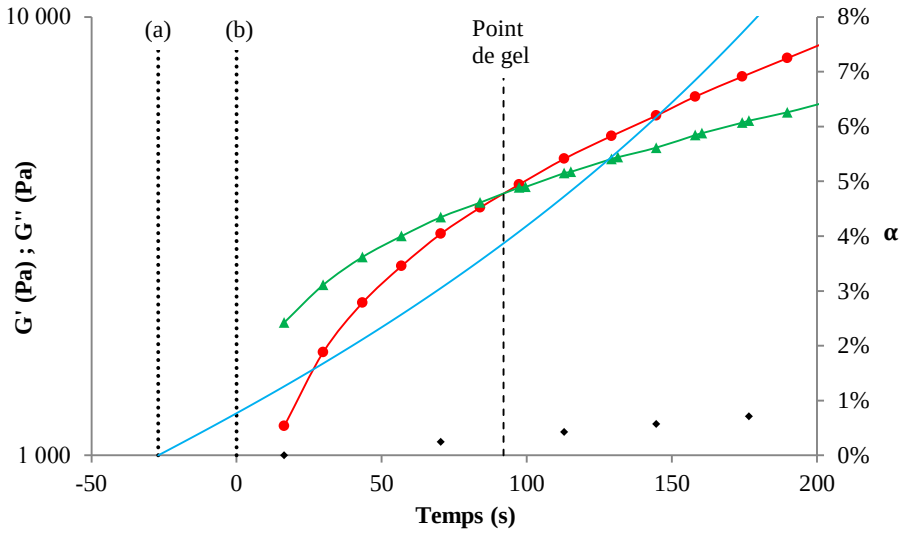


Fig. II- 39 : Comparaison de l'avancement thermique et rhéométrique de la réticulation par rapport au point de gel à 80°C en ajoutant le temps de la mise en place de l'échantillon (correction de la Fig. II- 37). ***(a)*** *: Mise en place de l'échantillon,* ***(b)*** *: Début de l'acquisition du rhéomètre*

En ajoutant cet écart à la comparaison (Fig. II- 39), les courbes thermiques, de la Fig. II- 37, seront décalées à gauche. Autrement dit, la réaction thermique démarre dès la mise en place de l'échantillon sur le plateau chaud du rhéomètre. Nous nous retrouverons avec des taux d'avancement thermo-cinétiques plus élevés au point de gel. Dans l'exemple de la Fig. II- 39, α thermo-cinétique sera égal à 3,9 % (Fig. II- 39) au lieu de 2,8 % (Fig. II- 37).

En conclusion, nous constatons que les mesures rhéométriques ne permettent pas la représentation complète de la réaction chimique surtout au début de la réticulation, elles expriment uniquement l'évolution du comportement mécanique de la matière. Un modèle cinétique basé sur ces mesures rhéométriques sera donc erroné et ne décrira pas la totalité de la réaction, contrairement aux mesures thermiques. Par conséquent, nous retenons les modèles de Kamal, des deux LSR, calculés avec des mesures calorimétriques pour la suite de notre étude.

Malgré le choix de la loi de Kamal qui ne sépare pas la phase d'induction de celle de réticulation, nous proposons une nouvelle méthode pour déterminer le temps d'induction. Elle consiste à définir le temps d'induction comme le temps correspondant au point de gel. En effet, les résultats observés dans la Fig. II- 38 ont montré qu'à ce temps le taux d'avancement est légèrement supérieur au plateau nul, ce qui s'accorde avec la méthode de Karam (§ 3.4.1. Modèle d'Isayev). Le temps d'induction déterminé est aussi inférieur à celui de Coran (§ 3.4.1. Modèle d'Isayev), la valeur obtenue est donc un compromis entre les valeurs identifiées par les deux autres méthodes (Coran et Karam).

10. Lois de comportement thermique

L'évolution de la réticulation dépend fortement des conditions thermiques de la mise en œuvre. Les échanges thermiques sont décrits par l'équation de la chaleur avec un terme source de chaleur noté Q (Eq. II- 43). C'est la chaleur volumique dégagée par la réaction exothermique de réticulation. Il est proportionnel à la vitesse de la réaction dα/dt et à l'enthalpie de la réticulation ΔH.

$$\rho . C_p(T) . \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] + \underbrace{\rho . \Delta H . \frac{d\alpha}{dt}}_{Q} \qquad \textit{Eq. II- 43}$$

L'équation fait apparaître l'ensemble des paramètres thermo-physiques nécessaires à la modélisation thermique de la réticulation du LSR : la masse volumique ρ, la conductivité thermique λ, la chaleur spécifique C_p, et l'enthalpie totale de la réticulation ΔH.

Dans la simulation du moulage (ou surmoulage) LSR, nous couplons la thermique de chauffage à la cinétique de la matière en supposant que la cavité est déjà remplie de matière. Le milieu est donc statique, avec un terme de convection nul.

11. Caractérisation des inserts plastiques

Pour étudier l'évolution des inserts plastiques durant le procédé de surmoulage, les matières polyamide (définies dans le § 4. Présentation des matériaux étudiés) ont été caractérisées en DSC.

Dans un premier temps, les chaleurs spécifiques des grains PA (naturels et chargés) sont mesurées par la méthode « Topem » en balayage en température (0°C à 300°C) (Fig. II- 40). La plage de température choisie couvre largement les conditions thermiques dans lesquelles auront lieu les essais de surmoulage réels (25°C à 180°C).

Une fois les inserts PA fabriqués (voir chapitre 3), les chaleurs spécifiques des inserts ont été mesurées dans les mêmes conditions. La comparaison des deux mesures (Fig. II- 40) permet de vérifier l'évolution des propriétés des matériaux.

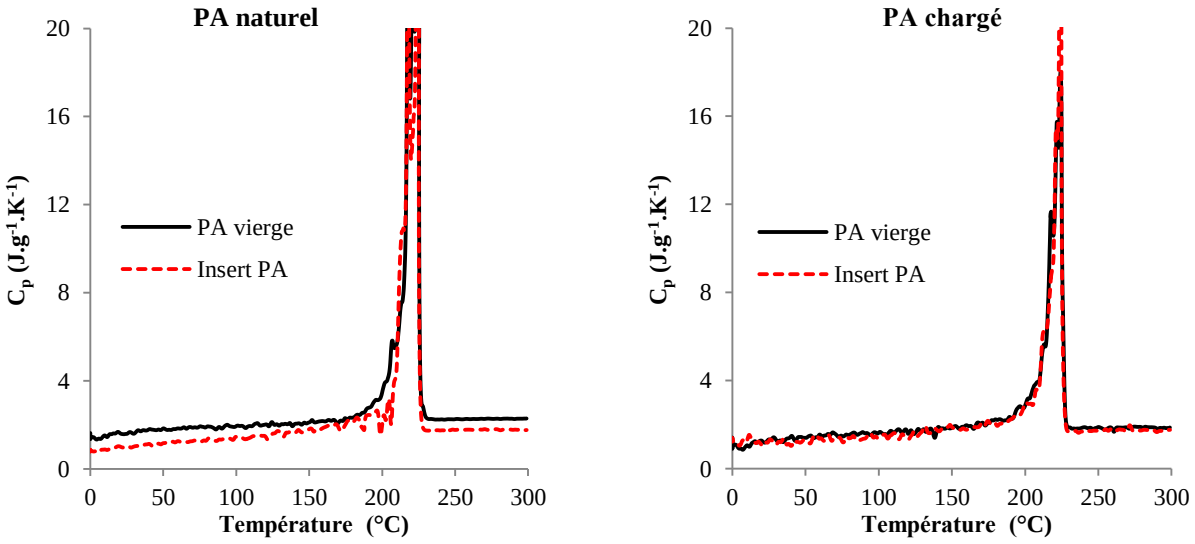


Fig. II- 40 : Chaleurs spécifiques des grains de PA vierges et des inserts PA réalisées par Topem

Dans une première phase (0°C à 190°C), nous observons une évolution linéaire des chaleurs spécifiques. Les C_p montrent ensuite une évolution importante au-delà de 190°C pour les deux types de PA (Fig. II- 40). Le signal est lié à un phénomène réversible : la fusion du PA (§ 3.2.1.2. Méthode « Topem »). Ce résultat correspond à la littérature qui annonce un point de fusion du PA6 vers 220°C [121].

En outre, le C_p de l'insert PA naturel montre un léger décalage (inférieur à 1 J.g^{-1}.K^{-1}) par rapport au C_p de la matière vierge (Fig. II- 40), tout en gardant les mêmes allures des courbes. Par contre, le PA chargé garde exactement les mêmes évolutions pour les granulés et l'insert (Fig. II- 40).

Afin d'avoir un modèle de l'évolution de la chaleur spécifique des inserts PA, nous traçons la courbe de tendance correspondante sur la plage 15°C à 190°C (Fig. II- 41). La plage de température choisie permet d'éliminer le pic dû à la fusion du PA. Cet

intervalle (15°C-190°C) est suffisant pour représenter les conditions thermiques réelles (25°C-180°C). Ce modèle sera intégré dans la modélisation du dispositif expérimental.

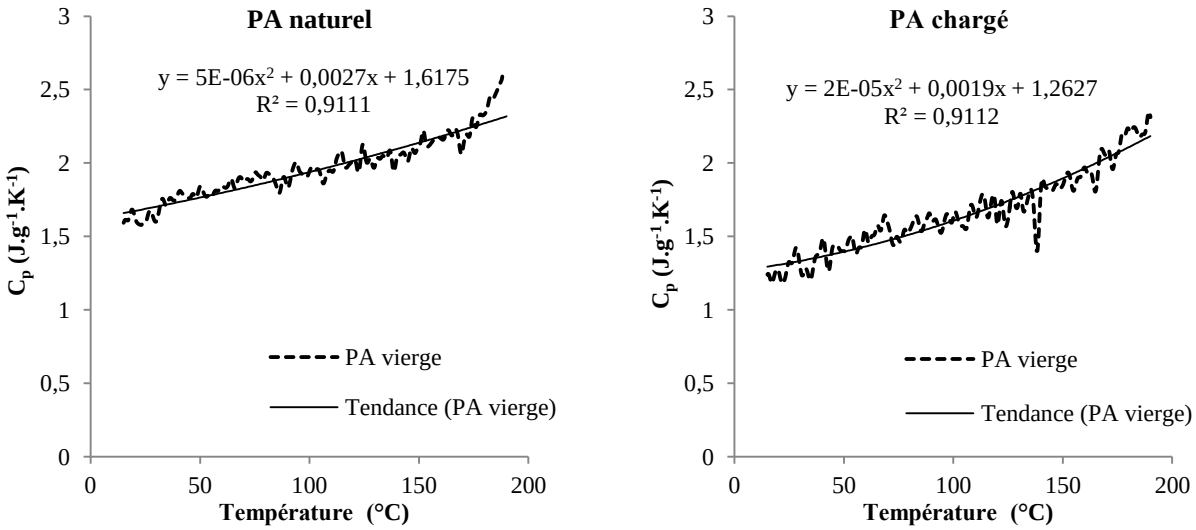


Fig. II- 41 : Comportement des chaleurs spécifiques des grains PA entre 15°C et 190°C

Les deux types de PA montrent des évolutions du C_p suivant des lois polynomiales du second degré sur la plage de températures considérée (Fig. II- 41).

Après la fabrication des inserts, les modèles ont été corrigés dans les simulations du surmoulage LSR-PA. Les deux modèles, présentés dans la Fig. II- 42, suivent aussi des lois polynomiales du même ordre.

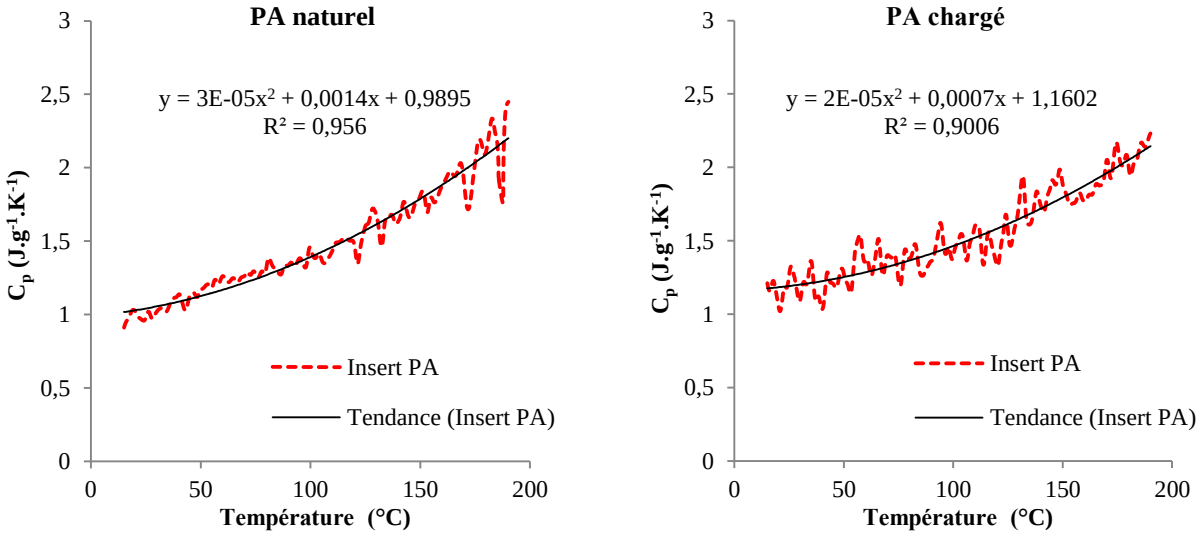


Fig. II- 42 : Evolution des chaleurs spécifiques des inserts PA entre 15°C et 190°C

Pour vérifier la présence d'une recristallisation et l'évolution des propriétés thermomécaniques des inserts durant le surmoulage, les inserts sont chauffés sur la

DSC de 0°C à 300°C à 5 K.min^{-1}. Les courbes obtenues (Fig. II- 43) montrent une légère évolution des propriétés sur la plage de surmoulage réelle (25°C-180°C).

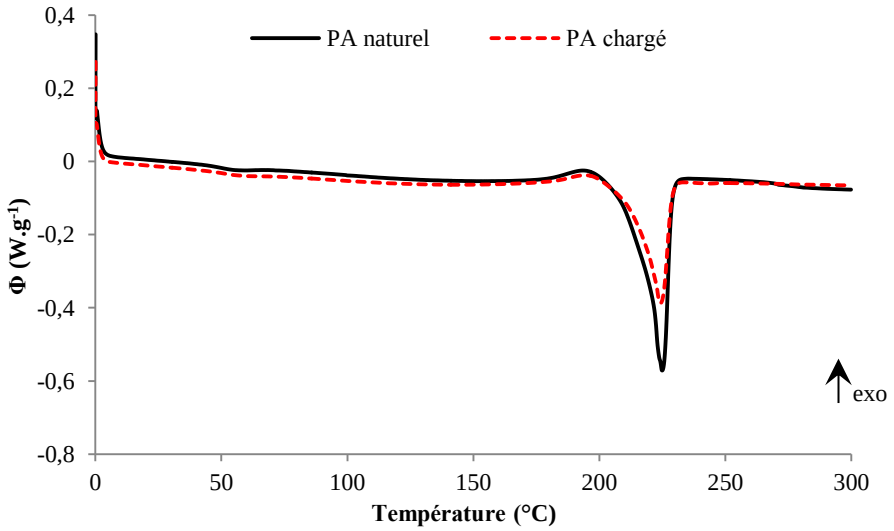


Fig. II- 43 : Balayage en température du PA de 0°C à 300°C et apparition d'une recristallisation

Vu que le PA semble commencer à évoluer au voisinage de 180°C, avant sa fusion (Fig. II- 43), nous pouvons nous demander si ce phénomène peut améliorer la qualité de l'adhésion du LSR sur les inserts PA.

Par ailleurs, les conductivités et les densités des PA, nécessaires pour la simulation, sont mesurées dans les mêmes conditions que celles qui ont été appliquées au LSR. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau II- 4.

	Conductivité [W.m^{-1}.K^{-1}] (Écart type)	***Diffusivité [m².s^{-1}]*** (Écart type)	***Masse volumique [kg.m^{-3}]*** (Écart type)
PA naturel	*2,65 x10^{-1}* (2,98 x10^{-3})	*1,07 x10^{-7}* (7,9 x10^{-9})	*1117* (2)
PA chargé	*2,95 x10^{-1}* (2,57 x10^{-3})	*1,95 x10^{-7}* (6,62 x10^{-9})	*1350* (10)

Tableau II- 4 : Valeurs des conductivités thermiques, diffusivités thermiques et masses volumiques des PA

12. Conclusion

Dans ce chapitre, la caractérisation thermo-rhéo-cinétique de la matière nous a permis de comprendre et de vérifier plusieurs points. Les mesures spectroscopiques optiques ont montré la difficulté d'utiliser une sonde infrarouge pour suivre l'évolution des espèces in-situ. La rigueur du protocole de préparation manuelle du mélange a été confirmée par les mesures thermiques à différents ratio massiques. Ensuite, les

mesures thermiques et rhéométriques ont mis en évidence l'influence du chauffage sur l'évolution des propriétés thermiques et l'évolution du comportement mécanique de la matière. Les comparaisons thermo-cinétiques et rhéo-cinétiques ont conduit au choix d'un modèle cinétique (Kamal) adapté à la description de la réticulation des LSR en s'appuyant sur le critère du point de gel. Ce critère a montré un comportement rhéologique particulier du LSR semblable à celui d'un thermodurcissable classique, tout en gardant un caractère initial élastomère.

En plus de la compréhension de la matière LSR, les paramètres et les modèles thermo-rhéo-cinétiques, calculés dans ce chapitre, seront indispensables pour la simulation du dispositif expérimental et pour le surmoulage LSR-PA traités dans les chapitres suivants.

Références bibliographiques

[1] A.I. Isayev and M. Wan, *Injection Molding of a Natural Rubber Compound: Simulation and Experimental Studies*, Rubber Chemistry and Technology. 71 (1998) 1059-1072.

[2] S.W. Wong and K.C. Frisch, *Studies of catalysed isocyanate reactions by high performance liquid chromatography*, Progress in rubber and plastics technology. 7 (1991) 243-270.

[3] D.W. Brazier, G.H. Nickel et al., *Enthalpic Analysis of Vulcanization by Calorimetry. Thiuram Monosulfide/Sulfur Vulcanization of NR, BR and SBR*, Rubber Chemistry and Technology. 53 (1980) 160-175.

[4] G.E. Decker, R.W. Wise et al., *An Oscillating Disk Rheometer for Measuring Dynamic Properties during Vulcanization*, Rubber Chemistry and Technology. 36 (1963) 451-458.

[5] J.W. Baker and J. Holdsworth, *The mechanism of aromatic side-chain reactions with special reference to the polar effects of substituents. Part XIII. Kinetic examination of the reaction of aryl isocyanates with methyl alcohol*, J. Chem. Soc. (1947) 713-726.

[6] P.J. Flory and J. Rehner, *Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling*, The Journal of Chemical Physics. 11 (1943) 521-526.

[7] B.H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* (1st ed.), Wiley, 2004.

[8] N.B. Colthup, L.H. Daly et al., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* (3rd ed.), Elsevier Science, 1990.

[9] H. Günther and J.J. Suffert, *La spectroscopie de RMN: principes de base, concepts et applications de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13 en chimie* (1st ed.), Elsevier Masson, 1996.

[10] M.J. Elwell, A.J. Ryan et al., *In-Situ Studies of Structure Development during the Reactive Processing of Model Flexible Polyurethane Foam Systems Using FT-IR Spectroscopy, Synchrotron SAXS, and Rheology*, Macromolecules. 29 (1996) 2960-2968.

[11] MettlerToledo™, *In Situ FTIR Spectroscopy: Real Time Chemical Reaction Monitoring*, October 2014, http://fr.mt.com/fr/fr/home/products/L1_AutochemProducts/ReactIR.html

[12] F. Dimier, *Injection de systèmes réactifs : détermination de lois cinétiques et rhéologiques et modélisation*. PhD thesis, Ecole nationale supérieure des mines de Paris (2003).

[13] MettlerToledo™, *The MultiSTAR® DSC Sensor Family Outstanding Resolution and Sensitivity*, Technical Paper, 2010.

[14] S. Sourour and M.R. Kamal, *Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics*, Thermochimica Acta. 14 (1976) 41-59.

[15] G. Höhne, W. Hemminger et al., *Differential Scanning Calorimetry* (2nd ed.), Springer, 2003.

[16] C.W. Macosko, G.L. Batcht et al., *Reaction kinetics and injection molding of liquid silicone rubber*, Rubber Chemistry and Technology. 64 (1991) 218-233.

[17] MettlerToledo™, *Heat capacity determination at high temperatures by TGA/DSC*, July 2013, http://fi.mt.com/fi/en/home/supportive_content/matchar_apps/MatChar_UC271.html

[18] MettlerToledo™, *TOPEM® – the new advanced multi-frequency TMDSC technique*, July 2013, http://fr.mt.com/fr/fr/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/TA_software_browse/STARe_Software_Option_TOPEM.html

[19] I. Fraga, S. Montserrat et al., *Topem, a new temperature modulated DSC technique : Application to the glass transition of polymers*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 87 (2007) 119–124.

[20] H. Czichos, T. Saito et al., *Springer Handbook of Materials Measurement Methods* (1st ed.), Springer, 2006.

[21] U. Hammerschmidt and W. Sabuga, *Transient Hot Wire (THW) Method: Uncertainty Assessment*, International Journal of Thermophysics. 21 (2000) 1255-1278.

[22] T.M. Tritt, *Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications* (1st ed.), Springer, 2004.

[23] X. Huaqing, G. Hua et al., *Short hot wire technique for measuring thermal conductivity and thermal diffusivity of various materials*, Measurement Science and Technology. 17 (2006) 208.

[24] HotDisk™, *Thermal Constants Analyser TPS 2500 s*, July 2013, http://www.thermoconcept-sarl.com/index.php/fr/produits-caracterisation-thermique-cnd/analyseur-conductivite-thermique-hot-disk/conductivite-thermique-hot-disk

[25] S.E. Gustafsson, *Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials*, Review of Scientific Instruments. 62 (1991) 797-804.

[26] HotDisk™, *Sensors for Thermal Conductivity Measurements*, December 2014, http://www.hotdiskinstruments.com/products/sensors-for-thermal-conductivity-measurements.html#kapton-sensors

[27] N.S. Saxena, P. Pradeep et al., *Thermal conductivity of styrene butadiene rubber compounds with natural rubber prophylactics waste as filler*, European Polymer Journal. 35 (1999) 1687-1693.

[28] H. Nagai, F. Rossignol et al., *Thermal conductivity measurement of liquid materials by a hot-disk method in short-duration microgravity environments*, Materials Science and Engineering: A. 276 (2000) 117-123.

[29] ISO 22007-2:2008, *Plastics Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity Part 2: Transient plane heat source (hot disc) method*, 2008.

[30] G. Alliger and I.J. Sjothun, *Vulcanization of elastomers: principles and practice of vulcanization of commercial rubbers* (1st ed.), Reinhold Pub. Corp., 1964.

[31] A. Cheymol, *Mise en oeuvre des élastomères* (1st ed.), Lavoisier, Paris, 2006.

[32] S. Karam, *Modélisation de l'injection des élastomères chargés : approches expérimentale et théorique*. PhD thesis, Ecole nationale supérieure des mines de Paris (1995).

[33] A. Bhowmick and D. Mangaraj, *Vulcanization and curing techniques*, in: A. Bhowmick, Rubber Products Manufacturing Technology (1st ed.), Marcel Dekker, New York, p.385, 1994.

[34] B. Persoz, *La rhéologie* (1st ed.), Masson et Cie, 1969.

[35] A. Arrillaga, A.M. Zaldua et al., *Techniques used for determining cure kinetics of rubber compounds*, European Polymer Journal. 43 (2007) 4783-4799.

[36] C. De La Chapelle, *Développement d'une technique torsionnelle dynamique pour l'étude du comportement non-linéaire de matériaux élastomères non-vulcanisés*. PhD thesis, Ecole nationale supérieure des mines de Paris (2004).

[37] A. Naranjo, *Plastics Testing and Characterization: Industrial Applications* (1st ed.), Hanser, 2008.

[38] T.G. Mezger, *The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers* (2nd ed.), Vincentz Network, 2006.

[39] P. Coussot, *Rhéophysique des pâtes et des suspensions* (1st ed.), EDP Sciences, 2012.

[40] ThermoScientific™, *HAAKE™ MARS™ III*, July 2013, http://www.thermoscientific.com/ecomm/servlet/productsdetail_11152___12769395_-1

[41] C.W. Macosko, *Rheology: principles, measurements, and applications* (1st ed.), VCH, 1994.

[42] L.R.G. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity* (1st ed.), Oxford University Press, USA, 1975.

[43] J. Queslel and J. Mark, *Molecular interpretation of the moduli of elastomeric polymer networks of known structure*, Advances in Polymer Science. 65 (1984) 135-176.

[44] J. Leblanc, *Rhéologie des élastomères et mise en oeuvre des polymères* (1st ed.), 1996.

[45] J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers* (3rd ed.), Wiley, 1980.

[46] T.A. Osswald, J.P. Hernández et al., *Viscoelastic Behavior of Liquid Silicone Rubber*, Silicone Elastomers, Chicago, USA, SIMTEC Silicone Parts, (2011).

[47] M. André and P. Wriggers, *Thermo-mechanical behaviour of rubber materials during vulcanization*, International Journal of Solids and Structures. 42 (2005) 4758-4778.

[48] A.Y. Coran, *Vulcanization. Part VI. A Model and Treatment for Scorch Delay Kinetics*, Rubber Chemistry and Technology. 37 (1964) 689-697.

[49] J.N. Paquien, *Etude des propriétés rhéologiques et de l'état de dispersion de suspensions PDMS/Silice*. PhD thesis, INSA Lyon (2003).

[50] M. Dorget, *Propriétés rhéologiques des composés silice/silicone*. PhD thesis, Université Joseph Fourier (1995).

[51] A. Ponton, P. GRIESMAR et al., *Rheological investigation of the sol-gel transition: effect of hydrolysis variation in silicon oxide and titanium oxide based matrices*, 11 (2001) 3125-3129.

[52] E.M. Vallés and C.W. Macosko, *Structure and Viscosity of Poly(dimethylsiloxanes) with Random Branches*, Macromolecules. 12 (1979) 521-526.

[53] H.H. Winter, *The Critical Gel*, NATO Science Series. 568 (2002) 439-470.

[54] E.M. Vallés, J.M. Carella et al., *Gelation of a radiation crosslinked model polyethylene*, Rheologica Acta. 29 (1990) 535-542.

[55] D.J. Power, A.B. Rodd et al., *Gel transition studies on nonideal polymer networks using small amplitude oscillatory rheometry*, Journal of Rheology. 42 (1998) 1021-1037.

[56] G. Orcel, L.L. Hench et al., *Effect of formamide additive on the chemistry of silica sol-gels II. Gel structure*, Journal of Non-Crystalline Solids. 105 (1988) 223-231.

[57] H.H. Winter and F. Chambon, *Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point*, Journal of Rheology. 30 (1986) 367-382.

[58] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry* (1st ed.), Cornell University Press, 1953.

[59] M.H. Oh, J.H. So et al., *Rheological Evidence for the Silica-Mediated Gelation of Xanthan Gum*, Journal of Colloid and Interface Science. 216 (1999) 320-328.

[60] H.H. Winter, *Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the G' – G" crossover?*, Polymer Engineering & Science. 27 (1987) 1698-1702.

[61] C.-Y.M. Tung and P.J. Dynes, *Relationship between viscoelastic properties and gelation in thermosetting systems*, Journal of Applied Polymer Science. 27 (1982) 569-574.

[62] F. Wolff, C. Kugler et al., *Time- and temperature-dependent crosslinking behaviour of a silicone resin*, Rheologica Acta. 51 (2012) 71-80.

[63] E. Rudé, J. Llorens et al., *Rheological Gel Point Determinations in Silica and Titanium Based Sol-Gel Systems*, in: I. Emri, Progress and Trends in Rheology (5th ed.), Steinkopff, p.613-614, 1998.

[64] E. Rudé and J. Llorens Llacuna, *Rheological characterization of the gel point in sol–gel transition*, Journal of Non-Crystalline Solids. 352 (2006) 2220-2225.

[65] A. Ponton, S. Barboux-Doeuff et al., *Rheology of titanium oxide based gels: determination of gelation time versus temperature*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 162 (2000) 177-192.

[66] S.-Y. Kim, D.-G. Choi et al., *Rheological analysis of the gelation behavior of tetraethylorthosilane/ vinyltriethoxysilane hybrid solutions*, Korean J. Chem. Eng. 19 (2002) 190-196.

[67] A. Amiri, G. Øye et al., *Temperature and pressure effects on stability and gelation properties of silica suspensions*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 378 (2011) 14-21.

[68] A. Atarsia and R. Boukhili, *Relationship Between Isothermal and Dynamic Cure of Thermosets Via the Isoconversion Representation*, Polymer Engineering and Science. 40 (2000) 607–620.

[69] R. Ding and A.I. Leonov, *A kinetic model for sulfur accelerated vulcanization of a natural rubber compound*, Journal of Applied Polymer Science. 61 (1996) 455-463.

[70] A.I. Isayev, *Injection and Compression Molding Fundamentals* (1st ed.), Taylor & Francis Group, New York, 1987.

[71] M.R. Kamal and S. Sourour, *Kinetics and thermal characterization of thermoset cure*, Polymer Engineering & Science. 13 (1973) 59-64.

[72] R.B. Prime, *Differential scanning calorimetry of the epoxy cure reaction*, Polymer Engineering & Science. 13 (1973) 365-371.

[73] A. Apicella, L. Nicolais et al., *Thermokinetics and chemorheology of the cure reactions of the tetraglycidyl diamino diphenyl methane–diamino diphenyl sulfone epoxy systems*, Journal of Applied Polymer Science. 29 (1984) 2083-2096.

[74] J.M. Kenny, A. Apicella et al., *A model for the thermal and chemorheological behavior of thermosets. I: Processing of epoxy-based composites*, Polymer Engineering & Science. 29 (1989) 973-983.

[75] A. Cosgrove, L. Lopez et al., *Modeling the Vulcanization Process of High Consistency Rubber and Liquid Silicone Rubber*, Antec, Brookfield, USA, Society of Plastics Engineers, (2004) 953-957.

[76] A.I. Isayev and J.S. Deng, *Nonisothermal vulcanization of rubber compounds*, meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Montreal, Quebec, (1987) 340-361.

[77] A. El-Labban, *Optimisation du cycle de cuisson d'une pièce moulée en élastomère*. PhD thesis, Université de Nantes (2008).

[78] W. Claxton and J. Liska, *Calculation of state of cure in rubber under variable time–temperature conditions*, Rubber Age. 95 (1964) 237.

[79] E. Leroy, A. Souid et al., *A knowledge based approach for elastomer cure kinetic parameters estimation*, Polymer Testing. 32 (2013) 9-14.

[80] Z. Horváth, *Positivity of Runge-Kutta and diagonally split Runge-Kutta methods*, Applied Numerical Mathematics. 28 (1998) 309-326.

[81] S. Vyazovkin, A.K. Burnham et al., *ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data*, Thermochimica Acta. 520 (2011) 1-19.

[82] S. Vyazovkin, *Model-free kinetics : Staying free of multiplying entities without necessity*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 83 (2006) 45–51.

[83] S. Vyazovkin and C.A. Wight, *Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data*, Thermochimica Acta. 340–341 (1999) 53-68.

[84] S. Vyazovkin and N. Sbirrazzuoli, *Mechanism and Kinetics of Epoxy−Amine Cure Studied by Differential Scanning Calorimetry*, Macromolecules. 29 (1996) 1867-1873.

[85] A. Souid, *Analyse de l'adhérisation des pièces caoutchouc-métal lors du moulage*. PhD thesis, Université de Nantes (2013).

[86] N. Sbirrazzuoli, *Simulations for evaluation of kinetic methods in differential scanning calorimetry. Part 2. Effect of additional noise on single-peak methods*, Thermochimica Acta. 273 (1996) 169-184.

[87] H.L. Friedman, *Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic*, Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia. 6 (1964) 183-195.

[88] M.J. Starink, *The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods*, Thermochimica Acta. 404 (2003) 163-176.

[89] J.H. Flynn, *The isoconversional method for determination of energy of activation at constant heating rates*, Journal of Thermal Analysis. 27 (1983) 95-102.

[90] H.E. Kissinger, *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*, Analytical Chemistry. 29 (1957) 1702-1706.

[91] E. Leroy, *Etude et modélisation des propriétés de systèmes réactifs thermodurcissables en cours de réticulation pour la simulation du procédé RTM*. PhD thesis, INSA Lyon (2000).

[92] M. Venkatesh, P. Ravi et al., *Isoconversional Kinetic Analysis of Decomposition of Nitroimidazoles: Friedman method vs Flynn–Wall–Ozawa Method*, The Journal of Physical Chemistry A. 117 (2013) 10162-10169.

[93] Mettler-Toledo™, *Advanced model free kinetics*, Technical Paper, 2002.

[94] Mettler-Toledo™, *STAR^e Excellence Software*, July 2013, http://fr.mt.com/fr/en/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/TA_software_browse.html

[95] Bluestar-Silicones™, *Silbione® Liquid Silicone Rubber*, September 2014,

http://www.bluestarsilicones.com/webdav/users/cheryl/public/Healthcare%202011/LSR%20Bluestar_card_Jan2011.pdf

[96] Bluestar-Silicones™, *The Silbione® Difference Silicones for Healthcare Applications*, Technical Paper, 2012.

[97] Radici-Group™, *RADILON S HS 100 P NAT*, October 2014, http://www.radicigroup.com/en/products/plastics/pa6-pa66-pa6.10-pa6.12-radilon/radilon-22406

[98] Radici-Group™, *RADILON® S RV300 100 NAT*, October 2014, http://www.radicigroup.com/en/products/plastics/pa6-pa66-pa6.10-pa6.12-radilon

[99] PerkinElmer®, *Spectrum BX FTIR*, February 2013, http://www.perkinelmer.ca/en-ca/Catalog/Product/ID/L1185255

[100] MettlerToledo™, *Analytical Balance*, July 2013, http://fr.mt.com/fr/en/home/products/Laboratory_Weighing_Solutions/Analytical_Balances

[101] D. Kang, H. Yeo et al., *Preparation and Characteristics of Liquid Silicone Rubber Nanocomposite Containing Ultrafine Magnesium Ferrite Powder*, J Inorg Organomet Polym. 14 (2004) 73-84.

[102] F.S. Burkus and J. Amarasekera, *New Trends in Silicone Elastomer Technology*, 156th meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Rapra, (1999).

[103] C.M. Djebali, *Rhéologie des polymères fondus à hauts taux de cisaillement ; application à la microinjection*. PhD thesis, l'École nationale supérieure des mines de Paris (2012).

[104] A.R. Payne, *The dynamic properties of carbon black loaded natural rubber vulcanizates. Part II*, Journal of Applied Polymer Science. 6 (1962) 368-372.

[105] R. Buscall, P.D.A. Mills et al., *Scaling behaviour of the rheology of aggregate networks formed from colloidal particles*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. 84 (1988) 4249-4260.

[106] J.P. Hernandez-Ortiz and T.A. Osswald, *Modeling Processing of Silicone Rubber: Liquid Versus Hard Silicone Rubbers*, Journal of Applied Polymer Science. 119 (2010) 8.

[107] H.E. Kissinger, *Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis*, Journal of Research of the National Bureau of Standards. 57 (1956) 217-221.

[108] T. Kousksou, A. Jamil et al., *Effect of heating rate and sample geometry on the apparent specific heat capacity: DSC applications*, Thermochimica Acta. 519 (2011) 59-64.

[109] J. D.Sewry and M. E.Brown, *Model-free kinetic analysis?*, Thermochimica Acta. 390 (2002) 217–225.

[110] L.M. Lopez, A.B. Cosgrove et al., *Modeling the vulcanization reaction of silicone rubber*, Polymer Engineering & Science. 47 (2007) 675-683.

[111] I.-K. Hong and S. Lee, *Cure kinetics and modeling the reaction of silicone rubber*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 19 (2013) 42-47.

[112] E.P. Scott and Z. Saad, *Estimation of kinetic parameters associated with the curing of thermoset resins. Part I: Theoretical investigation*, Polymer Engineering & Science. 33 (1993) 1157-1164.

[113] N. Sbirrazzuoli, Y. Girault et al., *Simulations for evaluation of kinetic methods in differential scanning calorimetry. Part 3 — Peak maximum evolution methods and isoconversional methods*, Thermochimica Acta. 293 (1997) 25-37.

[114] J.A. Brydson and M. Gilbert, *Plastics Materials* (1st ed.), Elsevier Science, 1999.

[115] S.R. Raghavan, L.A. Chen et al., *Rheological study of crosslinking and gelation in chlorobutyl elastomer systems*, Polymer. 37 (1996) 5869-5875.

[116] L.J. Gough and I.T. Smith, *A gel point method for the estimation of overall apparent activation energies of polymerization*, Journal of Applied Polymer Science. 3 (1960) 362-364.

[117] Y.-S. Yang and L. Suspene, *Curing of unsaturated polyester resins: Viscosity studies and simulations in pre-gel state*, Polymer Engineering & Science. 31 (1991) 321-332.

[118] J. Adami, *Etudes rhéocinétique et diélectrique de systèmes réactifs à base de polyester insaturé (résines UP): application au suivi en temps réel du processus de polymérisation dans le procédé RTM*. PhD thesis, INSA Lyon (2004).

[119] A.J. Franck, *Understanding Rheology of Thermosets*, TA Instruments, Technical Paper, 2004.

[120] W.H. Carothers, *Polymers and polyfunctionality*, Transactions of the Faraday Society. 32 (1936) 39-49.

[121] D. Bakirtzis, A. Ramani et al., *Simplified structure of the condensed phase of fire retarded PA6 nanocomposites in TGA as related flammability*, Fire Safety Journal. 69 (2014) 69-75.

Chapitre III :

Conception et réalisation du dispositif expérimental

Table des matières

Chapitre III : Conception et réalisation du dispositif expérimental 155

1. Introduction 157
2. Description générale de la problématique 160
3. Méthodologie 163
4. Etude bibliographique 164
   4.1. Contrôle thermique du moule 164
   4.2. Modélisation 165
   4.3. Détection in-situ de la réaction 165
5. Description détaillée des éléments du moule 167
   5.1. Inserts en polyamide 167
   5.2. Empreinte 170
   5.3. Régulation thermique de l'outillage 173
      5.3.1. Systèmes de chauffage et de refroidissement 173
      5.3.2. Isolation thermique 176
      5.3.3. Instrumentation 178
      5.3.4. Régulateurs de température 180
6. Mise en place du dispositif complet 183
7. Définition du protocole d'essais 185
8. Vérification du contrôle thermique du moule 187
   8.1. Vérification de l'homogénéité thermique du moule 187
   8.2. Vérification du caractère 1D des transferts thermiques 192
9. Mesures thermiques différentielles : détection in-situ de la réaction 196
   9.1. Description du principe de détection différentielle synchrone 196
   9.2. Application expérimentale de la détection différentielle synchrone 197
   9.3. Confirmation des résultats de détection par confrontation au modèle thermo-cinétique 206
10. Conclusion 210

Références bibliographiques 212

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous utiliserons les connaissances acquises, les paramètres et les modèles calculés dans les chapitres précédents pour concevoir un moule instrumenté de surmoulage du LSR sur du PA (noté surmoulage LSR-PA). Nous préparerons également tous les éléments nécessaires pour la réalisation des mesures expérimentales (Fig. III- 1, (a) et (b)). Dans les chapitres précédents, nous avons montré que la thermique est le facteur principal influant sur la cinétique des LSR (pour une formulation chimique). Le moule dans lequel nous réaliserons les surmoulages doit donc être capable de reproduire des conditions thermiques contrôlées et représentatives du surmoulage industriel. Ce contrôle est traduit par la possibilité d'imposer des vitesses de chauffage et des plateaux de températures reproductibles. Afin de fabriquer un moule ayant ces caractéristiques, nous allons étudier tous les paramètres (géométrie, matières…) permettant d'optimiser le contrôle thermique de l'outillage.

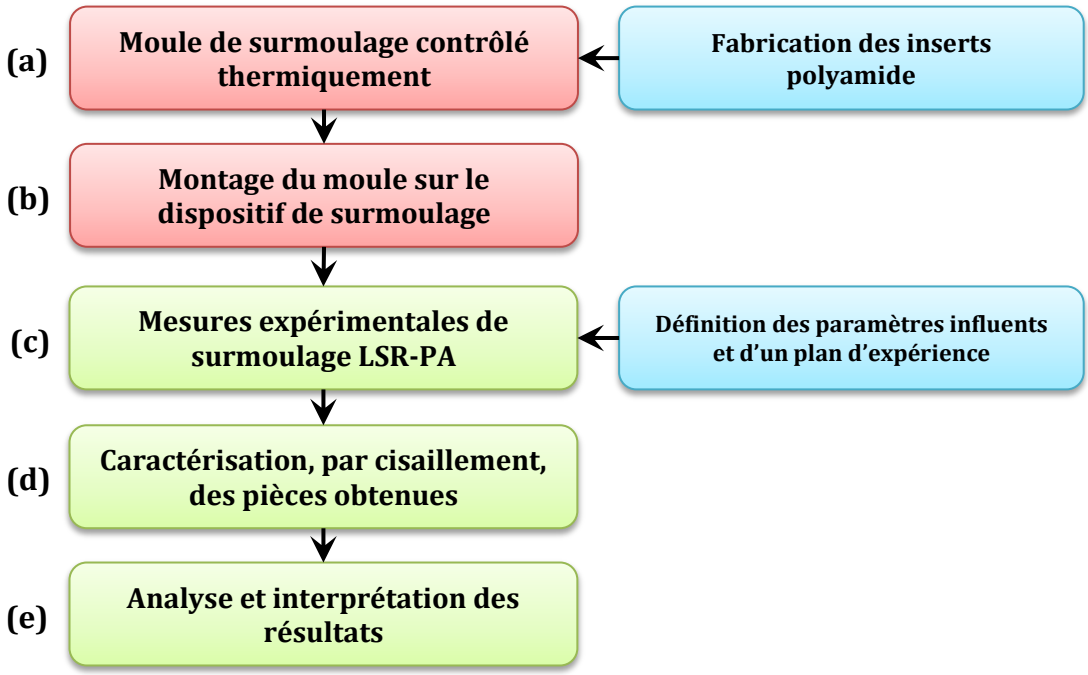


Fig. III- 1 : Les étapes principales de notre étude. (a) et (b) sont les parties traitées dans ce chapitre

Le moule est équipé d'une détection in-situ qui permet de déceler la réticulation du LSR durant le surmoulage. Malgré que la détection de la réaction ne soit pas liée directement à notre étude de surmoulage LSR-PA, elle ajoute une valeur importante au procédé en présentant un témoin du démarrage et de la fin de la réaction. Ceci nous permettra de mieux comprendre l'évolution du LSR durant le phénomène de surmoulage ainsi que la relation entre la cinétique de réticulation et la qualité d'adhésion obtenue.

Parmi les méthodes de surmoulage décrites dans le chapitre 1 (§ 2.6.5 Surmoulage), nous utilisons la méthode de dépôt manuel des inserts PA dans le moule LSR, du fait de l'absence d'équipement nécessaire pour réaliser d'autres configurations (moule en rotation ou en transfert). Par conséquent, un moule a été conçu pour fabriquer les inserts thermoplastiques, parallèlement à la conception du moule LSR (Fig. III- 1).

La pièce finale surmoulée est formée de deux inserts PA collés par une couche de LSR de 2 mm d'épaisseur (Fig. III- 2).

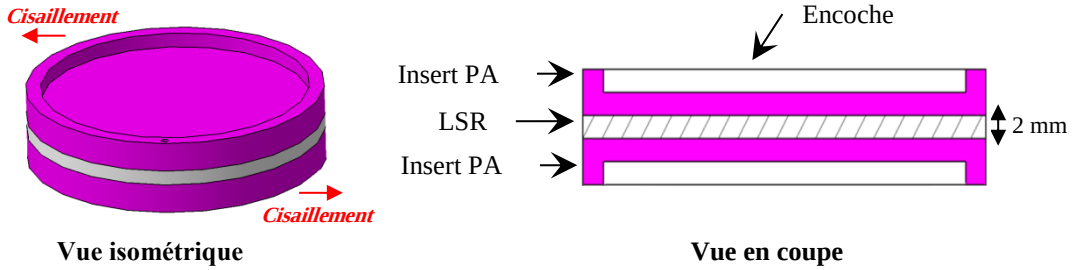


Fig. III- 2 : Pièce LSR-PA surmoulée

L'adhésion LSR-PA est ensuite caractérisée par cisaillement (Fig. III- 2) à l'aide d'un montage, décrit dans le chapitre 4, qui maintient la pièce surmoulée par les deux encoches des inserts (Fig. III- 2).

Le surmoulage de cette pièce LSR-PA dans des conditions thermiques contrôlées ne peut pas être réalisé dans un moule classique, l'obtention de conditions particulières nécessite une conception particulière du moule.

Dans la Fig. III- 3, nous présentons une vue en coupe de la conception finale du moule. Les deux inserts PA **(a)** sont déposés dans une empreinte en aluminium **(b)** avant que le LSR auto-adhérent soit injecté entre les deux pour former la pièce finale. L'empreinte **(b)** est composée de deux cavités permettant le surmoulage de deux pièces par injection. L'avantage d'avoir deux cavités est démontré lors de l'étude des facteurs influents sur la qualité de l'adhésion (chapitre 4). En effet, pour mettre en évidence l'influence de la post-cuisson sur l'adhésion, une des deux pièces sera post-cuite. L'empreinte à deux cavités assure donc le surmoulage des deux pièces dans les mêmes conditions de mise en œuvre.

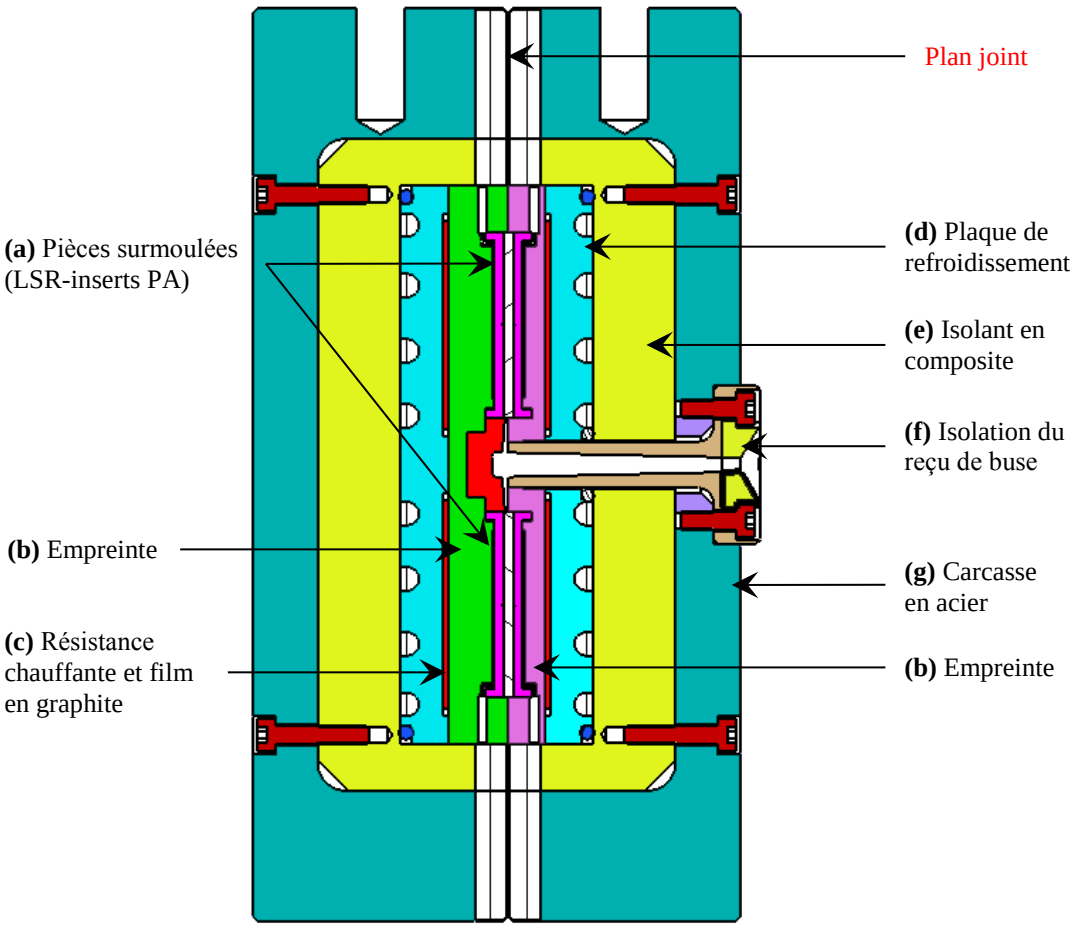


Fig. III- 3 : Vue en coupe du moule LSR

Le chauffage du moule est assuré par 4 résistances **(c)** placées sur les faces arrière de l'empreinte (deux résistances par cavités). Cet emplacement distribué et proche de la cavité permet une réponse thermique et un chauffage rapide de la matière. Pour homogénéiser les flux thermiques arrivant vers les cavités, 4 films en graphite **(c)** ayant des conductivités thermiques anisotropes, sont posés entre les résistances et l'empreinte. Le refroidissement **(d)** est réalisé à l'aide des canaux, rainurés sur la plaque tenant les résistances, qui permettent la circulation du fluide de refroidissement.

L'ensemble de l'empreinte et de la régulation thermique (chauffage et refroidissement) est isolé par du composite isolant **(e)** thermiquement afin de minimiser les échanges thermiques avec l'extérieur et garantir un contrôle thermique aisé. Le reçu de buse **(f)** est également protégé thermiquement par un isolant qui empêche son contact avec la buse (***Annexe 2***). Ceci évite la réticulation prématurée du LSR dans la buse en limitant le chauffage de cette dernière. Une carcasse **(g)** en acier assure le maintien du moule sur la presse à injection.

La conception finale des deux parties du moule est présentée dans la Fig. III- 4 en vue isométrique.

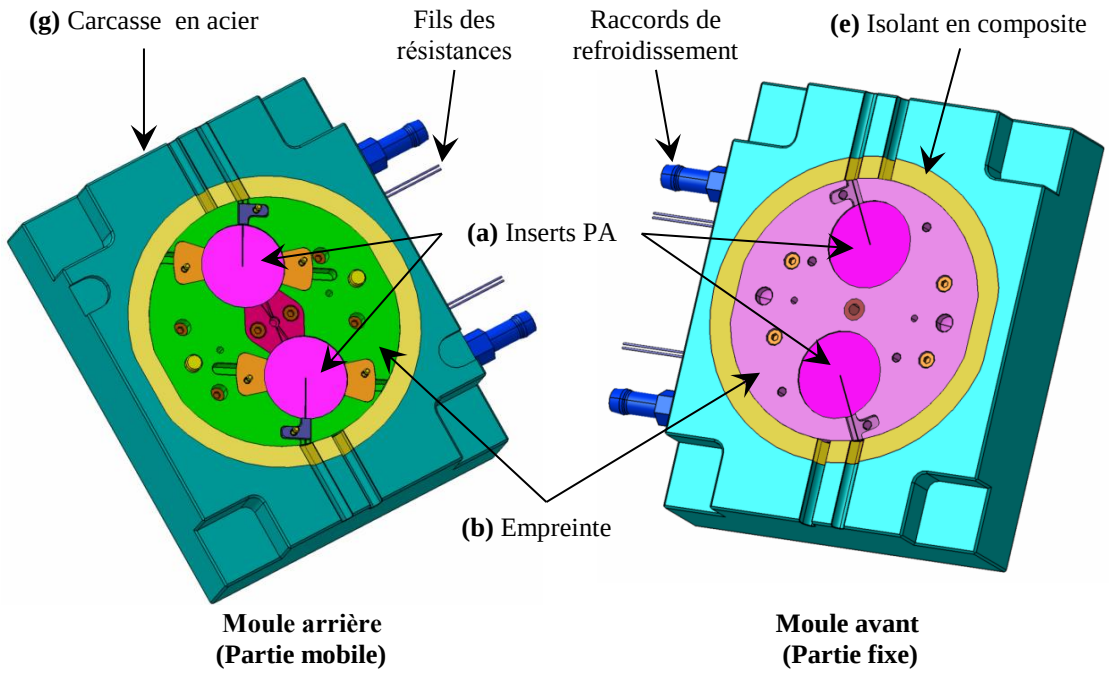


Fig. III- 4 : Les deux parties du moule LSR assemblées

Nous observons les inserts PA **(a)** déposés dans l'empreinte **(b)** et l'isolation thermique **(e)** qui l'entoure ainsi que les fils des résistances, les entrées et les sorties de refroidissement et la carcasse extérieure **(g)**.

Le surmoulage LSR-PA sera réalisé sur une petite presse destinée à l'injection des thermoplastiques à l'échelle laboratoire. Elle sera adaptée à l'injection de LSR par le remplacement de la trémie par un système d'alimentation et de mélangeage de 2 composants visqueux. La pression d'injection est de l'ordre de 100 bars.

2. Description générale de la problématique

Lors de la mise en œuvre industrielle, le LSR à température ambiante est injecté dans un moule chaud (180°C). Ces conditions thermiques entraînent un chauffage instantané de la matière à une vitesse extrêmement élevée et difficile à contrôler (Fig. III- 5). Du fait des écarts thermiques dans le moule pouvant dépasser 15°C avec des pertes importantes, l'homogénéisation de la température sur toute la pastille de LSR injecté n'est pas possible. La réticulation n'est donc pas homogène sur toute la pièce. En outre, des réactions prématurées peuvent avoir lieu durant le remplissage de la cavité et influer sur les propriétés mécaniques du produit final. Dans cette étude, nous allons reproduire les essais de surmoulage dans des conditions thermiques contrôlées permettant de simuler le phénomène industriel tout en éliminant ces incertitudes.

Dans la Fig. III- 5, nous présentons la simulation d'une montée en température subie par le LSR lors d'un surmoulage industriel. Notre objectif est de reproduire cette montée non-contrôlée thermiquement par une rampe de température contrôlée,

autrement dit, de simuler la montée industrielle non-contrôlée par un chauffage à une vitesse définie. Nous avons intérêt à avoir une vitesse de chauffage maximale permettant d'approcher le mieux possible les conditions industrielles, tout en gardant le contrôle de la vitesse de chauffage (Fig. III- 5). Cette vitesse de chauffage maximale (courbe rouge, Fig. III- 5) dépend de la puissance du système de chauffage utilisé.

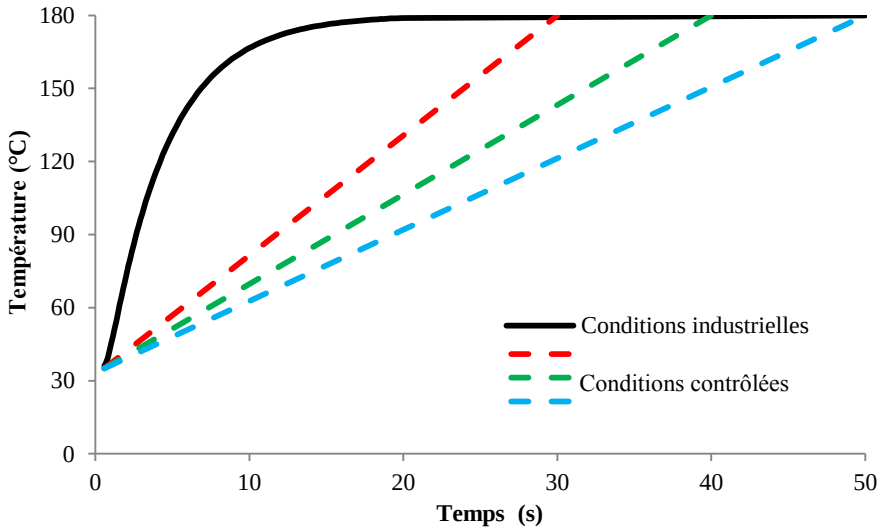


Fig. III- 5 : Rampes de température subies par le LSR lors de surmoulage

Différentes vitesses de chauffage seront également étudiées pour mettre en évidence l'influence de ce facteur sur la qualité de l'adhésion (Fig. III- 5).

Pour homogénéiser les conditions thermiques et simuler les méthodes de surmoulage industriel bi-matière, par transfert ou par moule rotatif (voir chapitre 1) [1], nous allons introduire un plateau isotherme de part et d'autre de la rampe de température de la Fig. III- 5 (Fig. III- 6). Après le dépôt des inserts PA et le remplissage de la cavité à température ambiante, le premier plateau isotherme permet d'homogénéiser la température sur toute la pastille de LSR à une température basse (≈ 40°C) pour éviter un déclenchement prématuré de la réaction. Ce plateau simule la température de l'insert PA lors de son arrivée dans la cavité LSR dans un procédé de surmoulage industriel bi-matière.

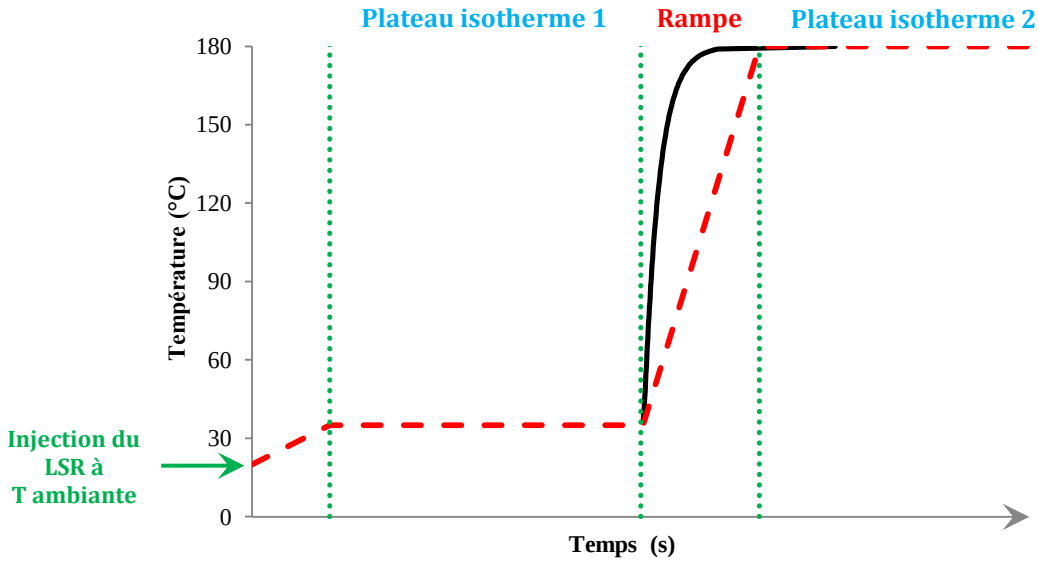


Fig. III- 6 : Simulation du chauffage industriel par un cycle thermique contrôlé

Le deuxième plateau isotherme (Fig. III- 6) assure la fin de la réticulation et simule la température de la cavité de surmoulage. Ce cycle thermique formé de 3 segments (Fig. III- 6), permet non seulement de simuler le procédé industriel de surmoulage, mais de le reproduire dans des conditions thermiques contrôlées et homogènes.

Concrètement, nous allons mettre au point un système de chauffage permettant la montée en température la plus rapide possible (Fig. III- 6). Cela nécessite une configuration qui prend en compte les éléments thermiques, la géométrie et les matériaux pour former un couplage bien contrôlé thermiquement (Fig. III- 7). La méthode d'injection à froid et de chauffage en rampe (Fig. III- 6), permet un remplissage facile de la cavité et un avancement de réaction homogène sur toute la surface de la pièce.



Fig. III- 7 : Éléments nécessaires pour optimiser les caractéristiques thermiques du moule LSR

Le choix d'un matériau à faible inertie thermique pour fabriquer l'empreinte du moule et l'intégration d'un système de chauffage puissant, proche de la pièce, assurent une bonne réponse thermique du moule. Le chauffage doit être distribué de façon à homogénéiser les flux thermiques dans la cavité. Afin d'avoir un contrôle thermique, l'alimentation du chauffage est commandée par une régulation liée à des thermocouples implantés dans la cavité. Cette instrumentation proche de la pièce assure un contrôle thermique fin et précis. Elle permet aussi de déterminer les conditions thermiques réelles subies par le produit.

3. Méthodologie

Une brève étude bibliographique permet d'explorer les dernières configurations utilisées pour concevoir un moule sensible et contrôlable thermiquement, notamment par le choix des matériaux, l'isolation et l'instrumentation de la cavité. De plus, nous présentons les dernières méthodes utilisées pour détecter les réactions in-situ. Nous décrivons, ensuite, la conception globale du moule LSR et les avantages justifiant le choix des éléments et de la géométrie.

La conception finale du moule LSR est présentée en expliquant le dimensionnement et la fonction de chaque pièce (cavité, système chauffage, système de refroidissement …). Une simulation du cycle de moulage avec couplage thermo-cinétique permet ensuite de confirmer la correspondance des résultats calculés à ceux attendus.

Le dispositif entier est présenté en décrivant brièvement les modifications faites pour adapter la presse à l'injection de LSR. Une fois le moule fabriqué et monté sur le dispositif, des mesures thermiques initiales sont effectuées afin de vérifier le comportement thermique du moule et le bon fonctionnement de tous les éléments. Ces mesures permettront également de vérifier la détection in-situ de la réticulation.

4. Etude bibliographique

4.1. Contrôle thermique du moule

La conception des moules à réponse thermique contrôlée et rapide, est étudiée depuis l'apparition de l'injection des thermoplastiques. L'injection de la matière chaude dans un moule froid pose des problématiques sur le comportement mécanique du thermoplastique. La plupart du temps, une couche de polymère figé est formée à la surface de la pièce [2], affectant les propriétés mécaniques du produit. Certains progrès techniques ont permis de concevoir des moules ayant des réponses thermiques rapides. Ce type de moule permet de chauffer la cavité durant le remplissage du thermoplastique chaud et de la refroidir aussitôt, pour solidifier la matière une fois la cavité remplie. Le système *3iTech*® commercialisé par *RocTool*™, permet par exemple de chauffer le moule de 80°C à 180°C en 10 s durant la phase de remplissage thermoplastique, la même durée est nécessaire pour le refroidissement [3]. Les points clés de tels systèmes sont l'inertie thermique faible de la cavité et un système de chauffage-refroidissement puissant [4,5].

L'inertie thermique des moules est étudiée depuis les années 1980 [6]. Le chauffage des outillages utilise des crayons chauffants, des résistances en plaques ou des systèmes d'induction électromagnétique [7]. L'efficacité du chauffage dépend de la forme de l'élément chauffant (crayon ou plaque …) par rapport à la géométrie du moule et de sa position par rapport à la cavité. En effet, plus la source de chaleur est proche de l'empreinte, plus la réponse thermique est rapide.

La position des éléments (e.g. crayons chauffants) permet aussi d'homogénéiser les flux thermiques dans l'empreinte et d'avoir une cuisson homogène de la pièce. Récemment, des films de graphite ont été posés sur l'interface empreinte- source de chaleur [8] pour homogénéiser les flux thermiques à la surface de l'empreinte grâce à leur conductivité fortement anisotrope [9].

L'isolation thermique de l'empreinte est aussi un facteur important permettant de minimiser les pertes par conduction avec la carcasse du moule et par convection avec l'extérieur. El-Labban [10] et Cheheb [11] ont montré l'efficacité du composite

Deltherm®[1] dans l'isolation thermique des empreintes. Ce composite à base de résine thermodurcissable est renforcé par des fibres de verre. Ses propriétés thermiques isolantes ainsi que ses propriétés mécaniques le rendent conforme à l'utilisation structurale dans le moule car il est capable de résister aux forces de pression du procédé de moulage.

4.2. Modélisation

La modélisation du moule est une étape cruciale pour valider la conception et simuler la cuisson du silicone. Dans notre cas, elle doit présenter le champ thermique dans le moule lors du chauffage, mais aussi la réticulation du LSR. Autrement dit, la modélisation nécessite de prendre en considération le couplage entre le champ de température, qui dépend du taux de réticulation via l'énergie libérée par la réaction chimique, et le champ de réticulation, qui est fortement dépendant de la température.

Pour réaliser ce couplage thermo-cinétique, il est indispensable d'utiliser un logiciel capable de résoudre de façon couplée des modélisations de problèmes physiques de différentes natures. Ce logiciel doit permettre d'utiliser la loi de comportement d'un modèle cinétique de type Kamal, choisie pour notre étude (Chapitre 2).

Parmi les différents logiciels du marché (e.g. *Ansys*®, *CADmould*®), nous avons choisi le logiciel *Comsol Multiphysics*® pour modéliser la réticulation dans un moule chauffé. Ce logiciel est un solveur par éléments finis qui permet de résoudre des systèmes d'équations couplées. Il permet également d'introduire des paramètres thermo-dépendants et dépendant du taux de réticulation. Le couplage est résolu en traitant séquentiellement les problèmes thermiques et chimiques.

Comsol Multiphysics® présente en outre l'avantage d'être utilisable à partir d'un programme écrit en langage *Matlab*™. Ce point est très intéressant pour les études d'optimisation des conditions de moulage par méthode inverse. Enfin, le logiciel s'intègre facilement dans un environnement *CFAO*[2] de bureau d'étude.

4.3. Détection in-situ de la réaction

Dans l'industrie, la mesure de l'état de cuisson d'un matériau est un témoin de prédiction des propriétés mécaniques du produit (e.g. résistance à la déchirure, dureté..), elle indique aussi la nécessité ou non de traitement ultérieur de la pièce (e.g. post-cuisson).

La détection in-situ des réactions apporte des informations sur l'évolution du comportement de la matière au cours du processus de fabrication. La compréhension

[1] *Deltherm*® est une marque de composite à base de résine thermodurcissable renforcé par des fibres de verre de la société VonRoll-Isola.
[2] CFAO : Conception et Fabrication Assistées par Ordinateur

de ses phénomènes rend possible la prédiction du moment du démarrage de la réaction et ainsi l'optimisation des paramètres de mise en œuvre. Toutefois, étant donné que l'état de cuisson est difficile à déceler durant le moulage, des efforts considérables ont été déployés pour trouver des méthodes précises de détection in-situ.

Les méthodes de détection varient selon la nature de la réaction et les contraintes de la mise en œuvre. Les réactions qui ne dégagent pas de chaleur, par exemple, ne peuvent pas être détectées par une méthode thermique. De plus, une détection par une sonde infrarouge de quelques cm de longueur n'est pas réalisable sur un procédé dont les pièces produites ont des dimensions de l'ordre du centimètre.

Dans la littérature, les méthodes les plus utilisées sont basées sur la spectroscopie (e.g. infrarouge [12], méthodologie operando [13]), la gravimétrie [14] et la chaleur dégagée (ou absorbée) lors de la réaction [15]. Les méthodes électriques permettant de suivre l'état de cuisson in-situ ont beaucoup progressé. Kranbuehl [16] a utilisé un capteur in-situ avec un traitement informatique prenant en compte la mobilité ionique et dipolaire durant la réaction d'une résine époxy. Carrozzino [17] a utilisé un réflectomètre temporel[3] pour évaluer le degré de cuisson, cependant il conclut que cette méthode manque de précision et n'est pas répétable. Hager [18] est parti du même principe (réflectomètre temporel) pour lier le signal électrique de réflexion à l'évolution de la viscosité et de l'avancement de la réticulation. Les résultats ont été répétables et ont montré une bonne précision. D'autres travaux ont mesuré l'impédance [19], la réflexion de l'énergie micro-ondes [20] et l'évolution des propriétés diélectriques [21,22]. Cependant, nous n'avons pas trouvé, dans la littérature, de mesures de détection in-situ de la réticulation des LSR.

Dans notre cas, la difficulté d'utiliser une sonde infrarouge a été abordée dans le chapitre 2. Or la nature exothermique de la réticulation devait rendre la détection par mesure thermique faisable. À ce stade, il existe plusieurs configurations de mesures, notamment les mesures classiques par thermocouple [10], les mesures par dépôt de couche mince dans la cavité [23] et les mesures par thermographie [24]. Cependant, l'utilisation des couches minces pour des opérations de surmoulage nécessite des compétences spécifiques et des coûts d'instrumentation importants. La thermographie impose aussi des contraintes sur la conception entière du moule, avec la nécessité d'adapter une caméra à l'échelle de la cavité moulante pour un coût important.

Nous proposons une configuration simple avec des thermocouples localisés sur les faces des inserts plastiques en contact avec le LSR au moment de surmoulage. Cette méthode apporte des informations utiles sur l'état thermique de la matière sans imposer de contraintes importantes sur la conception du moule, elle nécessite de prévoir des passages pour les thermocouples. De plus, le laboratoire possède déjà une expérience dans ce type de travail [10,25,26,27].

[3] Réflectomètre temporel : instrument de mesure électronique utilisé pour caractériser et localiser des défauts dans les câbles métalliques.

L'utilisation de thermocouples peut entraîner 2 types de difficultés : la difficulté de détecter un signal faible de réticulation (9,6 $J.g^{-1}$) en présence d'un flux de chaleur important dû au système de chauffage, ainsi que la présence de bruits susceptibles de perturber le signal dans le cas d'utilisation de thermocouples très sensibles.

5. Description détaillée des éléments du moule

Afin de concevoir un moule capable de reproduire des conditions thermiques de surmoulage et de les contrôler finement, les différentes pièces ont été choisies pour répondre aux exigences thermiques et géométriques présentées dans la Fig. III- 7.

Dans notre étude, nous avons commencé par concevoir les pièces de l'intérieur vers l'extérieur en partant des inserts PA à surmouler. En effet, le dimensionnement des inserts et leur position définissent la géométrie de la pièce finale prévue. Le dimensionnement du système de chauffage est crucial pour la conception de l'outillage. Hormis ces deux paramètres (les inserts et le système de chauffage), le reste du moule (empreinte, isolation …) est dimensionné pour assurer le contrôle thermique du surmoulage.

Le dimensionnement, le choix des côtes et des tolérances des différents composants du moule tiennent compte des dilatations thermiques ainsi que la diminution de la viscosité du LSR lors de son chauffage. Par conséquent, la tolérance au plan joint a été minimisée pour éviter les fuites de la matière.

En outre, les pièces du moule seront démontables afin de faciliter la maintenance et toute future modification. Ceci permettra d'adapter l'outillage (empreinte, chauffage …) pour de nouvelles configurations d'insert, ou même de réaliser des procédés de moulage ou surmoulage avec autres matières. La position des vis assurant l'assemblage des composants permet d'éviter les ponts thermiques entre l'intérieur du moule isolé et sa carcasse.

La conception a pris en compte le montage facile de l'outillage sur une presse. En outre, tous les dispositifs liés au procédé (régulation thermique, alimentation électrique, acquisition …) ont été conçus et réalisés au laboratoire.

5.1. Inserts en polyamide

Conformément aux objectifs du projet « FUI LSR », la pièce surmoulée (LSR-PA) doit simuler l'adhésion du LSR auto-adhérent entre 2 inserts PA. La force d'adhésion est ensuite caractérisée par une mesure de cisaillement.

Afin de répondre à ces conditions, nous devons choisir la géométrie de l'insert permettant une mise place facile dans le moule. En effet, les opérations de préparation, de dépôt des inserts et du démoulage se feront manuellement en absence

d'un robot et d'un système d'éjection sur la presse utilisée. La forme de l'insert doit aussi présenter une surface suffisante de collage, et être définie de façon à permettre le maintien de la pièce finale sur un système de cisaillement et la conception simple d'un moule d'injection du PA. Pour reproduire les configurations de détection différentielle testées précédemment, une instrumentation est également nécessaire au centre de l'insert.

La géométrie finale de l'insert, présentée dans la Fig. III- 8, montre une forme circulaire permettant un remplissage homogène lors de l'injection du PA et une surface de collage de 40 mm de diamètre.

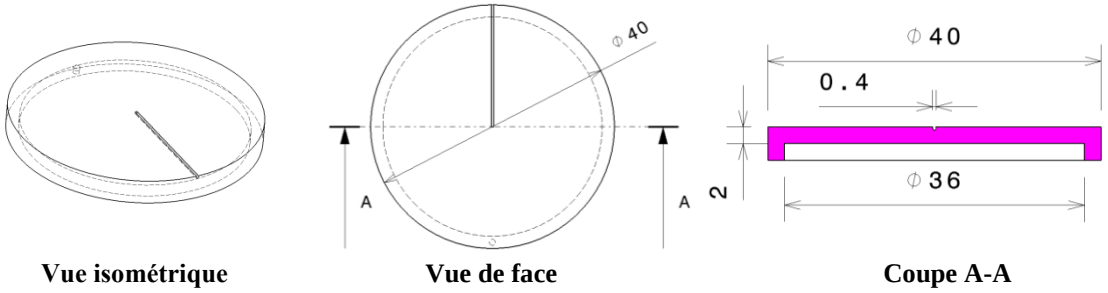


Fig. III- 8 : Géométrie et dimensions de l'insert PA prévu (côté moule avant)

L'épaisseur (2 mm) est choisie de façon à former une couche de PA représentative des pièces industrielles et suffisante pour tenir la pièce mécaniquement durant la caractérisation de l'adhésion par cisaillement. Par contre, cette épaisseur ne doit pas perturber le chauffage du LSR lors de sa réticulation. Une encoche circulaire (de 36 mm de diamètre) sur la face arrière doit permettre de tenir l'insert lors de la caractérisation en cisaillement. En outre, un passage est prévu pour fixer un thermocouple au centre de l'insert (Fig. III- 8). L'emplacement de ce thermocouple sur la face de l'insert, en contact avec le LSR, permet de mesurer la température réelle que subit la surface d'adhésion lors du surmoulage.

Pour simplifier le démoulage manuel de la pièce finale, nous avons modifié la forme de l'insert qui sera posé dans la partie mobile du moule (Fig. III- 9).

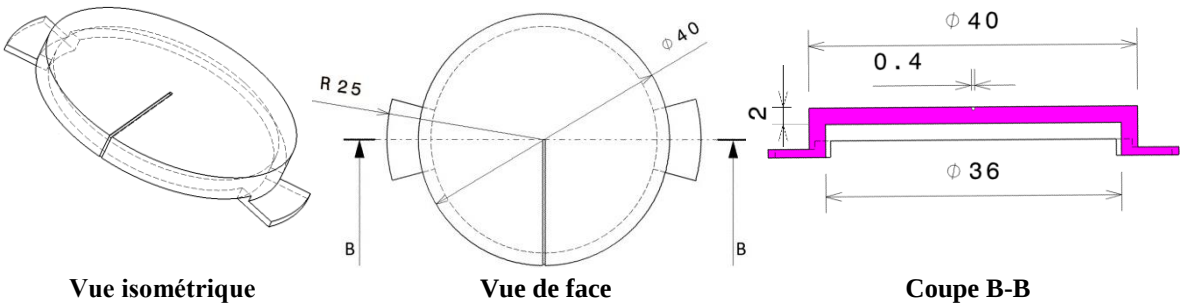


Fig. III- 9 : Géométrie et dimensions de l'insert PA prévu (côté moule arrière)

Les oreilles ajoutés sur l'insert (Fig. III- 9) seront maintenues par des pavés dans le moule. Cela assurera le maintien de la pièce moulée (Fig. III- 10) à l'arrière du moule au moment de l'ouverture de ce dernier.

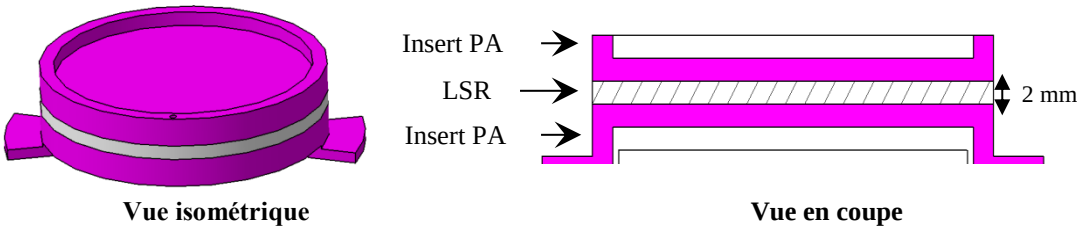


Fig. III- 10 : Pièce surmoulée prévue

Le moulage des inserts en PA est effectué à l'aide d'un moule conçu particulièrement pour cette étape (présenté dans l'***Annexe 3***). La forme de l'empreinte permet de créer les oreilles et les passages de thermocouple. Deux séries de moulage par injection de PA sont réalisées, PA6 naturel et PA6 chargé (cf. chapitre 2, § 4. Présentation des matériaux étudiés).

Selon les fiches techniques des matériaux, nous avons commencé par sécher les granulés de PA (naturel et chargé) à 80°C pendant 15 heures. Ensuite les inserts ont été moulés sur une presse à injection *« DK 110 »* avec une force de fermeture de 110 tonnes. La température de la vis est fixée à 260°C pour les deux matériaux avec une pression d'injection de 70 bars et un temps de maintien de 15 s suivi de 15 s de refroidissement. Le moule est maintenu à 70°C pour le PA naturel et à 80°C pour le PA chargé. La Fig. III- 11 montre quelques inserts PA obtenus par injection.

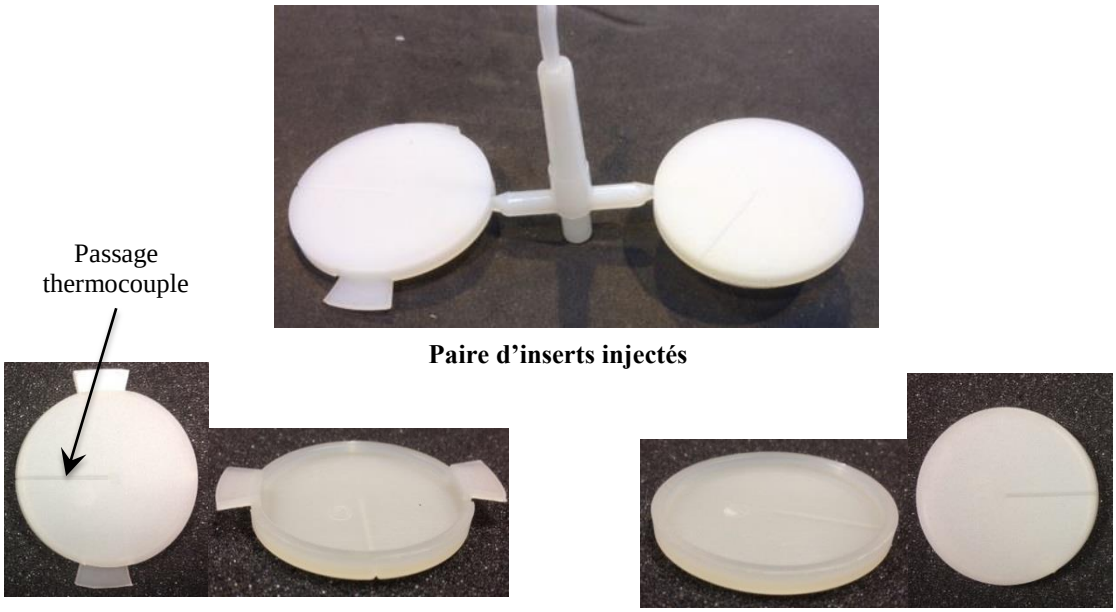


Fig. III- 11 : Inserts PA injectés

Des thermocouples de 50 µm sont ensuite instrumentés dans les rainures aux faces des inserts (Fig. III- 12). Pour tenir le thermocouple, un fer à souder est utilisé pour fondre légèrement le passage du thermocouple en un petit point. Cette méthode évite l'utilisation de tout type de colle ou de résine pouvant intervenir chimiquement durant l'adhésion LSR-PA par surmoulage.

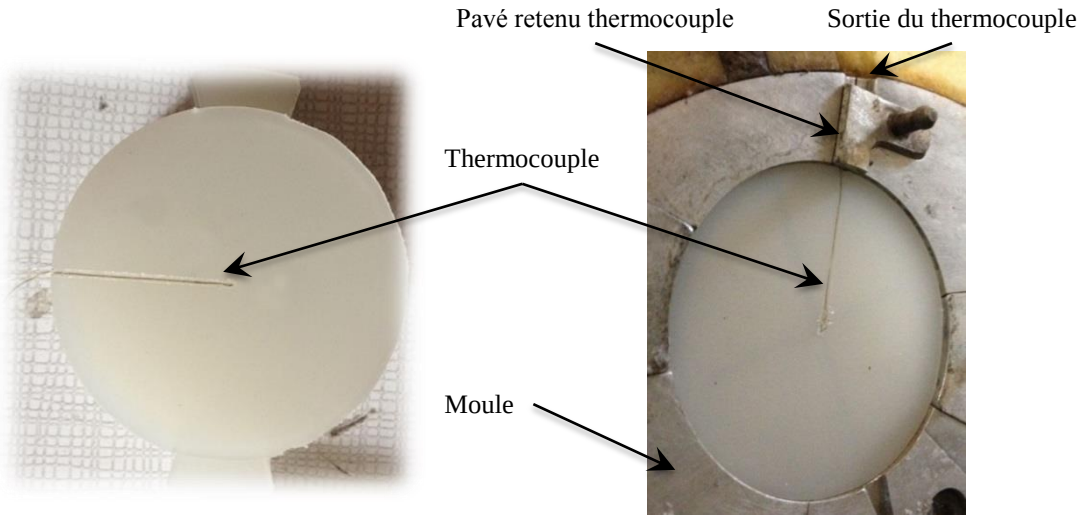


Fig. III- 12 : Insert PA instrumenté et déposé dans le moule

Avant de déposer l'insert instrumenté dans le moule (Fig. III- 12), une préparation de la surface de l'insert est indispensable pour garantir une bonne adhésion. Selon la norme « ISO 17212:2004 » [28], des procédés mécaniques comme l'abrasion peuvent améliorer la qualité de l'adhésion, la méthode conseillée par cette norme consiste à nettoyer la surface plastique avec un solvant, puis avec un plasma à pression atmosphérique et finir par un traitement par flammage.

Malgré l'optimisation de l'état de surface qu'apporte cette méthode, elle demande des équipements de source plasma et un procédé de flammage bien contrôlé. En revanche, des études internes chez notre partenaire industriel *Bluestar Silicones*™ ont montré que le protocole de préparation « ISO 17212:2004 » peut être remplacé par un dégraissage avec de l'heptane. Une comparaison entre les deux méthodes a présenté des qualités d'adhésion proches dans le cas de surmoulage LSR-PA, par conséquent nous nettoyons nos inserts avec de l'heptane avant de les déposer dans le moule. Durant le nettoyage, nous utilisons des gants pour ne pas polluer les pièces, ces dernières sont ensuite laissées sous la hotte 30 min environ afin d'évaporer l'heptane résiduel.

5.2. Empreinte

Afin d'avoir deux pièces surmoulées dans les mêmes conditions thermiques, nous avons choisi des empreintes avec deux cavités (Fig. III- 13). La post-cuisson d'une des deux pièces permet de mettre en évidence l'influence de ce paramètre sur la

qualité de l'adhésion (chapitre 4). Cette configuration permet aussi de simuler la détection différentielle de la réaction, entre du LSR cuit et du LSR non-cuit, en déposant du LSR cuit dans l'une des cavités et en injectant du LSR non réticulé dans l'autre (§ 9.2. Application expérimentale de la détection différentielle synchrone).

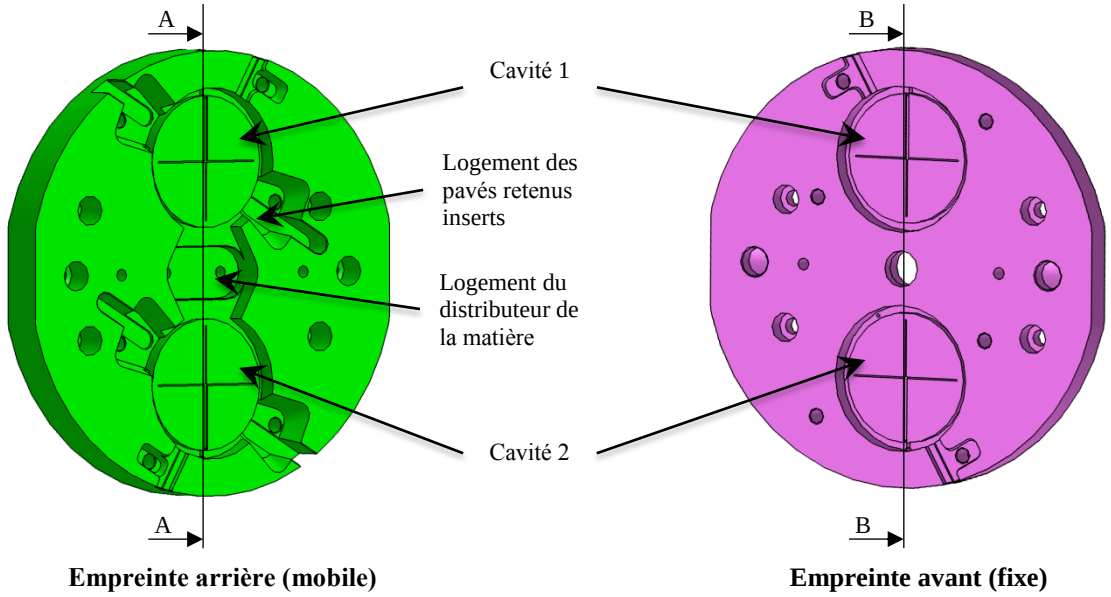


Fig. III- 13 : Vues isométriques des deux empreintes, avant et arrière

Pour avoir les mêmes conditions dans les deux cavités, nous avons conçu le moule symétriquement par rapport à l'axe horizontal (Fig. III- 14). Les vues en coupe des deux empreintes, avant et arrière (Fig. III- 14), montrent la symétrie entre les deux cavités, ainsi qu'entre les logements des inserts et les passages des thermocouples instrumentés.

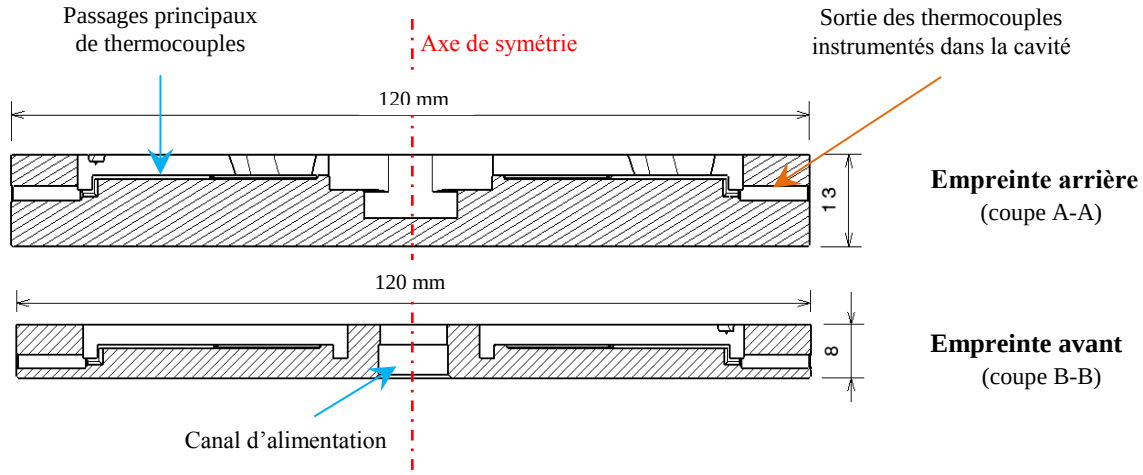


Fig. III- 14 : Vues en coupe des deux empreintes, avant et arrière, de la Fig. III- 13

Dans la conception du moule, nous avons essayé d'avoir des parties avant et arrière identiques (même épaisseur et configuration de composants) pour homogénéiser les

conditions thermiques. La présence du distributeur de la matière et des oreilles des inserts dans la partie mobile du moule (Fig. III- 13) nous a contraint d'augmenter l'épaisseur de l'empreinte arrière (13 mm) par rapport à l'empreinte avant (8 mm) (Fig. III- 14). A part le canal d'alimentation dans le moule avant, le dimensionnement des composants restants sera identique entre les deux parties du moule.

Pour éviter les traces de matière au niveau des surfaces de collage (LSR-PA), le plan du joint est positionné au milieu de l'épaisseur de la couche de LSR (Fig. III- 3). Cette configuration permet non seulement de garder les surfaces de surmoulage propres, mais aussi de faciliter le démoulage de la pièce surmoulée en ayant un insert de chaque côté du moule (avant et arrière), et donc la même profondeur de cavité dans chaque partie. En effet, en cas de blocage de l'ensemble surmoulé dans une des empreintes, l'autre insert collé pourra servir pour démouler la pièce.

Or pour contrôler le démoulage, des pavés sont ajoutés au niveau des oreilles des inserts (côté arrière) à l'aide de guides (Fig. III- 15).



Pavé retenu insert **Guide du pavé retenu insert** **Pièce surmoulée au démoulage**

Fig. III- 15 : Géométrie et intérêt du pavé retenu insert

Deux pavés sont utilisés par pièce (un total de 4 pour les deux cavités), ils permettent de tenir l'ensemble surmoulé sur le côté mobile du moule (Fig. III- 15). Les pavés sont ensuite démontés manuellement pour récupérer la pièce.

Par ailleurs, deux types de distributeurs de matière sont conçus (Fig. III- 16). Le premier, à deux voies, est utilisé lors de la réalisation des surmoulages dans les deux cavités en même temps.



Distributeur deux cavités (vue de face) **Distributeur une seule cavité** (vue de face) **Vue arrière**

Fig. III- 16 : Configurations du distributeur de la matière

L'autre distributeur, à une seule voie de distribution (Fig. III- 16), servira pour des surmoulages d'une pièce simple, mais surtout pour simuler la détection différentielle entre les deux cavités, une cavité contenant de la matière non-cuite injectée, et une autre contenant une pastille LSR déjà cuite.

Concernant le matériau de l'empreinte, conformément aux conditions nécessaires pour avoir un moule contrôlé thermiquement (Fig. III- 7), plusieurs matériaux ont été testés par simulation afin de choisir une empreinte à faible inertie thermique (Bronze, cuivre, Aluminium). Finalement, nous avons choisi l'aluminium « *Fortal* » [29] qui présente de bonnes propriétés thermiques, notamment une diffusivité et une conductivité thermiques, mais aussi un coût raisonnable pour fabriquer une empreinte de moule [30]. L'empreinte du moule, les pavés et le distributeur sont aussi fabriqués avec de l'aluminium « *Fortal* » [29]. Les propriétés thermiques des différents matériaux du moule sont présentées dans l'***Annexe 4*** décrivant la simulation thermo-cinétique 3D du moule.

5.3. Régulation thermique de l'outillage

5.3.1. Systèmes de chauffage et de refroidissement

Pour avoir un contrôle thermique précis du moule, il est nécessaire de localiser un système de chauffage puissant près de l'empreinte. Les résistances chauffantes répondent à ces conditions. Les systèmes de chauffage par induction ont été éliminés pour des raisons budgétaires.

Pour assurer un contrôle souple, nous choisissons des résistances cylindriques qui correspondent à la forme circulaire de la cavité et nous utilisons deux résistances par cavité (4 résistances au total). Cette configuration permet un chauffage homogène de la cavité, d'autant que les consignes des 4 résistances seront synchronisées par un système de régulation thermique.

Actuellement, deux types de résistances chauffantes sont utilisés, les résistances en plaque (e.g. type *Captec*®) et les résistances bobinées en galette. Conformément à notre objectif de simuler les conditions thermiques industrielles par une rampe de température à grande vitesse de chauffage (Fig. III- 6), nous avons choisi des résistances en galette, de type *Thermocoax*® [31]. Celles-ci semblent les plus puissantes de leur gamme relativement aux dimensions du moule (500 W par résistance).

La résistance, présentée dans la Fig. III- 17, est un fil en « Acier inox 304 » de 1 mm d'épaisseur et 1460 mm de longueur, bobiné en galette de 48 mm de diamètre. Le diamètre choisi est légèrement supérieur au diamètre des inserts PA (40 mm), ce qui offre un meilleur chauffage de la cavité et de son entourage.

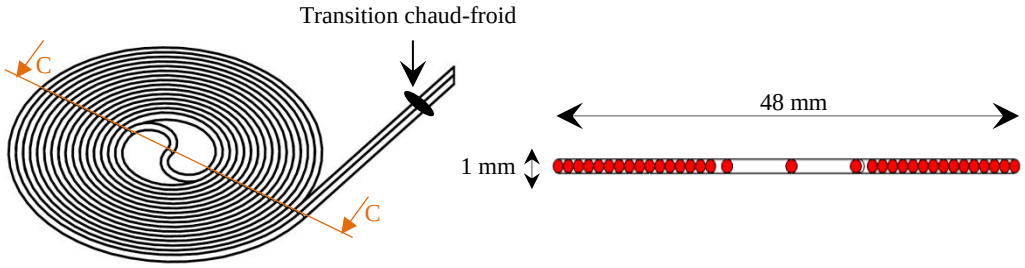


Fig. III- 17 : Résistance chauffante

Les spires de la résistance sont fixées par des points de soudure au laser, la transition chaud-froid est située à 20 mm du centre de bobinage et le fil est relié à un câble d'alimentation de type « KZ 05 10 » [32] par des connecteurs de 5 mm de diamètre. Des photos des résistances sont présentées dans l'***Annexe 5***.

La résistance fournit une puissance maximale de 500 W pour 95 V de tension avec une résistance de 18 Ω, ainsi notre système de chauffage sera capable de délivrer 2000 W dans l'empreinte à 4 résistances en total.

Les résistances sont placées à proximité de la cavité, elles sont logées dans des plaques en aluminium « *Fortal* » (Fig. III- 18) en contact direct avec les faces arrières des empreintes fixe et mobile (Fig. III- 20).

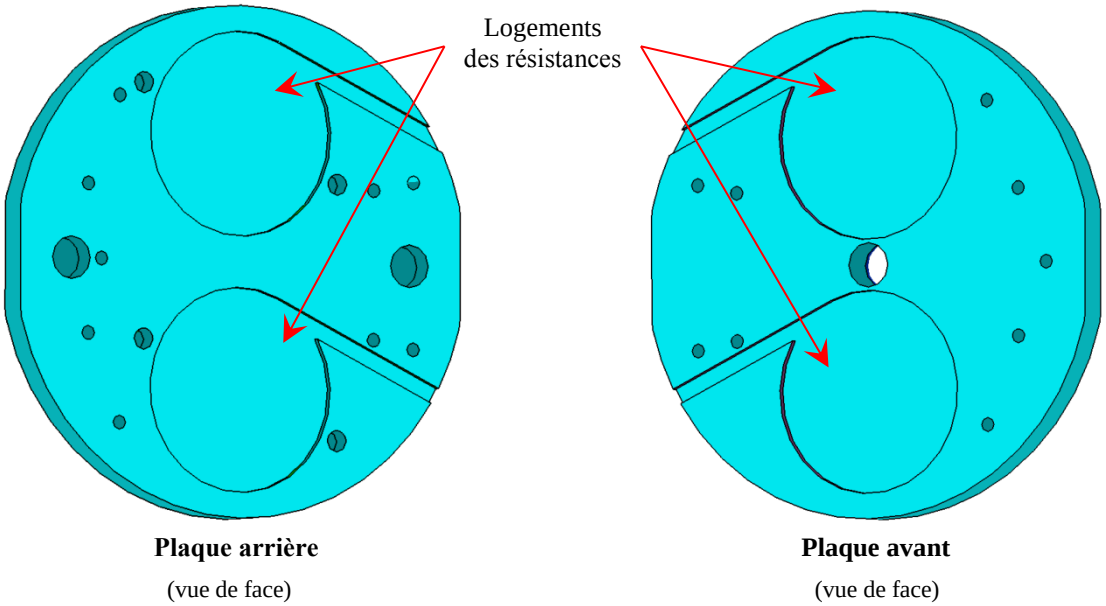


Fig. III- 18 : Logements des résistances

Les plaques (Fig. III- 18), ayant le même diamètre que l'empreinte (120 mm), sont utilisées aussi comme plaque de refroidissement. Sur leurs faces arrière, des rainures de refroidissement de 5 mm de diamètre permettent l'écoulement du fluide de

refroidissement (Fig. III- 19). Une photo de la plaque de refroidissement est présentée dans l'***Annexe 5***.

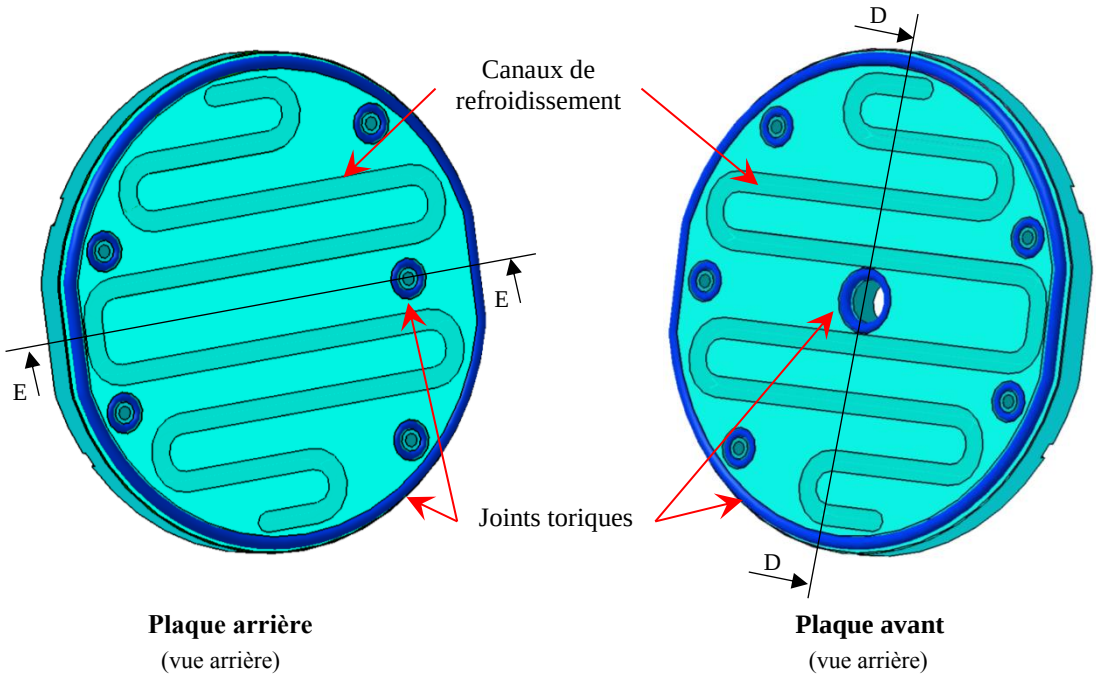


Fig. III- 19 : Plaques de refroidissement

L'ensemble, empreinte-plaque de refroidissement, sera entouré par un composite isolant (§ 5.3.2. Isolation thermique), c'est le serrage de la plaque du refroidissement sur l'isolant qui forme le canal de refroidissement (Fig. III- 20).

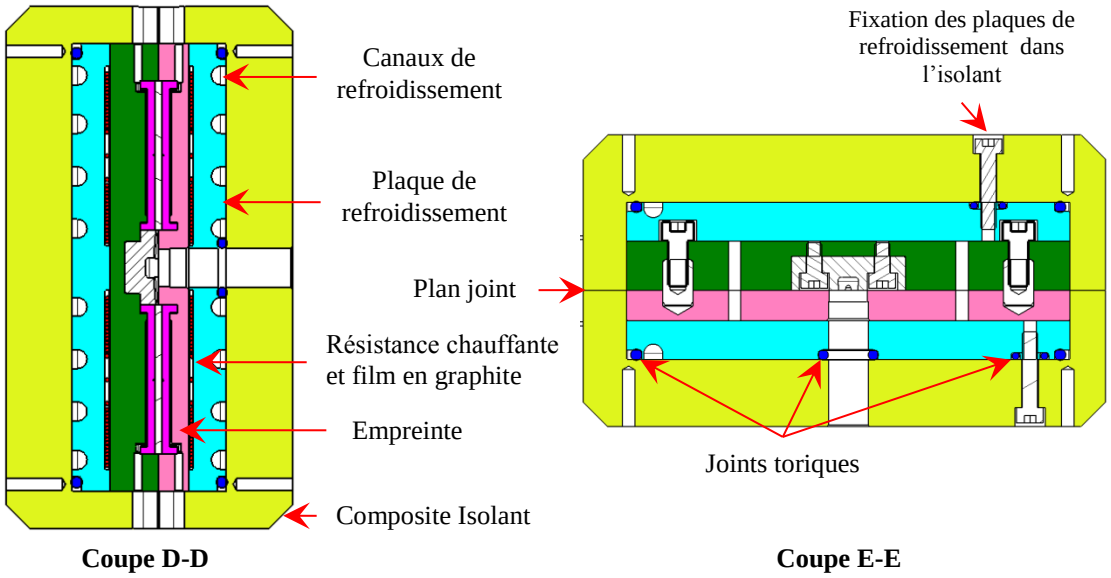


Fig. III- 20 : Vue en coupe de l'ensemble empreintes-plaques de refroidissement entourés par un composite isolant (vues suivant les coupes de la Fig. III- 19)

Les vis, utilisées pour fixer les plaques de refroidissement, sont maintenues dans l'isolant (Fig. III- 20), ceci évite les ponts thermiques entre la partie intérieure (notamment la plaque contenant les résistances) et la partie extérieure métallique du moule (la carcasse).

Pour assurer l'étanchéité, des joints toriques en *Viton* sont ajoutés sur la périphérie des plaques de refroidissement (Ø 3 mm) et au niveau de la carotte (Ø 2,6 mm) et des vis (Ø 2 mm) (Fig. III- 19et Fig. III- 20).

Afin d'homogénéiser les flux thermiques arrivant dans les cavités, un film en graphite est placé entre chaque résistance et l'empreinte, soit un total de 4 films. La conductivité thermique anisotrope de ces films permet d'homogénéiser les flux thermique traversant le graphite (***Annexe 6***). Cet avantage influe directement sur l'homogénéité de la réticulation du LSR dans la cavité, il permet aussi d'avoir une adhésion homogène sur toute la surface de contact entre le LSR et le PA en ayant les mêmes conditions thermiques.

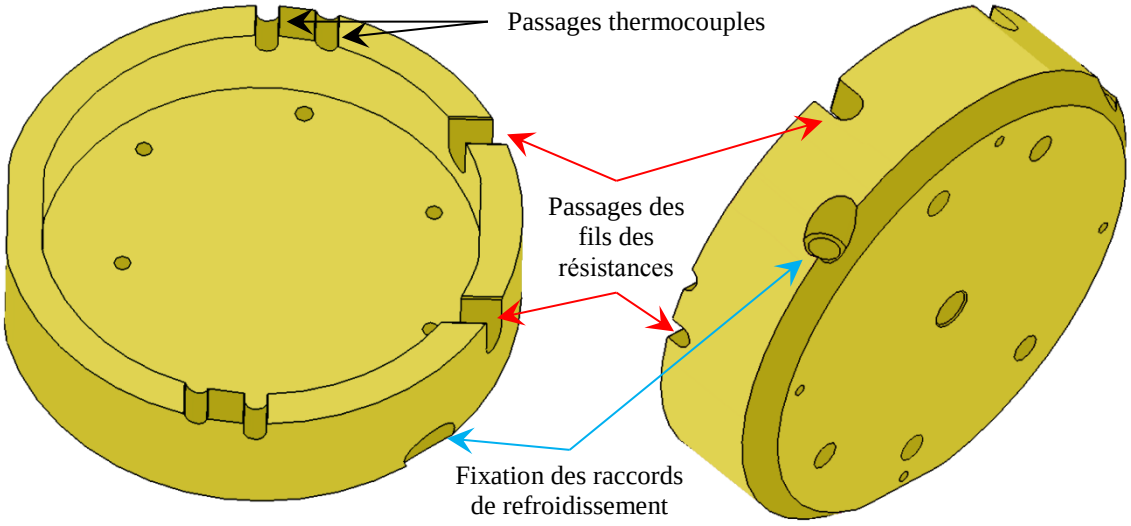
5.3.2. Isolation thermique

Le composite isolant est un mat de verre époxy 220 appelé *Deltherm*®. En plus de ces propriétés thermiques isolantes, le *Deltherm*® présente les propriétés mécaniques requises pour résister à la pression et la force de fermeture des presses durant les procédés de moulage (Tableau III- 1).

	ρ ***[kg.m^{-3}]***	***Cp*** ***[J.kg^{-1}.K^{-1}]***	***λ*** ***[W.m^{-1}.K^{-1}]***	***Résistance à la compression [MPa]***	***Résistance à la flexion [MPa]***
Deltherm®	*1900*	*2400*	*0,25*	*500 à 23°C* *280 à 200°C*	*360 à 23°C*

Tableau III- 1 : Propriétés thermiques et mécaniques du Deltherm®

Une isolation est ajoutée de chaque côté du moule (avant et arrière), elle enveloppe l'empreinte et la plaque de refroidissement en ayant un diamètre intérieure égal à 120 mm et une profondeur égale à la somme de leurs épaisseurs (Fig. III- 21).

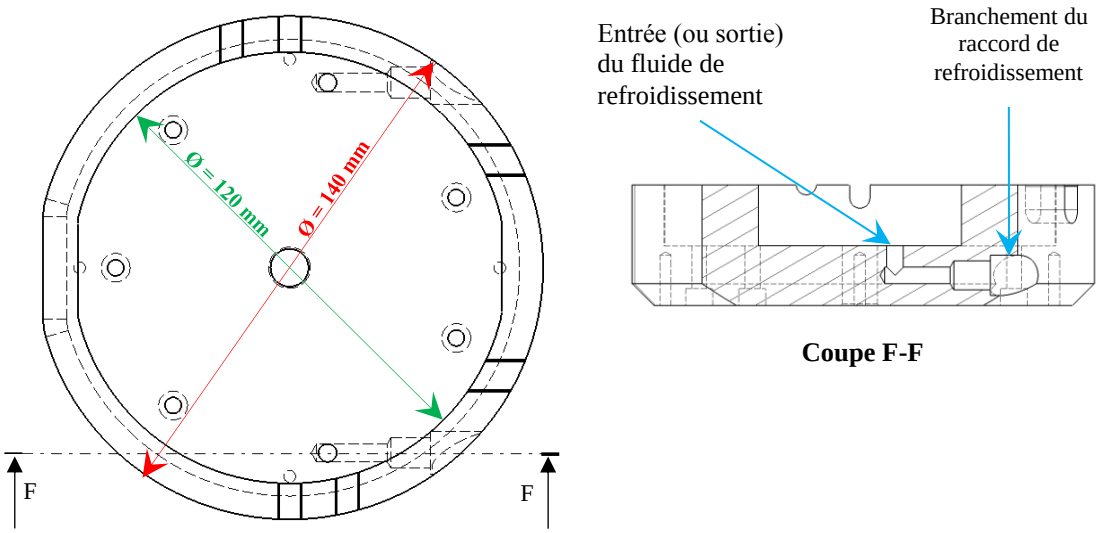


Isolant du moule arrière
(vue de face)

Isolant du moule avant
(vue arrière)

Fig. III- 21 : Structure en composite servant à l'isolation thermique de l'empreinte

Les plaques contiennent les passages de thermocouples (des cavités et des inserts), les sorties des fils de résistances ainsi que les entrées et les sorties des raccords vers les plaques de refroidissement (Fig. III- 21 et Fig. III- 22).



Isolant du moule avant
(vue de face)

Coupe F-F

Fig. III- 22 : Passage du canal de refroidissement dans le composite isolant

Ce sont les plaques de *Deltherm*® qui portent les empreintes LSR par les vis fixées dans les plaques de refroidissement. Le *Deltherm*® sera ensuite inséré dans une carcasse métallique qui permettra le montage sur la presse. Une photo de la pièce isolante en *Deltherm*® est présentée dans l'***Annexe 5***.

L'ensemble de l'empreinte et de la régulation thermique (chauffage et isolation) est ensuite enveloppé par une carcasse en acier qui permet le maintien du moule sur la presse à injection (***Annexe 2***).

Pour vérifier la correspondance de la conception du moule aux objectifs attendus (contrôle thermique, homogénéité de chauffage …), nous avons effectué une simulation 3D de la réticulation du LSR couplée au transfert thermique lors du chauffage du moule. La simulation, faite à l'aide du logiciel *Comsol Multiphysics*®, est détaillée dans l'***Annexe 4***.

5.3.3. Instrumentation

Pour assurer un contrôle thermique proche de la pièce surmoulée, les cavités sont instrumentées par des thermocouples de *type K* (Chromel – Alumel) de 50 µm de diamètre (Fig. III- 23).

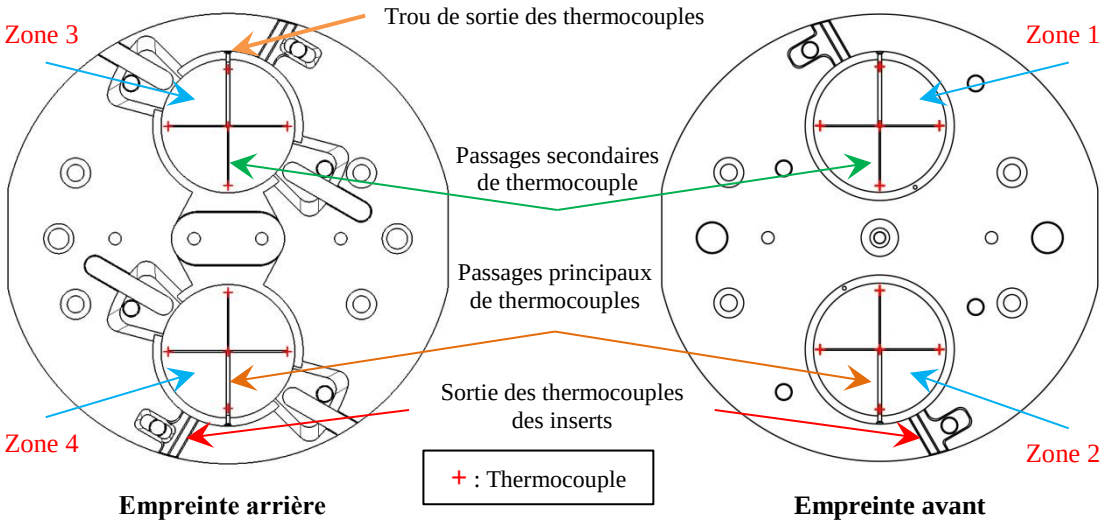


Fig. III- 23 : Distribution des thermocouples dans les empreintes

Dans la suite de l'étude, nous utiliserons le terme « zone » pour distinguer les parties des cavités selon la Fig. III- 23. Chaque zone est instrumentée de 5 thermocouples sur la surface de la cavité en contact avec l'insert. Afin de les protéger lors de la pose et du retrait des inserts, les thermocouples du périmètre sont distribués sur un diamètre de 32 mm, inférieur au diamètre intérieur de l'insert (36 mm). Le cinquième thermocouple est placé au centre de la cavité.

Les thermocouples du périmètre passent dans des rainures de 0,4 mm de largeur partant du centre (passages secondaires Fig. III- 23), ils sont ensuite groupés dans une rainure de 1 mm de largeur (passage principal Fig. III- 23). Les fils sortent après par un trou (Fig. III- 23) à travers un passage de 2 mm de diamètre (voir la vue en coupe de la Fig. III- 14).

Les thermocouples instrumentés dans les 4 zones de cavités sont considérés fixes (Fig. III- 24), ils seront maintenus dans le moule durant toute l'étude expérimentale. Une fois l'ensemble des 20 thermocouples (5 thermocouples par zone) mis en place, les rainures ont été remplies par de la résine « *Araldite LY 8615®* » mélangée à un durcisseur « *Aradur 8615®* » de la société *Dil france™*. Cette résine a été choisie pour sa faible viscosité avant cuisson et sa tenue en température (jusqu'à 210°C), de façon à remplir plus aisément les rainures de faibles dimensions.

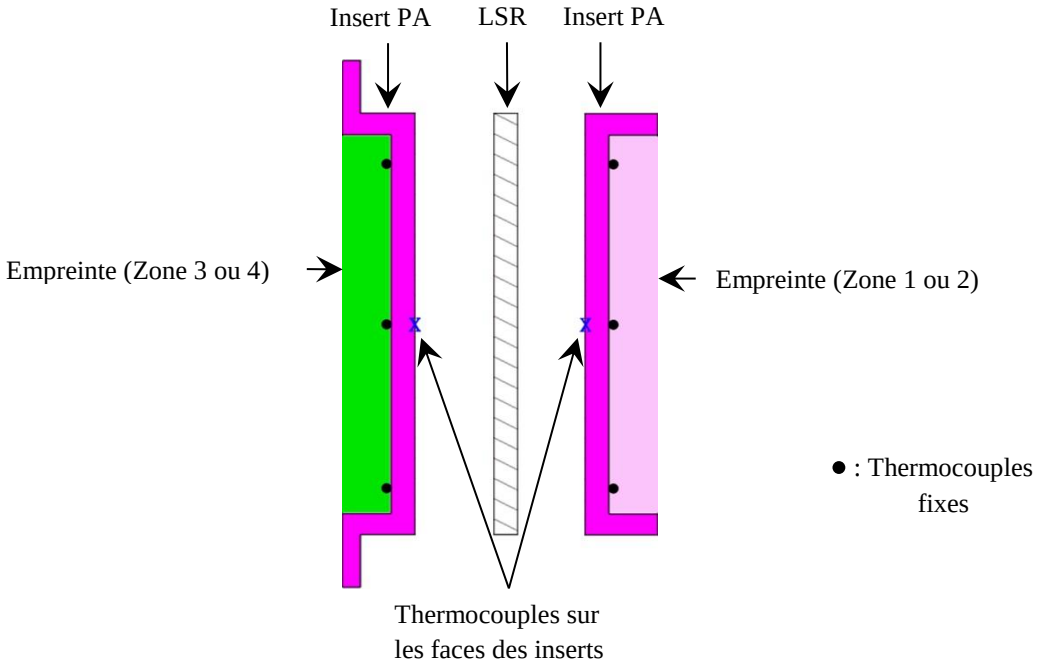


Fig. III- 24 : Vue en coupe éclatée de la distribution des thermocouples dans l'empreinte et sur les inserts (pour une cavité)

En outre, les 4 thermocouples instrumentés chacun sur un insert PA (Fig. III- 24) sortent de l'empreinte à travers des rainures unitaires de 0,4 mm de diamètre (Fig. III- 23).

Une fois le moule LSR fabriqué, il a été assemblé et instrumenté avec les 20 thermocouples distribués sur les 4 zones de l'empreinte (Fig. III- 26).

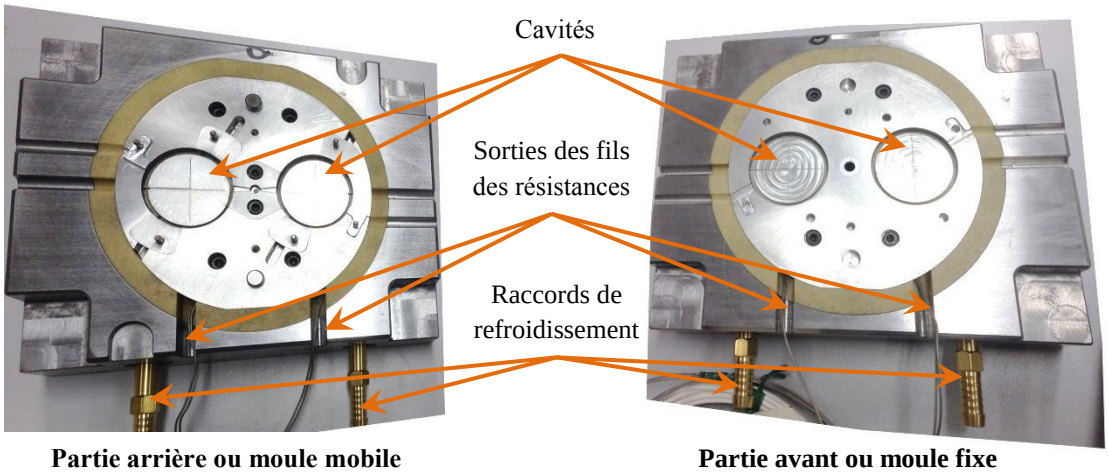


Fig. III- 25 : Moule LSR assemblé

Les fils des thermocouples, de 50 µm de diamètre, sont acheminés le long des rainures vers l'extérieur. L'ensemble est ensuite relié à des fiches de *type K* placées sur un support maintenu sur le côté du moule (Fig. III- 26).

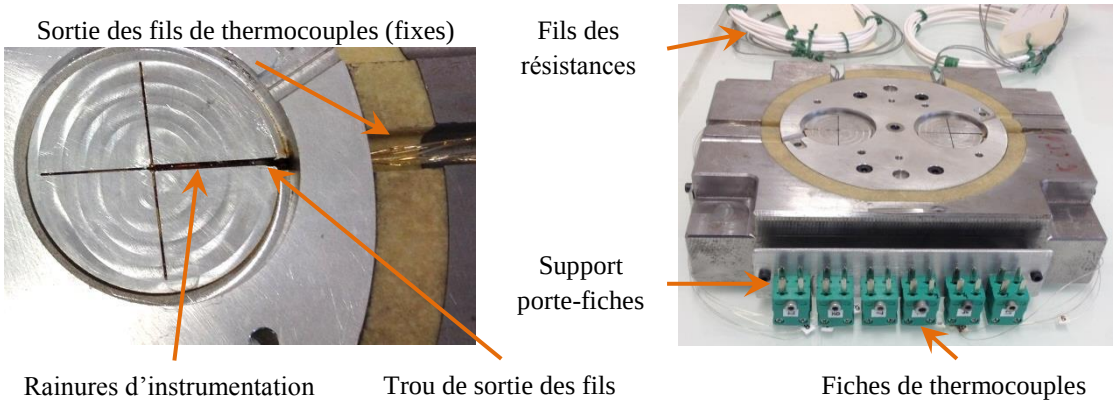
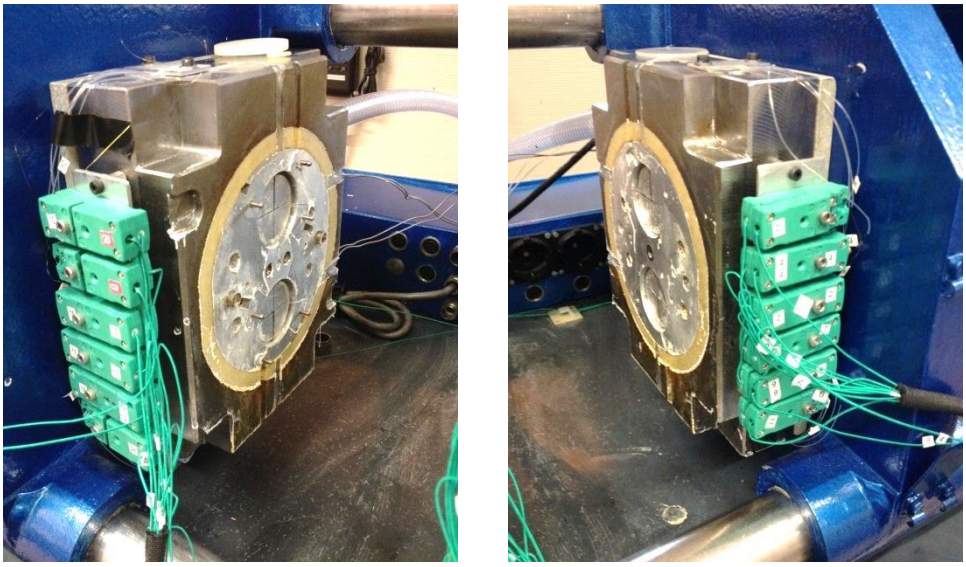


Fig. III- 26 : Instrumentation du moule LSR

Les passages des thermocouples et des résistances (dans la carcasse) ont été remplis de silicone pour maintenir les fils et les protéger durant les mesures expérimentales.

5.3.4. Régulateurs de température

Une fois le moule monté sur la presse (Fig. III- 33), des rallonges (*type K*) branchées aux fiches de thermocouples (Fig. III- 27) permettent de transmettre les signaux mesurés à la chaîne d'acquisition « *DAS 1400* » de *Sefram*™ [33].



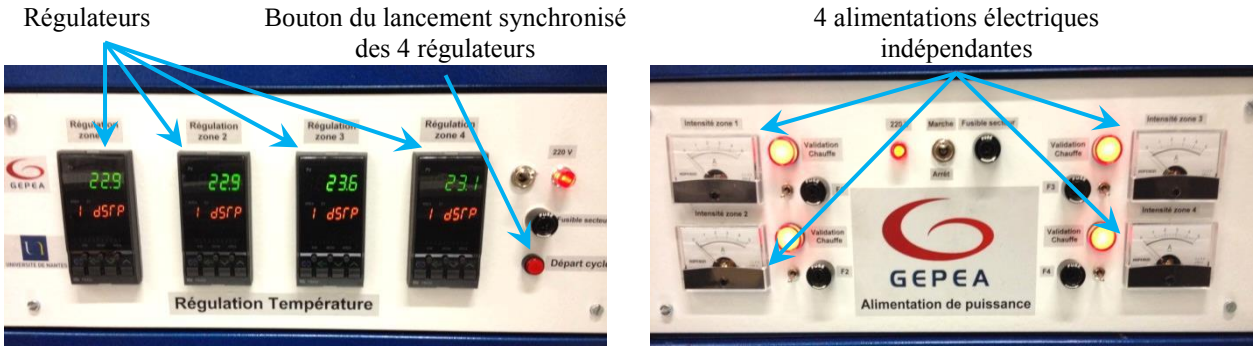
Moule mobile **Moule fixe**

Fig. III- 27 : Rallonges de mesures thermiques branchés au moule LSR monté sur la presse

Sur la chaîne d'acquisition, nous enregistrons les mesures de température sur les faces des inserts PA, le signal de tension de la détection différentielle ainsi que les signaux des 16 thermocouples instrumentés dans les cavités. Les 4 thermocouples de cavités restants sont utilisés pour contrôler la régulation des résistances chauffantes.

La régulation thermique s'appuie sur deux unités, une désignée pour la régulation et l'autre pour l'alimentation électrique des résistances (Fig. III- 33 et Fig. III- 28). Dans la première, nous intégrons 4 régulateurs *« FB-400 »* de *« RKC instrument® »* [34]. Chaque régulateur est destiné à une résistance, il mesure la température dans chaque zone (cavité) à l'aide d'un thermocouple de régulation. Selon les consignes programmées, les régulateurs pilotent les alimentations des résistances chauffantes (Fig. III- 28) par des commandes analogiques (0-10 volts).

Les régulateurs utilisés sont capables de suivre des consignes de température ayant jusqu'à 8 segments, ces derniers peuvent être des rampes ou des paliers de température. Les régulateurs fonctionnent sur une plage de température de 0 à 400°C (plage d'un thermocouple de *type K*) avec une précision de ± 0,3 % et une période d'échantillonnage de 50ms (20 Hz).



Unité de régulation thermique **Unité d'alimentation de puissance électrique**

Fig. III- 28 : Unités de régulation et d'alimentation électrique

Le régulateur est capable de contrôler en chauffage et en refroidissement simultanément (contrôle chaud-froid) afin de suivre plus finement les consignes imposées. Dans notre cas, nous avons trouvé que la commande de chauffage seule est suffisamment précise pour nos essais de surmoulage, le refroidissement contrôlé n'est pas donc utilisé. Entre deux essais, le moule est refroidi à l'air comprimé (environ 6 bars de pression).

La synchronisation du lancement des 4 régulateurs, par un seul bouton, a été possible grâce au couplage des circuits électriques (Fig. III- 28). Dans ce cas, tous les régulateurs suivent la même consigne de température, ce qui garantit un chauffage homogène du moule.

Les régulateurs « *FB-400* » permettent d'avoir plusieurs jeux de coefficients PID (proportionnel intégral dérivé) [35] pour chaque segment de consigne (Fig. III- 29). Cet avantage optimise la correction entre la consigne et la mesure pour obtenir un contrôle précis de la courbe de température imposée.

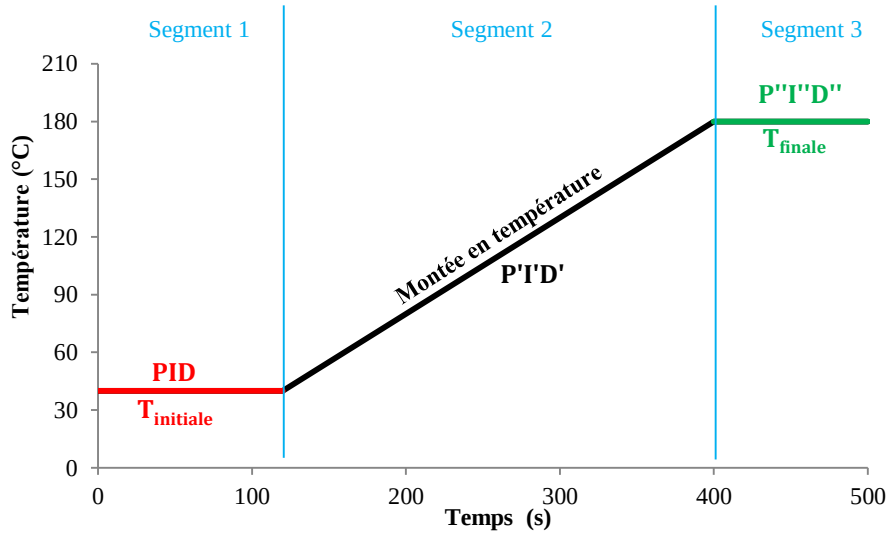


Fig. III- 29 : Contrôle PID des régulateurs FB-400

Le réglage des PID est réalisé par une opération automatique lors de la première utilisation (autoréglage) durant laquelle nous avons réglé les mesures pour des températures représentatives (les températures auxquelles nous réaliserons nos mesures expérimentales dans le chapitre 4). Ce réglage s'effectue sur un essai indiciel.

Le contrôle des régulateurs est obtenu à l'aide d'une connexion de type « RS-485 » et d'un logiciel de contrôle « SpecView® » [36] implanté sur un ordinateur. Ceci permet non seulement d'imposer les consignes et de définir les paramètres des régulateurs facilement, mais aussi d'afficher les mesures de températures de régulations comparées à la consigne.

De même que les régulateurs, l'unité d'alimentation des résistances chauffantes (Fig. III- 28) est constituée de 4 groupes électriques, chacun destiné à une résistance et piloté par le régulateur de la même zone (Fig. III- 30).

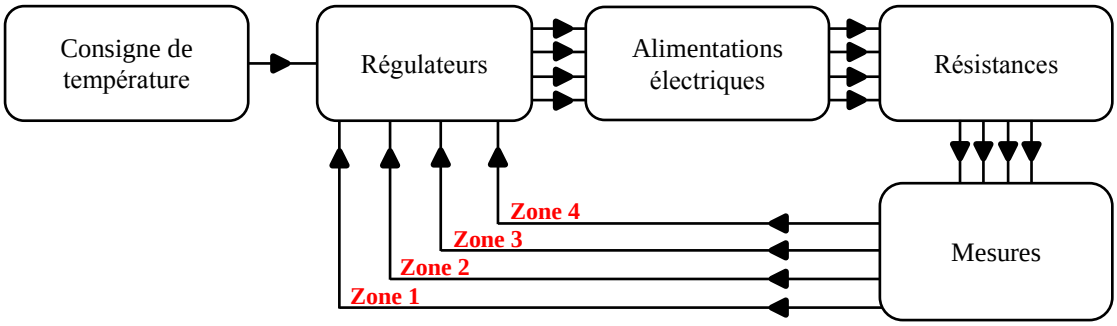


Fig. III- 30 : Fonctionnement de la régulation thermique

Les tensions des alimentations sont fixées à 90 V, le contrôle de la puissance se fait par découpage de cette tension avec un rapport cyclique variable. C'est l'intensité électrique moyenne variant entre 0 et 5 ampères qui contrôle la puissance délivrée. Lors d'une montée libre[4], la puissance maximale fournie pour chaque résistance sera de l'ordre de 450 W. Avec cette configuration, les résistances, pouvant recevoir 500 W chacune, fonctionnent avec une marge de sécurité de 50 W.

6. Mise en place du dispositif complet

Parallèlement, des travaux ont été nécessaires pour modifier la presse à injection thermoplastique afin de l'adapter à l'injection de LSR. Les modifications majeures ont concerné les systèmes d'alimentation et de régulation thermique. La trémie (Fig. III- 31) a été démontée et remplacée par un système d'alimentation spécifique au LSR (Fig. III- 33).

[4] Montée libre : montée en température non-contrôlée durant laquelle la puissance électrique délivrée aux résistances est maximale.

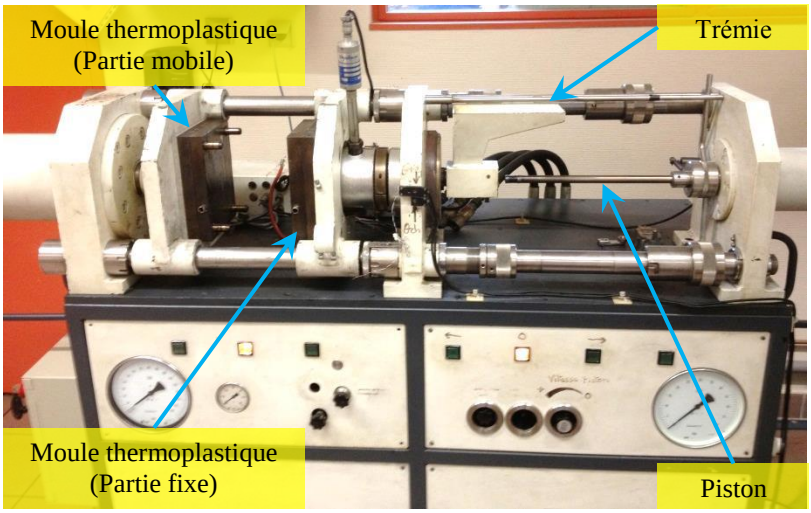


Fig. III- 31 : Presse à injection thermoplastiques avant modifications

Le système de remplissage LSR est composé de deux vérins électriques qui poussent chacun une cartouche contenant le composant A ou B (Fig. III- 32).

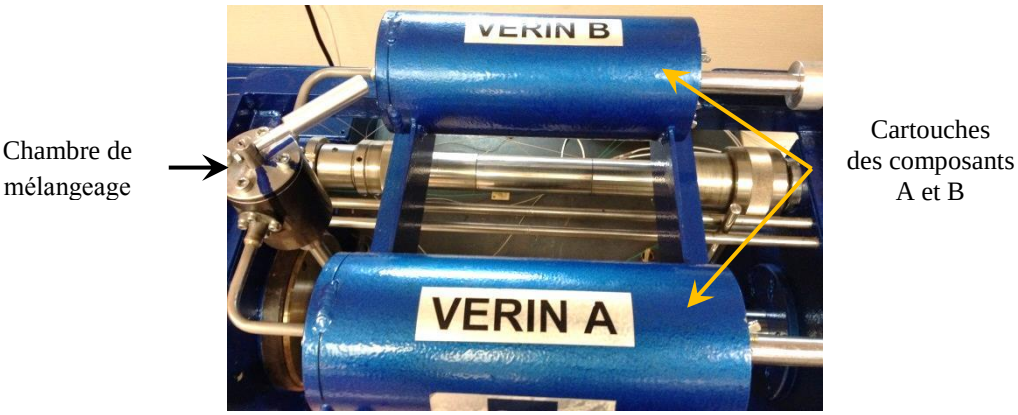


Fig. III- 32 : Système d'alimentation LSR

Les deux canaux se réunissent dans une chambre de pré-mélangeage munie d'une vanne trois voies (Fig. III- 33), cette dernière permet l'injection d'un seul composant (A ou B) ou des deux composants en même temps. Puis, un mélangeur statique assure le bon mélangeage du LSR. La matière mélangée arrive alors dans le bas de la trémie où elle est finalement poussée dans le canal de remplissage par le piston déjà existant sur la machine (Fig. III- 31 et Fig. III- 33).

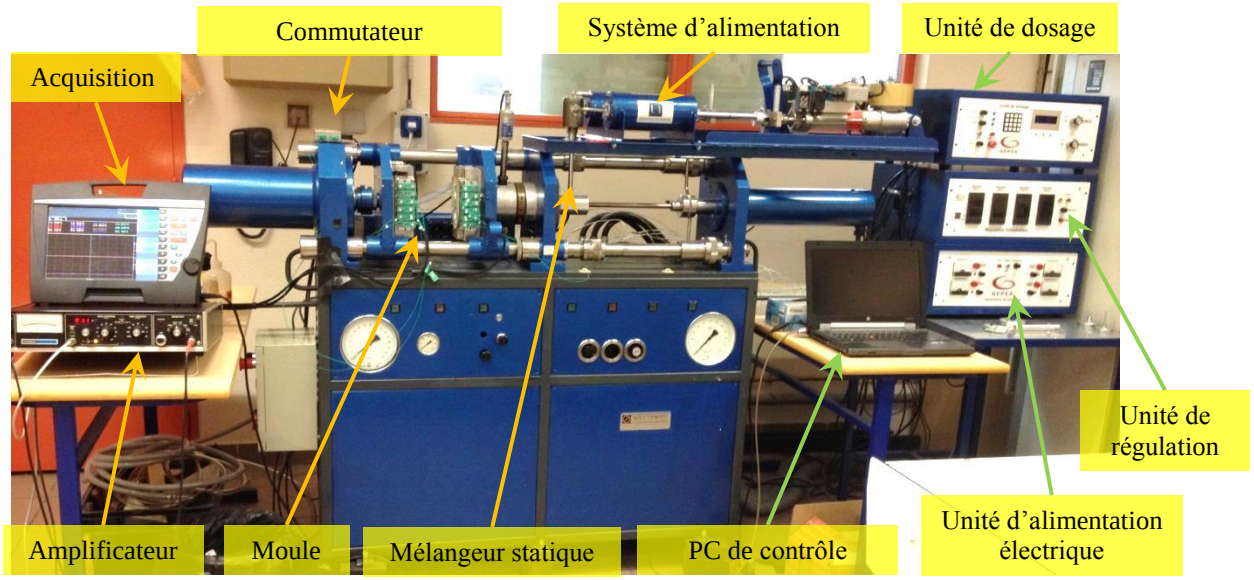


Fig. III- 33 : Presse finale adaptée à l'injection LSR

L'alimentation en matière est contrôlée par une unité de dosage (Fig. III- 33) permettant d'imposer le ratio volumique des deux composants en précisant le pas d'avancement des vérins électriques qui ont les mêmes dimensions. Le fonctionnement du système d'alimentation est détaillé dans l'***Annexe 7***.

Le commutateur et l'amplificateur (Fig. III- 33) assurent le traitement du signal différentiel mesuré lors de la détection in-situ de la réticulation. La chaîne d'acquisition (Fig. III- 33) permet l'enregistrement des signaux thermiques durant le procédé. Les unités de régulation, d'alimentation électrique ainsi que le PC de contrôle (Fig. III- 33) servent à la régulation thermique du moule.

7. Définition du protocole d'essais

Les mesures expérimentales ont été réalisées selon un protocole qui garantit le bon déroulement des essais et leur répétabilité, il est composé de trois parties : la préparation de l'outillage avant les essais, le déroulement des essais de surmoulage et la purge après la fin des essais. Ce protocole, présenté dans la Fig. III- 34, prend en compte toutes les contraintes liées au remplissage du canal d'alimentation, à l'adhésion du LSR sur les surfaces du moule et à la durée de vie en pot de la matière (3 jours).

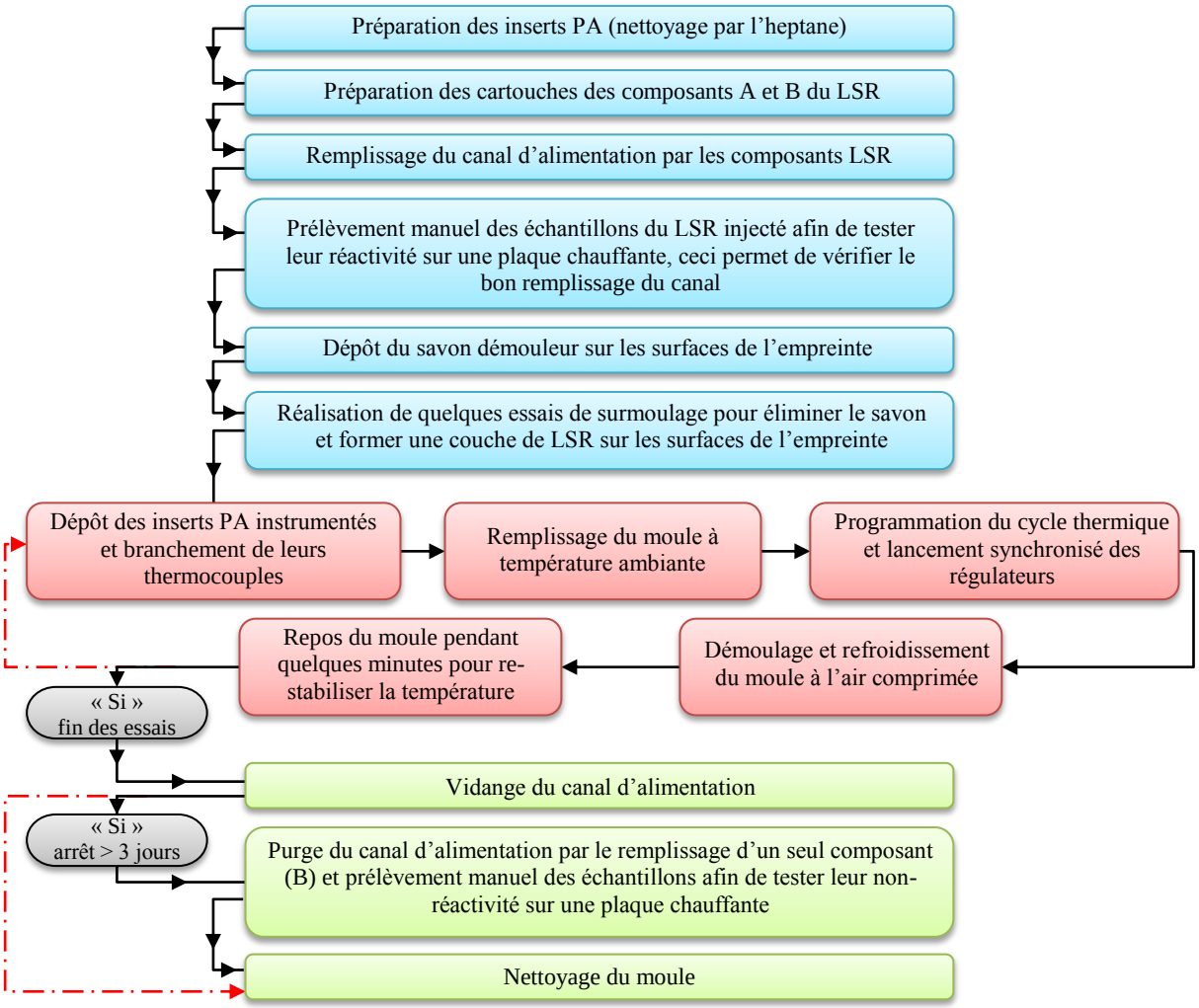


Fig. III- 34 : Schéma présentant le protocole de réalisation de mesures de surmoulage LSR-PA

À la fin des essais, le canal d'alimentation est purgé avec du composant B seul (non réactif) pour éviter toute réticulation. Par conséquent, lors de la préparation d'une nouvelle série d'essais, des échantillons de LSR sortant du canal d'alimentation sont chauffés sur une plaque pour vérifier le bon remplissage du canal par du LSR réactif (Fig. III- 34).

Un savon démouleur[5] est aussi déposé sur les surfaces du moule pour éviter l'adhésion du LSR sur l'empreinte. Durant les essais, les inserts, déjà nettoyés, sont déposés manuellement et leurs thermocouples sont branchés à l'acquisition. Pour des arrêts inférieurs à 3 jours, nous nous sommes contentés de vider le canal d'alimentation, sans le purger par du composant non-réactif et nous n'avons pas rencontré de problème particulier lors de la remise en fonctionnement.

[5] Savon démouleur : formule appelée « *Duponol* », composée de paillettes de sodium dodecyl sulfate (100 g), d'eau minéralisée (250 ml) et d'isopropanol (600 ml).

8. Vérification du contrôle thermique du moule

Dans un premier temps, des mesures expérimentales sont réalisées afin de vérifier le comportement thermique de l'outillage (surtout l'homogénéité) et de définir la vitesse de chauffage maximale pour laquelle la régulation est capable de suivre la consigne de température imposée. Dans un second temps, les mesures thermiques sont comparées à la simulation pour apprécier le caractère monodirectionnel (1D) des transferts thermiques.

8.1. Vérification de l'homogénéité thermique du moule

Dans les parties précédentes, nous avons expliqué les points déterminants pour la conception du moule LSR. Ces points concernent essentiellement le contrôle thermique et la reproductibilité des conditions industrielles de mise en œuvre. Les mesures expérimentales doivent donc vérifier trois caractéristiques principales permettant de confirmer le comportement thermique du moule et de la régulation thermique : le suivi de la consigne de température, l'homogénéité thermique et la vitesse de chauffage de l'empreinte.

Le bon suivi de la consigne de température ne permet pas seulement de vérifier le fonctionnement de la régulation mais assure aussi la reproductibilité des conditions thermiques durant les essais. Cette propriété est cruciale pour la répétabilité et la comparaison des mesures expérimentales lors de l'étude du surmoulage LSR-PA.

L'homogénéité thermique des 2 empreintes est un facteur important pour surmouler deux pièces dans les mêmes conditions. L'homogénéité entre les zones opposées d'une même cavité conduit aussi à un comportement d'adhésion identique sur les deux inserts PA (fixe et mobile). De plus, l'homogénéité thermique dans chacune des zones (Fig. III- 37) assure un avancement homogène de la réaction sur toute la surface d'adhésion LSR-PA, ceci ne peut être atteint que si toute la pastille de LSR injectée dans la cavité subit les mêmes conditions thermiques. Autrement dit, la matière doit être injectée dans un moule à basse température pour éviter le déclenchement prématuré de la réaction durant le remplissage, c'est pour cela que nous avons choisi d'éviter l'injection de LSR dans un moule préchauffé.

Compte tenu de ce qui précède, le LSR sera injecté à température ambiante, puis chauffé suivant un cycle composé de trois parties (Fig. III- 35) : un plateau isotherme à basse température (≈ 40°C), une rampe de température et un plateau isotherme à haute température (>110°C). La stabilisation à basse température permet d'homogénéiser les conditions thermiques sur toute la cavité sans déclencher la réaction. La rampe impose la vitesse avec laquelle le moule est chauffé pour atteindre la température finale, le bon contrôle de ce facteur sera mis en évidence lors de l'étude de l'influence de la vitesse de chauffage sur la qualité d'adhésion.

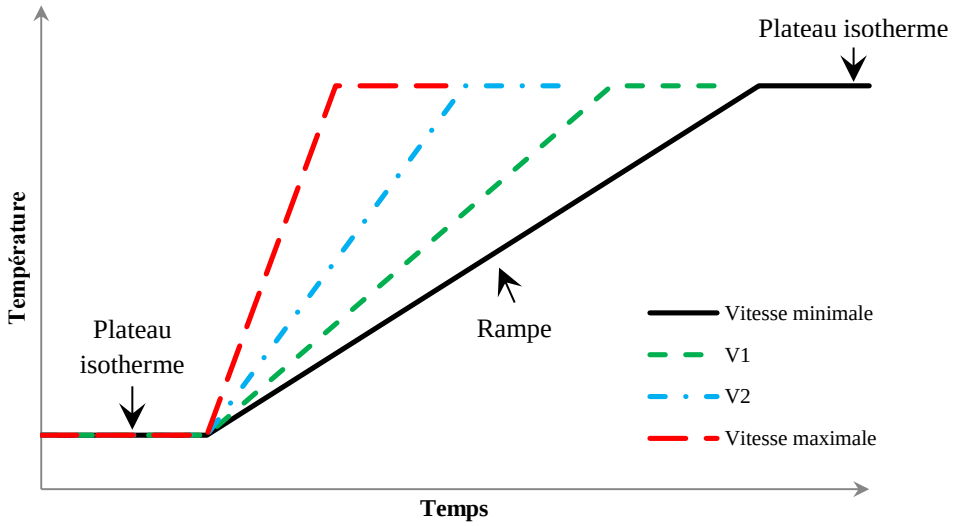


Fig. III- 35 : Rampes de température à différentes vitesses de montée

Pour vérifier le système de chauffage, nous testons le suivi thermique de la consigne sur différentes vitesses de montée, surtout dans les conditions extrêmes, à savoir, la vitesse minimale et la vitesse maximale que peut atteindre le système (Fig. III- 35).

Pour une vitesse de chauffage lente, le respect de la consigne de température n'est pas difficile à réaliser. Toutefois, la mesure (Fig. III- 36) nous permet d'observer l'évolution du comportement thermique pour une condition extrême qui sera intégrée dans le plan d'expérience (chapitre 4).

Par contre, la détermination de la vitesse maximale de chauffage, pour laquelle le système suit la consigne de température, définit la condition limite réalisable pour se rapprocher le plus possible du procédé industriel d'injection (moule à 180°C) (Fig. III- 6). Des mesures effectuées à des vitesses de chauffage intermédiaires sont également présentées dans l'***Annexe 8***.

La Fig. III- 36 montre un cycle type constitué d'une stabilisation thermique à 40°C, un chauffage à 5 $K.min^{-1}$ et un plateau final à 180°C.

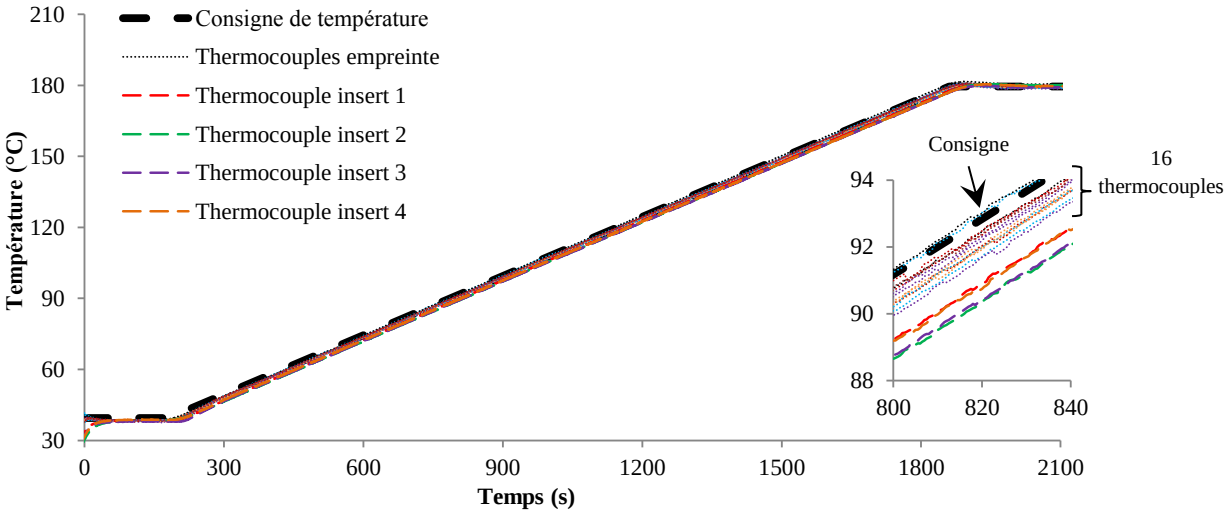


Fig. III- 36 : Comparaison des relevés thermiques à la consigne de température imposée lors d'une mesure expérimentale à 5 K.min^{-1} de vitesse de chauffage

L'ensemble des thermocouples de l'empreinte (4 zones) présentent des mesures cohérentes avec la consigne de température, les pentes des rampes étant identiques. En outre, les températures sur les inserts présentent des allures identiques avec un léger décalage par rapport aux températures de la cavité, dû au temps de transfert du flux thermiques dans le PA (2 mm d'épaisseur). L'écart de température dans l'empreinte ne dépasse pas 1°C tout au long du cycle (Fig. III- 37).

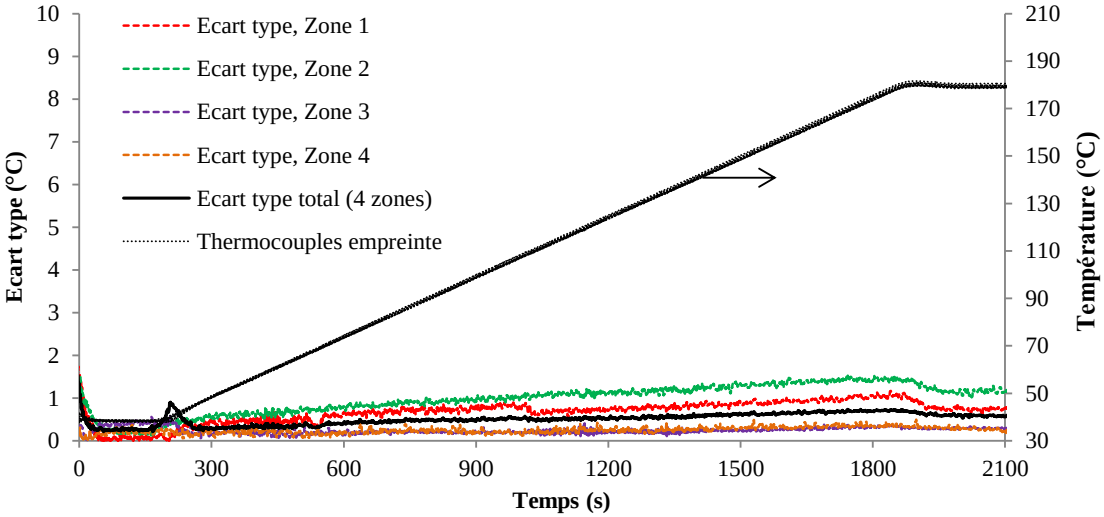


Fig. III- 37 : Vérification de l'homogénéité thermique dans le moule basée sur les écarts de températures entre les différentes mesures expérimentales pour une vitesse de chauffage de 5 K.min^{-1}

Les écarts dans les différentes zones ne dépassent pas 1,5°C avec des valeurs inférieures à 0,5°C pour les zones 3 et 4 (Fig. III- 37), le champ de température semble donc assez homogène dans le moule.

Pour déterminer la vitesse de chauffage maximale contrôlable, nous avons appliqué un chauffage « libre » de 40°C à 180°C (Fig. III- 38), une rampe sera ensuite déduite à la montée réelle en température, c'est la rampe limite réglable (Fig. III- 38).

Dans le cas d'un chauffage libre, les régulateurs thermiques sont ouverts à 100 % (ne régulent pas) et l'alimentation électrique génère l'intensité maximale. C'est donc la puissance électrique maximale qui définit la vitesse de montée en température.

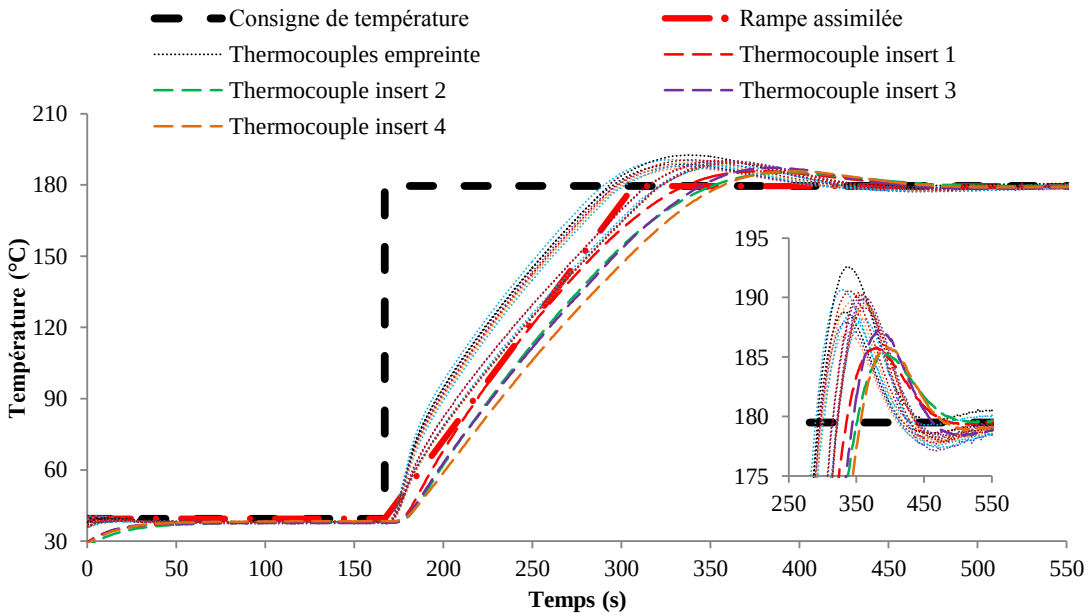


Fig. III- 38 : Comparaison des relevés thermiques à la consigne de température imposée lors d'une mesure expérimentale à vitesse maximale de chauffage

Au moment d'atteindre le plateau isotherme final, la régulation intervient pour stabiliser la température, mais avec un dépassement variant de 5 à 13°C sur les différentes zones (Fig. III- 38). Cependant, les inserts présentent un dépassement inférieur à 5°C et des valeurs de températures proches (Fig. III- 38).

Le décalage entre les différentes courbes, observé sur la rampe et sur le passage au plateau final, est dû à l'absence de la régulation (sur la rampe) et à la grande vitesse appliquée, bien que la puissance fournie soit théoriquement la même pour les quatre zones. Ceci est traduit par un écart de température important, autour de 9°C, entre les 4 zones (Fig. III- 39).

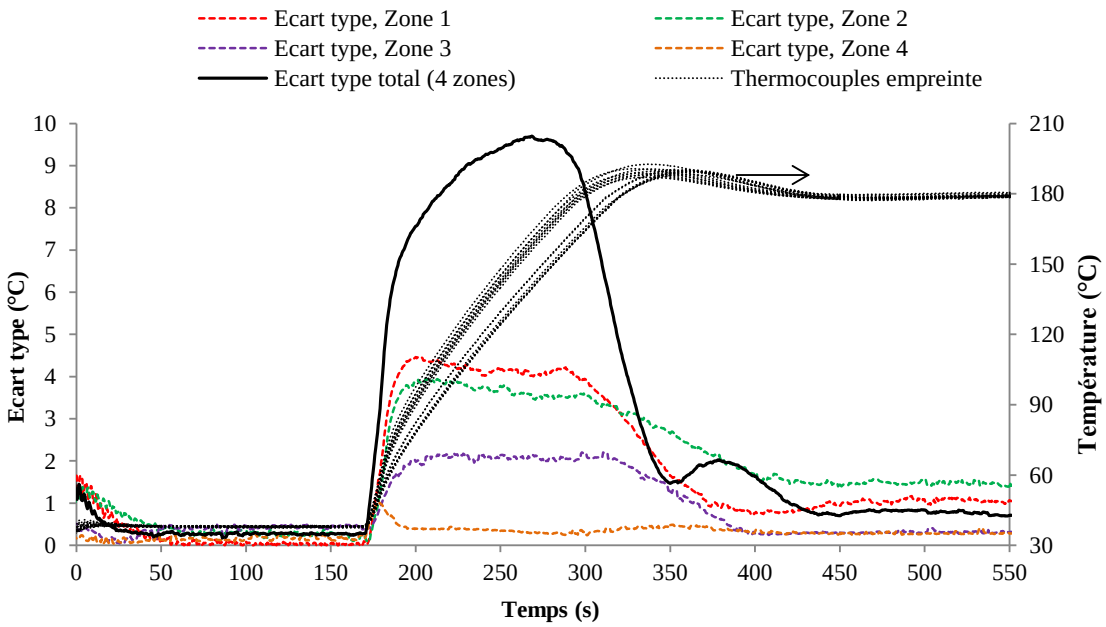


Fig. III- 39 : Vérification de l'homogénéité thermique dans le moule basée sur les écarts de températures entre les différentes mesures expérimentales pour une vitesse de chauffage maximale

L'écart sur chacune des zones est plus petit et ne dépasse pas 4,5°C, il est inférieur à 1°C dans la zone 4 (Fig. III- 39).

La rampe de température assimilée aux courbes expérimentales (Fig. III- 38) est proche de 60 $K.min^{-1}$, une mesure est réalisée pour tester le comportement thermique à cette condition, elle est présentée dans la Fig. III- 40.

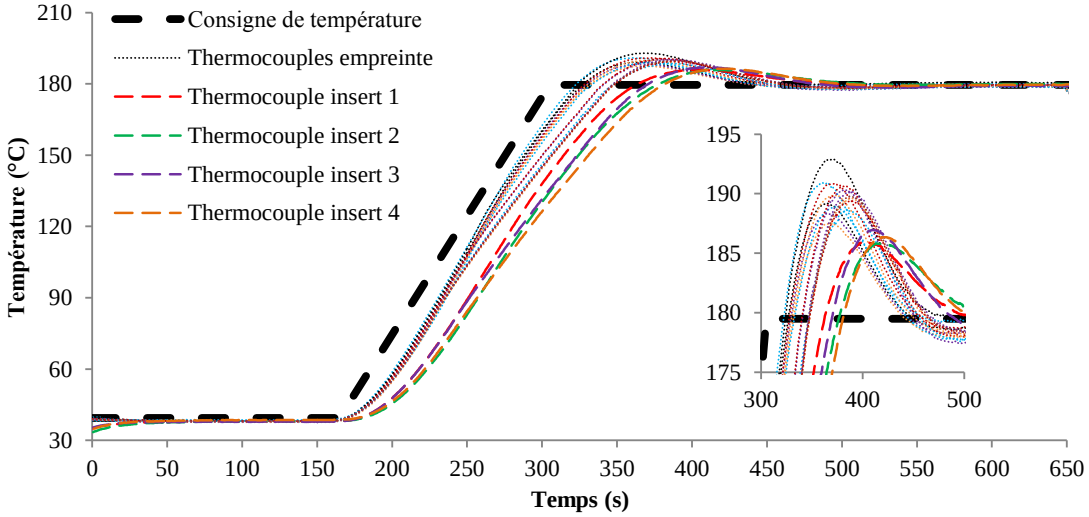


Fig. III- 40 : Comparaison des relevés thermiques à la consigne de température imposée lors d'une mesure expérimentale à 60 $K.min^{-1}$ de vitesse de chauffage

Les résultats montrent des vitesses de montée proches de celle de la consigne, mais avec un léger décalage dans le temps rapporté à la réponse des régulateurs. Cependant, la grande vitesse de chauffage provoque un dépassement lors du passage

au plateau isotherme supérieur. Par contre, les inserts présentent des températures cohérentes avec un dépassement proche de 5°C par rapport à la consigne (Fig. III- 40). Les différentes courbes ont des allures proches sur la rampe, grâce à l'intervention de la régulation. Ceci est constaté par la diminution de l'écart thermique total qui atteint 7°C (Fig. III- 41) dans l'empreinte au lieu de 9°C observé dans la Fig. III- 39.

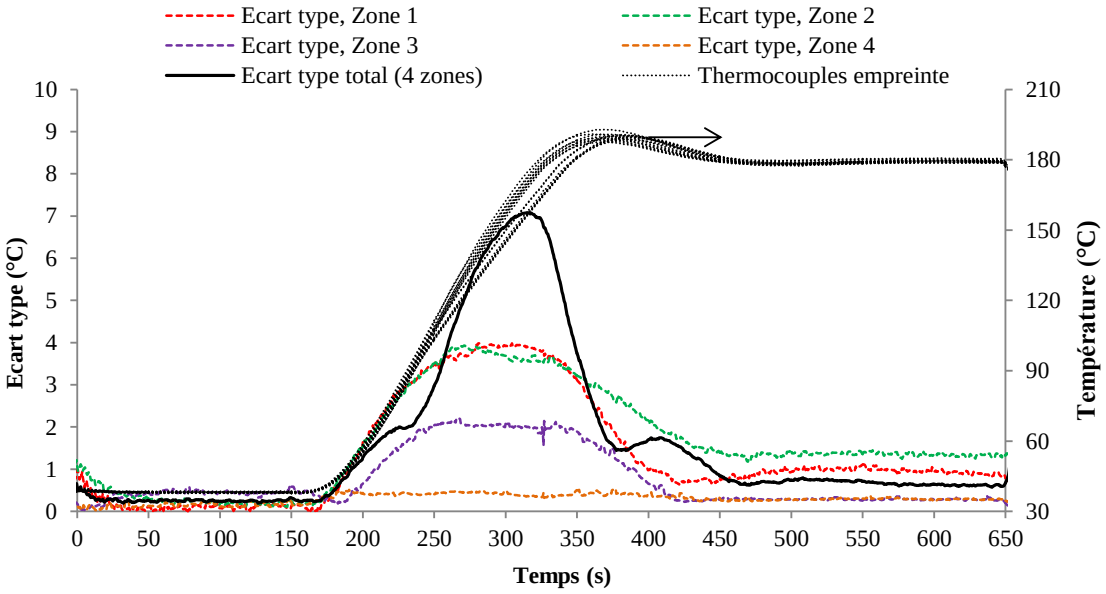


Fig. III- 41 : Vérification de l'homogénéité thermique dans le moule basée sur les écarts de températures entre les différentes mesures expérimentales pour une vitesse de chauffage de 60 K.min^{-1}

Les écarts dans les zones sont toujours inférieurs à 4°C avec une valeur quasiment nulle dans la zone 4 qui montre une homogénéité idéale même à grande vitesse de chauffage. Ces résultats acceptables dans les conditions extrêmes, de température (180°C) et vitesse de chauffage (60 K.min^{-1}), permettent de valider le comportement thermique du moule pour la suite des essais de surmoulage LSR-PA (chapitre 4).

8.2. Vérification du caractère 1D des transferts thermiques

Pour vérifier le caractère 1D des transferts thermiques, nous allons comparer les mesures thermiques expérimentales (précédentes) aux mesures calculées par simulation dans les mêmes conditions.

Par une simulation 1D (Fig. III- 42), les températures mesurées aux centres des 4 zones des deux cavités moulantes sont imposées comme conditions aux limites afin de calculer les températures sur les faces des 4 inserts. Ces dernières sont ensuite comparées aux valeurs expérimentales. Le temps initial de simulation est choisi au moment où toutes les températures sont stabilisées à 40°C, il est de 50 s dans le cas du chauffage à 5 K.min^{-1} par exemple (Fig. III- 43).

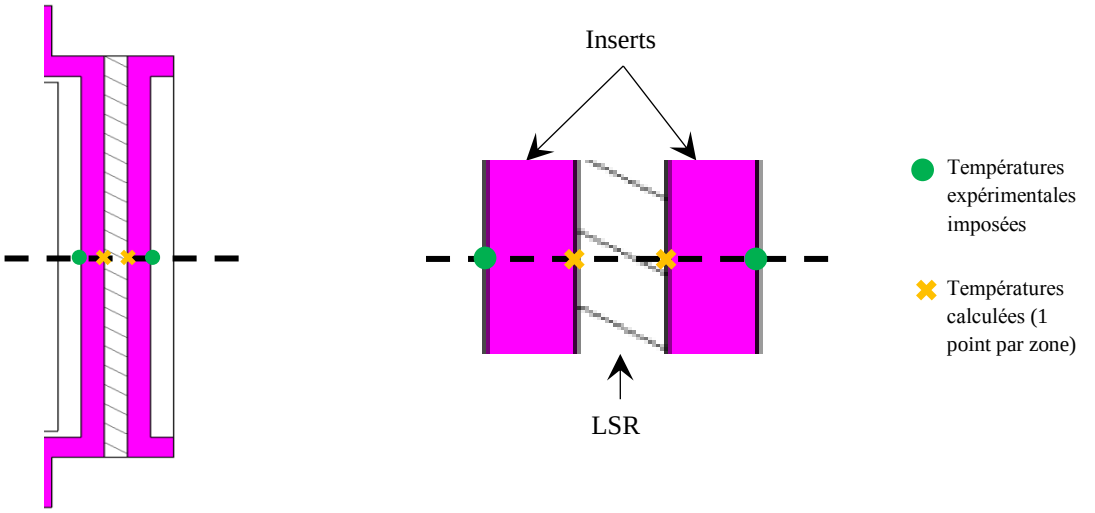


Fig. III- 42 : Configuration utilisée pour comparer les valeurs thermiques mesurées aux valeurs calculées par une simulation 1D (le même principe est appliqué pour la deuxième cavité moulante)

La température initiale du LSR est imposée à 25°C, cette valeur est confirmée par les essais expérimentaux qui ont montré des températures proches de 24°C à 25°C sur les faces des inserts (contre 35 à 45°C dans l'industrie) après remplissage de la cavité. Cette légère élévation de la température du LSR est due au système d'alimentation simple de notre presse (pression plus petite, longueur du canal, longueur du mélangeur etc.) qui soumet la matière à des forces de cisaillement plus petites comparées à la mise en œuvre industrielle. Durant les mesures expérimentales, la température de la carcasse extérieure n'a pas dépassé 35°C après une dizaine de minute de chauffage à 180°C dans l'empreinte, ce qui confirme l'efficacité de l'isolation thermique du moule.

Les comparaisons sont faites pour les deux cas de vitesses extrêmes étudiés précédemment, en choisissant le LSR ADH et le PA chargé pour les inserts (les mêmes matériaux utilisés dans les mesures expérimentales). Des comparaisons aux vitesses de chauffage intermédiaires sont présentées dans l'***Annexe 8***.

Dans le cas d'un chauffage à 5 $K.min^{-1}$, les résultats montrent une cohérence très satisfaisante entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées (Fig. III- 43).

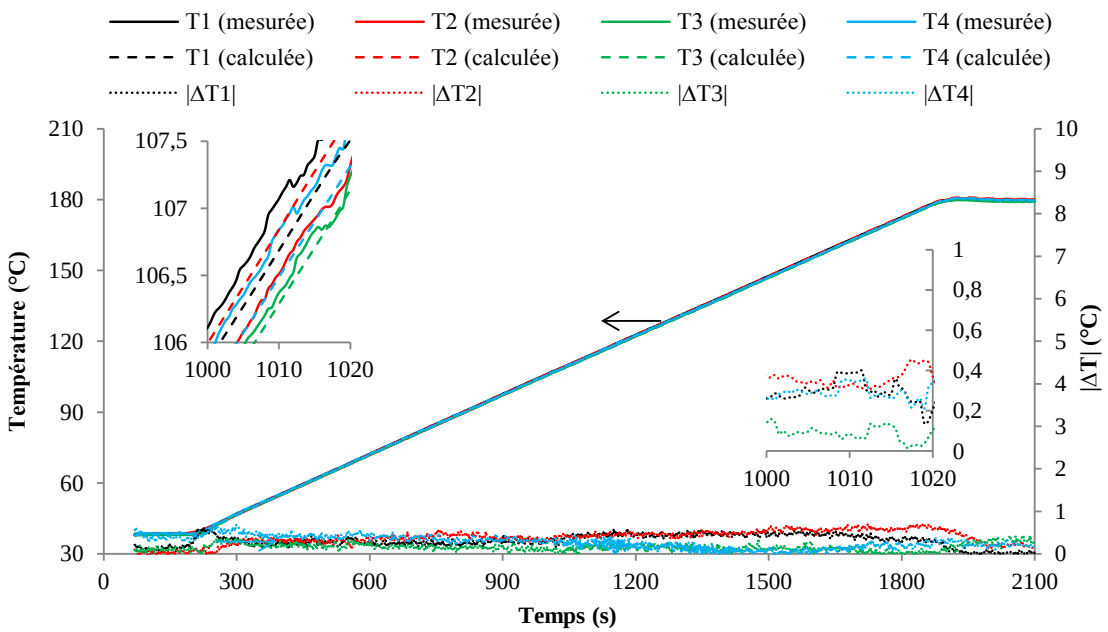


Fig. III- 43 : Comparaison des valeurs thermiques expérimentales et des valeurs calculées par simulation aux faces des inserts à une vitesse de chauffage de 5 K.min^{-1}

L'écart de température ne dépasse pas 0,8°C pour les 4 inserts, il est même inférieur à 0,4°C pour les inserts 3 et 4 (zones 3 et 4) de la partie mobile du moule. Ceci confirme que les flux thermiques traversant le système inserts-LSR sont quasiment unidirectionnels.

Pour renforcer cette idée, nous montrons la même comparaison dans le cas limite d'un chauffage à 60 K.min^{-1} (Fig. III- 44).

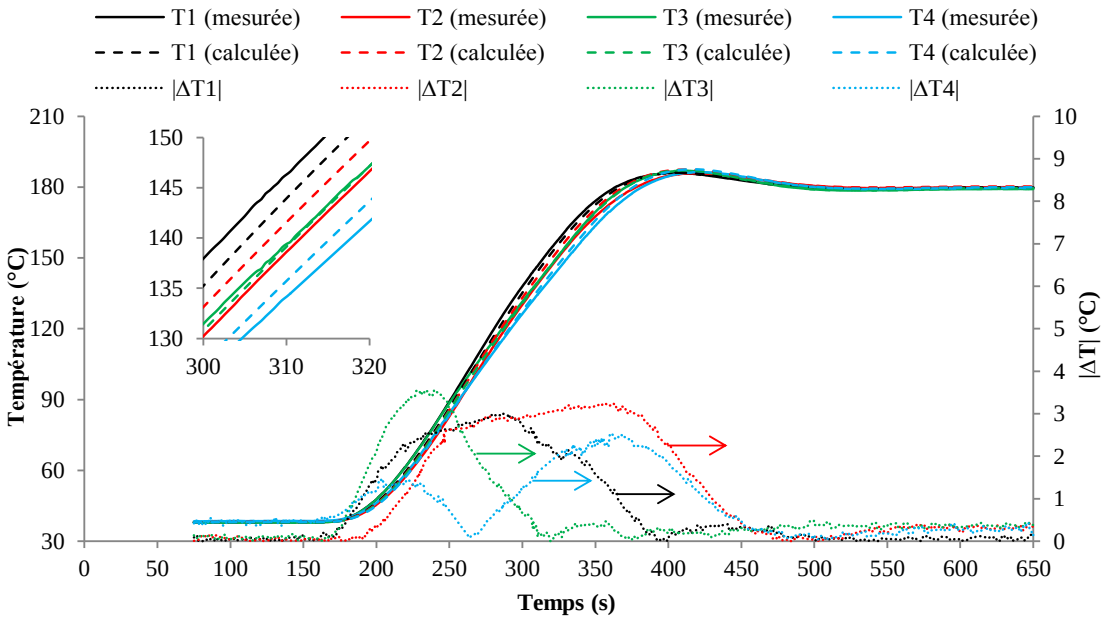


Fig. III- 44 : Comparaison des valeurs thermiques expérimentales et des valeurs calculées par simulation aux faces des inserts à une vitesse de chauffage de 60 K.min^{-1}

Les résultats présentent un écart inférieur à 4°C observé surtout au passage d'un segment à un autre (au niveau du dépassement). Cet écart est considéré petit relativement à la vitesse de chauffage, il peut être rapporté à l'incertitude due à la mise en place des inserts. En effet, dans la simulation nous supposons que la tête du thermocouple est idéalement positionnée au centre de l'insert, que le LSR couvre parfaitement le thermocouple et que le contact insert-cavité est idéal. Par contre, il est difficile d'assurer réellement un bon positionnement du thermocouple durant l'instrumentation, une rétraction du LSR peut également modifier légèrement sa position, la tête du fil peut aussi être immergée dans une bulle d'air. L'état du PA influe aussi sur les propriétés de la matière, un insert qui a subi plusieurs cycles thermiques ne conserve plus les mêmes propriétés thermiques et mécaniques ni les mêmes dimensions. Dans nos essais, nous avons utilisé les inserts pour un seul cycle thermique pour éviter ce dernier défaut.

Pour mettre en évidence les erreurs de positionnement du thermocouple, nous avons répété l'essai précédent avec de nouveaux inserts (Fig. III- 45).

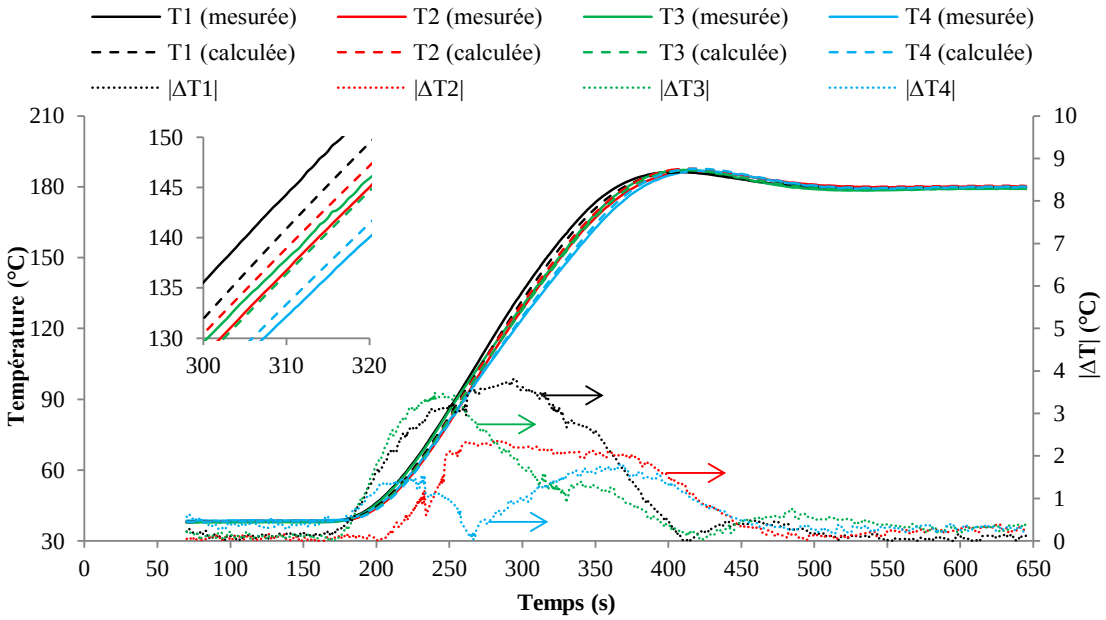


Fig. III- 45 : Comparaison des valeurs thermiques expérimentales et des valeurs calculées par simulation aux faces des inserts, l'essai est réalisé dans les mêmes conditions de l'essai présenté dans la Fig. III- 44

Les courbes d'écarts obtenues montrent une valeur maximale proche du résultat montré précédemment (4°C) mais avec des allures différentes. Toutefois, la différence reste acceptable en vue de la vitesse de chauffage et de la plage de température importante (40°C à 180°C). Dans tous les cas, l'écart de température est inférieur à 0,4°C sur les plateaux isothermes.

Au regard de la complexité du moule, les mesures de température dans l'empreinte montrent que l'homogénéité thermique du moule est satisfaisante et que la vitesse de montée maximale contrôlable est de 60 $K.min^{-1}$.

9. Mesures thermiques différentielles : détection in-situ de la réaction

La détection in-situ de la réticulation n'est pas liée directement à notre étude de l'adhésion en surmoulage. Quand même, elle présente un avantage important qui permet de déceler le démarrage et la fin de la réaction et par suite, de mieux comprendre l'évolution de la matière lors du surmoulage.

La détection thermique du démarrage de la réaction dans le LSR n'est pas facile. L'énergie dégagée par la réticulation est si faible (9,1 $J.g^{-1}$) qu'il est impossible de l'observer sur une mesure thermique traditionnelle. Un thermocouple, même intrusif dans le LSR, n'est pas suffisant pour la détecter (***Annexe 9***). Notre idée est d'utiliser une mesure différentielle en comparant deux mesures de température : une sensible à la réticulation du LSR et une insensible à cette réaction.

Dans cette partie, nous décrivons les raisons pour lesquelles nous avons donc étudié la détection par une mesure différentielle synchrone et le principe de cette méthode. Nous montrons ensuite l'application de cette méthode sur notre moule de surmoulage et les mesures expérimentales durant lesquelles la réaction a été mesurée in-situ, selon ce principe. Ces mesures seront comparées à la simulation pour mettre en relief la cohérence du modèle thermo-cinétique.

9.1. Description du principe de détection différentielle synchrone

Les essais calorimétriques (chapitre 2) nous ont incités à mettre en place une méthode différentielle pour résoudre la problématique de la détection de la réaction. Nous allons donc reproduire le principe de comparaison thermique réalisée entre les deux creusets d'une DSC par une mesure différentielle entre le LSR en cours de réticulation et un point de référence. Nous ne simulons pas le fonctionnement complexe d'une DSC mais la mesure différentielle uniquement.

Par conséquent, la réticulation du LSR sera mesurée par rapport à une pièce de référence qui subit les mêmes conditions thermiques (appelée référence). Le signal différentiel entre les deux matières (LSR et référence) correspondra au pic exothermique de la réaction. Les mesures sont effectuées avec deux thermocouples implantés dans chacun des deux matériaux (LSR et référence).

Cependant, une configuration de mesure différentielle est très sensible aux bruits de mesures résultant des deux thermocouples. Durant la mesure in-situ, le signal exothermique faible dû à la réticulation peut aussi être noyé dans le bruit, surtout en présence d'un système de chauffage puissant. Pour effectuer une détection différentielle, il est donc nécessaire d'avoir un dispositif qui permet, d'un côté, de filtrer les bruits et de l'autre côté, d'amplifier le signal mesuré. Ce type de dispositif a

été développé au sein du laboratoire en s'appuyant sur une technique connue de « détection différentielle synchrone » (***Annexe 9***). Celle-ci combine la simplicité de la mesure par thermocouple avec la précision du traitement électronique à haute fréquence. La Fig. III- 46 montre, d'une façon simplifiée, le fonctionnement de la détection différentielle synchrone.

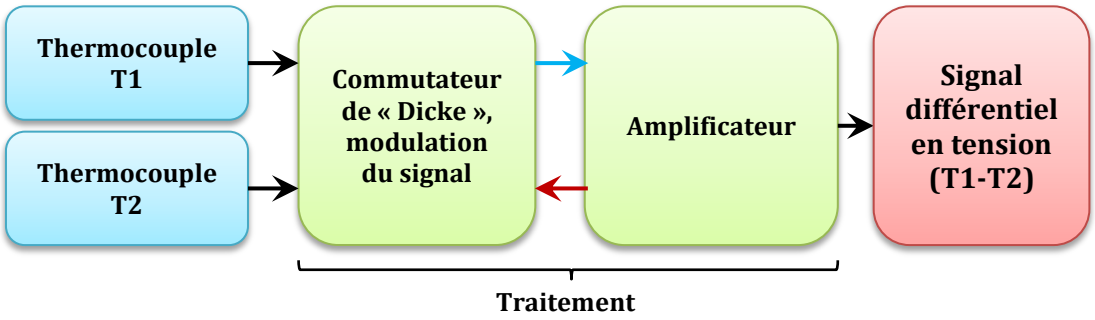


Fig. III- 46 : Présentation simplifiée du fonctionnement de la détection différentielle par modulation

L'opération consiste à introduire les signaux continus des deux thermocouples (référence et LSR) dans un commutateur de type « Dicke » [37,38] où le signal différentiel est modulé en signal périodique. Il est ensuite traité par une méthode de détection homodyne[6] [39] permettant de filtrer les bruits de la mesure. Le signal différentiel final, correspondant à la réticulation, est amplifié puis récupéré en tension. Le principe de fonctionnement électronique de cette méthode est détaillé dans l'***Annexe 9*** en présentant les circuits électroniques correspondants.

Nous remarquons que le traitement est indépendant de la géométrie et la nature de la matière étudiée. Le traitement d'une détection différentielle synchrone est fonction du signal thermique d'entrée uniquement. Cet avantage ouvre le choix de la référence qui pourra être une matière, un point instrumenté dans le moule, un point extérieur au moule ou bien aussi une face de l'insert (e.g. détection différentielle entre deux faces de l'insert PA, la face en contact avec le LSR et la face en contact avec le moule pris comme référence).

9.2. Application expérimentale de la détection différentielle synchrone

Une étude préliminaire de la détection différentielle (***Annexe 9***), réalisée sur un rhéomètre, a permis de valider la faisabilité de deux configurations de détection différentielle. La première, appelée « face-face », détecte le flux thermique passant à travers l'épaisseur de l'insert (T1-T2), autrement dit, elle mesure la différence de température entre les deux faces de l'insert (Fig. III- 47). La deuxième appelée « cuit-

[6] Homodyne : détection avec un oscillateur local à la même fréquence que le signal à mesurer.

non-cuit » mesure une différence d'enthalpie entre les deux cavités contenant deux pastilles de LSR, une déjà réticulée et une non-réticulée (T1-T3) (Fig. III- 47).

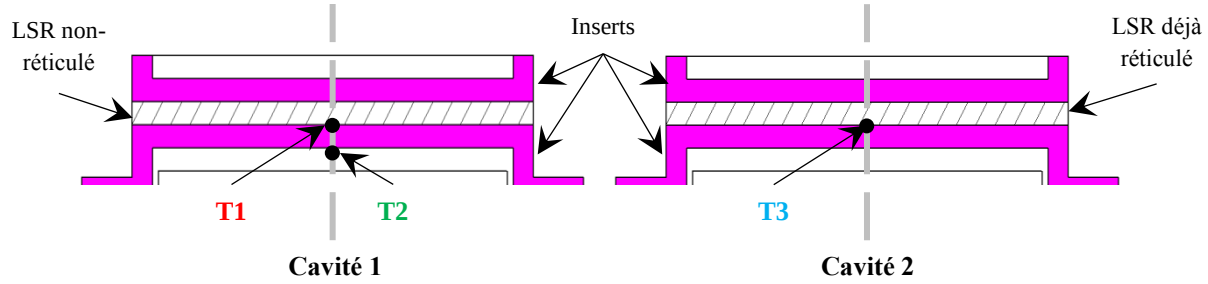


Fig. III- 47 : Distribution des thermocouples utilisés pour simuler les deux configurations de détection différentielle : entre les deux faces de l'insert (T2-T1) ou entre deux LSR réticulé et non-réticulé (T1-T3). T1 et T3 sont les thermocouples instrumentés sur les inserts, T2 est le thermocouple implanté au centre de la cavité

Ces deux configurations ont été prises en considération lors de la conception du moule afin de prévoir l'emplacement des thermocouples permettant de les réaliser sur le dispositif expérimental.

Vu que le système de traitement du signal (commutateur, amplificateur etc.) ne peut gérer qu'une seule différence de température, il n'était pas possible de réaliser les deux configurations différentielles simultanément, aussi nous avons répété les mesures dans les mêmes conditions pour les deux cas. Les cycles thermiques imposés commencent par une stabilisation à 40°C, puis un chauffage libre à 180°C ou 110°C, la première température (180°C) est celle d'un moule industriel et la deuxième est la température pour laquelle la cinétique du LSR devient rapide.

Le protocole de mesure consiste à injecter du LSR dans la cavité moulante en utilisant le distributeur à une seule cavité (§ 5.2. Empreinte), puis lancer le cycle thermique défini en mesurant le signal différentiel en tension. C'est durant ce cycle, que la réticulation exothermique du LSR aura lieu, elle se traduit par une variation du signal de tension. Or pour valoriser la réaction lors du traitement du signal, il est indispensable de créer une ligne de base permettant la détermination du départ et de la fin du pic obtenu. L'allure de cette ligne n'est obtenue que dans les mêmes conditions thermiques et mécaniques, autrement dit, la ligne de base doit être mesurée en imposant le même cycle de température et en gardant la pièce surmoulée dans sa position. Pour chaque essai, nous avons donc décidé de réaliser 4 fois le même cycle thermique en maintenant le moule fermé tout au long de la série (de 4 cycles), il est refroidi entre deux cycles afin de revenir à la température initiale. De cette façon, nous aurons 4 courbes par essai, la première contenant le signal exothermique de réticulation et les trois autres prises comme lignes de base. La réalisation de 3 lignes de base permet de vérifier la présence d'une post-cuisson ou d'autres réactions résiduelles sur le deuxième cycle de température. Toutes les séries d'essais présentées dans cette étude ont été répétées deux à trois fois.

Nous commençons par appliquer la première configuration « face-face » en montée libre à 180°C (Fig. III- 48), en présentant les quatre répétitions du cycle de température.

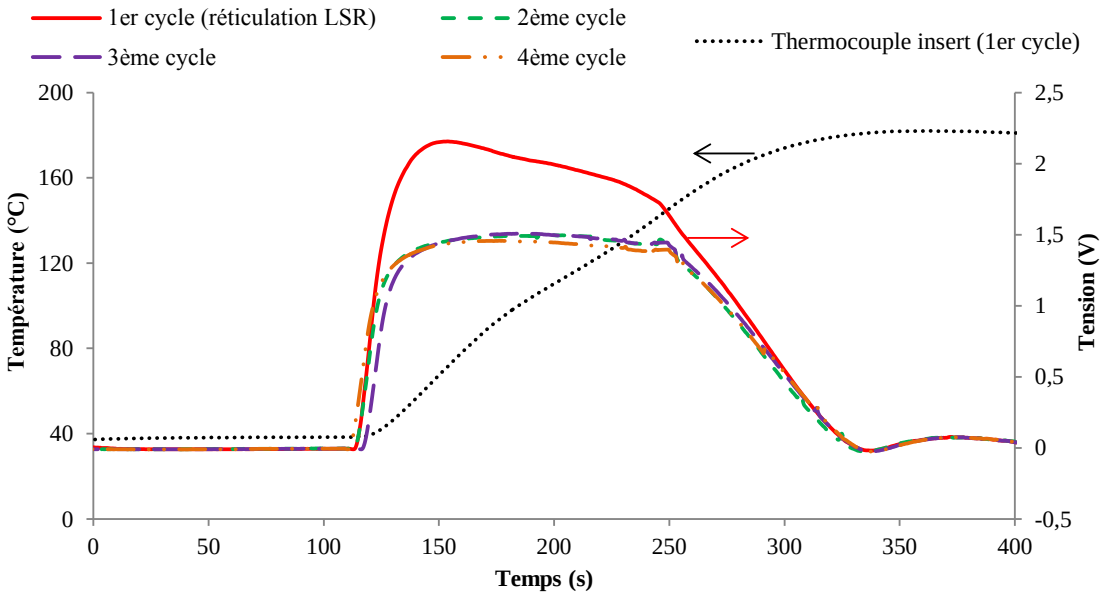


Fig. III- 48 : Comparaison des signaux différentiels mesurés entre les deux faces de l'insert durant 4 cycles de température identiques en montée libre, le moule est maintenu fermé durant toute la série de cycles

Les résultats montrent un pic de tension pour le premier cycle durant lequel la réticulation a eu lieu. Les 3 autres cycles présentent des allures identiques mais avec un pic plus petit. La variation de signal observée sur ces 3 dernières courbes est reproductible, autrement dit, elle ne vient pas d'une réaction résiduelle, surtout que le LSR avait subi 3 chauffages et 3 refroidissements avant l'application du 4ème cycle. L'allure peut être reliée aux effets de la régulation thermique, du fait que le pic apparait au passage du plateau isotherme (40°C) à la rampe et disparaît quasiment au plateau isotherme supérieur (180°C).

Pour mettre en évidence le signal lié à la réticulation du LSR, nous allons traiter les courbes obtenues en considérant le dernier cycle ($4^{ème}$) comme ligne de base, elle sera donc soustraite aux autres courbes (Fig. III- 49). Ceci sera appliqué pour toutes les courbes présentées dans la suite de l'étude de détection différentielle synchrone.

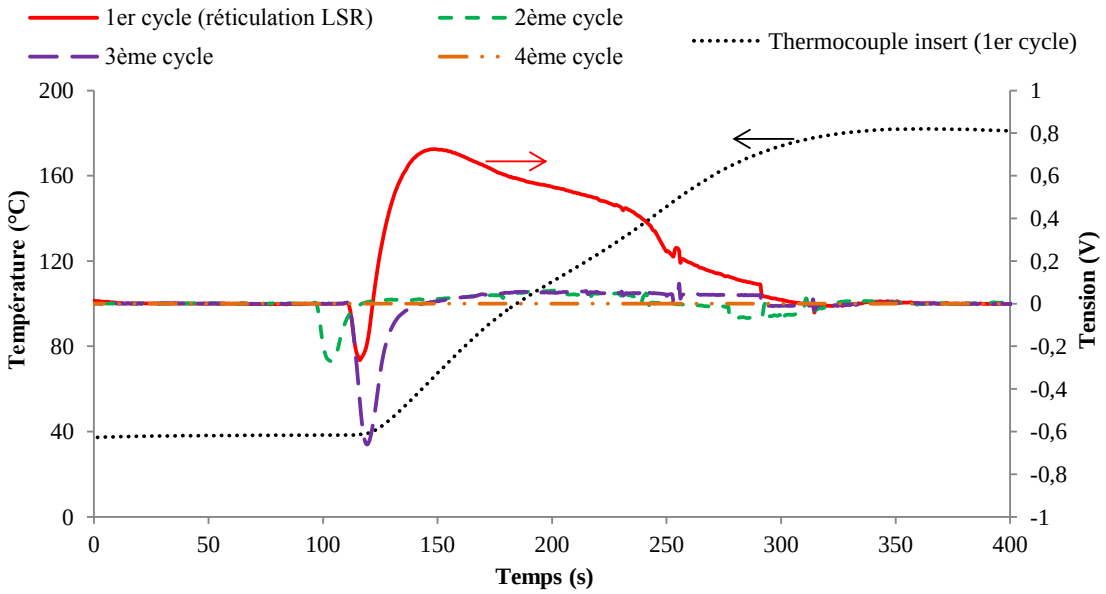


Fig. III- 49 : Comparaison entre les mêmes signaux différentiels de la Fig. III- 48 après traitement des courbes. Le dernier cycle de température, considéré comme courbe de base, est soustrait des autres mesures

Nous pouvons désormais supposer une détection qualitative de la réticulation sur le 1er cycle (Fig. III- 49). Nous remarquons aussi des petites perturbations au début de la rampe, elles ont été observées sur plusieurs essais, elles sont dues à un léger retard de la réponse du système de régulation lors du passage d'un plateau isotherme à une rampe de température.

Pour approfondir la compréhension du signal détecté, nous avons décidé de réaliser une mesure avec les inserts PA seuls pour s'assurer que le pic provient uniquement de la réaction du LSR sans intervention du PA. Nous avons donc répété l'essai précédent (Fig. III- 49) avec de nouveaux inserts, des pastilles de LSR déjà réticulées sont déposées dans les deux cavités pour assurer la pression de contact.

Les mesures, présentées dans la Fig. III- 50, montrent un pic de tension lors du premier passage. Ce résultat inattendu a posé des questions sur l'origine du phénomène, le pic détecté dans les mesures précédentes est-il lié à un comportement thermique particulier lors du premier cycle ou à une évolution de la matière plastique (e.g. dilatation provoquant un repositionnement du thermocouple, relaxation des contraintes due à la mise en œuvre etc.).

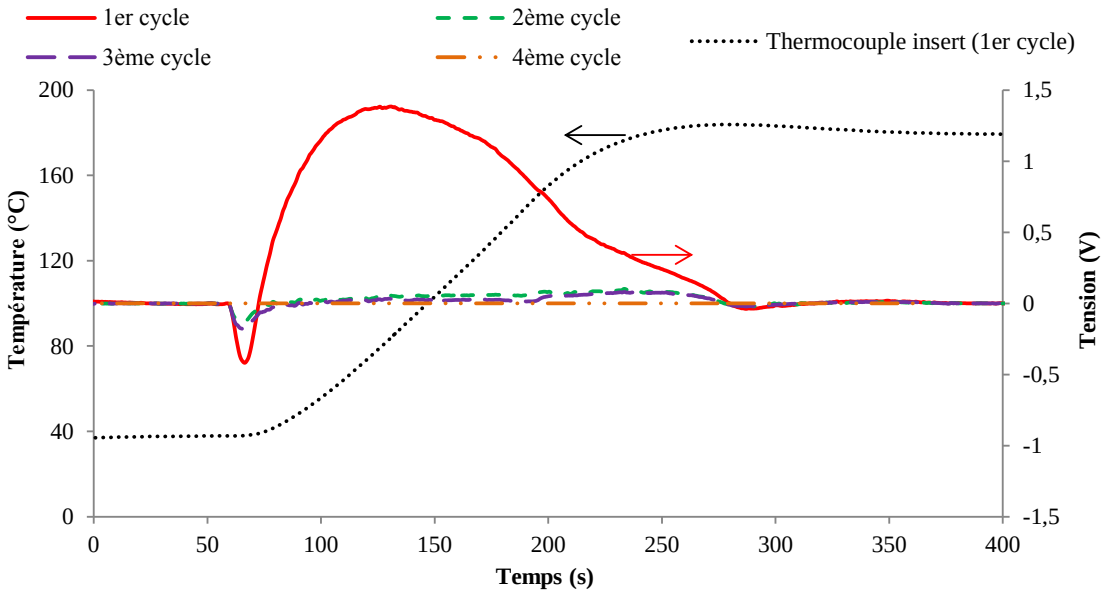


Fig. III- 50 : Comparaison des signaux différentiels mesurés entre les deux faces de l'insert lors du chauffage des inserts PA seuls (sans injection de LSR), les 4 cycles de température sont identiques en montée libre

La répétition du cycle thermique plusieurs fois a montré que le PA n'évolue plus après le premier chauffage (Fig. III- 50). Pour s'assurer que l'ouverture du moule ne crée pas un comportement thermique particulier conduisant à ce pic lors du premier chauffage, nous avons ouvert le moule avant chaque répétition du cycle.

Les courbes (Fig. III- 50) prouvent que le signal, détecté au premier cycle, ne vient pas d'un comportement thermique du moule lors de son ouverture et de son fermeture, ni d'un défaut de contact entre l'insert et la cavité. Il est causé plutôt par une relaxation de l'insert conduisant à son repositionnement dans la cavité.

Dans les essais suivants, nous avons fait subir aux inserts PA, déposés dans le moule, un cycle de chauffage répété deux fois, avant d'ouvrir le moule, enlever les pastilles du LSR réticulé et injecter le LSR non réticulé (Fig. III- 51).

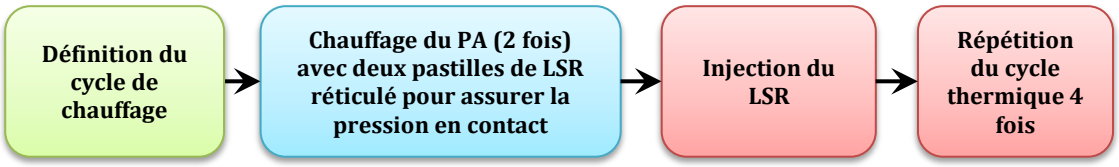


Fig. III- 51 : Protocole appliqué pour éviter l'intervention des phénomènes liés au PA dans la mesure différentielle de la réticulation

A chaque essai, le cycle imposé au PA est celui qui sera réalisé pour la détection différentielle de la réticulation (Fig. III- 51). Par exemple, dans la Fig. III- 52, nous présentons les mesures différentielles (face-face) de la réticulation avec un chauffage libre de 40°C à 180°C, en ayant chauffé le PA deux fois suivant le même cycle de température.

Dans la suite (Fig. III- 52 à la Fig. III- 56), nous allons montrer des résultats de mesures réalisées dans des conditions thermiques et des configurations différentes mais dont les courbes ont une allure similaire. La discussion sur la comparaison de ces résultats sera détaillée en commentaire de la Fig. III- 56.

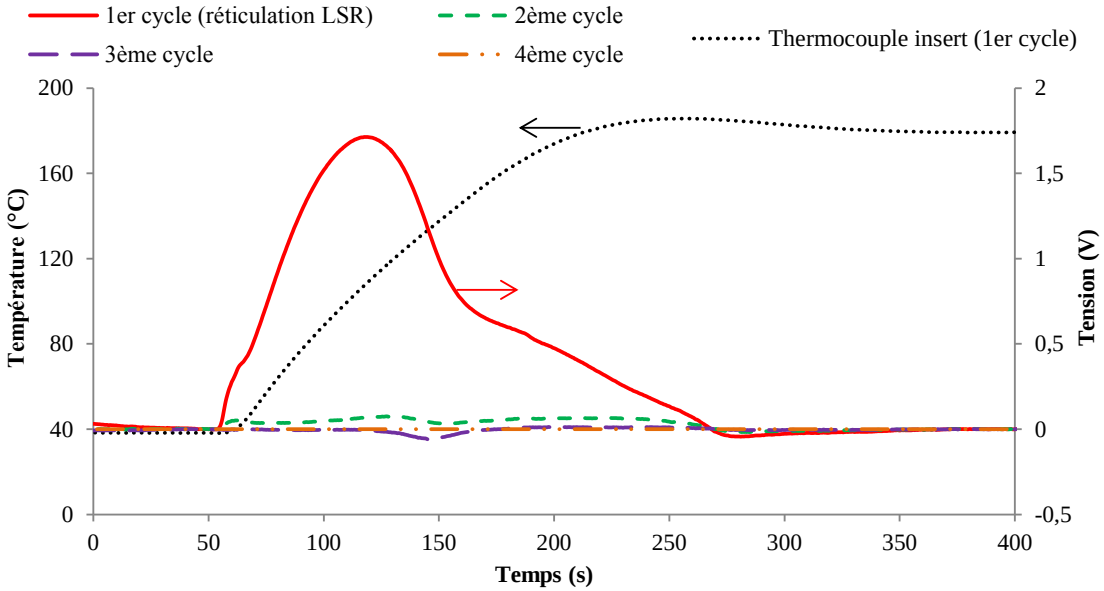


Fig. III- 52 : Comparaison des signaux différentiels mesurés entre les deux faces de l'insert durant 4 cycles de température identiques en montée libre

Les courbes montrent un pic de tension au premier cycle et des signaux quasiment nuls aux cycles suivants (Fig. III- 52). Le pic mesuré (1er cycle) démarre au niveau du plateau isotherme inférieur (40°C), ceci ne s'accorde pas avec la caractérisation thermique du LSR (chapitre 2) qui a montré un démarrage de la réaction situé entre 75°C et 100°C selon la vitesse de chauffage. Par contre, nous remarquons que la valeur maximale du pic apparaît à la température de 100°C environ, elle est suivie d'un changement de pente et d'une stabilisation vers 300 s. Malgré que cet essai ait été répété plusieurs fois en présentant toujours la même allure, nous attendons la réalisation des essais dans des conditions thermiques et configurations différentes avant d'émettre des conclusions.

Les courbes, présentées dans la Fig. III- 53, montrent l'évolution du signal différentiel lors d'un essai isotherme à 110°C. À cette température l'injection du LSR est délicate, étant donné le risque de réaction prématurée, la matière est donc injectée à 40°C puis un chauffage libre est effectué jusqu'à 110°C.

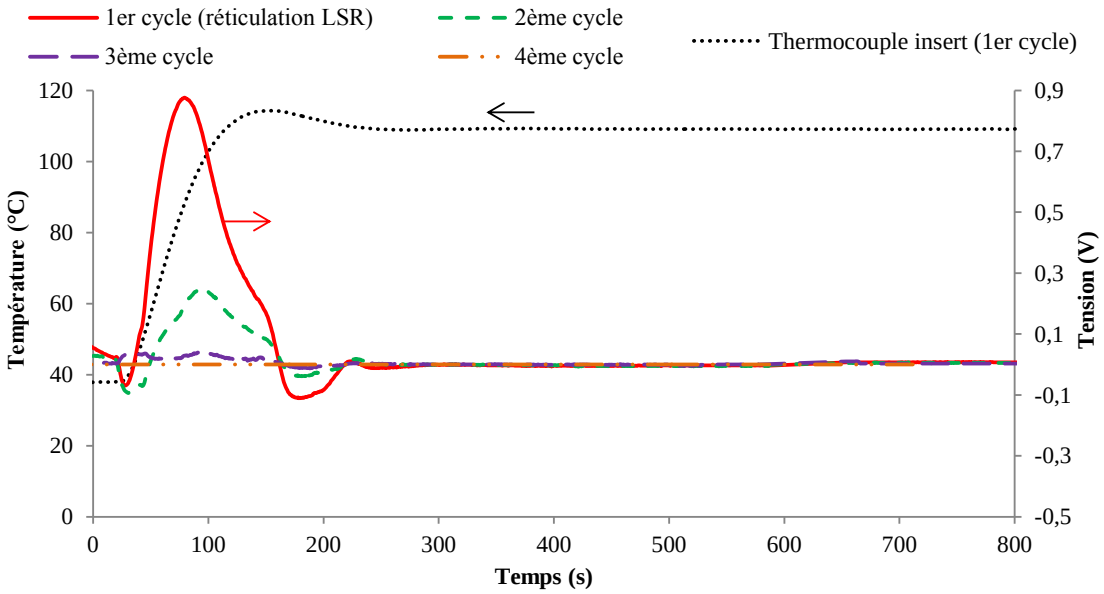


Fig. III- 53 : Comparaison des signaux différentiels mesurés entre les deux faces de l'insert durant 4 cycles de température identiques à 110°C

Un pic est toujours observé lors du premier cycle, il présente la même allure que l'essai précédent, un démarrage au début de la rampe et une stabilisation après l'arrivée au plateau isotherme supérieur (vers 300 s). En outre, le deuxième cycle présente aussi une évolution plus petite mais ayant une forme identique du pic (du 1er cycle), ceci met en évidence la présence d'une réaction résiduelle lors du second chauffage.

Les essais sont ensuite effectués en appliquant la configuration différentielle « cuit-non cuit » entre les deux cavités du moule. L'application d'un chauffage de 40°C à 180°C avec une montée libre montre toujours une évolution particulière du signal différentiel au premier cycle thermique (Fig. III- 54).

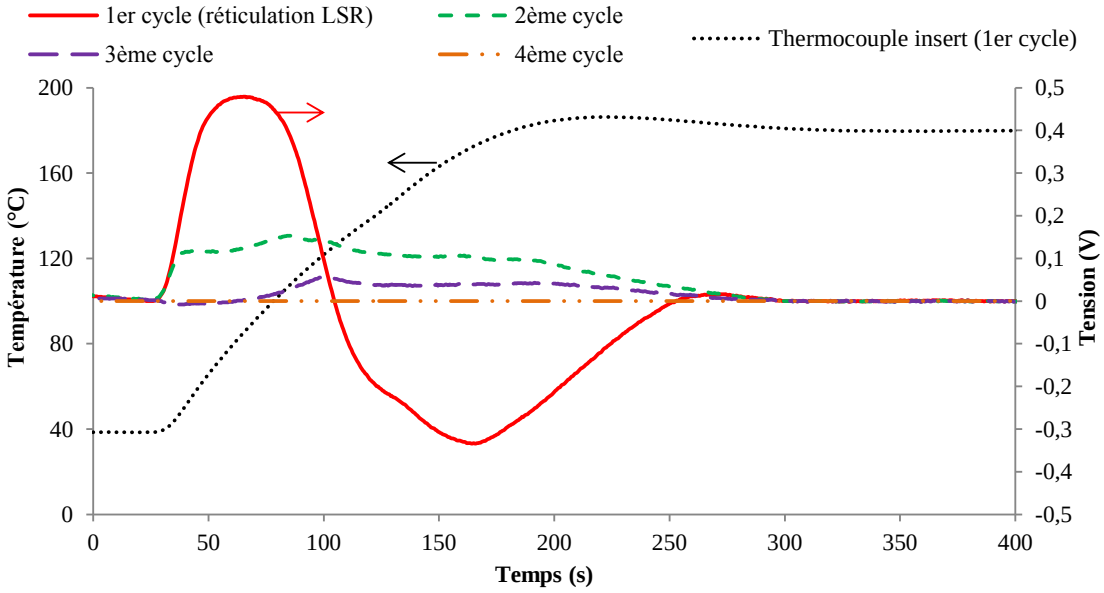


Fig. III- 54 : Comparaison des signaux différentiels mesurés entre les deux cavités du LSR (cuit et non-cuit) durant 4 cycles de température identiques en montée libre

La valeur maximale du pic de tension correspond toujours à une température proche de 80°C suivie d'un changement de pente et d'une stabilisation après avoir atteint la température finale (300 s). Par contre, le signal est négatif entre 100 et 200 s, ce qui n'était pas observé sur les autres essais (Fig. III- 54). De plus, la courbe du second chauffage présente une évolution confirmant la présence de réaction résiduelle.

La même configuration (cuit-non cuit) réalisée dans le cas du chauffage à 110°C montre les mêmes résultats mais avec un changement de pente à 80°C (100 s), antérieur à la valeur maximale (Fig. III- 55).

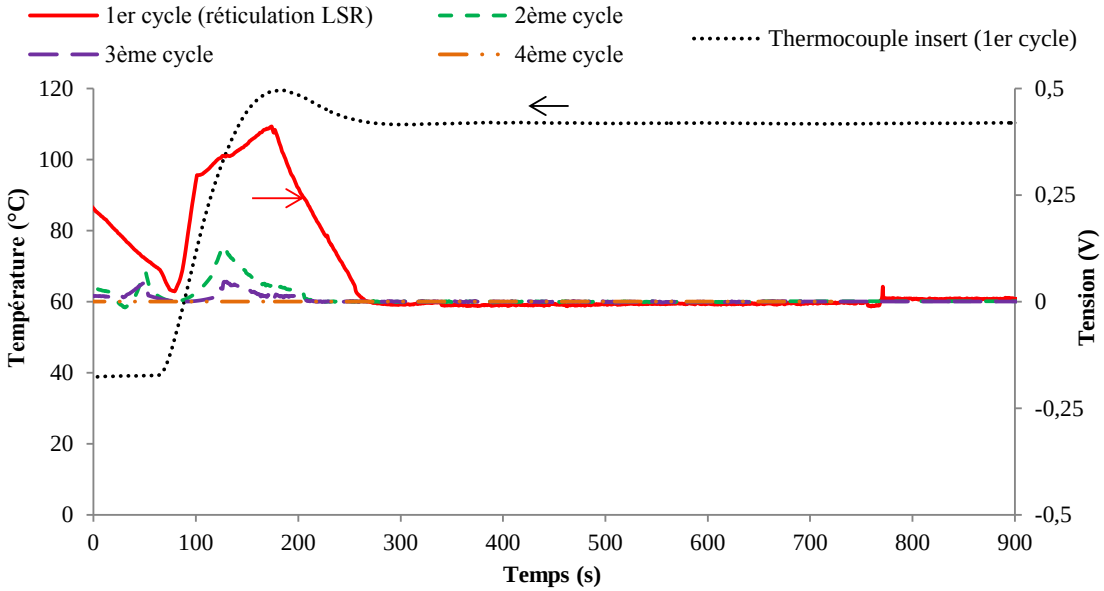


Fig. III- 55 : Comparaison des signaux différentiels mesurés entre les deux cavités du LSR (cuit et non-cuit) durant 4 cycles de température identiques à 110°C

Le signal se stabilise à la température finale et le second cycle présente toujours une légère réaction résiduelle (Fig. III- 55). Pour cette configuration (cuit-non-cuit), nous avons aussi essayé un cycle thermique avec une rampe contrôlée à 30 $K.min^{-1}$, une température initiale de 40°C et une température finale de 180°C (Fig. III- 56).

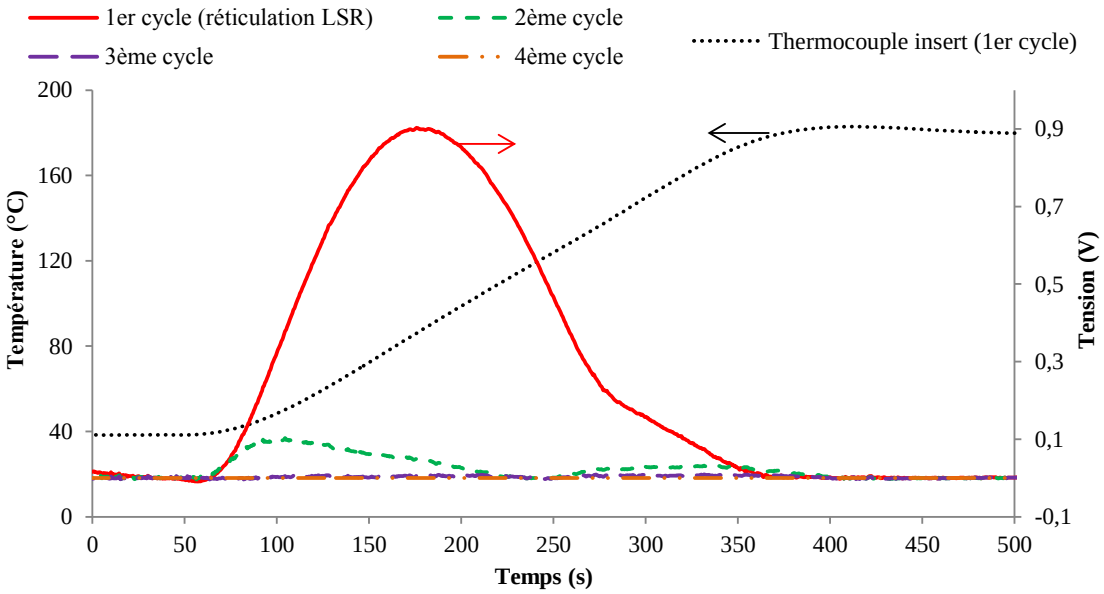


Fig. III- 56 : Comparaison des signaux différentiels mesurés entre les deux cavités du LSR (cuit et non-cuit) durant 4 cycles de température identiques à 30 K.min^{-1} de vitesse de montée

Le signal de tension obtenu est identique à ceux des autres essais, il comporte une montée jusqu'à une valeur maximale correspondant à une température proche de 80°C, puis il est stabilisé lors de l'arrivée sur le plateau isotherme final. Une réaction résiduelle apparait aussi au second cycle de chauffage (Fig. III- 56).

Les mesures obtenues lors de toutes les séries d'essais réalisés dans des conditions thermiques différentes et en deux configurations confirment la présence d'un phénomène particulier au premier passage où a lieu la réticulation. Le signal de tension ne permet peut être pas une quantification facile de la réaction, mais la répétabilité de l'allure des courbes lors des premiers cycles thermiques, confirme la détection d'un signal différentiel reproductible.

Toutefois, l'étude a permis de mesurer une variation qualitative permettant de distinguer la courbe de réticulation de celles des autres cycles de température. Un calcul simple de l'énergie dégagée lors de la réticulation de la pastille de LSR donne une valeur proche de 8 W en supposant que la réaction se déroule sur 3s (cas extrême à 180°C). Par conséquent, la fiabilité de la détection différentielle à mesurer un tel signal (8 W) dans un champ de flux thermiques de 900 W (450 W x 2 résistances par cavité) montre la performance de cette méthode pour détecter la présence d'une réaction faiblement énergétique.

Cependant, le déclenchement du pic à basse température (40°C) laisse des doutes sur l'origine de cette évolution. Pour approfondir l'interprétation de ces résultats, nous confronterons, dans la partie suivante, les mesures expérimentales à la simulation afin de trouver une explication aux phénomènes répétables observés.

9.3. Confirmation des résultats de détection par confrontation au modèle thermo-cinétique

Les signaux différentiels mesurés au premier cycle lors des essais précédents sont confrontés au pic exothermique de la réticulation calculée par simulation. Selon le même principe de simulation 1D expliqué dans le paragraphe « 8.2.Vérification du caractère 1D des transferts thermiques » les mesures thermiques aux centres des zones sont imposées comme conditions aux limites. Le pic exothermique (Fig. III- 57) est la différence de deux températures simulées, la première calculée à la face de l'insert en imposant une enthalpie de réticulation et la deuxième en annulant cette enthalpie. La température calculée sur la face de l'insert est également confrontée à la mesure expérimentale (Fig. III- 57).

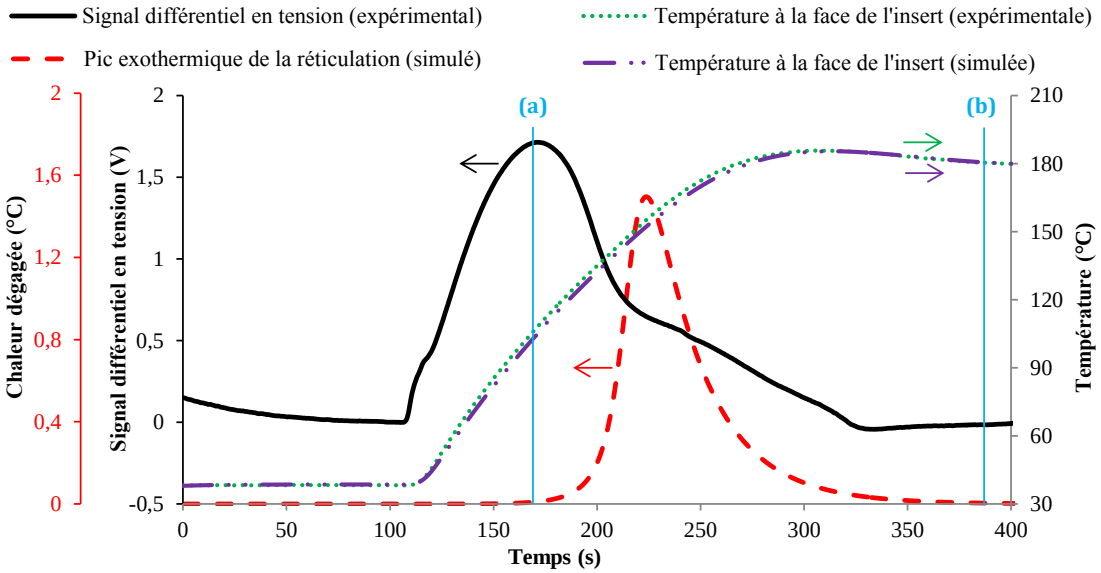


Fig. III- 57 : Comparaison entre le signal différentiel mesuré lors de la réticulation du LSR (1er cycle de la Fig. III- 52) et le signal calculé par simulation en imposant les valeurs thermiques expérimentales en conditions limites. La mesure est effectuée entre les deux faces de l'insert avec un chauffage en montée libre

Les résultats de l'essai de chauffage de 40°C à 180°C en montée libre avec une détection différentielle « face-face » (Fig. III- 57), présentent une cohérence entre les deux courbes thermiques (mesurée et calculée). La confrontation du signal de tension au pic exothermique calculé montre que la valeur maximale de tension correspond au démarrage de la réticulation simulée (a) proche de 100°C. De même, la stabilisation du signal expérimental est atteinte vers la fin du pic simulé (b).

Pour confirmer le phénomène observé, nous montrons les comparaisons pour toutes les conditions thermiques étudiées. Par conséquent, nous confrontons les mesures de tous les essais aux courbes calculées, puis nous interprétons les résultats à la fin.

Dans la Fig. III- 58, les cycles thermiques, mesurés et calculés, semblent identiques lors de l'essai de chauffage libre à 110°C.

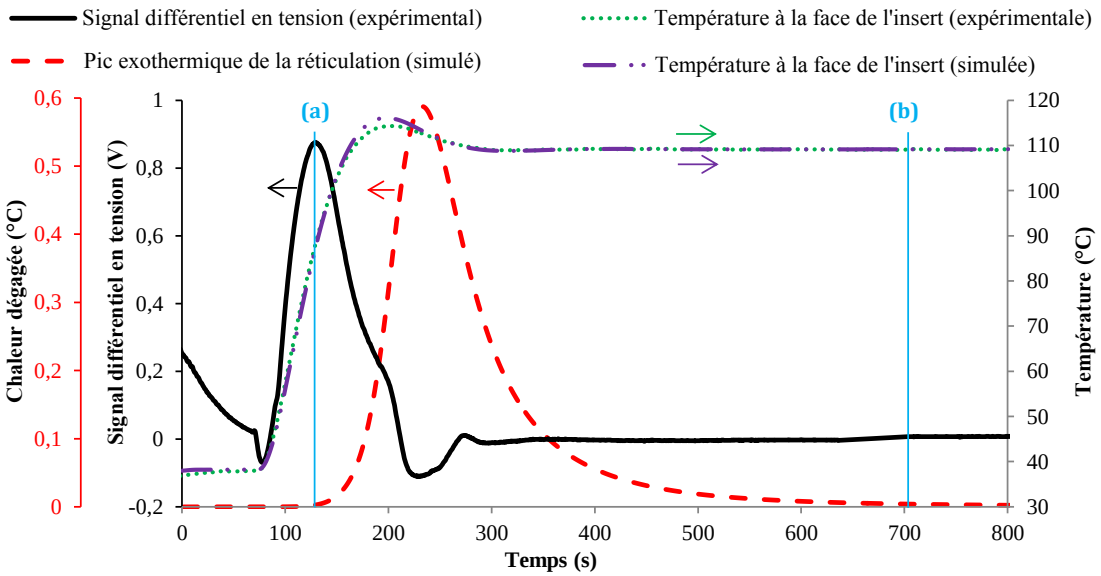


Fig. III- 58 : Comparaison entre le signal différentiel mesuré lors de la réticulation du LSR (1er cycle de la Fig. III- 53) et le signal calculé par simulation en imposant les valeurs thermiques expérimentales en conditions limites. La mesure est effectuée entre les deux faces de l'insert avec un chauffage à 110°C

Le changement de pente, à la valeur maximale du signal différentiel (a), correspond toujours au démarrage de réaction simulée (a) et a lieu à une température proche de 90°C. La courbe expérimentale continue à évoluer légèrement avant de se stabiliser à 700 s (b) vers la fin du pic calculé (Fig. III- 58).

Pour la configuration « cuit-non cuit », la comparaison des courbes de l'essai en mode chauffage libre (Fig. III- 59), présente des résultats identiques. L'allure est inchangée pour les deux cycles thermiques, avec une correspondance de la tension maximale au démarrage de la réticulation simulée et de la stabilisation du signal différentiel à la fin de la réaction calculée.

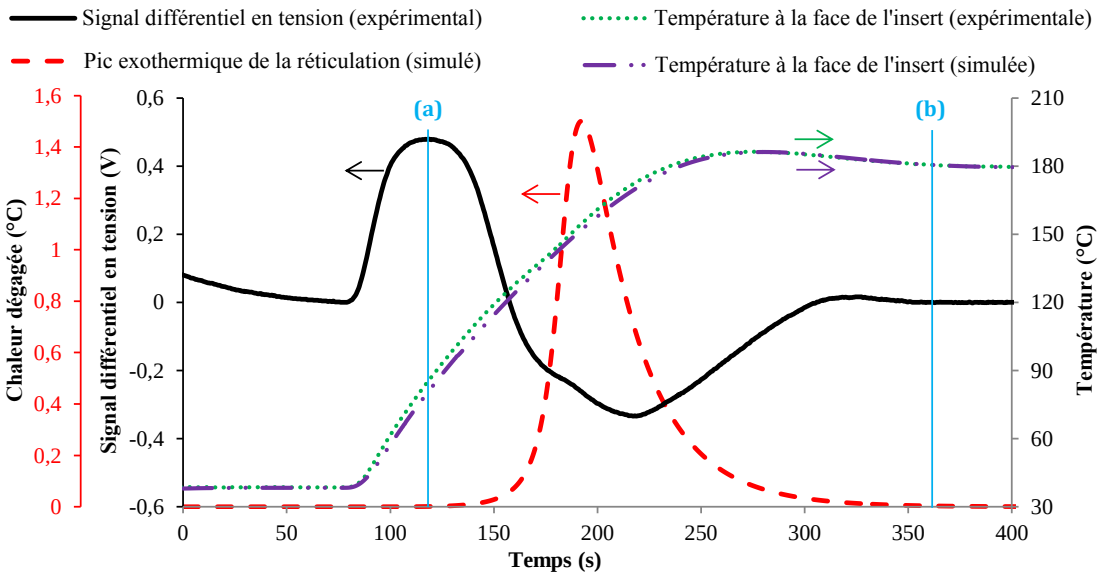


Fig. III- 59 : Comparaison entre le signal différentiel mesuré lors de la réticulation du LSR (1er cycle de la Fig. III- 54) et le signal calculé par simulation en imposant les valeurs thermiques expérimentales en conditions limites. La mesure est effectuée entre les deux LSR (cuit et non-cuit) avec un chauffage en montée libre

La valeur de tension maximale correspond à une température proche de 90°C (Fig. III- 59). Les résultats se répètent dans le cas d'un chauffage à 110°C malgré le comportement différent de la courbe de tension. Après le changement de pente du signal synchrone correspondant au démarrage de la réticulation calculée (instant (a) de la Fig. III- 60), le signal continue à évoluer vers une valeur maximale.

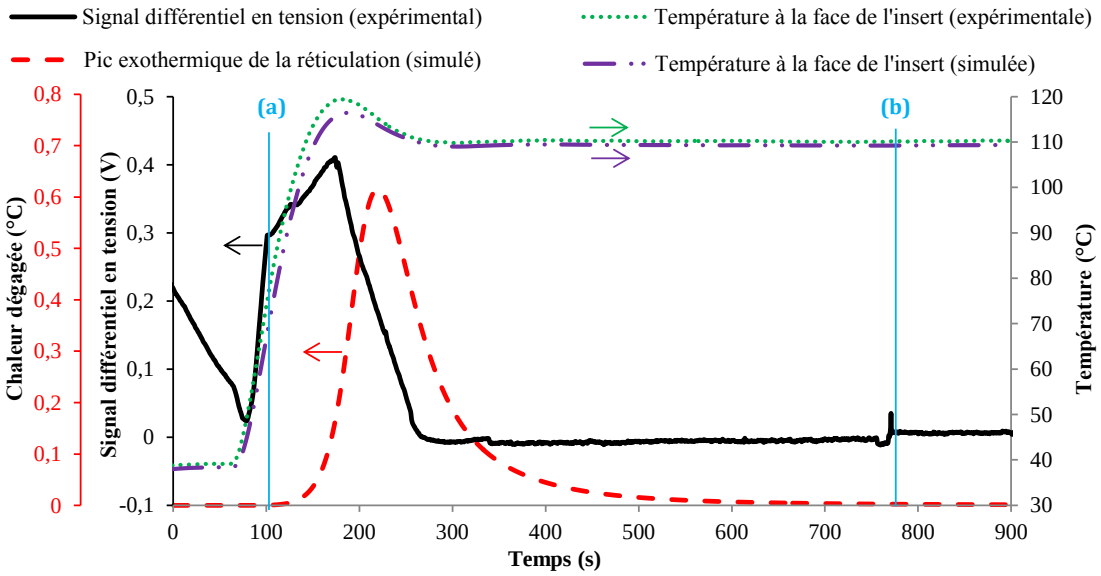


Fig. III- 60 : Comparaison entre le signal différentiel mesuré lors de la réticulation du LSR (1er cycle de la Fig. III- 55) et le signal calculé par simulation en imposant les valeurs thermiques expérimentales en conditions limites. La mesure est effectuée entre les deux LSR (cuit et non-cuit) avec un chauffage à 110°C

Hormis cette allure différente, le changement de pente (a) correspond à une température proche de 80°C et le signal expérimental se stabilise vers 780 s (b) à la fin de la réaction calculée (Fig. III- 60).

Le dernier essai de chauffage à 30 $K.min^{-1}$ montre des résultats identiques avec des courbes de températures bien cohérentes, une valeur maximale de tension (a) synchrone avec le début du pic calculé et avec une température proche de 90°C.

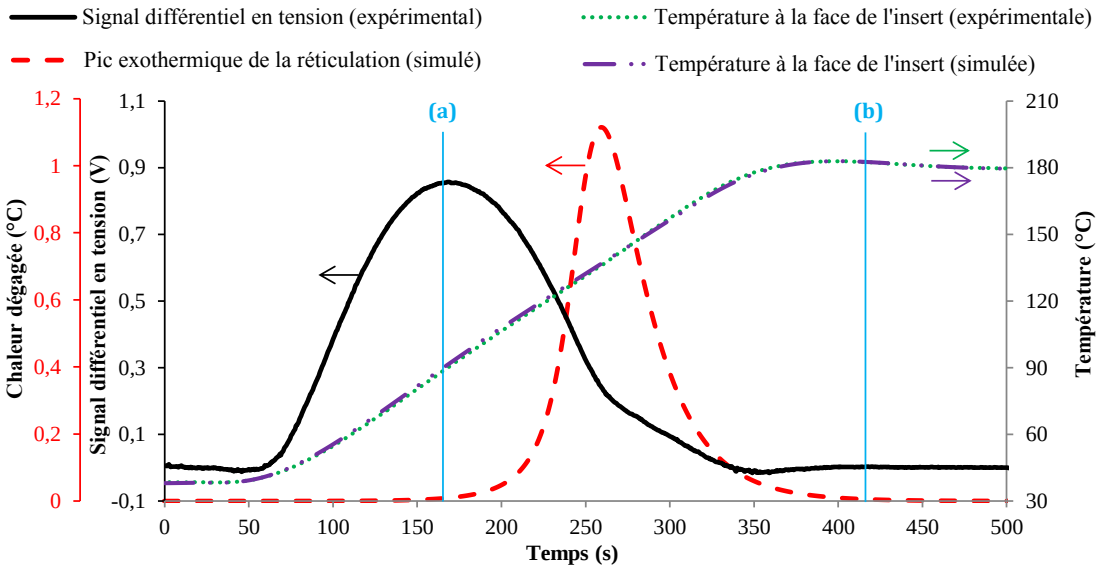


Fig. III- 61 : Comparaison entre le signal différentiel mesuré lors de la réticulation du LSR (1er cycle de la Fig. III- 56) et le signal calculé par simulation en imposant les valeurs thermiques expérimentales en conditions limites. La mesure est effectuée entre les deux LSR (cuit et non-cuit) avec un chauffage à 30 $K.min^{-1}$ de vitesse de montée

La fin de la réaction (b) s'accompagne toujours d'une stabilisation du signal différentiel (Fig. III- 61).

Les comparaisons effectuées pour les différents essais permettent de confirmer plusieurs points liés au comportement du signal différentiel mesuré. Le changement de la pente du signal de tension au moment de démarrage de la réaction, et son passage à un plateau stable lors de la fin de la réticulation ont été observés sur les différentes comparaisons. La reproductibilité de ces deux phénomènes ne peut pas être aléatoire, surtout que les essais ont été répétés plusieurs fois et dans des conditions thermiques différentes. De plus, la coïncidence du changement de pente (a) avec des températures comprises entre 75°C et 100°C concorde avec les valeurs de démarrage de la réticulation obtenues en DSC (chapitre 2).

En revanche, nous expliquons la montée du signal différentiel avant le démarrage (avant (a) de la Fig. III- 61) par un comportement thermomécanique lié à l'état de la matière et à la position du thermocouple. En effet, l'état liquide du LSR injecté lui permet de remplir le passage du thermocouple de l'insert et de couvrir sa tête. Lors du premier cycle de température, l'évolution de l'état mécanique (e.g. dilatation, contraction) de la matière peut causer un léger repositionnement de la tête du

thermocouple, elle crée aussi un comportement thermique particulier. Lors des cycles thermiques postérieurs, les conditions différentes ne permettent pas de reproduire ce comportement, en effet, le thermocouple est immergé dans une matière solide réticulée ayant une évolution de conductivité thermique différente. Autrement dit, les historiques thermomécaniques ne sont pas identiques entre le premier cycle de chauffage et les cycles suivants, par conséquent, la montée du signal traduit un comportement thermique différent qui ne disparait pas en rapportant la courbe à une ligne de base (dernier cycle).

L'allure non-répétable du signal de tension après le déclenchement de la réticulation (a) est due à la réponse de la régulation thermique. En effet, la régulation thermique a montré une sensibilité remarquable durant les essais, lors de la réticulation exothermique, par exemple, les régulateurs répondaient par un arrêt de chauffage instantané afin de compenser la chaleur dégagée par la réaction. Ces observations nous permettent de penser que les variations mesurées entre le début et la fin de la réticulation (entre (a) et (b)) sont pratiquement une combinaison de chaleur dégagée par la réaction et une compensation thermique par le système de régulation. Par conséquent, les variations ne sont pas identiques entre les différents essais, elles dépendent de la thermo-cinétique de la réticulation et de la réponse de la régulation.

En conclusion, nous pouvons confirmer que la détection différentielle in-situ est capable d'identifier qualitativement la réticulation en indiquant son début et sa fin sans permettre un calcul quantitatif de l'énergie dégagée durant la réaction. De plus, les mesures différentielles, ajoutés aux mesures de vérification thermiques du moule (§ 8.2. Vérification du caractère 1D des transferts thermiques) conduisent à valider le modèle thermo-cinétique que nous utiliserons pour prédire la réticulation du LSR.

10. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons conçu un moule comportant les paramètres nécessaires pour obtenir un contrôle thermique aisé. En effet, le choix des matériaux des composants du moule et de leurs géométries ont permis d'avoir un outillage à faible inertie thermique. L'instrumentation de l'empreinte, l'emplacement des résistances et leur capacité, complétés par un système de régulation convenable, ont été des facteurs cruciaux pour reproduire des conditions thermiques contrôlées. Ils permettent non seulement la régulation des consignes imposées, mais aussi la mesure de la température dans différents points de la cavité moulante. De plus, l'utilisation des films de graphite a permis de favoriser l'homogénéisation des flux thermiques dans l'empreinte sans affecter le chauffage rapide.

Nous avons aussi préparé les instruments indispensables pour effectuer les mesures expérimentales de surmoulage. La presse à injection est modifiée pour correspondre à l'injection LSR et le moule est monté sur la presse en mettant en place tout le système de régulation thermique correspondant.

Après l'injection des inserts PA, nous avons défini un protocole de déroulement d'essais qui détaille la préparation de la surface des inserts et la réalisation des procédés de surmoulage. Il servira à reproduire les mesures dans les conditions industrielles et à obtenir des résultats comparables. La vérification expérimentale de l'outillage a montré une homogénéité thermique dans l'empreinte et un contrôle thermique sensible.

La validation de la détection différentielle a permis la détection in-situ du démarrage et de la fin de la réaction. C'est une valeur ajoutée qui, combinée avec notre système de chauffage sensible, assure la répétabilité des conditions thermiques. La confrontation des mesures de détection au modèle thermo-cinétique a permis de confirmer que les résultats sont représentatifs du phénomène.

Dans ce chapitre, nous avons décrit et vérifié l'ensemble de dispositifs expérimentaux nécessaires pour la réalisation des mesures de surmoulage LSR-PA contrôlées thermiquement, qui seront expliquées dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

[1] E. Haberstroh and C. Lettowsky, *Multi-component injection moulding of liquid silicone rubber/thermoplastic-combinations*, Journal of polymer engineering. 24 (2004) 203-214.

[2] K. Jansen and A. Flaman, *Construction of fast-response heating elements for injection molding applications*, Polymer Engineering & Science. 34 (1994) 894-897.

[3] J. Feigenblum and A. Guichard, *New process for high-temperature carbon fibre moulding*, JEC composites. (2010) 62-66.

[4] S.C. Chen, W.R. Jong et al., *Dynamic mold surface temperature control using induction heating and its effects on the surface appearance of weld line*, Journal of Applied Polymer Science. 101 (2006) 1174-1180.

[5] B.H. Kim and R.R. Wadhwa, *A New Approach to Low Thermal Inertia Molding*, Polymer-Plastics Technology and Engineering. 26 (1987) 1-22.

[6] B.H. Kim and N.P. Suh, *Low Thermal Inertia Molding (LTIM)*, Polymer-Plastics Technology and Engineering. 25 (1986) 73-93.

[7] S.C. Chen, W.R. Jong et al., *Rapid mold temperature variation for assisting the micro injection of high aspect ratio micro-feature parts using induction heating technology*, Journal of Micromechanics and Microengineering. 16 (2006) 1783.

[8] Kunze®, *Graphite films*, Novembre 2014, http://www.heatmanagement.com/en/products/graphite-films,9

[9] L.W. Wang, Z. Tamainot-Telto et al., *Anisotropic thermal conductivity and permeability of compacted expanded natural graphite*, Applied Thermal Engineering. 30 (2010) 1805-1811.

[10] A. El-Labban, P. Mousseau et al., *Temperature measurement and control within moulded rubber during vulcanization process*, Measurement. 42 (2009) 916-926.

[11] Z. Cheheb, P. Mousseau et al., *Thermal Conductivity of Rubber Compounds Versus the State of Cure*, Macromolecular Materials and Engineering. 297 (2012) 228-236.

[12] L. Rey, J. Galy et al., *Near-Infrared Spectroscopy for in Situ Cure Monitoring of Dimethacrylate-Based Networks*, Appl. Spectrosc. 54 (2000) 39-43.

[13] M.A. Bañares, *Operando methodology: combination of in situ spectroscopy and simultaneous activity measurements under catalytic reaction conditions*, Catalysis Today. 100 (2005) 71-77.

[14] C. Li, K. Potter et al., *In-situ measurement of chemical shrinkage of MY750 epoxy resin by a novel gravimetric method*, Composites Science and Technology. 64 (2004) 55-64.

[15] M. Atzmon, *In situ thermal observation of explosive compound-formation reaction during mechanical alloying*, Physical Review Letters. 64 (1990) 487-490.

[16] D.E. Kranbuehl, P. Kingsley et al., *In situ sensor monitoring and intelligent control of the resin transfer molding process*, Polymer Composites. 15 (1994) 299-305.

[17] S. Carrozzino, G. Levita et al., *Calorimetric and microwave dielectric monitoring of epoxy resin cure*, Polymer Engineering & Science. 30 (1990) 366-373.

[18] N.E. Hager, *Method and apparatus for in-situ measurement of polymer cure status (Time domain reflectometry)*, US 5872447 A, 1999.

[19] A.B. Strong, R.S. Merrell et al., *Detection of cross-linking in pre-cure stage polymeric materials by measuring their impedance*, US5432435 A, 1995.

[20] J.F. Lacombe and J.L. Miane, *Microwave device for the continuous measurement of the viscosity of a viscous medium*, US5059914 A, 1991.

[21] D.R. Day and M.L. Bromberg, *Apparatus for monitoring dielectric changes in polymeric materials*, US4777431 A, 1988.

[22] E. Marand, K.R. Baker et al., *Comparison of reaction mechanisms of epoxy resins undergoing thermal and microwave cure from in situ measurements of microwave dielectric properties and infrared spectroscopy*, Macromolecules. 25 (1992) 2243-2252.

[23] W. Qu and W. Wlodarski, *A thin-film sensing element for ozone, humidity and temperature*, Sensors and Actuators B: Chemical. 64 (2000) 42-48.

[24] M. Prystay, H. Wang et al., *Application of thermographic temperature measurements in injection molding and blow molding of plastics*, SPIE Proceedings Thermosense XVIII: An International Conference on Thermal Sensing and Imaging, Orlando, USA, (1996) 5-14.

[25] Y. Farouq, C. Nicolazo et al., *Temperature measurements in the depth and at the surface of injected thermoplastic parts*, Measurement. 38 (2005) 1-14.

[26] Z. Cheheb, *Mesure des propriétés thermiques des mélanges à base de caoutchouc dans les conditions de mise en oeuvre*. PhD thesis, Université de Nantes (2012).

[27] J. Launay, *Analyse de l'homogénéisation thermique et cinétique d'un écoulement d'élastomère*. PhD thesis, Université de Nantes (2013).

[28] ISO 17212, *Structural adhesives — Guidelines for the surface preparation of metals and plastics prior to adhesive bonding*, 2004.

[29] CMIC™, *Alu Fortal® tôles fortes*, November 2014, http://www.alucmic.com/pdf/fortal.pdf

[30] V. Christian, *Propriétés générales de l'aluminium et de ses alliages*, Techniques de l'ingénieur Métaux et alliages. M4661 (2005) 1-16.

[31] Thermocoax™, *Résistances chauffantes bobinées*, Novembre 2014, http://www.thermocoax.com/heating-elements.html

[32] Nexans™, *Câbles électroniques KZ 05*, December 2014, http://www.nexans.fr/eservice/navigation/NavigationFamily.nx?navigationId=127376

[33] Sefram™, *Enregistreur DAS 1400*, December 2014, http://www.sefram.com/www/PDF_FR/catalogue_enregistreurs_FR_2006.pdf

[34] RKC-instrument®, *FB 400 high performance controller*, December 2014, http://www.rkcinst-usa.com/fb/index.html

[35] *Régulateur PID*, January 2015, http://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9gulateur_PID

[36] SpecView®, *Control and monitoring instrumentation by PC*, December 2014, http://www.specview.com/index.html

[37] R.H. Dicke, *The Measurement of Thermal Radiation at Microwave Frequencies*, Review of Scientific Instruments. 17 (1946) 268-275.

[38] R.H. Dicke, *Object detection system*, US2624876 A, 1953.

[39] P. Adany, *Simplified Homodyne Detection for FM Chirped Lidar*. PhD thesis, University of Kansas (2007).

Chapitre IV :

Étude expérimentale du surmoulage LSR-PA

Table des matières

Chapitre IV : Étude expérimentale du surmoulage LSR-PA 215

1. Introduction 217
2. Méthodologie 217
3. Étude bibliographique 217
3.1. Les plans d'expériences 217
3.2. La caractérisation de l'adhésion 219
4. Plan d'expériences 222
4.1. Définition des facteurs influents 222
4.2. Détermination de la constante « t_2 » 225
4.3. Plan d'expériences final 229
5. Mesures expérimentales de surmoulage LSR-PA 230
5.1. Préparation du montage de cisaillement 230
5.2. Déroulement des essais de surmoulage 233
6. Caractérisation de l'adhésion 235
7. Analyse des résultats 243
7.1. Méthode de Taguchi 244
7.2. Méthode de Montgomery 246
7.2.1. Ordre d'influence 248
7.2.2. Modèles de force de rupture et de déformation 250
7.2.3. Effet des facteurs 252
7.2.3.1. Effet sur la force de rupture 253
7.2.3.2. Effet sur la déformation en cisaillement 257
8. Conclusion 261

Références bibliographiques 262

1. Introduction

La compréhension des propriétés thermo-rhéo-cinétiques et la conception d'un moule contrôlé thermiquement, étudiées antérieurement, constituent les premiers éléments pour étudier le surmoulage LSR-PA dans des conditions contrôlées et reproductibles. Dans ce chapitre, nous effectuons des opérations de surmoulage LSR-PA suivant un plan d'expériences qui intègre les principaux facteurs influents sur le procédé. La caractérisation de l'adhésion des pièces surmoulées obtenues mettra en évidence l'influence de chaque paramètre sur la qualité de l'adhésion et permettra de déterminer des modèles représentatifs des critères d'adhésion (e.g. force de rupture, déformation).

2. Méthodologie

Une brève présentation bibliographique introduit l'étude en expliquant les différentes méthodes de plans d'expériences, leurs avantages et inconvénients, ainsi que les critères étudiés dans la littérature pour évaluer la qualité de l'adhésion en surmoulage.

Les facteurs influents sur l'adhésion LSR-PA sont ensuite identifiés, leurs différentes combinaisons sont étudiées dans un plan d'expériences selon une méthode statistique connue. Le nombre de combinaisons est choisi pour avoir la meilleure compréhension de l'impact des paramètres sur l'adhésion avec le minimum d'essais.

Une fois les mesures expérimentales de surmoulage effectuées, les pièces obtenues sont caractérisées en cisaillement sur une machine de traction afin de mesurer les critères à la rupture, notamment la force, la déformation et le faciès. Dans ce but, un montage est conçu pour tenir les pièces lors de la caractérisation, sa géométrie est choisie de façon à assurer le maintien sans affecter le cisaillement de la pièce surmoulée.

Les résultats de caractérisation sont ensuite analysés pour déterminer l'impact de chaque facteur sur la qualité de l'adhésion ainsi que pour calculer les modèles correspondants. Cette étude permet finalement de trouver les conditions pour lesquelles la qualité d'adhésion LSR-PA est optimale.

3. Étude bibliographique

3.1. Les plans d'expériences

Le meilleur moyen de révéler ou de modéliser des relations entre un facteur et une réponse est de modifier la première et de vérifier si la seconde s'en trouve altérée. Cependant, lorsqu'il existe plusieurs facteurs susceptibles d'interagir, une étude qui ne

modifie qu'un seul facteur à la fois est inefficace. Pour révéler avec précision l'incidence conjointe des facteurs sur la réponse, il convient de faire appel au plan d'expériences.

Les plans d'expériences ne permettent pas seulement de déterminer l'influence de chaque facteur sur la réponse mais aussi de mettre en évidence les interactions entre les différents facteurs. Le choix d'un plan d'expériences dépend du domaine de l'étude (e.g. industriel, pharmaceutique), de son échelle (laboratoire ou industriel), de la possibilité de contrôler les paramètres et les objectifs attendus.

La première étape dans la mise au point d'un plan d'expériences est de définir les paramètres qui constituent les objectifs de l'étude afin de pouvoir déterminer les facteurs influents correspondants. La définition de ces facteurs nécessite un minimum de connaissances préalables des phénomènes étudiés (e.g. bibliographie ou expériences préliminaires) [1].

Les méthodes de plan d'expériences connues, peuvent être classées de la façon suivante : études d'un facteur à la fois, études factorielles complètes et études factorielles fractionnaires.

Les plans à un facteur consiste à faire évoluer chacun des facteurs un par un, les autres facteurs étant maintenus constants. L'inconvénient majeur de cette méthode est le grand nombre de combinaisons à tester et l'absence d'information quant aux interactions qui peuvent éventuellement exister entre les facteurs [2].

Une deuxième solution a pour principe d'associer chacune des modalités d'un facteur à chacune des modalités des autres facteurs [3]. L'ensemble des objets constitue alors, dans le cas le plus simple de deux facteurs, un maillage carré ou rectangulaire complet. Les expériences organisées de cette manière sont dites factorielles complètes. Ces plans ont l'avantage de conduire à des décompositions et à des interprétations simples, en termes d'effets principaux et d'interactions. Ils ont cependant l'inconvénient d'introduire rapidement, pour plus de deux facteurs, un nombre très élevé de cas de figure à étudier.

Une solution intermédiaire entre l'approche « un facteur à la fois » et les expériences factorielles complètes consiste à ne prendre en considération qu'un sous-ensemble, bien choisi, de toutes les combinaisons des facteurs étudiés. De telles expériences sont qualifiées de : factorielles incomplètes ou factorielles fractionnaires [4]. Ce type d'expérience est utilisé principalement dans le domaine industriel, où de nombreux facteurs sont souvent considérés simultanément.

Les plans de Taguchi [5] se situent en marge des schémas factoriels fractionnaires classiques dont ils sont largement inspirés [1]. Ces plans ont été conçus et appliqués essentiellement en relation avec les problèmes de contrôle ou de maîtrise de la qualité [6]. La méthode de Taguchi permet de quantifier l'effet de chaque paramètre et des interactions, ainsi que montrer leurs influences, négatives ou positives. Par contre, elle

ne permet pas d'obtenir un modèle numérique quantitatif reliant la réponse aux facteurs. Autrement dit, il n'est pas possible de prédire la réponse pour des valeurs de facteurs, qui appartiennent à la plage d'étude, mais qui n'ont pas été étudiées, le calcul d'effet est discret et non continu.

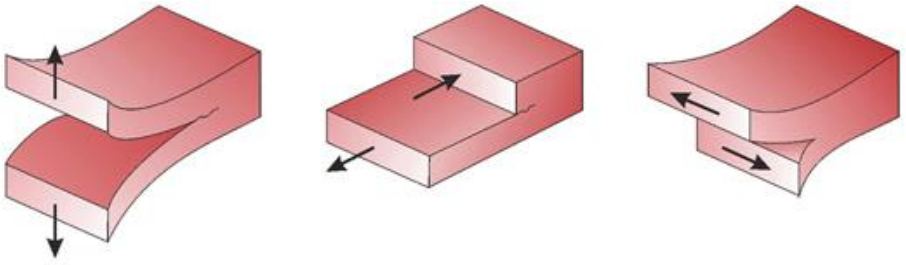
A contrario, certaines méthodes non-factorielles, appelées « étude des surfaces de réponse », permettent d'obtenir un modèle de la réponse étudiée en fonction des facteurs, en plus du calcul des effets des facteurs et de leurs interactions [1]. Pour un nombre de facteurs *k*, une relation de la forme $y = f(x_1, x_2 \ldots x_k)$ peut être calculée entre la réponse *y* et les variables $(x_1, x_2 \ldots x_k)$. La régression linéaire multiple de Montgomery [7] compte parmi les méthodes d'étude des surfaces de réponse les plus connues.

D'autres méthodes non factorielles de plan d'expériences sont aussi utilisées en vue d'atteindre d'autres objectifs que l'étude des effets principaux et des interactions (e.g. les plans optimaux, les plans séquentiels) [1].

3.2. La caractérisation de l'adhésion

La résistance mécanique de l'assemblage est souvent considérée comme le critère essentiel de la qualité d'une adhésion. La rupture peut être définie par la séparation de deux corps initialement solidaires, ou la séparation de parties d'un corps formant initialement une seule entité [8]. La fissuration est le plus souvent amorcée à partir d'une entaille ou d'un défaut préexistant [9]. La vitesse de propagation de la fissure et son aspect dépendent des propriétés des matériaux, des contraintes internes au système, de celles exercées sur celui-ci par le milieu extérieur (e.g. température, forces appliquées) et de la géométrie des solides [10,11].

L'énergie dépensée pour créer une fissuration dans un corps est appelée « énergie de cohésion ». Elle est dite « énergie d'adhésion » ou « énergie de décohésion inter-faciale » dans le cas de séparation de deux corps distincts [12]. La mécanique de la rupture a été initialement développée pour des fissures planes présentant un fond de fissure rectiligne. Les mouvements possibles des lèvres de la fissure, décrits par Irwan [13], sont des combinaisons de trois modes de fissuration indépendants : par ouverture, par cisaillement plan et par cisaillement « anti-plan » (Fig. IV- 1).



Mode I (par ouverture) — **Mode II** (cisaillement plan) — **Mode III** (cisaillement « anti-plan »)

Fig. IV- 1 : Modes de fissuration

Le premier mode (Fig. IV- 1, Mode I) appelé mode par ouverture, correspond à un écartement relatif des deux surfaces de la fissure par ouverture angulaire. Le second mode (Fig. IV- 1, Mode II) fait référence à un cisaillement plan. Le troisième mode (Fig. IV- 1, Mode III), appelé mode de cisaillement « anti-plan », correspond à un glissement transversal des deux surfaces de la fissure, en sens opposés, mais cette fois dans une direction parallèle au front de la fissure. C'est en mode par ouverture que la résistance à la fracture de l'ensemble collé est la plus faible [14].

Pour caractériser mécaniquement les pièces adhérisées, les assemblages collés peuvent être sollicités de différentes manières : ceux qui provoquent la rupture de l'éprouvette (essais destructifs) et les contrôles non destructifs. Les tests non destructifs, comme l'échographie, la tomographie, permettent de mettre en évidence des défauts enfouis dans la colle ou à l'interface, mais ne permettent pas de quantifier la résistance de l'interface [15].

Il existe de nombreux types d'essais destructifs qui permettent d'évaluer les performances et la durabilité des systèmes collés (Fig. IV- 2) [16]. Ils ne mettent pas tous en jeu les mêmes sollicitations.

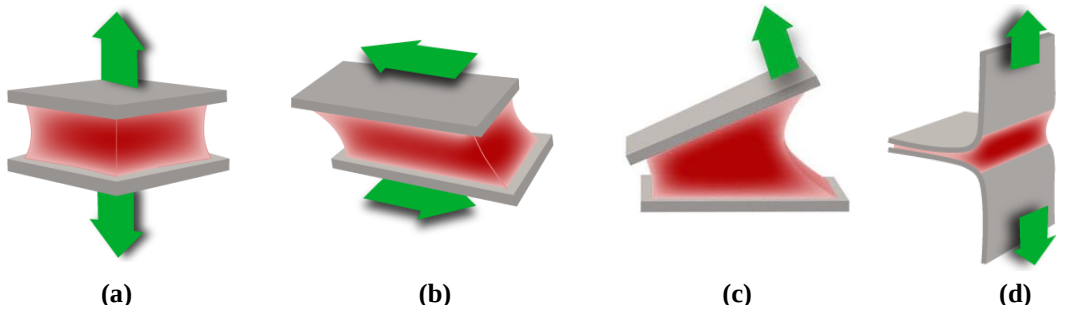


Fig. IV- 2 : Schéma simplifié de quelques types de tests d'assemblages collés
***(a) :** Traction, **(b) :** Cisaillement-plan, **(c) :** Pelage, **(d) :** Clivage.*
L'épaisseur de la colle est amplifiée dans les illustrations afin de montrer le comportement du film collant selon le type du test

Ces tests permettent de connaître les lois de comportement du système, ainsi que le type de rupture de la surface d'adhésion. L'analyse mécanique de ces tests permet d'avoir accès soit au module de cisaillement et des contraintes associées, comme pour le test de cisaillement-plan [17], soit accès à l'énergie d'adhésion apparente du système, comme pour le test de pelage [16,18].

Ces méthodes (Fig. IV- 2) sont plus ou moins fiables pour l'étude de la résistance des assemblages collés selon la nature des matériaux en contact. Le type de sollicitation imposé influe sur la résistance mesurée. Le test de cisaillement plan, par exemple, quoique simple et rapide, provoque une déformation des substrats, rendant l'analyse mécanique complexe [19]. Il est, par contre, satisfaisant pour faire des mesures comparatives ou des vérifications de procédés [20].

Dans notre étude, les pièces surmoulées seront caractérisées en cisaillement plan, ce type de test est jugé représentatif des sollicitations subies par les pièces industrielles, qui font l'objet du projet LSR. Pour minimiser les inconvénients de ce test, surtout la déformation des substrats, nous allons concevoir un montage qui servira à tenir la pièce durant le test, sa géométrie permet la compensation des déformations mécaniques causées par le cisaillement.

Plusieurs critères peuvent être mesurés lors d'une caractérisation en cisaillement, notamment la force de rupture *(F)* et le déplacement latéral *(Δx)*. À partir des dimensions de la couche adhérente de LSR (Fig. IV- 3), ces deux paramètres permettent de calculer la contrainte de cisaillement *(τ)*, la déformation en cisaillement *(γ)*, le module de cisaillement *(G)*, le travail *(W)* et la densité d'énergie à la rupture *(w_e)* (Eq. IV- 6).

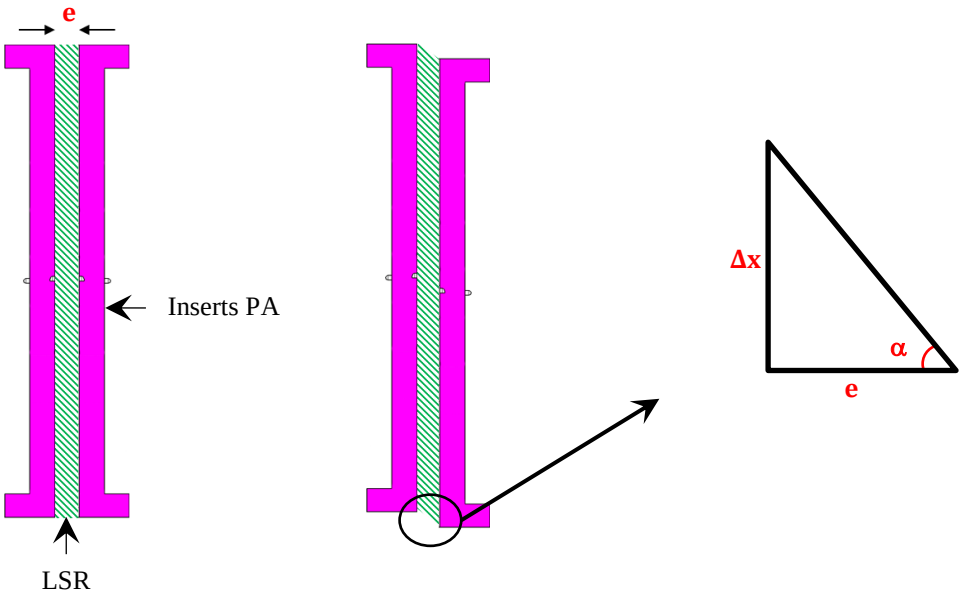


Fig. IV- 3 : Évolution du comportement de la pièce surmoulée lors du cisaillement

En effet, d'après la force à la rupture *F (N)*, la contrainte de cisaillement *τ (MPa)* moyenne est calculée à partir de la surface d'adhésion *S (mm^2)* de la pastille de LSR, c'est la surface sur laquelle s'appliquent les forces (Eq. IV- 1).

$$\tau = \frac{F}{S} \qquad \textit{Eq. IV- 1}$$

Selon la Fig. IV- 3, la déformation en cisaillement *γ* est donnée par l'Eq. IV- 2.

$$\gamma = \frac{\Delta x}{e} = tan\ \alpha \qquad \textit{Eq. IV- 2}$$

Δx (mm) et *e (mm)* sont le déplacement relatif entre les 2 inserts et l'épaisseur du film LSR respectivement (Fig. IV- 3). Selon la loi de Hooke, le module de cisaillement *G (MPa)* est donné par l'Eq. IV- 3.

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \qquad \textit{Eq. IV- 3}$$

Le module de cisaillement *G (MPa)* et le module d'élasticité *E (MPa)* (ou module de Young) sont liés par l'équation de Lamé [21] (Eq. IV- 4).

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \qquad \textit{v étant le coefficient de Poisson} \qquad \textit{Eq. IV- 4}$$

L'énergie fournie pour détruire l'adhésion (atteindre la rupture) est exprimée par le travail *W(J)* (Eq. IV- 5). La densité d'énergie à la rupture w_e *(J.m^{-3})* (Eq. IV- 6) est calculée à partir de la déformation en cisaillement γ et de la contrainte de cisaillement τ (ou du module de cisaillement *G*).

$$W = \int F.dx \qquad \textit{x et F sont exprimés en m et N respectivement} \qquad \textit{Eq. IV- 5}$$

$$w_e = \frac{1}{2}\tau.\gamma = \frac{1}{2}G.\gamma^2 \qquad \textit{τ et G sont exprimés en N.m}^{-2} \qquad \textit{Eq. IV- 6}$$

Le faciès de rupture est aussi un critère important pour évaluer les performances adhésives, la nature adhésive ou cohésive du faciès montre si la résistance de l'interface de collage est inférieure ou supérieure à la résistance interne de l'adhésif (LSR) (chapitre 1, § 2.6.2. Types d'adhésion).

4. Plan d'expériences

4.1. Définition des facteurs influents

En matière d'expérimentation, on appelle facteur toute série d'éléments qui peuvent être comparés au cours d'une expérience. Les facteurs qui sont effectivement étudiés au cours d'une expérience sont appelés facteurs contrôlés ou maîtrisés [1]. Ils s'opposent aux facteurs non contrôlés ou non maîtrisés, sur lesquels il n'est pas ou il est difficilement possible d'agir et qui sont la source de variations résiduelles, fréquemment considérées comme aléatoires (e.g. conditions météorologiques). La maîtrise d'un facteur est de deux types : maîtrise en attribution ou maîtrise en niveau. Le premier type (attribution) exprime les facteurs binaires qui peuvent, soit avoir deux valeurs (e.g. matière naturelle ou matière chargée), soit être présents ou pas (e.g. avec post-cuisson ou sans post-cuisson). La maîtrise en niveau concerne les facteurs qui peuvent être quantifiés par l'utilisateur (e.g. température) [22].

Très souvent, certains facteurs qui pourraient être facilement maîtrisés sont maintenus constants, dans le but de ne pas augmenter le nombre de sources de variation prises en considération simultanément afin de simplifier l'étude comparative. Ces facteurs sont dits constants.

Nous avons montré, dans les chapitres précédents, que les conditions thermiques et la formulation chimique sont les deux facteurs les plus influents sur les propriétés et la cinétique du LSR, par conséquent sur la qualité de l'adhésion LSR-PA. Comme nous n'avons qu'une seule formulation de LSR ADH à étudier, nous allons analyser l'influence des cycles thermiques sur la vitesse de la réaction et sur l'adhésion.

En outre, nous avons déjà montré, dans le chapitre 3, qu'un cycle thermique formé de 3 segments (plateau à basse température, rampe de température et plateau à haute température) assure un meilleur remplissage du moule (Fig. IV- 4). Ainsi, la stabilisation à basse température permet d'homogénéiser les conditions thermiques sur toute la pastille de LSR sans affecter la réaction. Dans le but de simuler les méthodes de surmoulage actuelles, notamment l'injection bi-matière par moule rotatif ou par transfert (chapitre 1), nous considérons que le plateau thermique inférieur correspond à la température des inserts lors de leur arrivée dans le moule LSR. Autrement dit, nous choisissons comme temps initial le dépôt automatisé des inserts PA dans le moule LSR (cas industriel), et nous le simulons par la température initiale imposée (plateau inférieur dans notre cas) qui sera issue de l'historique thermique de l'insert. La rampe simule ensuite la vitesse de chauffage de l'insert dans le moule LSR avant d'atteindre la température finale représentée par le plateau supérieure.

De ce qui précède, nous pouvons déduire 3 facteurs influents directement sur le cycle thermique choisi : la température initiale, la vitesse de montée en température et la température finale.

Le type de PA, naturel ou chargé fibre de verre, est aussi un facteur à prendre en considération. En outre, l'étude bibliographique (chapitre 1) a montré que la post-cuisson est un facteur crucial sur l'accélération de l'évolution de l'adhésion en surmoulage, il est donc important de comparer son absence et sa présence dans le procédé.

Finalement, les facteurs influents sur la qualité de l'adhésion LSR-PA en surmoulage sont résumés en 5 facteurs : le type du PA (désigné par PA), la post-cuisson (PC), la température initiale (T_i), la vitesse de chauffage (V) et la température finale (T_f). Ces derniers paramètres contrôlent les 3 segments du cycle thermique (Fig. IV- 4), ils ont été confirmés par les partenaires industriels comme étant les facteurs les plus importants pour optimiser la qualité de l'adhésion LSR-PA.

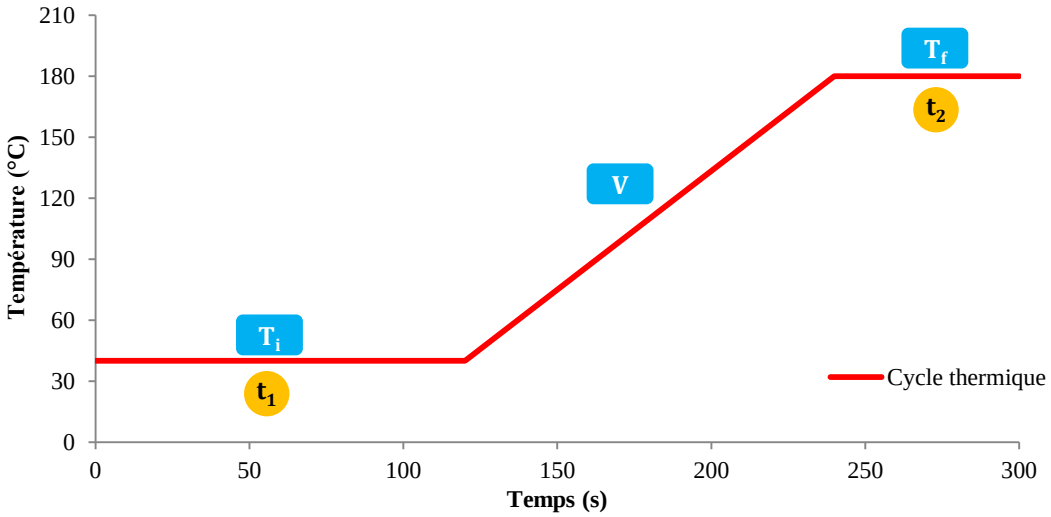


Fig. IV- 4 : Cycle thermique type d'un surmoulage LSR-PA en présentant les facteurs influents sur la qualité de l'adhésion.

***T_i :** Température initiale, **V :** Vitesse de chauffage, **T_f :** Température finale, **t_1 :** Temps du premier plateau isotherme, **t_2 :** Temps du deuxième plateau isotherme*

Pour former le plan d'expériences, nous choisissons des valeurs minimales et maximales pour chaque facteur. Le type de PA et la post cuisson sont deux facteurs binaires qualitatifs ayant comme états : « PA naturel » ou « PA chargé » pour le premier et « sans post-cuisson » ou « avec post-cuisson » pour le deuxième.

Pour les facteurs restants (Fig. IV- 4) nous allons attribuer des valeurs représentatives des conditions de la mise en œuvre. La température initiale (T_i) aura une valeur minimale, égale à 40°C, et maximale, égale à 80°C, le choix de ces deux températures permet de tester l'influence de la température initiale, de l'insert et de la matière dans le moule. La valeur maximale (80°C) inférieure à 110°C évite l'activation de la réticulation rapide et le démarrage de la réaction lors de la stabilisation thermique.

La vitesse de chauffage varie entre 5 $K.min^{-1}$ et 60 $K.min^{-1}$, la première est considérée comme une vitesse très lente. La deuxième est la vitesse maximale pour laquelle le système de régulation thermique est capable de suivre la consigne (cf. chapitre 3).

La température finale est située entre 120°C et 180°C. Tandis que 180°C représente la température industrielle de surmoulage, 120°C est choisie comme relativement basse par rapport à 180°C mais suffisamment haute pour activer la réticulation rapide. Autrement dit, elle est supérieure à 110°C pour permettre le démarrage rapide de la réaction de réticulation et inférieure à 180°C pour étudier l'influence de la température du moule sur la gamme de température la plus large.

Pour contrôler les temps de stabilisation à toutes les températures initiales (T_i) et finales (T_f), il est nécessaire de définir des valeurs constantes pour les paramètres t_1 et t_2 (Fig. IV- 4). Le facteur t_1 est pris égal à 2,5 min pour le plateau inférieur (Fig. IV- 4). Cette valeur t_1 est choisie suite aux mesures expérimentales qui ont montré qu'une telle durée (2,5 min) est suffisante pour homogénéiser la température dans les 4 zones

de l'empreinte, et dans les pastilles LSR des deux cavités. De plus, cette durée n'affecte pas le démarrage de la réaction à 80°C, la température initiale maximale choisie dans notre étude. Cette hypothèse est confirmée par la mesure isotherme du LSR ADH à 80°C, présentées dans le chapitre 2.

En revanche, l'attribution d'une valeur à la constante de temps t_2 (Fig. IV- 4) est plus complexe, elle est directement liée à la fin de la réaction qui peut avoir lieu avant l'arrivée au plateau isotherme final. Ce facteur constant sera détaillé et étudié dans la partie suivante.

Les critères (réponses) choisis, pour évaluer l'influence des différents facteurs, doivent être représentatifs de la problématique et doivent permettre le calcul des différents éléments physiques liés à la caractérisation de l'adhésion (e.g. module de cisaillement, énergie …). D'après l'étude bibliographique, la force de rupture *(F)* et la déformation *(γ)* sont deux critères suffisants pour répondre à ce besoin (§ 3.2. La caractérisation de l'adhésion). Nous évaluons aussi le type de faciès qui est un facteur témoin de la nature cohésive ou adhésive de la rupture.

4.2. Détermination de la constante « t_2 »

Nous rappelons que les cycles thermiques définis pour notre plan d'expériences sont imposés dans la cavité métallique et non pas dans la matière LSR. En effet, le suivi de la consigne par le système de chauffage se réfère au thermocouple de régulation implanté dans la cavité métallique (voir chapitre 3, § 5.3. Régulation thermique de l'outillage). Par conséquent, la température réelle subie par la matière sera décalée par rapport à la consigne du fait du temps de diffusion à travers l'épaisseur de l'insert (Fig. IV- 5). Une simulation 1D de la pièce LSR-PA (voir chapitre 3, § 8.2. Vérification du caractère 1D des transferts thermiques) permet d'identifier ce décalage en imposant les consignes thermiques comme conditions aux limites dans la cavité (Fig. IV- 5).

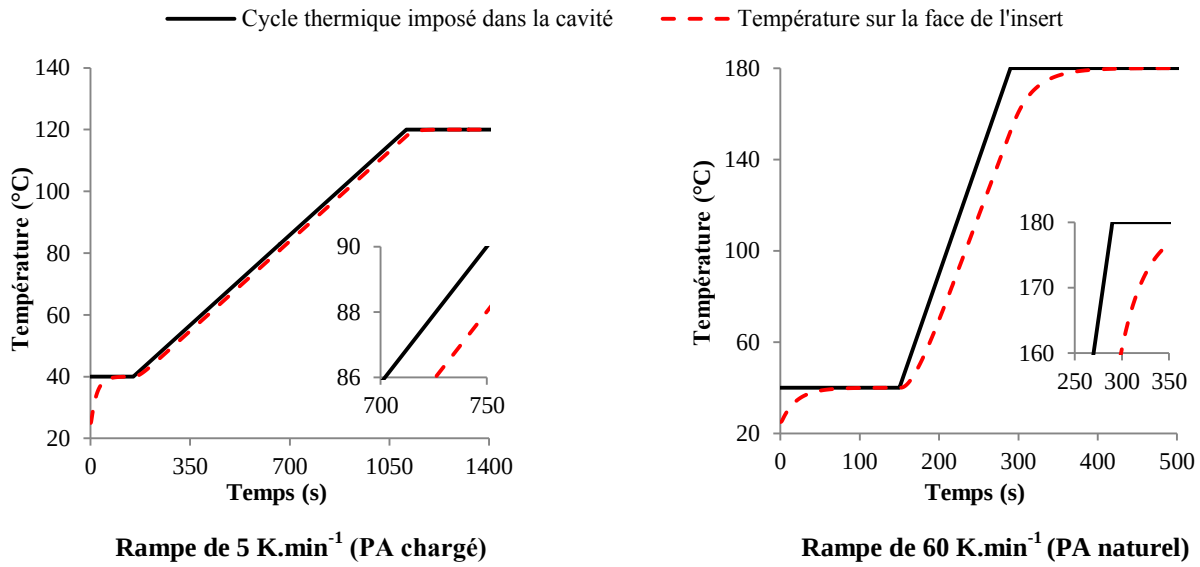


Fig. IV- 5 : Simulation représentant le décalage entre la consigne de température imposée dans la cavité et le cycle thermique réel subi par la matière pour deux exemples de vitesses de chauffage

Les deux exemples, présentés dans la Fig. IV- 5, montrent le décalage entre le cycle thermique réel subi par la matière et la consigne de température imposée dans la cavité. La valeur de ce décalage dépend évidemment de la vitesse de chauffage choisie.

Dans notre étude, les pièces surmoulées seront cuites jusqu'à la réticulation complète du LSR ($\alpha = 1$), le cycle thermique imposé doit permettre la fin de la réaction avant le démoulage. Pour cette raison, la durée t_2 choisie doit être suffisante pour achever la réticulation de la matière, sa détermination nécessite donc de prendre en compte le cycle thermique réel subi par la matière (sur la face de l'insert).

La Fig. IV- 6 montre une simulation type d'un cycle thermique, le calcul est effectué deux fois avec le logiciel *Comsol Multiphysics®*, la première en prenant en compte le terme d'enthalpie de réaction (ΔH) et la deuxième en annulant ce terme. Le pic exothermique de la réticulation (Fig. IV- 6) est la différence entre les deux courbes de températures mesurées dans la matière pour les deux cas de figure (avec et sans ΔH ou avec et sans chaleur dégagée Q).

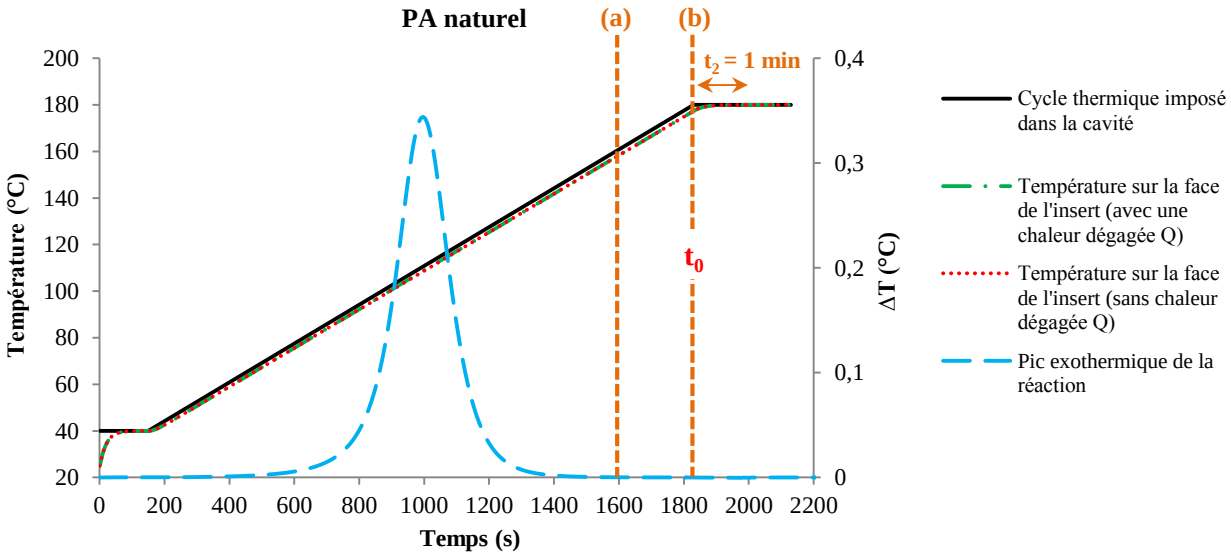


Fig. IV- 6 : Simulation d'un cycle thermique de 40°C à 180°C avec une vitesse de chauffage de 5 K.min^{-1}, la réaction est achevée (a) avant d'atteindre le plateau isotherme final (b)

Nous remarquons que la fin de la réaction ((a), Fig. IV- 6) est obtenue avant d'atteindre le plateau isotherme final ((b), Fig. IV- 6). Dans ce cas, si nous définissons une durée t_2 correspondant à la fin de la réaction ((a), Fig. IV- 6), nous n'atteindrons pas la température finale (T_f), nous perdons par conséquent un des facteurs du plan d'expériences. La condition de fin de la réaction n'est pas donc suffisante, il est indispensable d'ajouter une seconde condition qui assure l'obtention du 2ème plateau à la température finale (T_f). Par suite, nous définissons un instant t_0 auquel les deux conditions sont respectées, la fin de la réticulation « et » l'accès au plateau thermique supérieur, puis nous ajoutons 1 min de précaution pour assurer la réticulation du LSR. La durée t_2 sera la durée totale du plateau à la température finale. Dans le cas de la Fig. IV- 6 par exemple, t_2 est égale à 1 min car la réticulation est terminée avant d'atteindre le plateau thermique final, la condition t_0 correspond à l'instant ((b), Fig. IV- 6).

Un autre exemple, présenté dans la Fig. IV- 7, montre un chauffage jusqu'à 120°C.

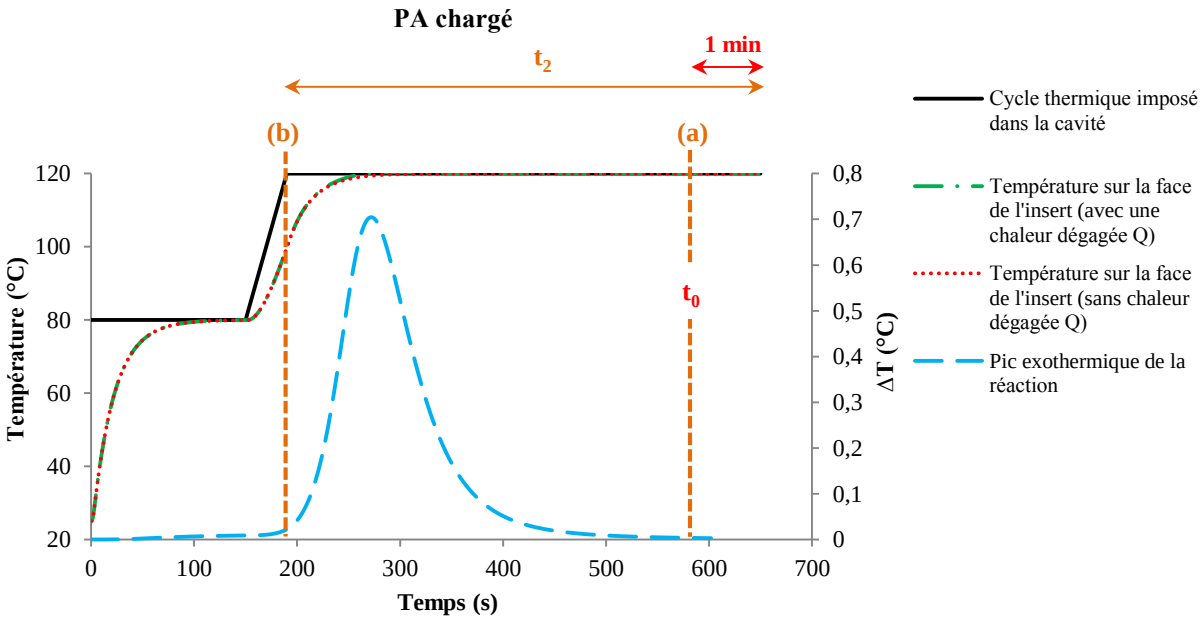


Fig. IV- 7 : Simulation d'un cycle thermique de 80°C à 120°C avec une vitesse de chauffage de 60 K.min^{-1}, le plateau isotherme supérieur (b) est atteint avant la fin de la réaction (a)

Nous remarquons que la température finale ((b), Fig. IV- 7) est atteinte avant la fin de la réticulation ((a), Fig. IV- 7). Les deux conditions ($\alpha = 1$ et T_f) sont respectées au temps t_0, la durée du plateau final (t_2) est donc égale au temps entre ((b), Fig. IV- 7) et t_0 plus une minute.

Pour chaque essai du plan d'expériences, nous avons effectué la simulation 1D pour avoir les courbes ci-dessus et déterminer la durée du plateau isotherme final. Nous nous appuyons sur le modèle thermo-cinétique qui a été validé dans le chapitre 3.

Néanmoins, pour confirmer les valeurs calculées, nous avons utilisé une autre méthode de détermination de t_2, des mesures DSC ont été effectuées sur des échantillons de LSR. Les courbes de températures, subies par la matière, obtenues par simulation (Fig. IV- 6 et Fig. IV- 7 par exemple) sont imposées comme cycles de températures.

La Fig. IV- 8 présente une comparaison entre la simulation et la mesure DSC. Elle montre une bonne cohérence entre les pics exothermiques issus des deux méthodes, surtout à la fin de la réaction (a).

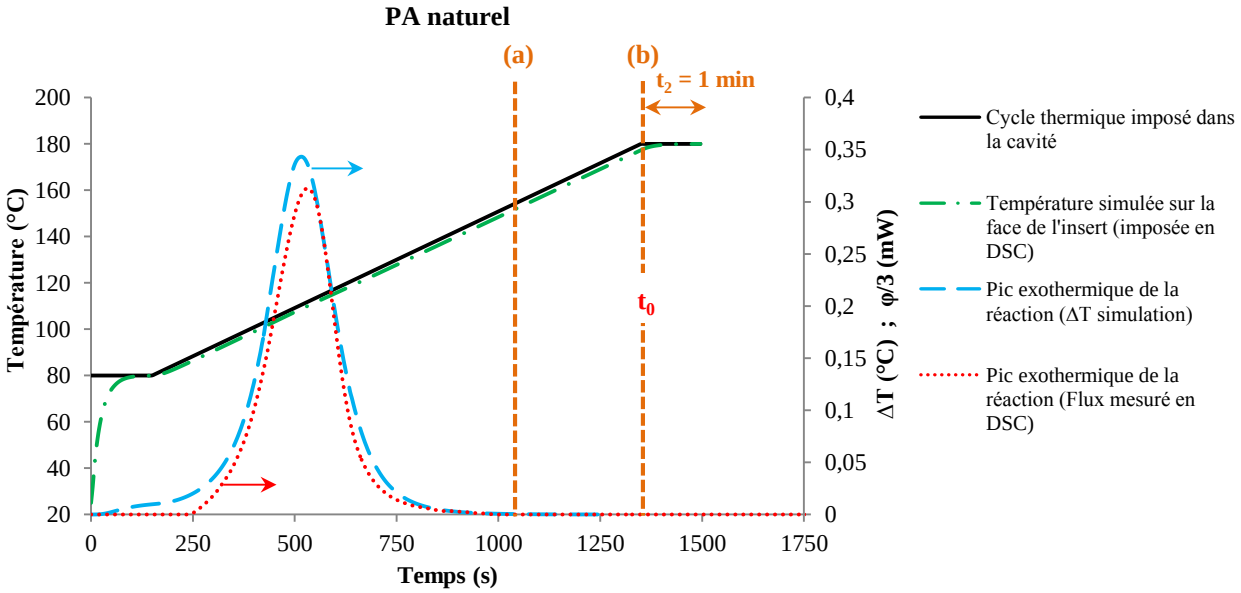


Fig. IV- 8 : Comparaison entre le pic exothermique de la réaction calculé en simulation et le pic exothermique mesuré en DSC

La reproductibilité de ces résultats, pour tous les cas de figure de notre plan d'expériences, permet de confirmer les valeurs de t_2 obtenues par simulation. En outre, elle montre également la fiabilité du modèle thermo-cinétique à décrire la réticulation des LSR. Finalement, les différentes valeurs de t_2 calculées ont été ajoutées, comme des facteurs constants, dans chaque cas de figure du plan d'expériences (Partie suivante, Tableau IV- 1).

4.3. Plan d'expériences final

L'étude bibliographique (§ 3.1. Les plans d'expériences) a montré une différence fondamentale entre les plans d'expériences de Taguchi et Montgomery. Malgré la simplicité des plans de Taguchi, ils ne permettent pas le calcul de modèles décrivant les critères étudiés. Le plan de Taguchi ne permet d'effectuer qu'un classement des facteurs et des interactions selon leur influence, elle reste une étude discrète limitée aux cas de figure étudiés.

Les plans d'expériences basés sur les méthodes de Montgomery, ne permettent pas seulement de classer les facteurs par influence, mais aussi d'obtenir des modèles représentant l'évolution quantitative de différents critères étudiés dans une gamme donnée. L'étude est donc continue avec la possibilité de calculer les critères pour des cas de figure qui ne sont pas considérés dans l'analyse. Par contre, le nombre d'essais nécessaires pour réaliser une étude de Montgomery est plus grand.

L'obtention de modèles adaptés à la description des critères évaluant la qualité de l'adhésion, comme la force de rupture et la déformation, est d'un intérêt majeur dans l'étude du surmoulage LSR-PA. Pour cette raison, nous allons effectuer nos essais

selon le plan d'expériences de Montgomery présenté dans le Tableau IV- 1 (le plan complet est affiché dans l'***Annexe 10***).

	Facteurs influents étudiés					**Facteurs constants**		**Critères mesurés**		
Numéro de l'essai	**PA** *naturel = -1 chargé = +1*	**PC** *sans PC = -1 avec PC = +1*	**T_i** *(°C)*	**T_f** *(°C)*	**V** *($K.min^{-1}$)*	**t_1** *(s)*	**t_2** *(s)*	**F** (N)	**γ** (%)	**Faciès**
1	-1	-1	40	120	5,0	150	420			
2	-1	-1	80	120	5,0	150	380			
3	-1	-1	40	180	5,0	150	60			
4	-1	-1	80	180	5,0	150	60			
5	-1	-1	40	120	60,0	150	480			
6	-1	-1	80	120	60,0	150	480			
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮			
14	-1	-1	60	150	60,0	150	320			
15	-1	-1	60	150	32,5	150	330			
16	-1	+1	40	120	5,0	150	420			
17	-1	+1	80	120	5,0	150	380			
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮			
60	+1	+1	60	150	32,5	150	300			

*Tableau IV- 1 : Extraits du plan d'expériences basé sur les méthodes de Montgomery [7]. Le Plan complet est présenté dans l'**Annexe 10***

Le plan constitué de 60 essais (Tableau IV- 1) n'étudie pas seulement les valeurs minimales et maximales des facteurs, mais aussi les valeurs moyennes (e.g. essais 14 et 15 du Tableau IV- 1), ce qui permet un meilleur calcul des modèles représentatifs. Le plan de Montgomery contient aussi les cas de figure du plan de Taguchi (32 essais), par conséquent, nous réalisons inclusivement le plan de Taguchi.

Dans la partie ultérieure d'analyse des résultats, nous débuterons l'étude par le classement des influences des différents facteurs selon la méthode de Taguchi, avant de détailler l'étude du plan de Montgomery et de calculer les modèles décrivant les critères. Ceci permet de comparer l'ordre d'influence obtenu par les deux méthodes.

5. Mesures expérimentales de surmoulage LSR-PA

Avant de réaliser les essais de surmoulage LSR-PA selon le plan d'expériences, il est indispensable de préparer un montage qui permet de fixer les pièces surmoulées lors de la caractérisation en cisaillement. Les mesures expérimentales sont ensuite effectuées suivant un protocole reproductible permettant la comparaison des résultats obtenus.

5.1. Préparation du montage de cisaillement

Le montage de cisaillement doit assurer le maintien de la pièce surmoulée sans affecter le mouvement de cisaillement pur. Il doit aussi permettre la mise en place

aisée de la pièce pour optimiser la durée de la caractérisation de l'adhésion, étant donné le grand nombre d'essais à effectuer.

La pièce sera tenue par deux plaques en acier, la première ayant un logement conçu pour porter l'insert sans oreilles et la deuxième ayant un logement spécifique pour l'insert avec oreilles (Fig. IV- 9).

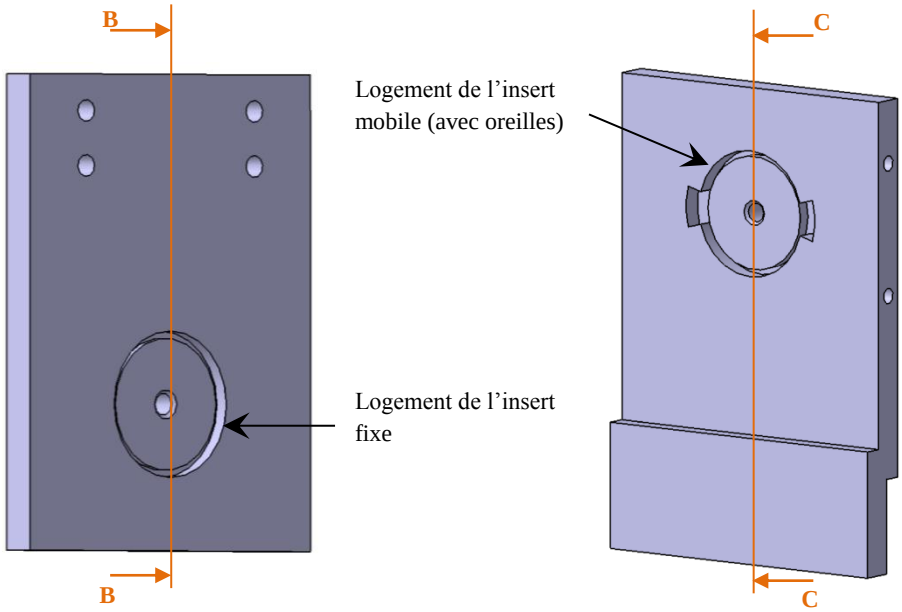


Fig. IV- 9 : Plaques porte-inserts du montage de cisaillement

Les inserts PA étant collés par le film LSR, la pièce surmoulée est déposée dans la plaque fixe porte-inserts du montage. Ce dernier est ensuite assemblé puis monté sur la machine de traction où la plaque mobile exercera le cisaillement lors de son déplacement vers le haut (Fig. IV- 10). La machine de traction utilisée est de marque *Zwick Roell*™ [23], équipée du logiciel d'acquisition *« testXpertII® »*, elle est dotée d'un capteur de force supportant une force maximale de 10 kN avec une résolution de 0,1 N.

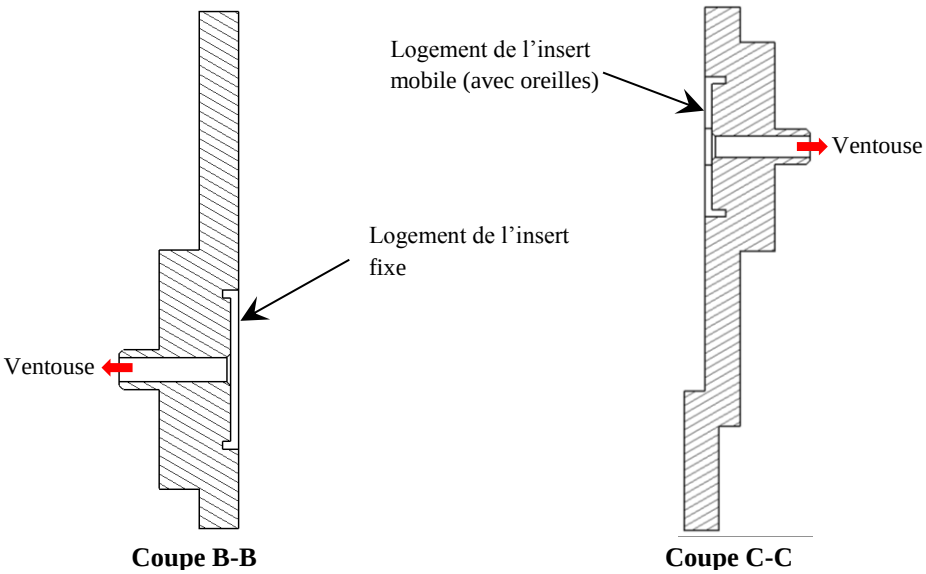


Fig. IV- 10 : Vue en coupe des plaques du montage de cisaillement de la Fig. IV- 9

Afin de maintenir les inserts dans leurs positions lors du cisaillement, et afin d'éviter tous sortes de mouvement parasite pouvant perturber le cisaillement pur, nous avons ajouté une ventouse dans l'arrière des inserts PA (Fig. IV- 10 et Fig. IV- 11). La ventouse est créée par l'aspiration d'une pompe à vide de 28 mbar de pression reliée aux plaques du montage par des tuyaux adaptés.

Durant les essais de cisaillement, nous avons remarqué que les inserts PA des pièces surmoulées n'ont pas tous les mêmes diamètres d'inserts, un écart de quelques dixièmes de mm est observé entre les différents inserts. Deux paramètres expliquent cette différence : le type de PA et l'historique thermique de la pièce. En effet, le retrait au moulage n'est pas identique pour les deux matières, le PA naturel et le PA chargé fibre de verre (30 %). Thermiquement, les cycles que subissent les inserts lors du surmoulage sont différents selon les valeurs de facteurs étudiés. De plus, une post-cuisson à 100°C est appliquée sur certaines pièces pendant 1 h. Ces contraintes nous ont obligés à élargir le logement des inserts dans les montages (Fig. IV- 10) de quelques dixièmes de mm.

La Fig. IV- 11 présente le montage de cisaillement monté sur la machine de traction.

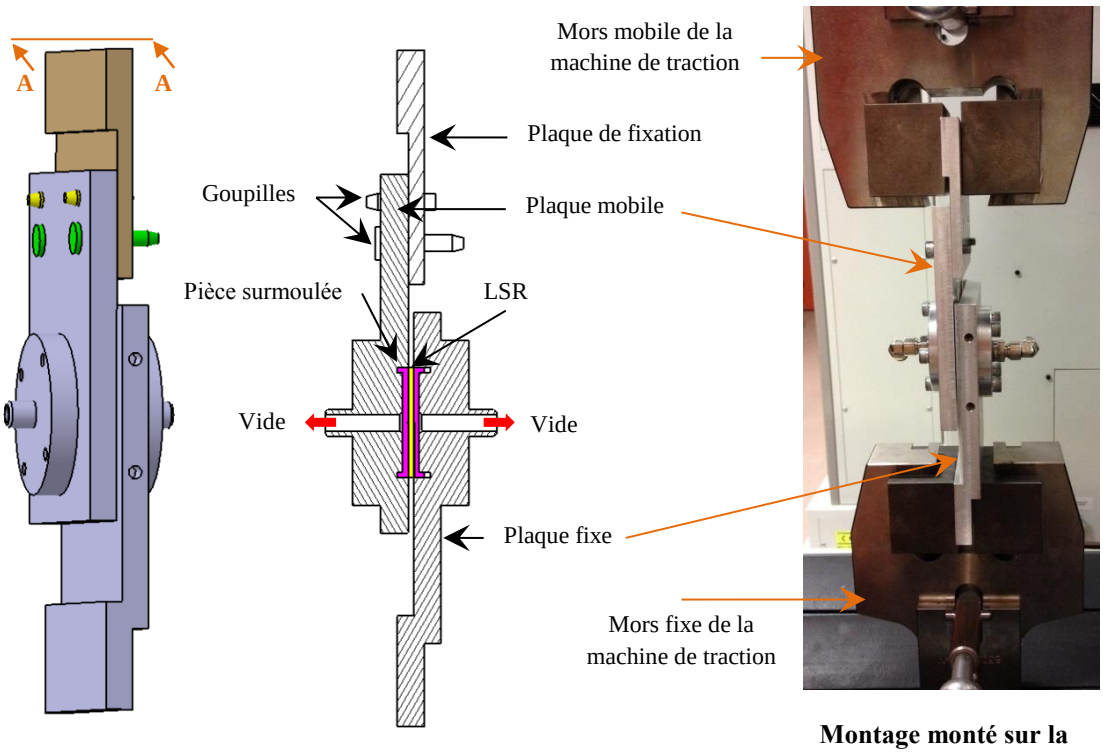


Fig. IV- 11 : Montage du cisaillement assemblé et monté sur la machine de traction

La géométrie du montage de cisaillement (Fig. IV- 11) est choisie de façon à localiser le plan de joint au centre de la pastille en LSR. La force de cisaillement est donc identique sur les deux surfaces de collage LSR-PA. Pour cette raison, une plaque de fixation (Fig. IV- 11) a été ajoutée sur la partie mobile du montage pour assurer le positionnement du plan joint. Cette plaque tient la plaque mobile par des goupilles (Fig. IV- 11) permettant de garder le montage sur la machine lors du dépôt de la pièce surmoulée, il suffit d'enlever la plaque mobile pour déposer la pièce. Les tolérances des goupilles ne dépassent pas un dixième de millimètre.

5.2. Déroulement des essais de surmoulage

Les essais de surmoulage sont effectués selon le plan d'expériences de Montgomery (défini dans la partie 4.3.Plan d'expériences final) contenant 60 cas de figure entre les 5 facteurs influents. Chaque mesure est répétée au moins 2 fois pour confirmer la reproductibilité des résultats obtenus en caractérisation, en particulier la force de rupture. Elle est opérée 3 ou 4 fois si la caractérisation en cisaillement ne montre pas des valeurs reproductibles. La préparation des inserts et le déroulement de chaque essai sont réalisés selon le protocole expliqué dans le chapitre 3 (§ 7. Définition du protocole d'essais).

Le moule à deux cavités a permis d'injecter deux pièces LSR-PA à la fois, et en présence des oreilles sur l'insert mobile, le démoulage des pièces (Fig. IV- 12) a été

aisé dans la plupart des cas. En effet, le savon de démoulage et la couche de LSR formée sur les faces de l'empreinte ont évité tout risque d'adhésion sur le métal (chapitre 3, § 7. Définition du protocole d'essais).

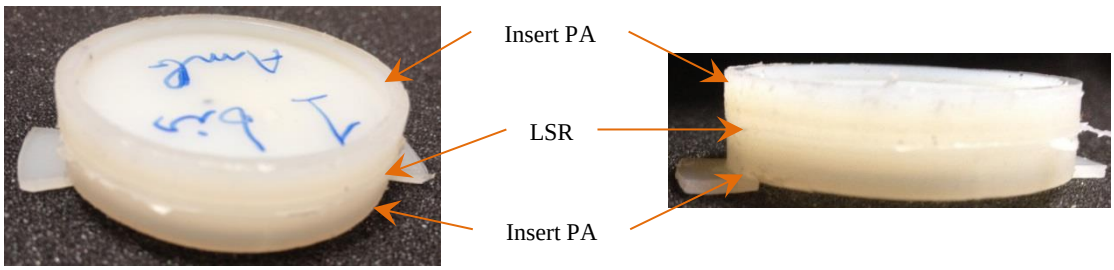


Fig. IV- 12 : Pièce LSR-PA obtenue par surmoulage

Durant le cycle de surmoulage 4 facteurs influents parmi les 5 sont examinés, le type du PA est choisi lors du dépôt des inserts, et les températures initiales (T_i), la vitesse (V) et la température finale (T_f) sont imposées lors du cycle thermique appliqué. La post-cuisson est le seul facteur qui sera testé après le démoulage de la pièce surmoulée (Fig. IV- 12). Pour cette raison, il est nécessaire de suivre un protocole qui minimise toutes sortes d'effet parasite pouvant perturber l'état, thermique ou mécanique de la pièce obtenue, et qui permet la reproduction des conditions de post-cuisson.

Pour mettre en évidence l'influence de la post-cuisson, notre protocole (Fig. IV- 13) consiste à post-cuire une des deux pièces issues de la même injection. Cette précaution garantit l'obtention de conditions thermiques de surmoulage identiques pour les deux pièces.

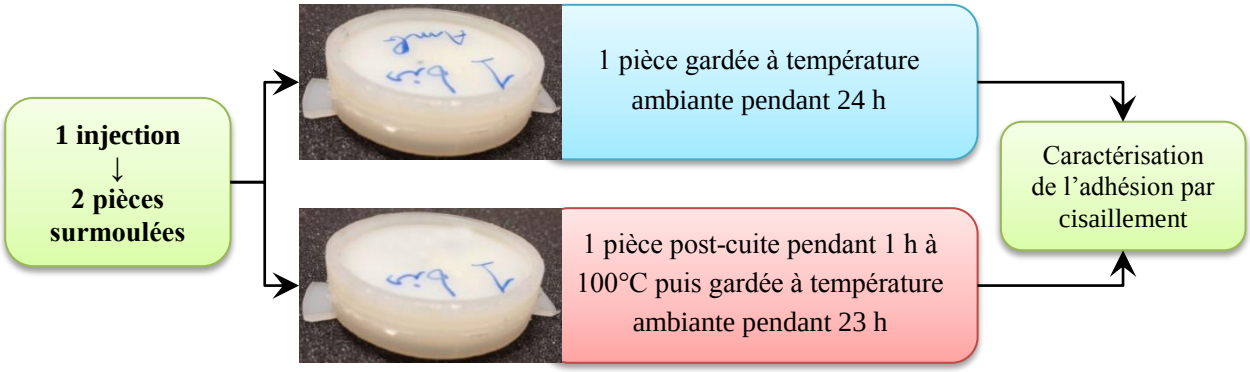


Fig. IV- 13 : Traitement des pièces LSR-PA surmoulées

Après le démoulage des pièces, une est maintenue à température ambiante pendant 24 heures avant la caractérisation en cisaillement, et l'autre est post cuite pendant 1 h à 100°C puis gardée à température ambiante pendant 24 h après le démoulage (Fig. IV-13). Ce protocole a été défini avec notre partenaire industriel *Bluestar Silicones*™ afin de reproduire les conditions thermiques (100°C) et temporelles (1h de post-cuisson et 24 h à l'ambiante) utilisées dans leurs procédés de caractérisation. Ceci permettra de comparer nos résultats à ceux obtenus par notre partenaire industriel.

La Fig. IV- 14 montre l'histoire thermique complète des pièces surmoulées avant qu'elles soient caractérisées en cisaillement, la durée du cycle thermique de surmoulage (a) est fixée à 5 min (par exemple), les étapes seront communes pour tous les essais.

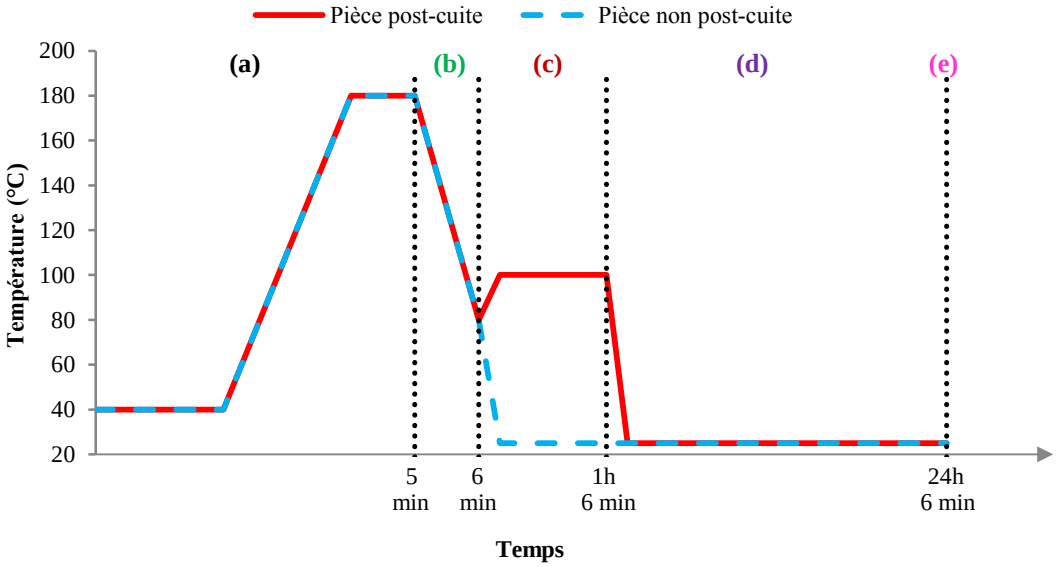


Fig. IV- 14 : Exemple d'un cycle thermique complet subi par les pièces surmoulées avant leur caractérisation en cisaillement.

(a) *:* *Cycle de cuisson dans le moule,* ***(b) :*** *Démoulage,* ***(c) :*** *1 h de post-cuisson pour une des deux pièces,* ***(d) :*** *Repos à température ambiante,* ***(e) :*** *Caractérisation de l'adhésion*

Après le surmoulage du LSR sur les inserts PA, les pièces subissent le cycle thermique (Fig. IV- 14, étape a) défini par les facteurs T_i, T_f et V. Après le démoulage, une des deux pièces est gardée à température ambiante et l'autre est mise en étuve pour la post-cuisson (Fig. IV- 14, étape b). Durant cette étape (b), qui dure 1 min environ, les pièces sont refroidies à l'air ambiant. La post-cuisson de la pièce dure 1 h dans l'étuve à 100°C ± 2°C (Fig. IV- 14, étape c), la pièce est ensuite maintenue à température ambiante. 24 h après le démoulage (Fig. IV- 14, étape d), les pièces sont caractérisées en cisaillement à l'aide du montage décrit dans la partie précédente (Fig. IV- 14, étape e).

6. Caractérisation de l'adhésion

Les essais de surmoulage ont été effectués sans difficultés particulières, à l'exception de l'adhésion du LSR dans le canal d'alimentation du moule lors de plusieurs essais. En effet, nous n'avons pas de système de canal froid [24] sur notre presse à injection, et malgré plusieurs essais de pulvérisation du savon de démoulage dans la cavité de la carotte, nous avons souvent constaté une adhésion. Toutefois, nous pouvons confirmer la reproductibilité de nos essais et l'obtention de résultats comparables.

Une fois les pièces surmoulées, leur caractérisation en cisaillement est réalisée selon une méthode, définie par notre partenaire industriel *Bluestar Silicones*™, qui consiste à appliquer deux phases de vitesse de traction (Fig. IV- 15).

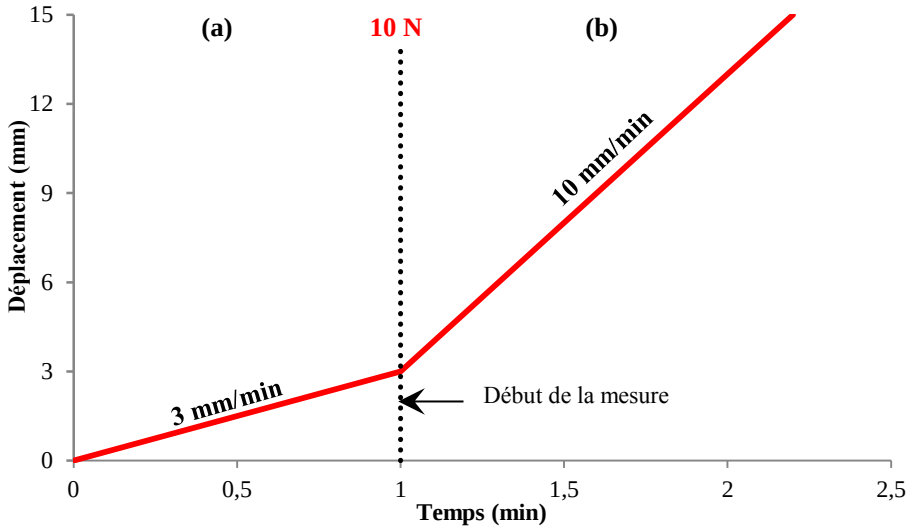
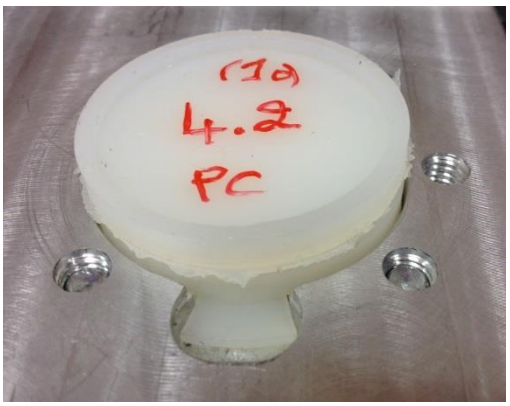


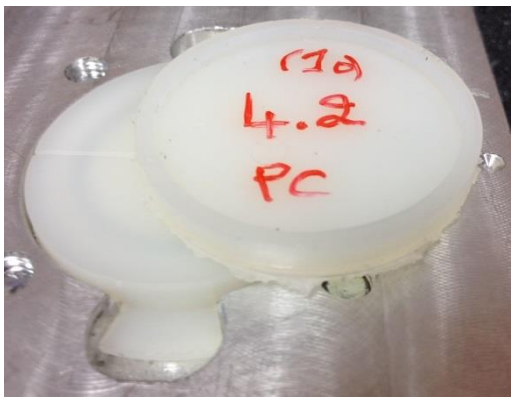
Fig. IV- 15 : Cycle de vitesse de traction composé de deux phases lors des essais de cisaillement, ***(a) :*** *Phase de pré-charge à 3 mm/min jusqu'à 10 N de force,* ***(b) :*** *Phase de mesure à 10 mm/min*

Une première phase dite de pré-charge, permettant de mettre le système en position, est effectué à 3 mm.min^{-1} jusqu'à atteindre une force de 10 N (phase (a), Fig. IV- 15). La mesure est ensuite démarrée avec une vitesse de 10 mm.min^{-1} (phase (b), Fig. IV- 15).

Les pièces surmoulées obtenues sont caractérisées en cisaillement au fur et à mesure des injections réalisées, en respectant le protocole de 24 h de repos à température ambiante. Par ailleurs, tous les essais de cisaillement effectués ont montré des faciès de rupture de type adhésif, ce qui réduit les critères mesurés à deux (force et déformation à la rupture). Dans la Fig. IV- 16, nous présentons une pièce surmoulée avant et après la caractérisation de son adhésion.



Avant cisaillement



Après cisaillement

Fig. IV- 16 : Pièce déposée dans la plaque du montage de cisaillement

La pièce est déposée dans la plaque (Fig. IV- 16, gauche) puis le montage de cisaillement et assemblé et la mesure de cisaillement est réalisée. La pièce finale (Fig. IV- 16, droite) montre une rupture adhésive pure, le film LSR est décollé des inserts en PA sans laisser de trace. Ces résultats sont en accord avec les études industrielles de *Bluestar Silicones*™ qui ont montré que pour la formulation LSR 4350 ADH, étudiée dans notre projet, aucune rupture cohésive n'a été obtenue.

Dans la Fig. IV- 17, nous montrons un exemple de résultats bruts *($F = f(\Delta x)$)* obtenus sur la machine de traction, lors du cisaillement de deux pièces surmoulées avec des inserts en PA chargé. Les deux pièces sont issues de la même injection, elles ont donc subi le même cycle thermique de surmoulage. La première a été post-cuite et l'autre a été maintenue à température ambiante directement après le démoulage. L'injection est répétée deux fois afin de tester la reproductibilité des résultats.

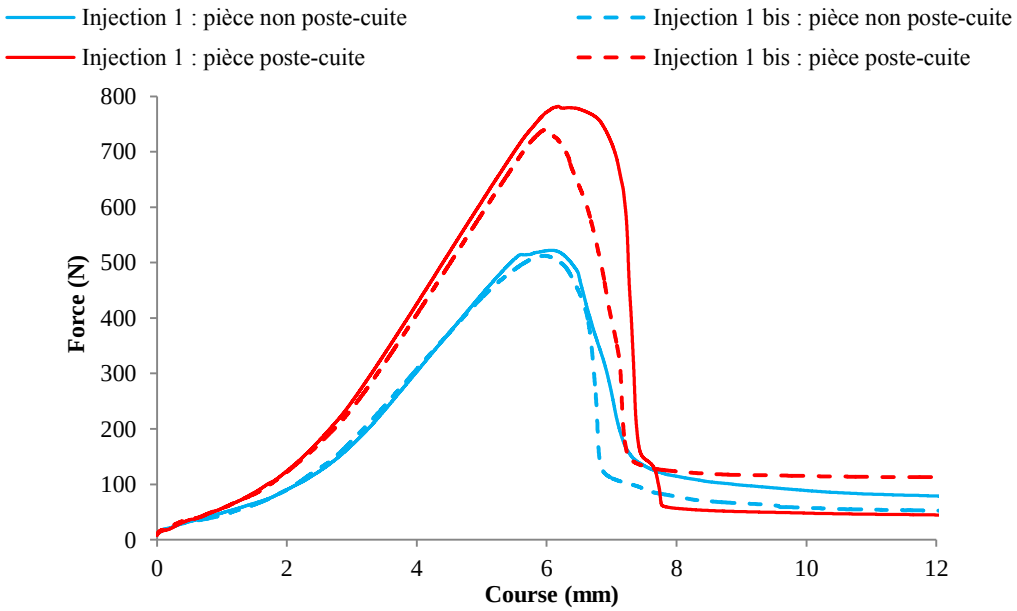


Fig. IV- 17 : Évolution de la force en fonction de la course lors des essais de cisaillement (inserts en PA chargé)

Les essais paraissent bien reproductibles, les courbes présentent des allures très proches et des pentes quasiment identiques (Fig. IV- 17) durant le cisaillement (avant la rupture). En outre, l'effet de la post-cuisson sur la qualité de l'adhésion s'observe sur les valeurs de forces de rupture des pièces post-cuites (740 et 780 N), supérieures à celle des autres pièces (512 et 522 N). Pour les 4 essais, les ruptures ont lieu à 6 mm de course.

Les valeurs obtenues sont ensuite converties en contrainte de cisaillement *(τ)* en fonction de la déformation en cisaillement *(γ)*, et présentées dans la Fig. IV- 18. Ce traitement rapportant la force à la surface d'adhésion (Eq. IV- 1) permet de comparer nos résultats aux mesures des partenaires industriels ayant des pièces LSR-PA surmoulées de surfaces différentes.

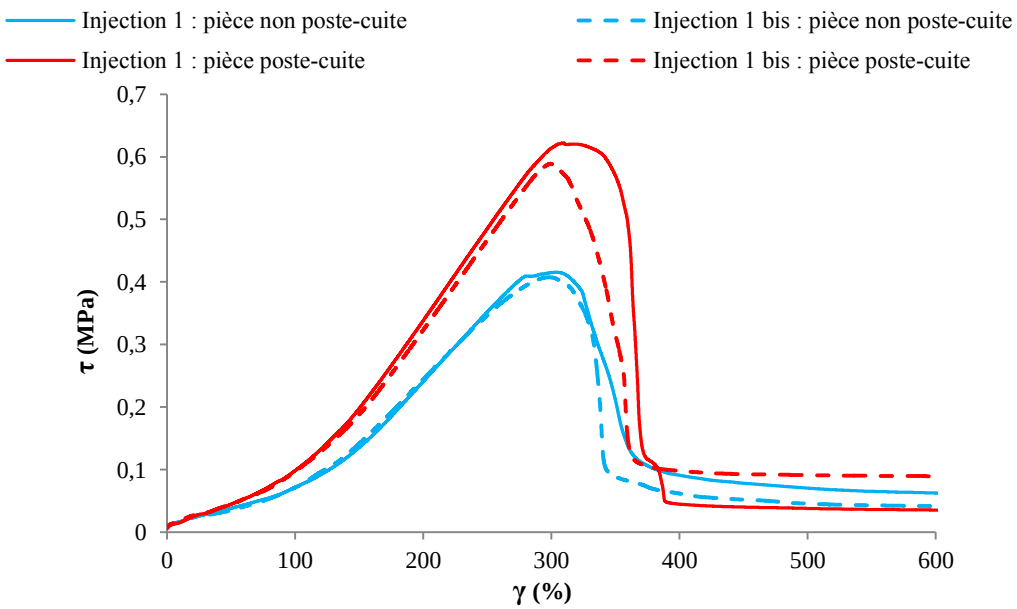


Fig. IV- 18 : Évolution de la contrainte de cisaillement (τ) en fonction de la déformation en cisaillement (γ) lors de la caractérisation de l'adhésion des pièces LSR-PA surmoulées (inserts en PA chargé)

Les valeurs de contrainte *(τ)* obtenues se situent autour de 0,6 MPa pour les pièces post-cuites et autour de 0,4 MPa pour les autres pièces avec une déformation proche de 300 % (Fig. IV- 18). Ces résultats s'accordent avec les mesures industrielles. Par contre, nous remarquons, que l'évolution de la contrainte de cisaillement (Fig. IV- 18) n'est pas linéaire durant la phase de cisaillement. La pente, qui représente le module de cisaillement *(G)* selon l'Eq. IV- 3, ne parait pas constante sur toute la plage de cisaillement (plage de 0 à 300 % de la Fig. IV- 18).

Pour approfondir ce point, nous prenons un des essais de la Fig. IV- 18 et nous traçons les tangentes sur la plage de cisaillement (0-300 %), le résultat est présenté dans la Fig. IV- 19.

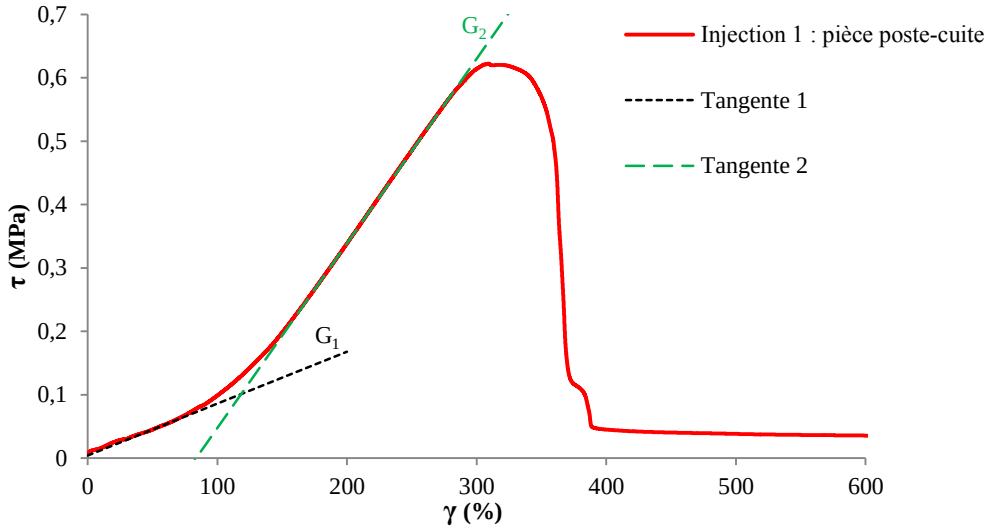


Fig. IV- 19 : Interprétation du changement de pente observé lors de la caractérisation en cisaillement

Nous distinguons une première évolution allant jusqu'à 100 % de déformation en cisaillement (2 mm en Δx) et ayant une pente G_1 égale à 0,08 MPa (Fig. IV- 19). Elle est suivie d'une seconde évolution linéaire de pente G_2 qui continue jusqu'au point de rupture, cette dernière correspond à l'évolution d'une mesure de cisaillement classique. En effet, la pente G_2 égale à 0,292 MPa (Fig. IV- 19) est quasiment égale à la valeur du module de cisaillement d'un élastomère de silicone classique proche de 0,3 MPa [25,26]. Avec un coefficient de Poisson (ν) de 0,5, la valeur du module de Young sera égale à 0,9 MPa selon l'Eq. IV- 4, ce qui correspond également à la valeur trouvée dans la littérature (≈ 1 MPa) [26,27].

La première pente (G_1 = 0,08 MPa) peut s'expliquer par la mise en position du système. En effet, nous supposons que les tolérances des diamètres au niveau des logements des inserts (voir § 5.1. Préparation du montage de cisaillement) produisent un jeu qui se corrige au début de la mesure. Autrement dit, au démarrage de l'essai, le système compense les jeux des inserts et des goupilles en présentant une légère évolution de la contrainte. Après cette phase, nous observons le cisaillement avec un module de cisaillement G_2.

La caractérisation de l'adhésion a été effectuée 2 fois pour chaque cas de figure du plan d'expériences. Cependant, certains mesures n'ont pas montré une bonne reproductibilité, elles ont été répétées une 3ème et parfois une 4ème fois. Pour 60 cas de figure, 150 essais ont été réalisés, les résultats de cisaillement obtenus sont présentés dans les Fig. IV- 20 et Fig. IV- 21. Ils montrent les forces de rupture des pièces surmoulées avec des inserts en PA naturel (Fig. IV- 20) et en PA chargé (Fig. IV- 21).

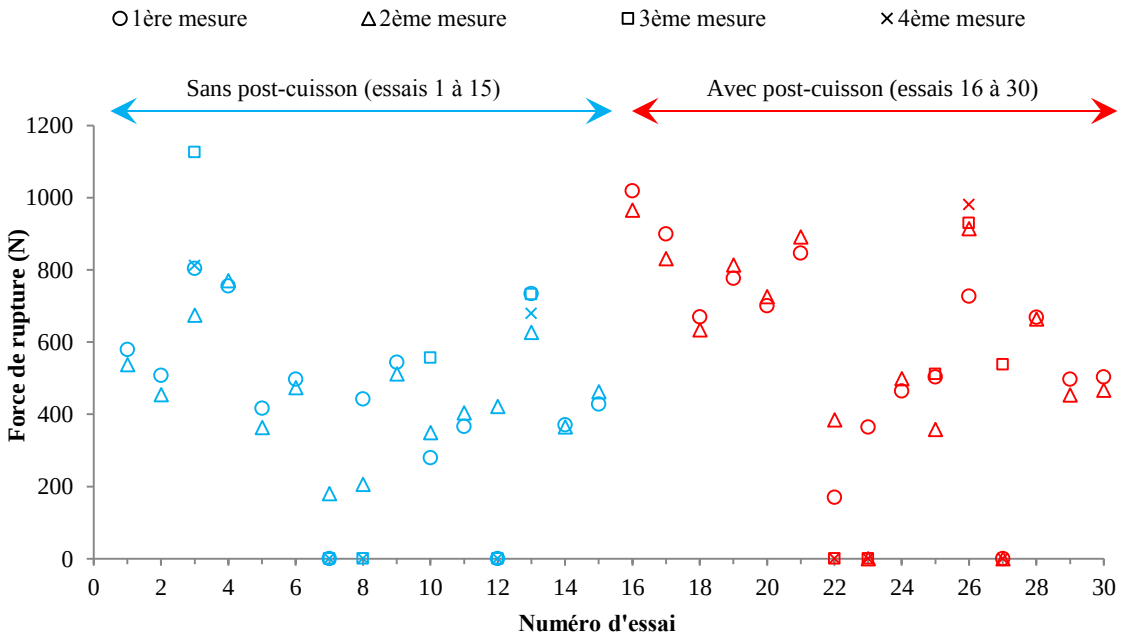


Fig. IV- 20 : Valeurs de force de rupture (F) pour des inserts en PA naturel

Les 15 premiers essais (Fig. IV- 20) correspondent aux pièces gardées à température ambiante et les 15 autres aux pièces post-cuites. Les pièces, dans les deux cas, sans ou

avec post-cuisson, sont classées dans l'ordre chronologique de l'injection (e.g. les essais de cisaillement 1 et 16 de la Fig. IV- 20 sont deux pièces d'une même injection), elles ont donc subi les mêmes conditions de surmoulage.

Les résultats montrent que la post-cuisson ne renforce pas forcément l'adhésion à chaque fois (Fig. IV- 20 et Fig. IV- 21) comme pour les essais 3 et 18 de la Fig. IV- 20 par exemple. Par ailleurs, plusieurs pièces ont été arrachées lors du démoulage, elles sont représentées par des valeurs de forces nulles (Fig. IV- 20 et Fig. IV- 21).

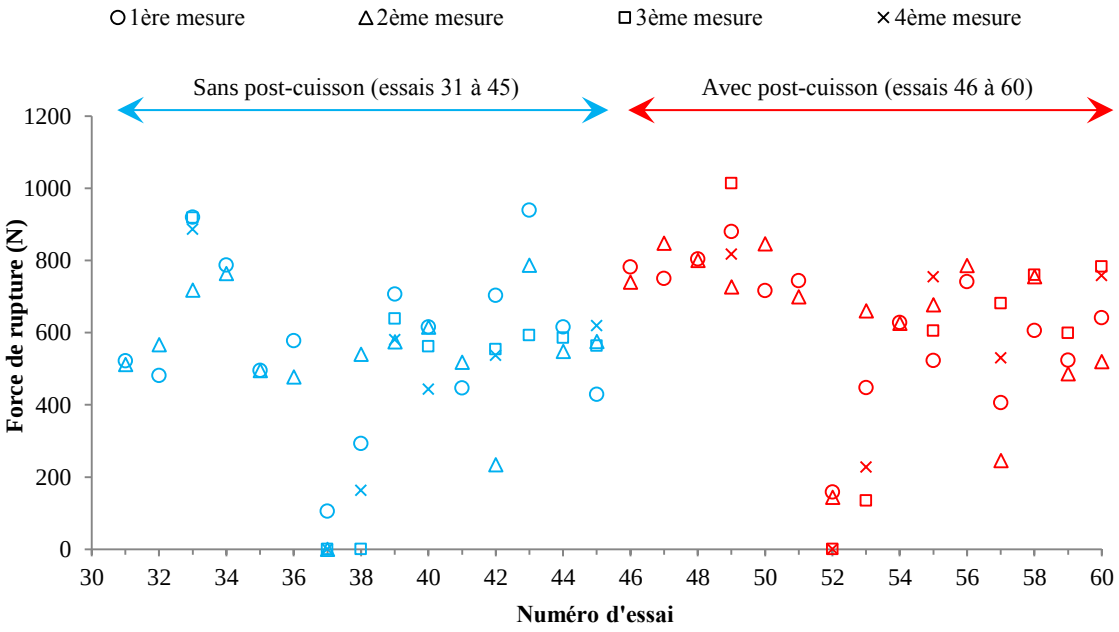


Fig. IV- 21 : Valeurs de force de rupture (F) pour des inserts en PA chargé

Ces pièces arrachées correspondent aux cas de figure 7, 8 et 12 (Fig. IV- 20) ainsi que leurs analogues post-cuites (Fig. IV- 20) ou surmoulées avec du PA chargé (Fig. IV- 21) ayant les mêmes valeurs de T_i, T_f et V. Nous constatons que leur arrachement est lié aux conditions de température finale (180°C) et de vitesse de chauffage élevée (32,5 et 60°C). Nous supposons qu'une vitesse de chauffe élevée ne permet pas d'atteindre une force d'adhésion suffisante pour tenir les pièces durant le démoulage.

Ce phénomène a été rencontré par plusieurs partenaires lors du surmoulage de quelques types de PA dans les conditions industrielles. Dans ces conditions, l'écart de températures entre le LSR froid (≈ 35 à 40°C) et la température du moule (180°C) provoquent un chauffage rapide de la matière (vitesse de chauffage élevée). Cependant, des essais utilisant du PA chargé (essais 42 et 57 de la Fig. IV- 21) réalisés dans les mêmes conditions thermiques que des essais arrachés au démoulage (essais 12 et 27 de la Fig. IV- 20), ne montrent plus d'arrachement. Nous pensons que les fibres de verre dans le PA chargé ont amélioré la qualité d'adhésion avec le LSR pour ces essais ayant une vitesse de chauffage de 32,5 $K.min^{-1}$. Mais, les essais 37 et 38 (Fig. IV- 21) analogues aux 7 et 8 (Fig. IV- 20) ayant une vitesse de chauffage de 60 $K.min^{-1}$, présentent toujours un arrachement de la pastille LSR surmoulée malgré

l'utilisation du PA chargé. La faible force d'adhésion conduisant à l'arrachement est donc dépendante d'une interaction entre la matière des inserts et la vitesse de chauffage. Mais en l'absence d'une relation claire entre l'évolution de la réticulation et l'évolution de l'adhésion (voir chapitre 1) durant le surmoulage, le phénomène reste difficile à interpréter.

Dans les Fig. IV- 22 et Fig. IV- 23, nous convertissons les valeurs de forces de ruptures obtenues précédemment en contraintes de cisaillement *(τ)*.

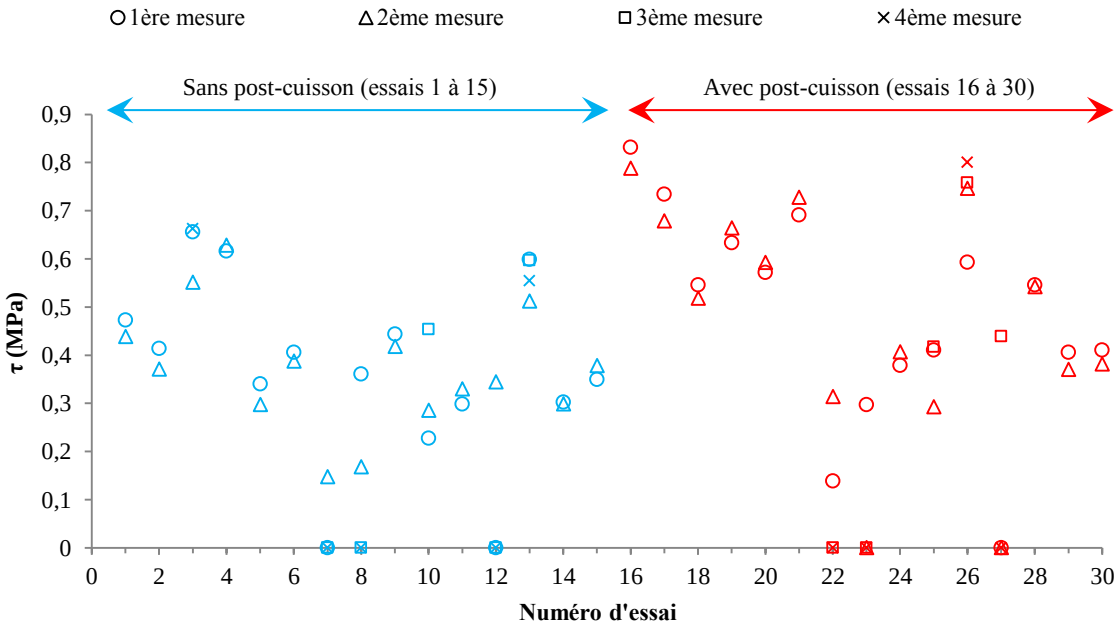


Fig. IV- 22 : Valeurs de contrainte de cisaillement (τ) à la rupture pour des inserts en PA naturel

Les plages de contraintes observées s'accordent avec les résultats industriels obtenus pour cette formulation de LSR pour les deux types de PA, naturel (Fig. IV- 22) et chargé (Fig. IV- 23).

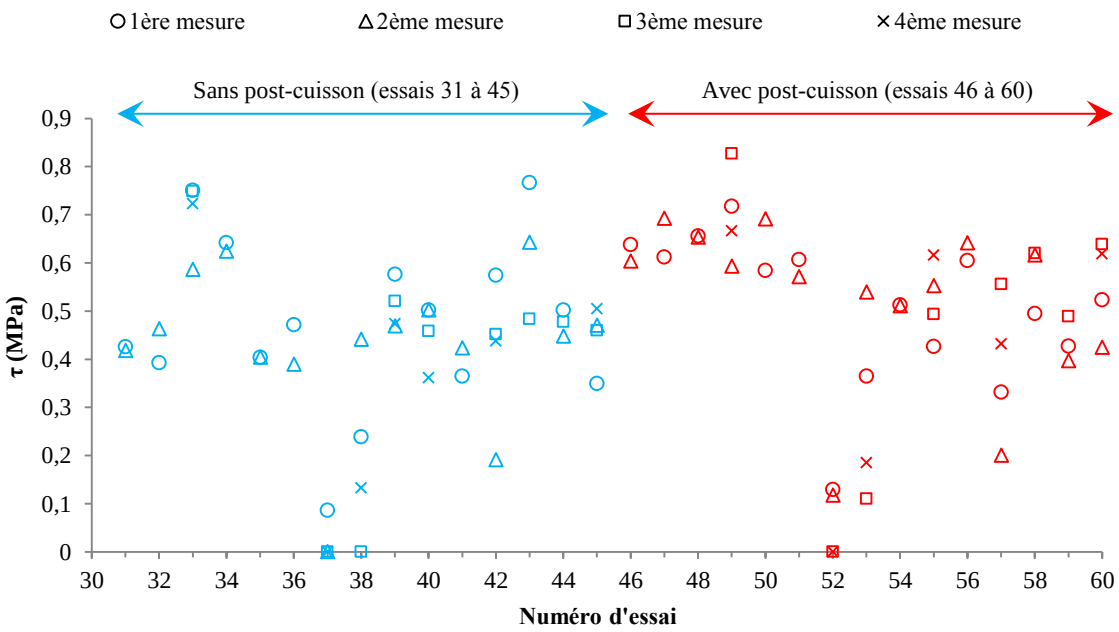


Fig. IV- 23 : Valeurs de contrainte de cisaillement (τ) à la rupture pour des inserts en PA chargé

Concernant les déformations en cisaillement *(γ)* présentés dans les Fig. IV- 24 et Fig. IV- 25, nous remarquons que les résultats sont distribués sur une plage de 220 à 400 % pour les pièces en PA naturel (Fig. IV- 24).

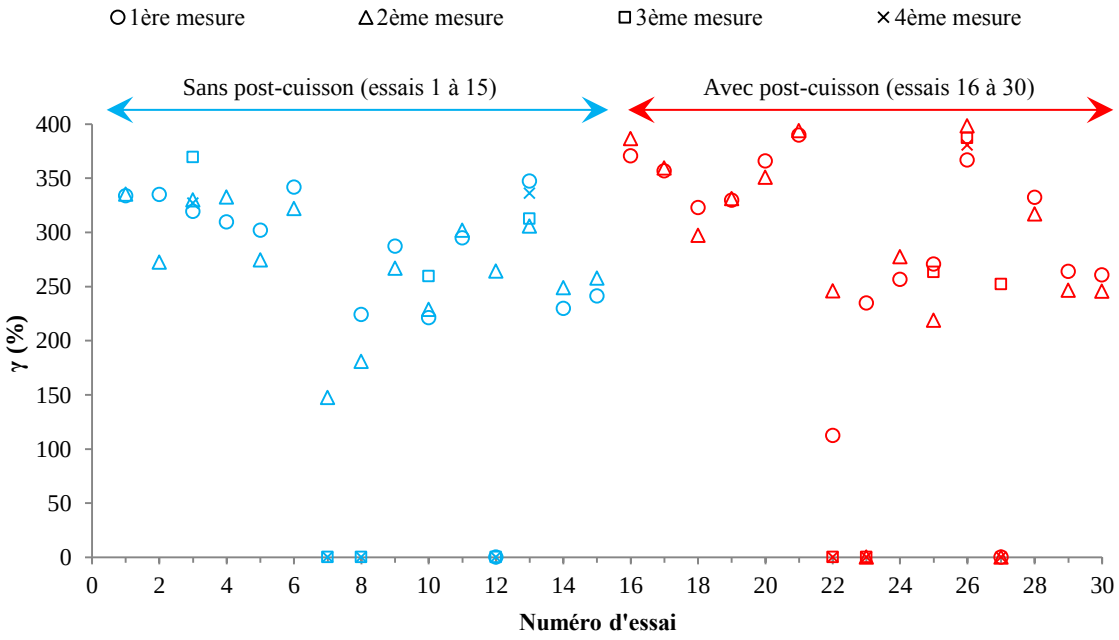


Fig. IV- 24 : Valeurs de déformation en cisaillement (γ) à la rupture pour des inserts en PA naturel

Les valeurs deviennent plus resserrées dans le cas du PA chargé (Fig. IV- 25), elles sont concentrées entre 200 et 330 % (sans prendre compte les pièces arrachées).

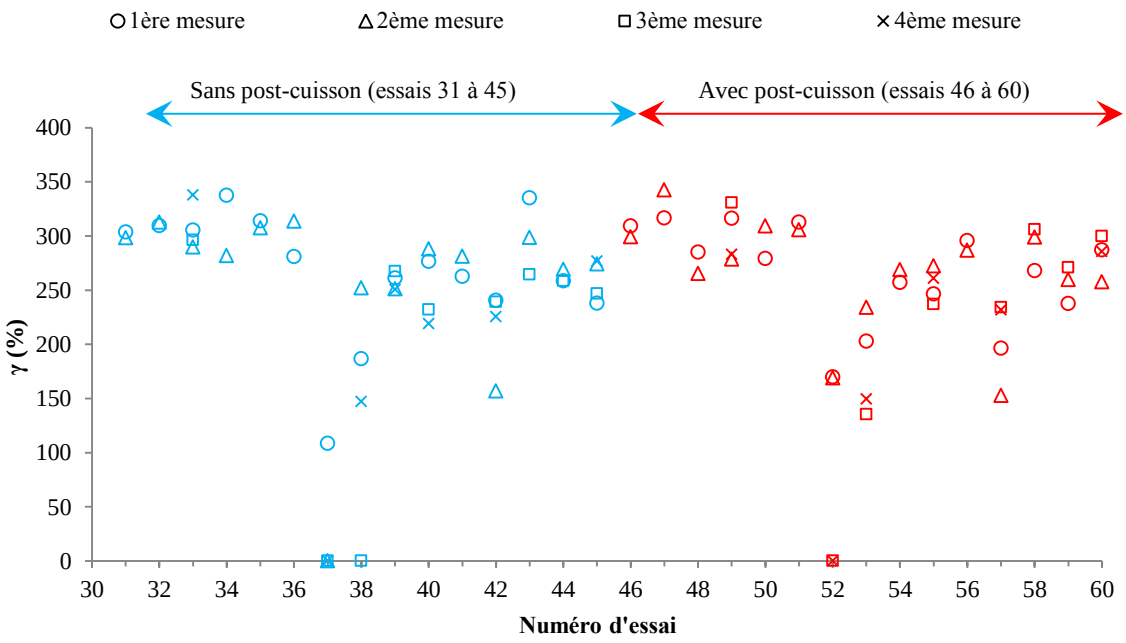


Fig. IV- 25 : Valeurs de déformation en cisaillement (γ) à la rupture pour des inserts en PA chargé

La caractérisation de l'adhésion, qui a montré des faciès adhésifs pour tous les cas de figure, permet d'éliminer la variation de ce critère dans le plan d'expériences. Toutefois, les mesures de cisaillement donnent une première idée de l'influence des facteurs sur la qualité de l'adhésion. Cependant, la compréhension et le classement des impacts sont détaillés dans la partie suivante.

7. Analyse des résultats

Les résultats de la caractérisation de l'adhésion sont étudiés selon les méthodes de Montgomery [7] afin de calculer des modèles adaptés à la description des critères mesurés (notamment la force de rupture et la déformation en cisaillement). L'étude permet aussi le classement des facteurs dans l'ordre d'influence et le calcul de l'effet de la variation de chaque facteur sur les critères (F et γ).

Du fait de sa limitation (discontinuité de résultats), la méthode de Taguchi [5] ne sera pas la seule à être utilisée dans notre étude. Le plan d'expériences de la méthode de Taguchi est implicitement inclus dans notre plan d'expériences issu des méthodes de Montgomery. Nous commençons donc par analyser les résultats par la méthode de Taguchi qui déterminera un classement des facteurs selon leur influence. Ceci nous permettra de confronter les ordres obtenus par les méthodes de Taguchi et de Montgomery, et de confirmer notre analyse par deux méthodes statistiques différentes connues dans le milieu industriel.

7.1. Méthode de Taguchi

Selon la méthode de Taguchi [5], les valeurs minimales et maximales des facteurs sont représentées par –1 et +1 respectivement. Elles sont distribuées dans un tableau d'essais contenant tous les cas de figure des facteurs et leurs combinaisons ainsi que les réponses obtenues (Tableau IV- 2). Pour 5 facteurs influents, nous aurons 32 cas de figure (lignes) et 31 combinaisons possibles (colonnes) dont les 5 facteurs indépendants (Tableau IV- 2).

	Facteurs					**Interactions des facteurs (combinaisons)**						**Réponses**	
	x_1 = PA	**x_2 = PC**	**x_3 = T_i**	**x_4 = T_f**	**x_5 = V**	**PA ↔ PC**	…	**PA ↔ PC ↔ T_i**	…	**PA ↔ PC ↔ T_i ↔ T_f**	…	**PA ↔ PC ↔ T_i ↔ T_f ↔ V**	**y_1 = F**	**y_2 = γ**
1	+1	+1	+1	+1	+1	+1		+1		+1		+1	270	163
2	+1	+1	+1	+1	-1	+1		+1		+1		-1	859	302
3	+1	+1	+1	-1	+1	+1	…	+1	…	-1	…	-1	722	309
4	+1	+1	+1	-1	-1	+1		+1		-1		+1	799	330
5	+1	+1	-1	+1	+1	+1		-1		-1		-1	0	0
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮		⋮		⋮		⋮	⋮	⋮
28	-1	-1	+1	-1	-1	+1		+1		-1		+1	481	304
29	-1	-1	-1	+1	+1	+1		-1		-1		-1	0	0
30	-1	-1	-1	+1	-1	+1	…	-1	…	-1	…	+1	854	336
31	-1	-1	-1	-1	+1	+1		-1		+1		+1	391	288
32	-1	-1	-1	-1	-1	+1		-1		+1		-1	559	334

Tableau IV- 2 : Tableau d'essais selon la méthode de Taguchi

La valeur de chaque combinaison (Tableau IV- 2) est le produit des valeurs, -1 et +1, des facteurs constituants. Pour l'essai 3 du Tableau IV- 2, par exemple, la valeur (-1) de la combinaison « PA ↔ PC ↔ T_i ↔ T_f » est le produit des valeurs des facteurs PA (+1), PC (+1), T_i (+1) et T_f (-1). Selon la méthode de Taguchi, les valeurs nulles représentant les pièces arrachées lors de démoulage, sont prises en compte dans le tableau (e.g. essai 5 du Tableau IV- 2).

L'effet de chaque facteur (ou combinaison) est calculé par la différence entre les réponses correspondant à +1 et -1 respectivement. L'effet de la combinaison « PA ↔ PC ↔ T_i ↔ T_f » du Tableau IV- 2 sur la force de rupture *(y_1)*, par exemple, est calculé selon l'Eq. IV- 7, il est noté « ef_{y1} ».

$$ef_{y1} = (270 + 859 + \cdots + 391 + 559) - (722 + 799 + 0 + \cdots + 481 + 0 + 854) \qquad \textit{Eq. IV- 7}$$

Les effets des différentes combinaisons ont été calculés pour les deux réponses (*F* et *γ*), mais avant de les présenter dans les Fig. IV- 26 et Fig. IV- 27, nous attribuons un code pour chaque combinaison (Tableau IV- 3) afin de simplifier la nomenclature sur les graphes.

Facteurs et interactions	Code
PA	1a
PC	2a
T_i	3a
T_f	4a
V	5a
PA ↔ PC	1b
PA ↔ T_i	2b
PA ↔ T_f	3b
PA ↔ V	4b
PC ↔ T_i	5b
PC ↔ T_f	6b

Facteurs et interactions	Code
PC ↔ V	7b
T_i ↔ T_f	8b
T_i ↔ V	9b
T_f ↔ V	10b
PA ↔ PC ↔ T_i	1c
PA ↔ PC ↔ T_f	2c
PA ↔ PC ↔ V	3c
PA ↔ T_i ↔ T_f	4c
PA ↔ T_i ↔ V	5c
PA ↔ T_f ↔ V	6c
PC ↔ T_i ↔ T_f	7c

Facteurs et interactions	Code
PC ↔ T_i ↔ V	8c
PC ↔ T_f ↔ V	9c
T_i ↔ T_f ↔ V	10c
PA ↔ PC ↔ T_i ↔ T_f	1d
PA ↔ PC ↔ T_i ↔ V	2d
PA ↔ PC ↔ T_f ↔ V	3d
PA ↔ T_i ↔ T_f ↔ V	4d
PC ↔ T_i ↔ T_f ↔ V	5d
PA ↔ PC ↔ T_i ↔ T_f ↔ V	1e

Tableau IV- 3 : Tableau de nomenclature des facteurs et des interactions présentés dans les Fig. IV- 26 et Fig. IV- 27

Les résultats obtenus (Fig. IV- 26) montrent un effet important pour la vitesse de chauffage (5a) et l'interaction T_f ↔ V (10b). Nous remarquons que les 5 premières combinaisons influentes sont liées à la vitesse de chauffage (V), la température finale (T_f), la post-cuisson (PC) et leurs interactions (sauf PC ↔ V). Les effets restants sont peu influents ou quasiment nuls, comme le cas de PA ↔ T_f ↔ V.

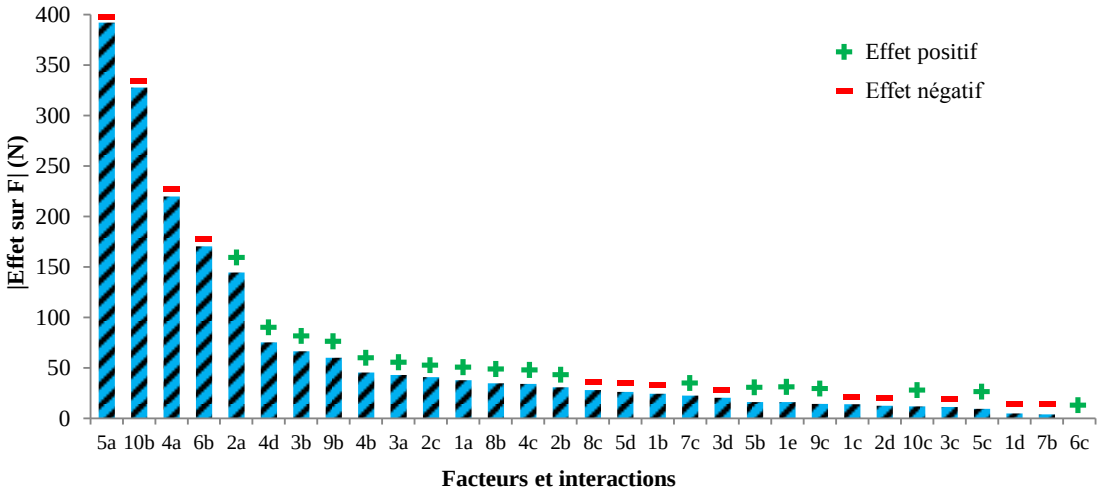


Fig. IV- 26 : Effets des facteurs et des interactions sur la force de rupture selon la méthode de Taguchi triés par ordre d'influence

Le calcul des effets selon la méthode de Taguchi (Eq. IV- 7) permet de distinguer le sens, positif ou négatif, de l'effet (Fig. IV- 26). Pour la force de rupture, les 5 combinaisons les plus influentes ont des effets négatifs sauf la post-cuisson (Fig. IV- 26). Autrement dit, l'augmentation de la vitesse (V) ou de la température finale (T_f), par exemple, diminue la force d'adhésion, par contre, la post-cuisson (PC) l'augmente.

Les valeurs, de la Fig. IV- 27, montrent la prédominance de la température finale (T_f), de la vitesse de chauffage (V) et de leur interaction sur la qualité de déformation en cisaillement.

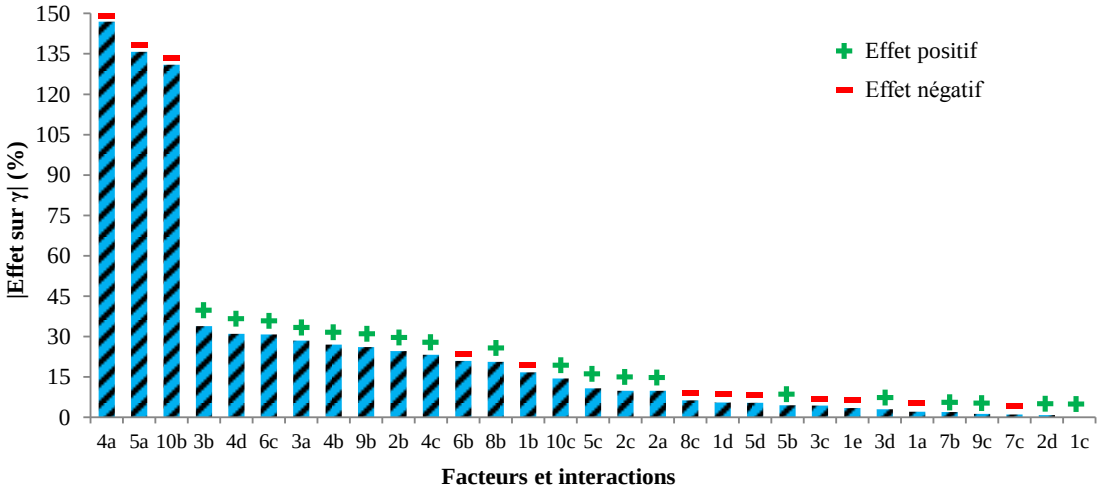


Fig. IV- 27 : Effets des facteurs et des interactions sur la déformation en cisaillement selon la méthode de Taguchi triés par ordre d'influence

Ces 3 facteurs influent négativement sur la valeur de déformation obtenue, avec des valeurs d'effets au moins 4 fois plus élevées que l'effet de la combinaison la plus proche.

Les résultats confirment les observations faites lors de la caractérisation de l'adhésion, qui ont montré des pièces arrachées au moment du démoulage quand la vitesse de chauffage et la température finale étaient élevées (§ 6. Caractérisation de l'adhésion).

L'utilisation de la méthode de Taguchi nous a permis d'étudier toutes les combinaisons de facteurs possibles et d'obtenir le classement et le sens des effets sur chacun des critères. Cependant, l'étude reste discrète et ne permet pas le calcul d'un modèle décrivant les critères d'une façon continue.

7.2. Méthode de Montgomery

L'analyse d'influence présentée dans cette partie s'appuie sur le cours « Interprétation des données » enseigné à l'IUT de Nantes [28], elle est basée sur la régression linéaire multiple de Montgomery [7]. C'est une analyse matricielle permettant de calculer des modèles associés à chacun des critères étudiés et de classer les facteurs par ordre d'influence. Par conséquent, nous sommes obligés de ne pas prendre en compte les valeurs d'adhésion correspondantes aux pièces arrachées lors du démoulage, ces valeurs nulles perturberaient le calcul des matrices et donc les résultats obtenus. Parmi les 150 mesures de cisaillement effectuées, 126 seront donc utilisées dans cette étude.

Selon le plan d'expériences présenté dans la partie « 4.3.Plan d'expériences final », les matrices sont définies dans le Tableau IV- 4.

	Facteurs					Réponses	
Numéro de l'essai	**x_1 = PA**	**x_2 = PC**	**x_3 = T_i (°C)**	**x_4 = T_f (°C)**	**x_5 = V ($K.min^{-1}$)**	**y_1 = F (N)**	**y_2 = γ (%)**
1	-1	-1	40	120	5,0	579,7	333,7
	-1	-1	40	120	5,0	537,5	335,1
2	-1	-1	80	120	5,0	507,7	335,0
	-1	-1	80	120	5,0	454,4	272,3
3	-1	-1	40	180	5,0	804,2	319,3
	-1	-1	40	180	5,0	675,1	330,0
	-1	-1	40	180	5,0	1125,4	369,4
	-1	-1	40	180	5,0	811,8	327,0
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
60	1	1	60	150	32,5	641,4	287,3
	1	1	60	150	32,5	520,5	257,8
	1	1	60	150	32,5	783,1	299,8
	1	1	60	150	32,5	758,3	285,7

1 essai

Matrice des variables X *Matrice y_1* *Matrice y_2*

Tableau IV- 4 : Construction des matrices à partir du plan d'expériences selon les méthodes de Montgomery

La matrice X, appelée matrice des facteurs, est la matrice contenant tous les cas de figure des 5 facteurs influents, les matrices vecteurs y_1 et y_2 correspondent aux réponses, la force de rupture *(F)* et la déformation en cisaillement *(γ)* respectivement (Tableau IV- 4). En outre, chacune des répétitions de mesure est présentée comme un essai indépendant sous forme d'une ligne dans les matrices *X*, y_1 et y_2 (Tableau IV- 4).

L'étude par les méthodes de Montgomery permet le calcul d'un modèle linéaire (Eq. IV- 8), linéaire avec interactions (Eq. IV- 9) ou quadratique (Eq. IV- 10) pour chaque critère mesuré.

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_5x_5 \qquad \textit{Eq. IV- 8}$$

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \cdots + a_{14}x_3x_5 + a_{15}x_4x_5 \qquad \textit{Eq. IV- 9}$$

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_1^2 + a_4x_2^2 + a_5x_1x_2 + \cdots + a_{20}x_4x_5 \qquad \textit{Eq. IV- 10}$$

Avec *y* le critère étudié, « x_1, x_2, … x_5 » les facteurs influents et « a_0, a_1 …, a_{20} » les coefficients de régression. Un modèle quadratique présentera mieux les interactions entre les différents facteurs influents, mais le calcul d'un tel modèle nécessite une matrice (G^1) carrée que nous ne possédons pas dans notre cas (G = 126 x 16). Pour cette raison, nous allons déterminer des modèles linéaires avec interactions pour les

[1] G est la matrice contenant toutes les combinaisons de facteurs, elle est appelée matrice des variables de régression (voir Annexe 11). Dans notre cas, nous avons 16 combinaisons et 126 essais, G est donc de dimension (126 x 16).

deux réponses F et γ. Nous commençons par le calcul des influences des différents facteurs et interactions afin de les classer et de les comparer aux résultats obtenus par la méthode de Taguchi. Le calcul matriciel des influences et des modèles (y_1 et y_2) est détaillé dans l'***Annexe 11***.

7.2.1. Ordre d'influence

Selon les méthodes de régression multiple de Montgomery, l'influence d'un paramètre est présentée par un paramètre appelé *« inf »* (Eq. IV- 11). Ce paramètre compris entre 0 et 1 permet de tester si une variable de régression x_j (facteur) contribue au modèle d'une manière significative, le paramètre est considéré très influent si *« inf » ≥ 0,95*.

$$inf = 1 - 2\left[1 - F_T\left(\frac{|\hat{a}_j|}{\sqrt{c_{jj}\ MSE}}\ |n-p|\right)\right] \qquad \textit{Eq. IV- 11}$$

F_T est un terme lié à la loi de Student [29], $\hat{a}_j$ est le coefficient de régression estimé, c_{jj} est l'élément diagonal de la matrice $C = (G^T.G)^{-1}$ correspondant à $\hat{a}_j$ avec G la matrice des variables de régression. *MSE* est l'erreur quadratique moyenne (Mean Squared Error), il est lié à la somme des carrés des erreurs, n est le nombre d'expériences réalisées et p est le nombre de coefficients de régression. Le calcul de ces termes est présenté dans l'***Annexe 11***.

Dans notre cas, le calcul des influences des 5 facteurs et des interactions est réalisé pour les deux critères, F et γ. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau IV- 5.

Facteurs et interactions	*« inf »* F (N)	*« inf »* γ (%)
PA	0,99	1
PC	1	1
T_i	0,15	0,45
T_f	0,91	0,35
V	1	1
PA ↔ PC	0,77	0,99
PA ↔ T_i	0,07	0,74
PA ↔ T_f	1	1
PA ↔ V	0,98	0,98
PC ↔ T_i	0,94	0,87
PC ↔ T_f	1	1
PC ↔ V	0,45	0,05
T_i ↔ T_f	0,03	0,37
T_i ↔ V	0,42	0,75
T_f ↔ V	1	1

Tableau IV- 5 : Ordre d'influence des facteurs et de leurs interactions selon les méthodes de Montgomery

Nous remarquons plusieurs valeurs d'influence supérieures à 0,95 et d'autres quasiment nulles. Afin de mieux comparer les influences, nous présentons les résultats sur le graphique en araignée ci-dessous (Fig. IV- 28).

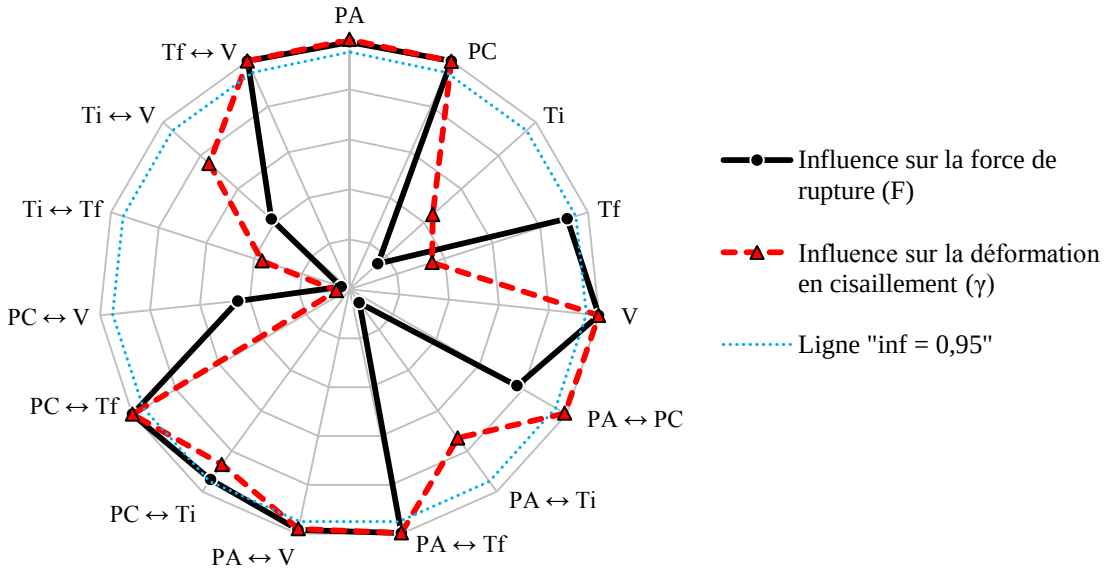


Fig. IV- 28 : Influence « Inf » des facteurs et de leurs interactions sur les critères mesurées selon les méthodes de Montgomery

Concernant la force de rupture, les valeurs montrent une influence très importante (≥ 0,95) de PA, PC et V comme facteurs indépendants, et de PA ↔ T_f, PC ↔ T_f, T_f ↔ V, PA ↔ V comme interactions (Fig. IV- 28). Nous pouvons déduire que les 3 facteurs PA, PC et V sont des conditions nécessaires et suffisantes indépendamment pour influer, positivement ou négativement, sur la force de rupture. Par contre, la température finale T_f intervient dans plusieurs interactions très influentes sans qu'elle le soit indépendamment. Elle est considérée comme une condition nécessaire, mais pas suffisante seule pour influer significativement sur la qualité de l'adhésion. Nous remarquons aussi que la température initiale T_i est très peu influente seule et en interaction (Fig. IV- 28), seule sa combinaison avec PC atteint une valeur proche de 0,94. Les interactions restantes présentent des valeurs petites, avec un minimum de 0,03 pour l'interaction T_i ↔ T_f (Fig. IV- 28).

Pour la déformation en cisaillement, les facteurs et les interactions les plus influents sont identiques (PA, PC, V, PA ↔ T_f, PA ↔ V, PC ↔ T_f et T_f ↔ V), seule l'interaction PA ↔ PC est ajoutée avec une valeur d'influence de 0,99. La température finale T_f est aussi une condition nécessaire mais pas suffisante seule, et la combinaison la moins influente est montrée par PC ↔ V avec une valeur de 0,05.

En comparaison avec les résultats obtenus par la méthode de Taguchi (§ 7.1. Méthode de Taguchi), nous remarquons que les 5 premiers facteurs et interactions, influents sur la force de rupture, sont à peu près identiques, à l'exception de la température finale T_f. Nous constatons que T_f a une influence non négligeable (0,91).

Concernant la déformation en cisaillement, malgré que 3 parmi les 4 premiers facteurs et combinaisons soient identiques, la température finale T_f montre des valeurs très différentes entre les deux méthodes d'analyse. Elle est classée première selon Taguchi et peu influente selon Montgomery (*inf = 0,35*).

Toutefois, le calcul basé sur la méthode de Montgomery reste plus représentatif, vu qu'il utilise une démarche matricielle tenant compte, non seulement des valeurs extrêmes des facteurs, mais aussi des valeurs moyennes (§ 4.3. Plan d'expériences final). Cependant, nous constatons que la méthode, linéaire avec interactions, de Montgomery ne traite que les combinaisons doubles entre les facteurs, au contraire de la méthode de Taguchi qui analyse toutes les combinaisons possibles.

7.2.2. Modèles de force de rupture et de déformation

À partir du calcul matriciel (***Annexe 11***) de régression linéaire multiple, nous calculons deux modèles linéaires avec interactions associés aux deux critères étudiés dans notre cas, la force de rupture (F ou y_1) et la déformation en cisaillement (γ ou y_2). Ces modèles sont applicables dans la plage de valeurs des facteurs étudiées. Les deux modèles suivent la forme générale des Eq. IV- 12 et Eq. IV- 13 respectivement, ils sont indépendants l'un de l'autre et sont présentés par les Eq. IV- 14 et Eq. IV- 15.

Forme générale des modèles (présentée complètement dans l'Annexe 11) :

$$y_1 = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \cdots + a_{14}x_3x_5 + a_{15}x_4x_5 \qquad \textit{Eq. IV- 12}$$

$$y_2 = a'_0 + a'_1x_1 + a'_2x_2 + \cdots + a'_{14}x_3x_5 + a'_{15}x_4x_5 \qquad \textit{Eq. IV- 13}$$

Modèles calculés :

$$F(N) = 393 - 203\,PA + 488\,PC + \cdots + 0{,}015\,T_i.V - 0{,}16\,T_f.V \qquad \textit{Eq. IV- 14}$$

$$\gamma(\%) = 354 - 75\,PA + 57\,PC + \cdots + 0{,}008\,T_i.V - 0{,}04\,T_f.V \qquad \textit{Eq. IV- 15}$$

« x_1, x_2 ... x_5 » sont les facteurs influents étudiés, les termes *« x_1x_2,… x_4x_5 »* représentent les interactions entre les facteurs *« $x_1 \leftrightarrow x_2$,… $x_4 \leftrightarrow x_5$ »*, *« a_0, a_1, … a_{15} »* et *« a'_0, a'_1, … a'_{15} »* sont les coefficients de régression. Les valeurs de ces derniers ne sont pas tous affichées pour des raisons de confidentialité.

La Fig. IV- 29 montre une comparaison entre les résultats expérimentaux de force de rupture et les valeurs calculées par le modèle *F(N)* (Eq. IV- 14) pour tous les cas de figure du plan d'expériences. Les points expérimentaux affichés représentent chacun la moyenne des répétitions de chaque essai, les valeurs minimales et maximales mesurées sont présentées par les barres d'incertitude.

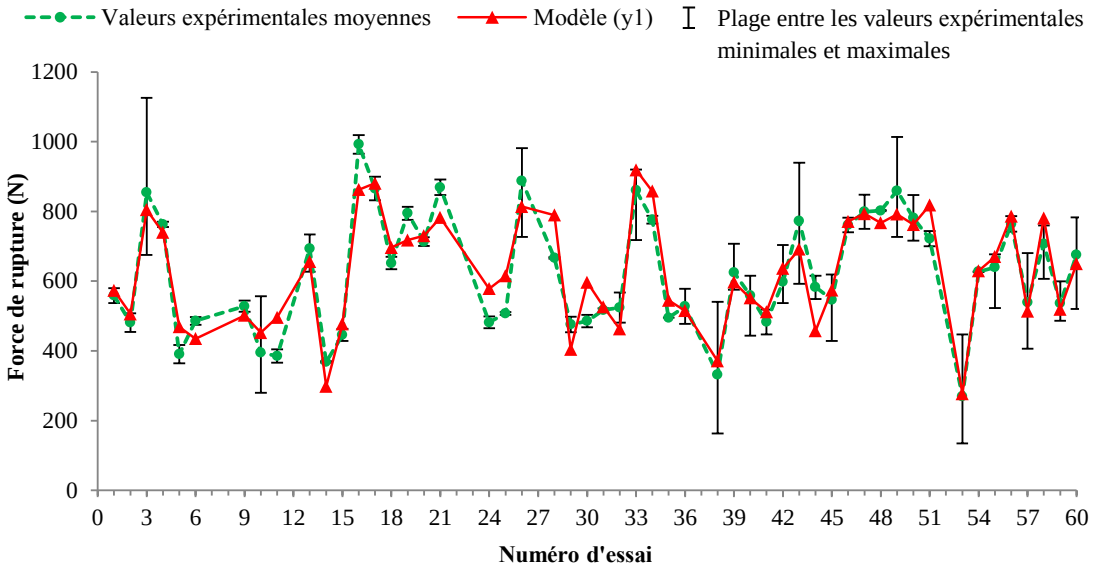


Fig. IV- 29 : Comparaison des valeurs expérimentales de forces de rupture et du modèle obtenu par les méthodes de Montgomery

Nous observons une cohérence entre les valeurs mesurées et calculées pour la plupart des essais (Fig. IV- 29). Les points du modèle sont souvent dans la plage d'incertitude définie. Nous remarquons que pour plusieurs points expérimentaux, les mesures sont reproductibles, les barres d'incertitude sont quasiment invisibles dans ces cas-là (e.g. essai 25 de la Fig. IV- 29).

Nous observons également une bonne adéquation entre les valeurs expérimentales et calculées, sur les points de déformation par cisaillement présentés dans la Fig. IV- 30.

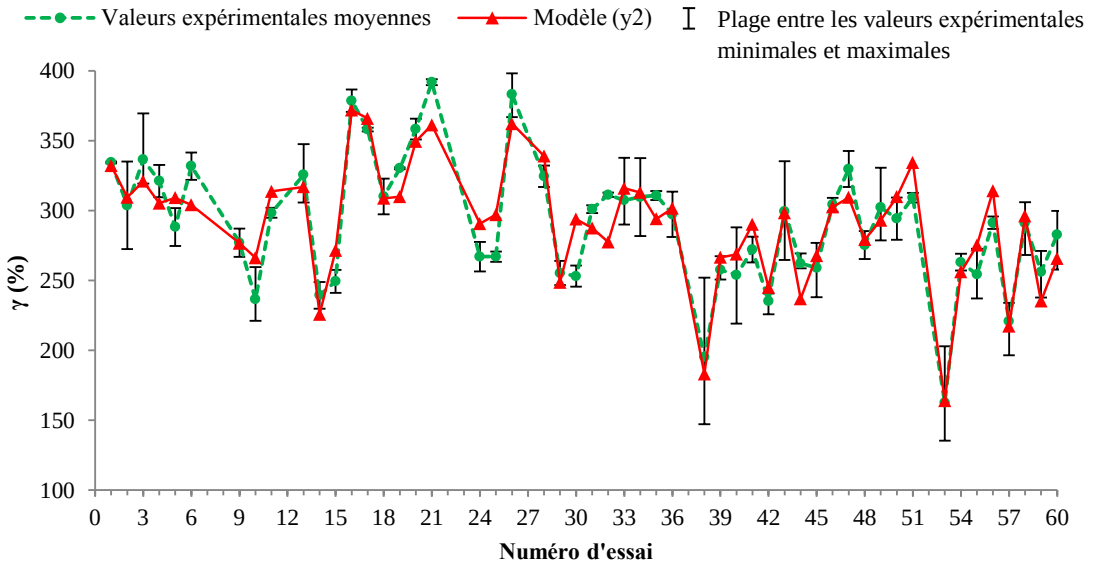


Fig. IV- 30 : Comparaison des valeurs expérimentales de déformation en cisaillement et du modèle obtenu par les méthodes de Montgomery

Les résultats montrent des écarts entre les points calculés et expérimentaux lors des essais qui présentent des incertitudes faibles (Fig. IV- 29 et Fig. IV- 30). Toutefois, la cohérence entre les valeurs calculées et expérimentales rend les deux modèles adaptés à la prédiction de la force de rupture et de la déformation en cisaillement.

7.2.3. Effet des facteurs

L'analyse des effets de la variation de chacun des facteurs traités dans notre étude, permet d'approfondir la compréhension des influences présentées dans la partie « 7.2.1.Ordre d'influence ». Elle représentera les mêmes résultats obtenus précédemment, mais vus sous un autre angle.

L'effet de la variation est calculé en déterminant la dérivée partielle du modèle par rapport à la variable étudiée. Prenons la forme générale du modèle linéaire avec interactions *(y)* (Eq. IV- 12), la dérivée partielle par rapport au facteur x_3, par exemple, sera donnée par l'Eq. IV- 16.

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \cdots + a_{14}x_3x_5 + a_{15}x_4x_5$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial y}{\partial x_3} = \left(a_3 + a_7x_1 + a_{10}x_2 + a_{13}x_4 + a_{14}x_5\right)$$

$$\Rightarrow \quad \Delta y = \Delta x_3\left(a_3 + a_7x_1 + a_{10}x_2 + a_{13}x_4 + a_{14}x_5\right) \qquad \textit{Eq. IV- 16}$$

C'est une droite Δy en fonction de Δx_3 avec une pente « $a_3 + a_{7.}x_1 + a_{10.}x_2 + a_{13.}x_4 + a_{14.}x_5$ ». Les termes de cette pente décrivent les interactions du facteur x_3 avec les autres paramètres, ils présentent la contribution de chaque interaction dans la valeur de la pente. Le terme a_3, par exemple, présente la contribution du facteur x_3 lui-même dans la variation Δy. Le terme $a_{7.}x_1$ montre la contribution de l'interaction de x_3 avec x_1 dans la valeur Δy obtenue etc. Nous rappelons que la relation (Eq. IV- 16) n'est applicable que sur la plage de valeurs étudiées (e.g. pour T_i entre 40°C et 80°C…).

Les facteurs constituant la pente (Eq. IV- 16) sont maintenus à leurs valeurs moyennes. Autrement dit, pour étudier la variation de x_3 (Eq. IV- 16) nous fixons « x_1, x_2, x_4 *et* x_5 » à leurs valeurs moyennes, les coefficients « a_3, $a_{7,}$ $a_{10,}$ a_{13} *et* a_{14} » sont les coefficients de régression du modèle.

Si nous étudions, par exemple, l'effet de la température initiale (T_i) sur la force de rupture. L'équation d'effet (Eq. IV- 16) sera donnée par l'Eq. IV- 17.

$$\Delta F = \Delta T_i\left(-0{,}77 + 0{,}05.PA + 1{,}08.PC + 0{,}001.T_f + 0{,}015.V\right)$$
$$\Delta F = \Delta T_i\left(-0{,}77 + 0{,}05.(-1) + 1{,}08.(-1) + 0{,}001.(150) + 0{,}015.(32{,}5)\right)$$
$$\Delta F = -1{,}23\ \Delta T_i \qquad \textit{Eq. IV- 17}$$

Il est à noter que pour les deux facteurs binaires, PA et PC, nous ne pouvons pas prendre de valeurs moyennes, nous sommes obligés de prendre des valeurs binaires -1

ou +1. Pour résoudre ce problème, nous avons décidé de tester les 4 combinaisons possibles des valeurs de PA et PC (« -1 ; -1 », « -1 ; +1 », « +1 ; -1 », « +1 ; +1 » respectivement). Dans l'étude de l'effet de T_i, par exemple, nous aurons 4 droites de pentes différentes au lieu d'une seule. Chacune de ces droites représente une combinaison de PA et PC. La droite déterminée dans l'Eq. IV- 17 correspond au premier cas dans lequel PA et PC = -1. Pour les pentes des 4 droites obtenues, les termes liés à T_i, T_f et V (e.g. Eq. IV- 17) restent constants, seuls les termes de PA et de PC varient entre des valeurs opposées et influent sur la valeur finale de la pente, par conséquent sur ΔF.

7.2.3.1. Effet sur la force de rupture

Dans la Fig. IV- 31, nous traçons l'effet du facteur T_i sur la force de rupture pour les 4 combinaisons de PA-PC.

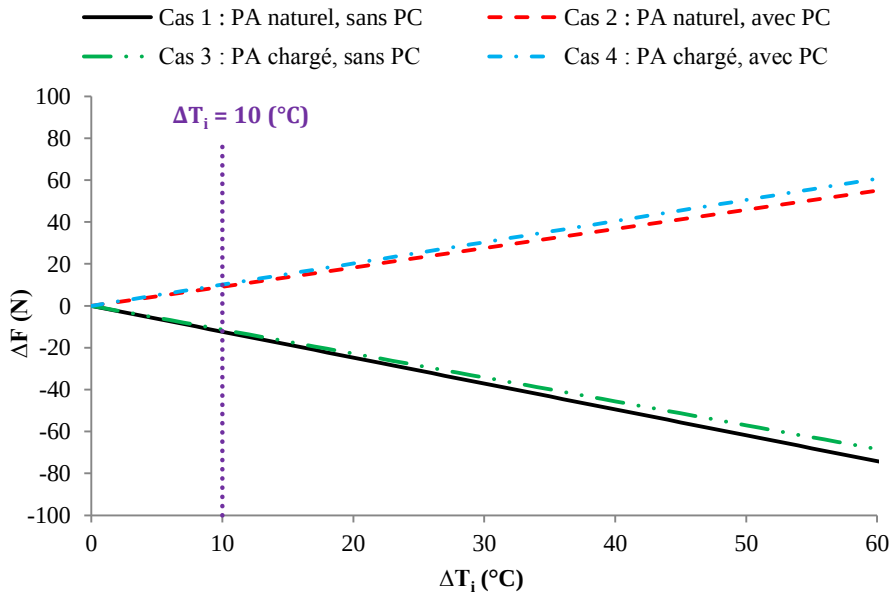


Fig. IV- 31 : Effet de la variation de la température initiale (T_i) sur la force de rupture (F)

Les courbes descendantes dans les cas 1 et 3 (Fig. IV- 31) montrent qu'une augmentation de la température initiale influe négativement sur la force de rupture en l'absence de post-cuisson. Par contre, les cas 2 et 4 présentant des pentes positives expliquent l'augmentation de la force de rupture avec la température initiale en présence de post-cuisson. Toutefois, les pentes quasiment identiques entre le cas 1 et le cas 3 (Fig. IV- 31), ainsi qu'entre le cas 2 et le cas 4 montrent l'influence très faible du type de PA utilisé sur l'effet global.

Pour une valeur de ΔT_i donnée (ΔT_i = 10°C, Fig. IV- 31), nous reprenons l'exemple de l'Eq. IV- 17 et nous détaillons les contributions de chaque interaction sur l'effet total dans l'Eq. IV- 18.

$$\Delta F = \Delta T_i \left(-0{,}77 + 0{,}05.PA + 1{,}08.PC + 0{,}001.T_f + 0{,}015.V\right)$$
$$\Delta F = 10\left(-0{,}77 + 0{,}05.(-1) + 1{,}08.(-1) + 0{,}001.(150) + 0{,}015.(32{,}5)\right)$$
$$\Delta F = -7{,}7 - 0.5 - 10{,}8 + 1{,}6 + 5 = -12{,}3\ N \qquad \textit{Eq. IV- 18}$$

Les termes de l'Eq. IV- 18 représentent la contribution de l'effet de chaque interaction sur la valeur totale de la variation de force obtenue dans le cas 1 (Fig. IV- 32). Ils sont présentés pour les 4 cas de PA-PC dans la Fig. IV- 32.

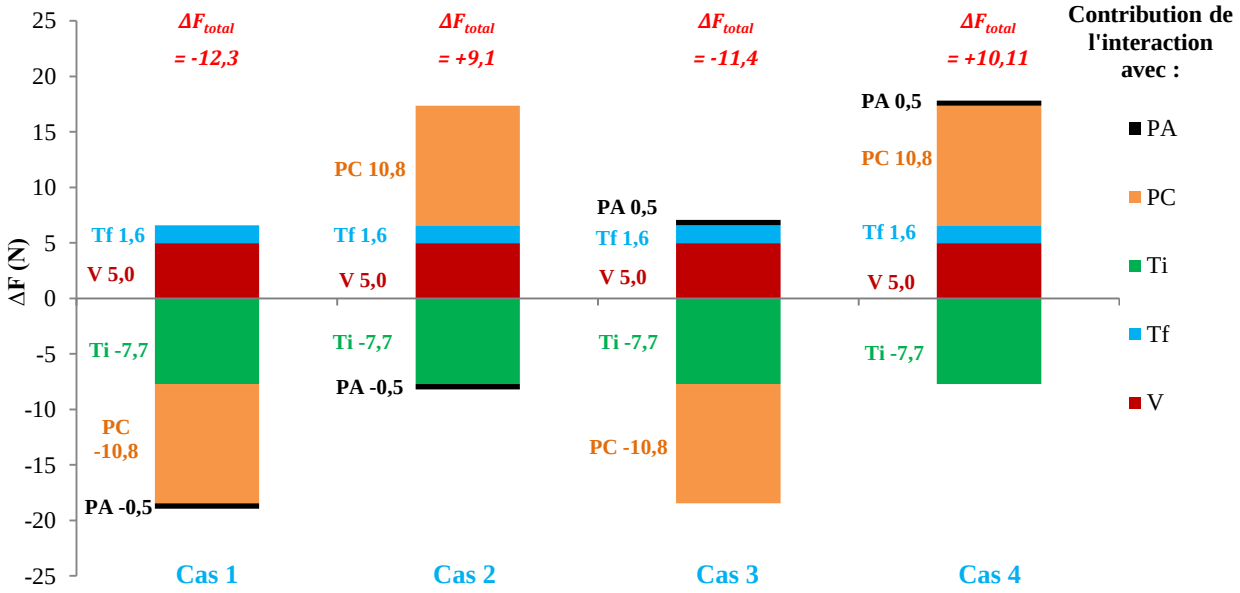


Fig. IV- 32 : Contribution des interactions dans l'effet de la température initiale (T_i) sur la force de rupture (segment ΔTi = 10°C de la Fig. IV- 31)

Nous remarquons que les contributions les plus importantes sont celles de PC (±10,8 N), de T_i même (-7,7 N) et de V (5 N) (Fig. IV- 32), par contre, la contribution du PA est très petite (±0,5 N). Ces résultats expliquent la variation importante des valeurs de ΔF quand nous passons d'un cas sans post-cuisson à un cas avec post-cuisson, et sa faible variation en changeant le type de PA utilisé (Fig. IV- 32). Ils expliquent, par conséquent, le changement de pente observé, sur la Fig. IV- 31, entre les courbes des cas 1 et 3 d'une part, et 2 et 4 d'une autre part 2.

L'étude de l'effet du facteur T_f sur la force de rupture (Fig. IV- 33) montre des allures de courbes différentes dans les 4 cas de PA-PC avec une variation importante des pentes.

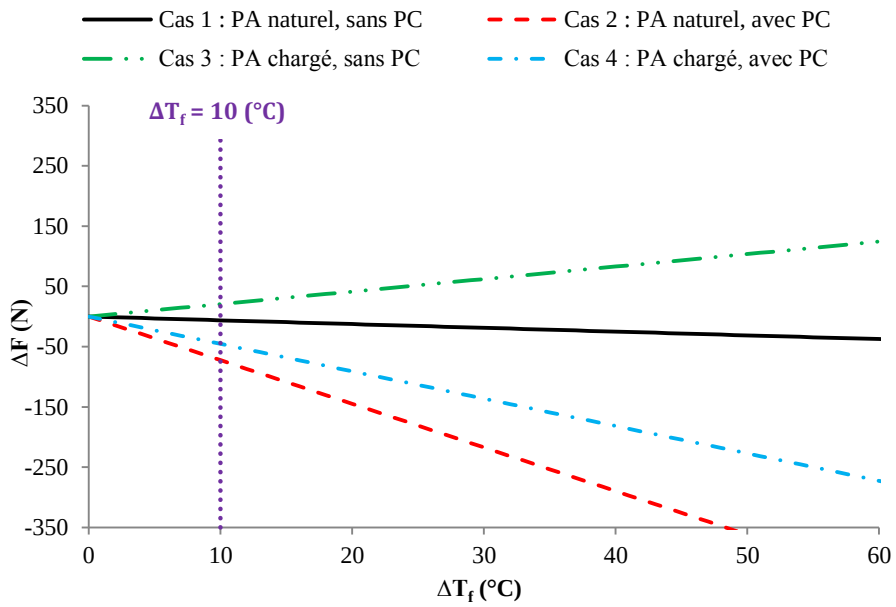


Fig. IV- 33 : Effet de la variation de la température finale (T_f) sur la force de rupture (F)

Nous observons un effet positif dans le cas 3, et négatif dans les cas restants (Fig. IV- 33). Les contributions des interactions avec les différents facteurs, présentées dans la Fig. IV- 34, expliquent ces observations.

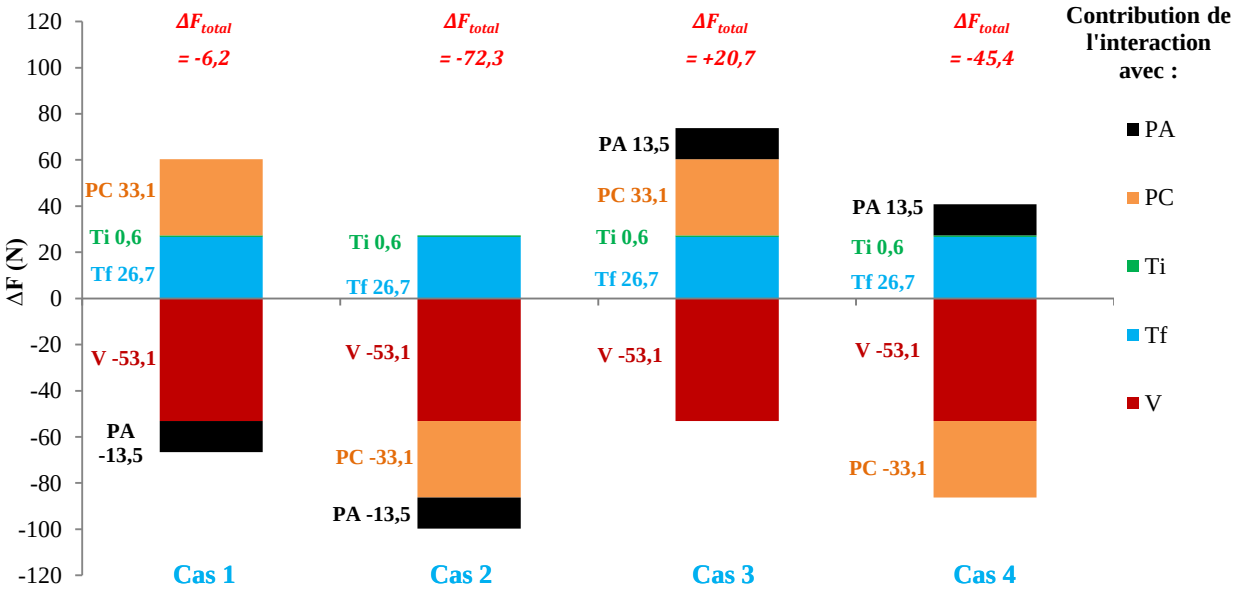


Fig. IV- 34 : Contribution des interactions dans l'effet de la température finale (T_f) sur la force de rupture (segment ΔT_f = 10°C de la Fig. IV- 33)

En fait, la contribution remarquable de PC (±33,1) et moyenne de PA (±13,5) par rapport aux autres facteurs, influe sur la valeur finale de ΔF selon le cas étudié. La variation est maximale quand les deux termes de PA et de PC sont du même signe, elle est clairement observée sur la valeur de ΔF entre les cas 2 et 3 ayant des valeurs de ΔF égales à -72,3 N et +20,7 N respectivement (Fig. IV- 34).

Par ailleurs, l'étude de l'effet de la vitesse de chauffage (Fig. IV- 35) présente des courbes descendantes avec des valeurs de pentes proches pour les cas 1 et 2 d'une part, et les cas 3 et 4 d'une autre part. Autrement dit, les pentes sont proches quand le type de PA utilisé est identique.

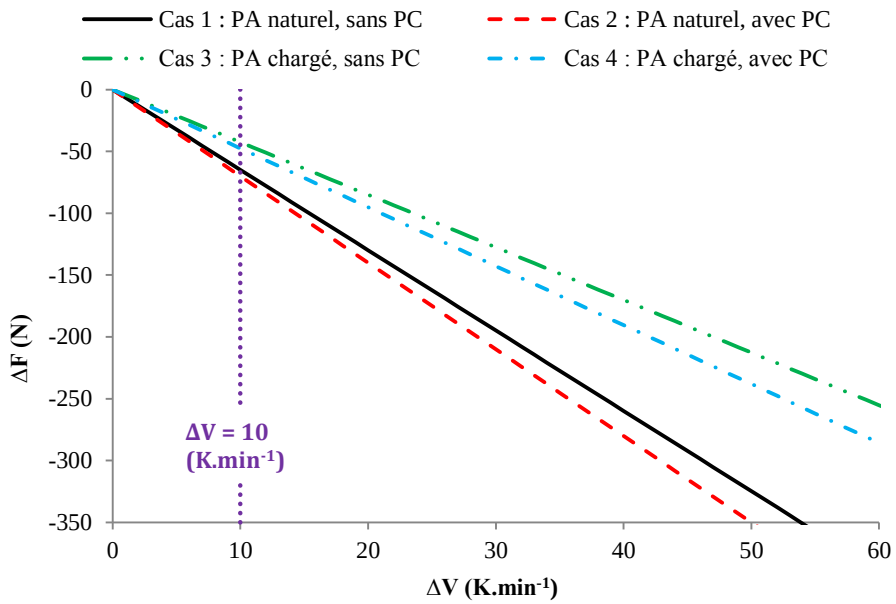


Fig. IV- 35 : Effet de la variation de la vitesse de chauffage (V) sur la force de rupture (F)

L'affichage des contributions (Fig. IV- 36) montre une prédominance de l'interaction de la vitesse avec la température finale (-245,3 N) et du facteur de vitesse seul (179,8 N), contre une valeur faible pour PA (±11,2 N) et négligeable pour PC (±2,5 N).

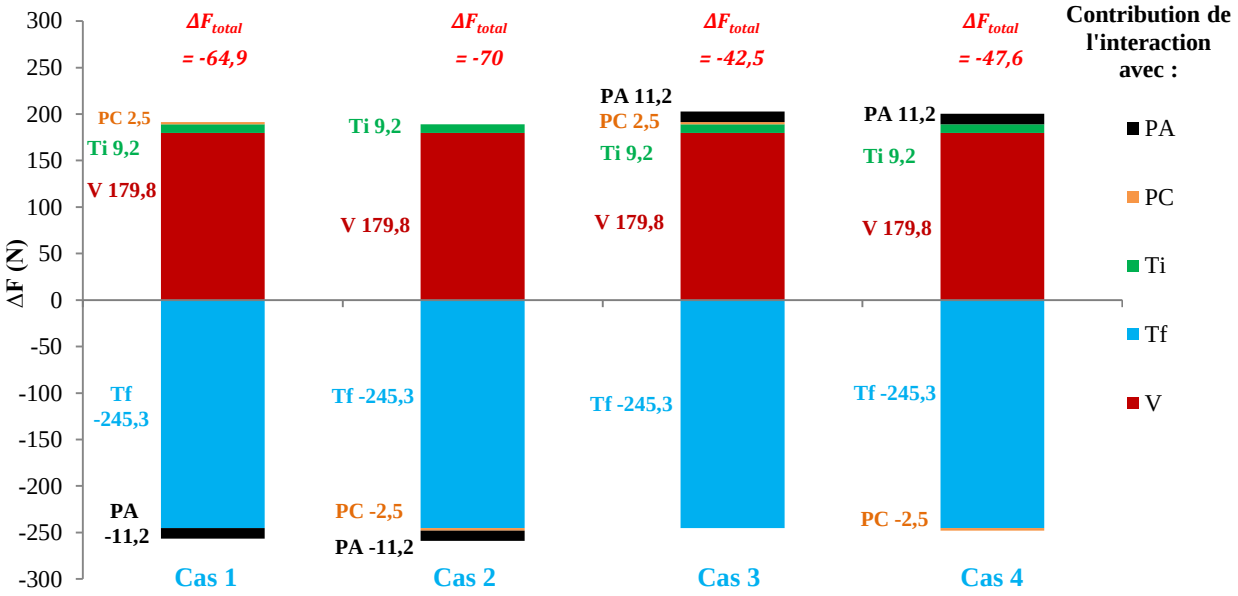


Fig. IV- 36 : Contribution des interactions dans l'effet de la vitesse de chauffage (V) sur la force de rupture (segment $\Delta V = 10$ K.min^{-1} de la Fig. IV- 35)

Par conséquent, la présence ou non d'une PC influe légèrement sur ΔF et sur la valeur de la pente (e.g. cas 1 et 2 des Fig. IV- 35 et Fig. IV- 36), tandis que la variation de PA provoque un changement relativement plus important (e.g. cas 2 et 3 des Fig. IV- 35 et Fig. IV- 36). La perte en force est plus faible dans le cas de PA chargé (cas 3 et 4), ceci est probablement dû aux fibres de verres (silice) qui améliorent la création des liaisons ou des interactions avec le LSR (silicone).

Par ailleurs, nous remarquons que l'augmentation de la vitesse de chauffage a une influence négative sur la qualité de l'adhésion quel que soit le cas de PA-PC traité. Ce résultat s'accorde avec les observations antérieures, qui ont montré une adhésion plus forte lors d'un chauffage plus lent.

7.2.3.2. Effet sur la déformation en cisaillement

Nous reprenons l'étude précédente mais en analysant les effets de T_i, T_f et V sur la déformation en cisaillement, le modèle utilisé sera évidemment le modèle *γ (%)* de l'Eq. IV- 15.

L'analyse de l'effet de la température initiale (T_i) montrent des allures différentes entre les droites (Fig. IV- 37), ainsi qu'un changement de signe de la pente entre le premier cas (pente négative) et les autres cas (pente positive).

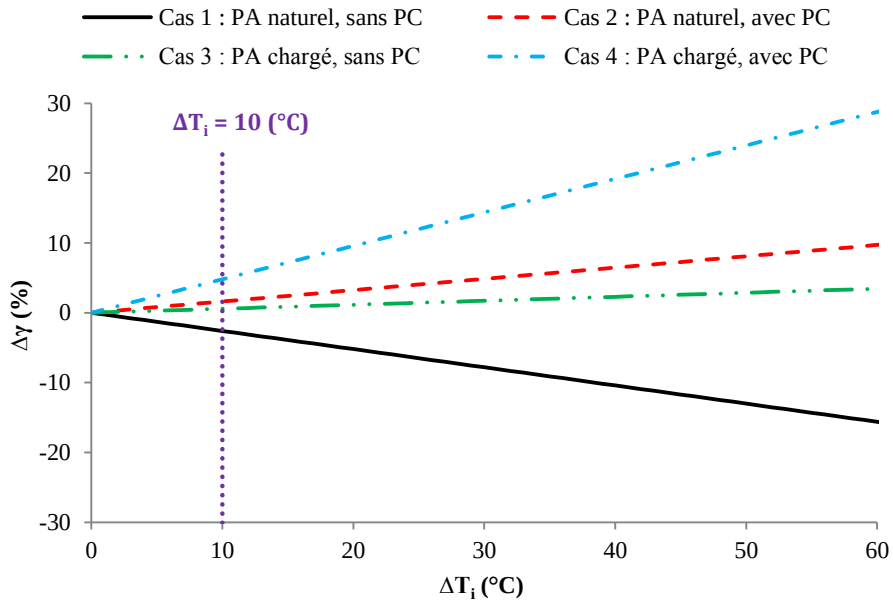


Fig. IV- 37 : Effet de la variation de la température initiale (T_i) sur la déformation en cisaillement (γ)

La contribution des interactions (Fig. IV- 38) explique l'écart de pente (Fig. IV- 37) et de valeur de Δγ (Fig. IV- 38) entre le cas 1 et le cas 4. En effet, les deux coefficients de PA et PC sont du même signe, de ce fait, leurs influence est maximale quand les deux facteurs ont la même valeur (-1 ou +1).

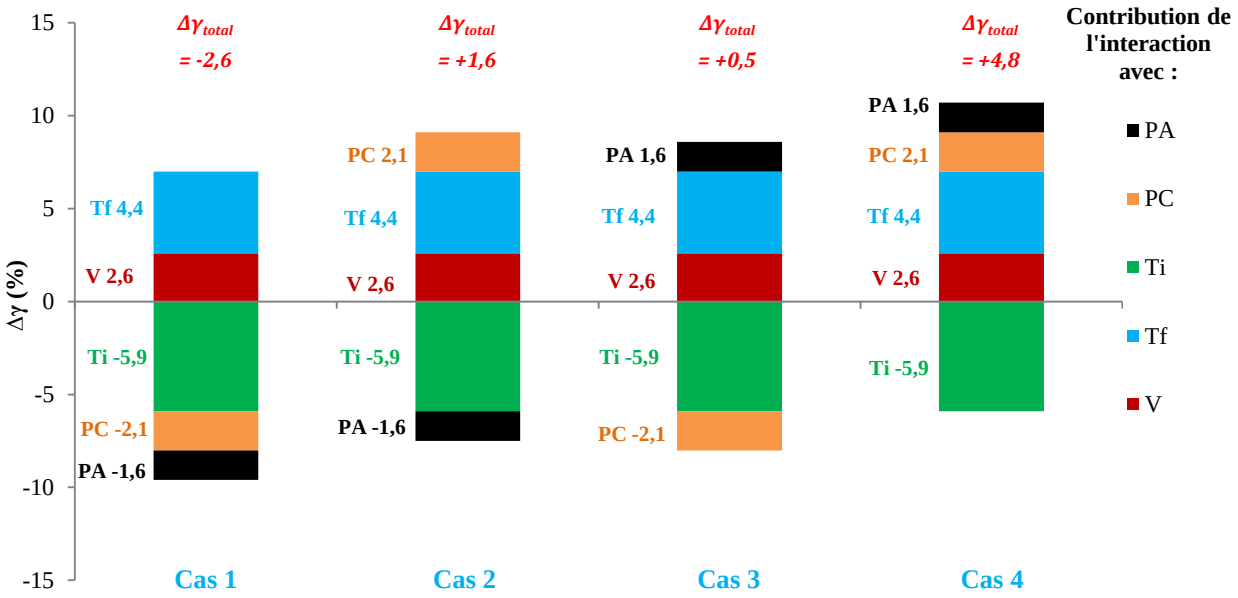


Fig. IV- 38 : Contribution des interactions dans l'effet de la température initiale (T_i) sur la déformation en cisaillement (segment ΔTi = 10°C de la Fig. IV- 37)

En outre, nous remarquons que la contribution la plus importante est négative (-5,9 %), elle est associée à T_i seule (Fig. IV- 38). Les contributions suivantes, dans l'ordre décroissant, sont celles de T_f (4,4 %) et de V (2,6 %) mais avec un effet positif. Cette opposition, entre les effets de T_i d'un côté et de T_f et V d'un autre côté, explique l'influence remarquable de PA et PC sur les valeurs de la pente (Fig. IV- 37) et de $\Delta\gamma$ obtenue (Fig. IV- 38).

L'évolution de l'effet de la température finale (T_f), présenté dans la Fig. IV- 39, semble du même ordre de grandeur dans les différents cas, les courbes sont toutes descendantes avec des valeurs de pentes proches.

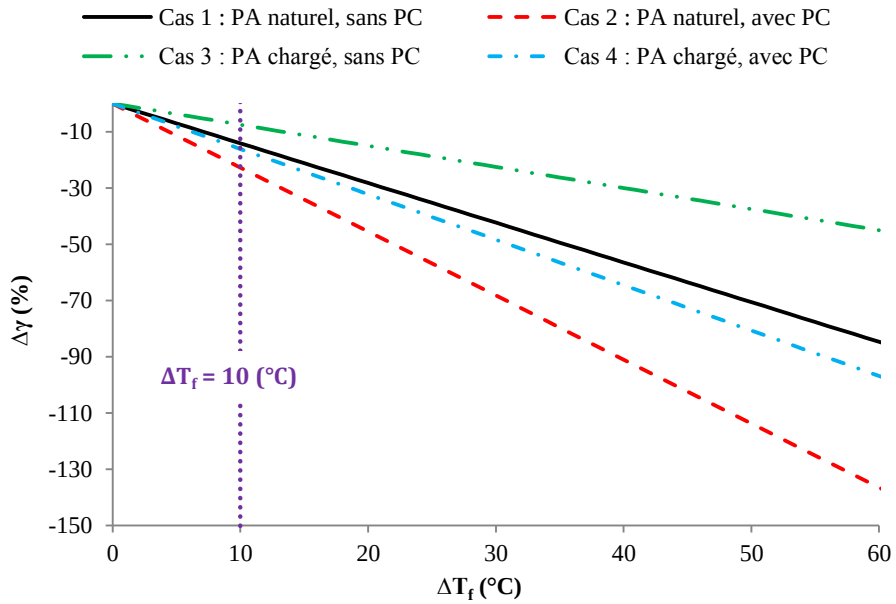


Fig. IV- 39 : Effet de la variation de la température finale (T_f) sur la déformation en cisaillement (γ)

La prépondérance de l'interaction avec la vitesse V (-15,2 %) explique cette stabilité (Fig. IV- 40). En effet, les valeurs des coefficients de PA (±3,3) et de PC (±4,3), petites par rapport à celle de la vitesse, ne peuvent pas changer le sens négatif de l'effet total, même quand elles sont de même signe.

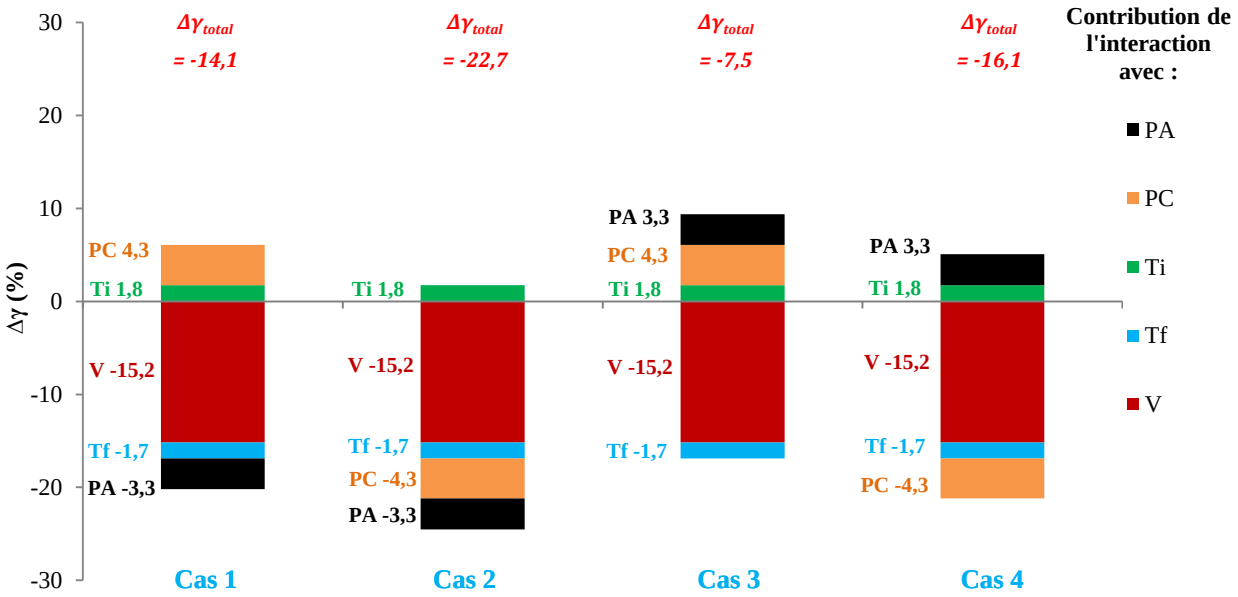


Fig. IV- 40 : Contribution des interactions dans l'effet de la température finale (T_f) sur la déformation en cisaillement (segment ΔT_f = 10°C de la Fig. IV- 39)

Par contre, l'influence de ces paramètres est capable d'affecter la valeur de l'effet total, surtout quand ils représentent des influences de même signe (e.g. cas 3 de la Fig. IV- 40).

Par ailleurs, l'effet de la vitesse sur la déformation en cisaillement montre des évolutions notables (Fig. IV- 41). Les courbes sont toutes descendantes, et identiques pour le même type de PA, l'influence de la post-cuisson parait quasiment nulle.

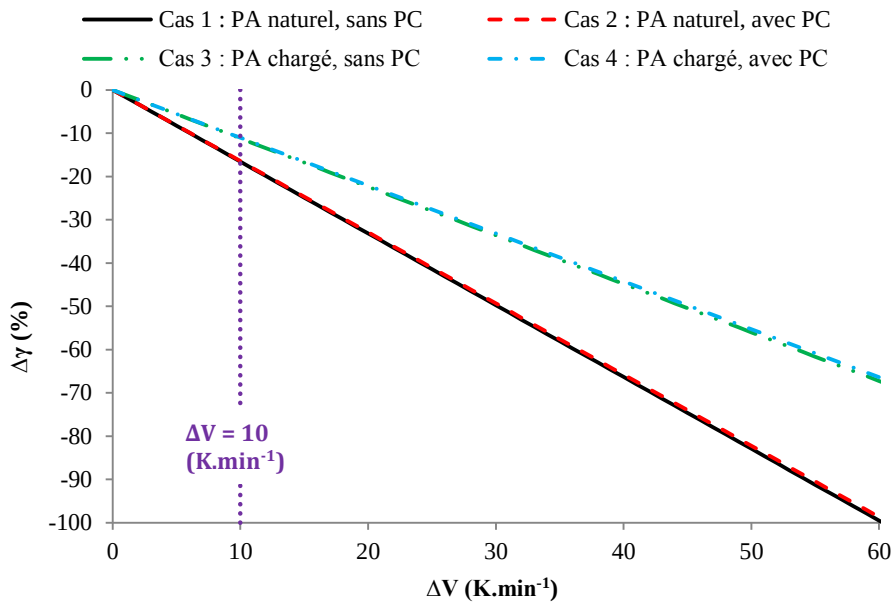


Fig. IV- 41 : Effet de la variation de la vitesse de chauffage (V) sur la déformation en cisaillement (γ)

La stabilité, des signes et des valeurs des pentes des courbes (Fig. IV- 41), est décrite par l'influence négligeable de PA (± 2,7 %) et PC (± 0,1 %) relativement aux contributions de la vitesse (+ 51,4 %) et de la température finale (- 70 %) (Fig. IV- 42). Par contre, l'effet opposé de V et de T_f permet au PA d'affecter la valeur de $\Delta\gamma$ obtenue, lors de la modification de son type, naturel ou chargé (e.g. passage du cas 2 au cas 3 de la Fig. IV- 42).

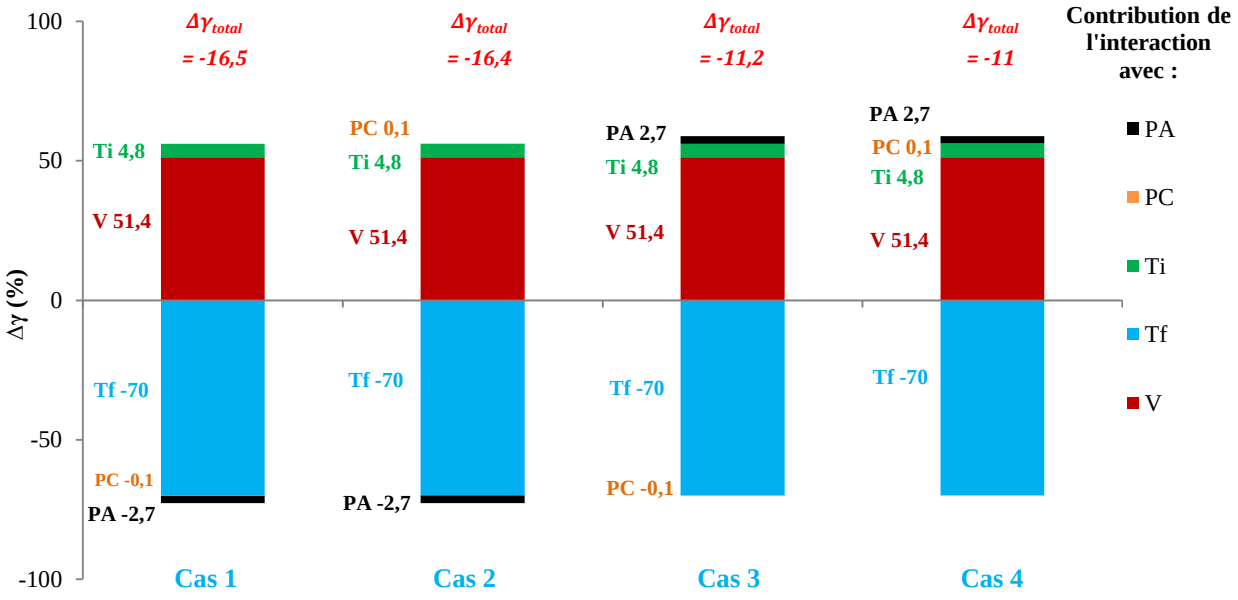


Fig. IV- 42 : Contribution des interactions dans l'effet de la vitesse de chauffage (V) sur la déformation en cisaillement (segment ΔV = 10°C de la Fig. IV- 41)

L'étude a montré que pour la variation d'un facteur, les interactions avec les autres facteurs présentent des valeurs de contributions proches dans l'effet total obtenu, pour

les deux analyses de la force de rupture et de la déformation en cisaillement. Ceci prouve que les deux phénomènes, force de rupture et déformation, sont fortement liés. Ils traduisent la relation entre la force appliquée en traction et la déformation du film LSR lors de son cisaillement.

8. Conclusion

Si la réticulation peut s'observer in-situ comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, il est difficile de voir la réaction d'adhésion et son évolution. Nous ne pouvons quantifier que sa valeur finale. Cependant dans ce chapitre, nous avons utilisé toutes les connaissances acquises antérieurement pour effectuer une analyse structurée de la qualité de l'adhésion. L'étude de la matière nous a permis de distinguer les facteurs influents et de préciser les plages dans lesquelles ils varient. La recherche bibliographique sur les méthodes statistiques a conduit ensuite à la définition d'un plan d'expériences capable de donner diverses informations liées aux phénomènes et de couvrir la majorité des cas de figure possibles.

Les opérations de surmoulage ne pouvaient pas être réalisées sans l'utilisation d'un protocole de mise en œuvre et de traitement bien déterminé. Le respect de ce protocole a permis de reproduire les mesures dans des conditions identiques d'injection, de post-cuisson et de stockage. Nous avons observé des valeurs répétables lors de la caractérisation de l'adhésion par cisaillement. Ces mesures n'étaient pas faisables sans la fabrication du montage de cisaillement conçu pour maintenir la pièce surmoulée et assurer une sollicitation de cisaillement dans le film adhérent.

L'analyse des influences a montré que la méthode de Taguchi est un outil important pour avoir une estimation de l'effet de chaque paramètre. Par contre, la méthode de régression linéaire multiple de Montgomery apporte plus d'informations sur l'ordre d'influence et les effets de chaque facteur. Elle se caractérise surtout par le calcul d'un modèle continu quantitatif pour chaque critère étudié. Cet avantage améliore la qualité de l'étude, ce qui permet de passer d'une interprétation discrète simple à une analyse continue permettant de prédire les valeurs des critères. Les modèles, de la force de rupture et de la déformation, calculés ont montré une bonne cohérence avec les valeurs expérimentales.

En outre, l'étude des effets des facteurs a montré la prédominance de la vitesse de chauffage, du type de PA et de la post-cuisson comme conditions nécessaires et suffisantes pour influer, négativement ou positivement, sur la qualité d'adhésion. Elle a aussi montré que d'autres facteurs, notamment la température finale, sont capables de modifier les valeurs des critères obtenues en interaction, mais leur effet n'est pas suffisant pour influer significativement seul.

Références bibliographiques

[1] P. Dagnelie, *Principes d'expérimentation* (2nd ed.), Presses Agronomiques Gembloux, 2012.

[2] V. Czitrom, *One-Factor-at-a-Time versus Designed Experiments*, The American Statistician. 53 (1999) 126-131.

[3] C.S. Cheng, *Theory of Factorial Design: Single- and Multi-Stratum Experiments* (1st ed.), Taylor & Francis, 2013.

[4] L. Eriksson, *Design of Experiments: Principles and Applications* (3rd ed.), Umetrics, 2008.

[5] G. Taguchi and S. Konishi, *Taguchi methods, research and development* (1st ed.), American Supplier Institute, 1992.

[6] J. Alexis and P. Alexis, *Pratique industrielle des plans d'experiences: la qualité à moindre coût, l'approche Taguchi* (1st ed.), AFNOR, 1999.

[7] D.C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments* (6th ed.), John Wiley & Sons, Limited, 2007.

[8] D. Maugis, *Adhérence des solides. Aspects mécaniques: Adhésion-adhérence*, Revue de métallurgie. 94 (1997).

[9] A.A. Griffith, *The phenomena of rupture and flow in solids*, Philosophical transactions of the royal society of london, Series A. (1921) 163-198.

[10] J. Jethwa and A. Kinloch, *The fatigue and durability behaviour of automotive adhesives. Part I: fracture mechanics tests*, The Journal of Adhesion. 61 (1997) 71-95.

[11] A. Kinloch and S. Shaw, *The fracture resistance of a toughened epoxy adhesive*, The Journal of Adhesion. 12 (1981) 59-77.

[12] A. Kinloch, C. Lau et al., *Modelling the fracture behaviour of adhesive joints*, The Journal of Adhesion. 59 (1996) 217-224.

[13] G.R. Irwin, *Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate*, Journal of Applied Mechanics. 24 (1957) 361-364.

[14] M. Piggott, *Why interface testing by single-fibre methods can be misleading*, Composites Science and Technology. 57 (1997) 965-974.

[15] S. De Barros, *Modèle d'interface pour la simulation du comportement des assemblages collés*. PhD thesis, Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines (2005).

[16] A.J. Kinloch, *Adhesion and Adhesives: Science and Technology* (1st ed.), Springer, 1987.

[17] J. Clark and I. McGregor, *Ultimate tensile stress over a zone: a new failure criterion for adhesive joints*, The Journal of Adhesion. 42 (1993) 227-245.

[18] A. Gent and G. Hamed, *Peel mechanics of adhesive joints*, Polymer Engineering & Science. 17 (1977) 462-466.

[19] O. Volkersen, *Recherches sur la théorie des assemblages collés*, Construction métallique. 4 (1965) 3-13.

[20] J. Grant and J. Cooper, *Cone-and-Plate Shear Stress Adhesive Test*, The Journal of Adhesion. 21 (1987) 155-167.

[21] K. Feng and Z. Shi, *Mathematical Theory of Elastic Structures* (Revised ed.), Springer, 1996.

[22] J.J. Droesbeke, J. Fine et al., *Plans d'expériences: applications à l'entreprise* (1st ed.), Technip, 1997.

[23] Zwick-Roell™, *Machine d'essai de traction*, December 2014, http://www.zwick.fr/fr/produits/machines-de-traction-compression-cyclage/machine-de-traction-5-250-kn/machine-de-traction-allround-line-pour-essai-de-traction-compression-cyclage.html

[24] F. Burkus, A. Conklin et al., *Self-bonding liquid silicone rubber technology for various rigid substrates*, SAE Technical Paper, Technical Paper, 2001.

[25] AZO-Materials, *Silicone rubber properties*, December 2014, http://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=920

[26] L. Bousse, E. Dijkstra et al., *High-density arrays of valves and interconnects for liquid switching*, (1996) 272-275.

[27] X. Yang, C. Grosjean et al., *A MEMS thermopneumatic silicone rubber membrane valve*, Sensors and Actuators A: Physical. 64 (1998) 101-108.

[28] P. Castagliola, *Interprétation des données*, Département QLIO, IUT de Nantes. (2014) 39-51.

[29] A. Ruegg, *Probabilités et statistique* (4th ed.), Presses polytechniques et universitaires romandes, 1994.

Conclusion générale & perspectives

Les résultats de ce travail ont permis d'ajouter des connaissances sur la compréhension du LSR et de l'adhésion LSR-PA en surmoulage. En outre, le dispositif expérimental et les conclusions de cette analyse ouvrent des perspectives vers plusieurs travaux d'étude sur le procédé de surmoulage dans un environnement expérimental contrôlé.

A l'issue de cette étude, nous avons déterminé les facteurs influents sur la qualité de l'adhésion LSR-PA en surmoulage et nous avons calculé les modèles décrivant le phénomène, notamment la force de rupture et la déformation en cisaillement. Les étapes réalisées ont amélioré nos connaissances sur la matière et sur le procédé de surmoulage LSR-PA. De même, la conception du dispositif contrôlé thermiquement a été indispensable pour la réalisation de mesures de surmoulage comparables.

L'état de l'art a permis la compréhension de la formulation du LSR, de son mécanisme de réticulation et de ses différents types. Dans cette partie, nous avons aussi découvert les différentes méthodes de mise en œuvre des LSR, notamment en surmoulage, ainsi que les contraintes et les paramètres qui déterminent le déroulement de ce type de procédé. Nous avons trouvé que la cinétique du LSR, liée à la qualité de l'adhésion, dépend fortement de la formulation chimique et des conditions thermiques. Nous avons donc orienté notre travail vers l'étude de l'influence des facteurs thermiques du procédé.

Lors de la caractérisation du LSR, nous avons effectué des mesures de plusieurs types : spectroscopiques, thermiques et mécaniques, afin d'étudier le comportement de la matière selon ces différents aspects. Les mesures spectroscopiques infrarouges ont montré l'évolution des groupements réactifs lors de la réticulation du LSR, mais aussi la difficulté d'utiliser une sonde infrarouge pour suivre l'évolution des espèces in-situ. Les mesures cinétiques ont mis en évidence la relation entre la température et la réaction du LSR. Cette relation a été soulignée lors de l'étude mécanique du point de gel qui a indiqué que les mesures thermiques présentent une description plus complète de la réticulation que les méthodes rhéométriques. Ces résultats ont conduit au choix d'un modèle cinétique de Kamal, basé sur les mesures calorimétriques, adapté à la réaction de réticulation du LSR.

Les paramètres thermiques ainsi que les modèles cinétiques du LSR et des inserts PA, ont été ensuite utilisés dans la modélisation de l'outillage de surmoulage par un couplage thermo-cinétique étudiant l'évolution thermique du moule durant la réticulation de la matière. La conception de ce moule et le choix des matériaux ont pris en compte la nécessité d'un contrôle thermique fin du dispositif. En outre, l'étude de l'influence de la post-cuisson et l'application de la détection différentielle in-situ ont été essentielles pour le choix de la géométrie, notamment l'empreinte à deux cavités, et pour l'implantation de l'instrumentation. Par conséquent, nous avons obtenu un moule instrumenté permettant non seulement la réalisation des surmoulages dans des conditions thermiques maîtrisées, mais aussi un suivi in-situ de la réticulation. La comparaison de la simulation aux mesures de la détection in-situ a été

cruciale pour confirmer les résultats permettant d'obtenir un témoin qualitatif du démarrage et de la fin de la réticulation lors de la réalisation de cycles de surmoulage.

Un plan d'expérience et un protocole d'essai structuré pour effectuer des mesures de surmoulage comparables, ont permis de déterminer les principaux facteurs influents sur la qualité de l'adhésion. L'analyse de la matière et du procédé de surmoulage effectuée dans les parties précédentes a permis la distinction des paramètres influents et leurs plages de variation (e.g. valeurs minimales et maximales de températures). Ces paramètres ont été analysés selon un plan d'expérience de Montgomery présentant une description optimale des résultats.

Les essais de surmoulage ont été ensuite effectués selon un protocole assurant la reproductibilité des conditions sur toute la durée de l'analyse du surmoulage jusqu'à la caractérisation des pièces par cisaillement. Les résultats obtenus ont été traités selon la méthode de régression linéaire multiple pour obtenir l'ordre d'influence des facteurs et de leurs interactions, ainsi que les modèles décrivant la qualité de l'adhésion.

Cette étude a montré la prédominance de la vitesse de chauffage, du type de PA et de la post-cuisson comme conditions nécessaires et suffisantes pour influencer la qualité d'adhésion. De même, la température finale présente un effet significatif en interaction avec les autres facteurs, elle est une condition nécessaire mais pas suffisante pour avoir un impact sur l'adhésion.

Les résultats de ce travail sont exploitables sur plusieurs niveaux liés à l'adhésion du LSR-PA en surmoulage et à l'optimisation de la cuisson. La détermination des effets des facteurs influents permettront d'adapter les paramètres concernant les conditions thermiques, le type de matière et le post-traitement pour avoir une meilleure adhésion. Les modèles numériques décrivant le phénomène serviront aussi à prédire l'adhésion obtenue. Ceci optimisera non seulement les conditions de surmoulage, mais limitera les études préliminaires sur l'adhésion.

L'adaptation du modèle cinétique de la réticulation aux mesures de la détection in-situ ouvre la voie à l'optimisation du temps de cycle de cuisson, de moulage ou de surmoulage, en déterminant la fin de la réticulation. Autrement dit, à partir des conditions de moulage, l'utilisateur pourra prévoir le temps de démoulage optimal pour lequel la réticulation est achevée. Cette opération peut être intégrée dans un logiciel lié à la presse à injection pour surveiller l'avancement de la réaction lors du déroulement du procédé.

Les capacités de la détection différentielle in-situ peuvent être utilisées pour déterminer les champs thermiques entre les différents points du moule et de la pièce injectée. Une série de thermocouples instrumentés sur les faces et dans l'épaisseur de la pièce permettront, par exemple, d'avoir le champ thermique 3D de celle-ci.

Finalement, il nous semble qu'un développement futur de ce travail pourrait se focaliser sur la compréhension de la relation entre l'avancement de la réticulation et celui de l'adhésion lors du surmoulage. L'identification du lien entre ces deux réactions simultanées, ajoutée au modèle cinétique et à la détection différentielle, conduirait au calcul d'un modèle d'avancement de la force d'adhésion dans le moule. Cet objectif est certainement décisif dans l'optimisation des temps de cycle, il ouvrira les portes à la détermination de la force d'adhésion minimale suffisante pour démouler la pièce surmoulée sans risque d'arrachement et à la tenue à long terme de l'assemblage.

Annexes

Table des matières

Annexes **269**

Annexe 1 : Synthèse des Chlorosilanes **271**

Annexe 2 : Carcasse et reçu de buse **272**

Annexe 3 : Inserts en polyamide **274**

Annexe 4 : Simulation thermo-cinétique 3D **276**

Annexe 5 : Pièces de la régulation thermique **280**

Annexe 6 : Films en graphite **281**

Annexe 7 : Système d'alimentation en LSR **285**

Annexe 8 : Vérification thermique de l'outillage **288**

Annexe 9 : Détection différentielle synchrone **292**

9.1. Détection de la réticulation exothermique 292
9.2. Faisabilité de la détection différentielle 293
9.3. Principe de fonctionnement de la détection différentielle synchrone 296
9.3.1. Méthode de mesure « DC » *298*
9.3.2. Modulation « classique » *299*
9.3.3. Modulation avec une détection synchrone *300*
9.3.4. Utilisation de la mesure différentielle *302*

Annexe 10 : Plan d'expériences **305**

Annexe 11 : Régression linéaire multiple [12,13] **307**

11.1. Calcul des modèles de critères 307
11.2. Ordre d'influence 309

Références bibliographiques **311**

Annexe 1 : Synthèse des Chlorosilanes

La première étape dans la chimie des silicones est de produire du silicium (Si) à partir du quartz (SiO_2) (Fig. 1) [1]. Le silicium est obtenu par réduction thermique de quartz avec du carbone. La réaction est effectuée à des températures très élevées [2].

$$SiO_2 + C \xrightarrow{1700°C} Si + CO_2$$

Fig. 1: Réduction thermique du quartz (SiO_2) pour produire du Silicium (Si)

Le silicium obtenu est généralement pur à 99%. En outre, le taux d'impureté doit être contrôlé pour obtenir un matériau convenable pour la préparation de composés silicone [3]. L'étape suivante est la réaction du silicium approprié pour fabriquer des produits dont peuvent dériver les silicones.

Étant donné que le silicium produit (Fig. 1) est un matériau métallique solide, il doit ensuite être broyé en poudre avec une granulation de 100 à 350 nm pour être traité par le processus de Rochow (Fig. 2) [4,5]. La technologie du processus est compliquée et nécessite des investissements lourds [6]. En conséquence, peu d'entreprises réalisent vraiment le processus de Rochow [7].

$$2\ CH_3Cl + Si \xrightarrow[\text{Catalyseur}]{300°C} (CH_3)_2SiCl_2$$

Fig. 2 : Production du Chlorosilane par le procédé de Rochow

Dans ce procédé, le chlorure de méthyle est mis à réagir avec le silicium métallique solide, en présence de catalyseurs à base de cuivre et de certains promoteurs, pour produire un mélange de chlorosilanes [8].

Annexe 2 : Carcasse et reçu de buse

Une carcasse en « *Acier XC48* » de chaque côté du moule (avant et arrière), permet de fixer le moule sur la presse à injection (Fig. 3).

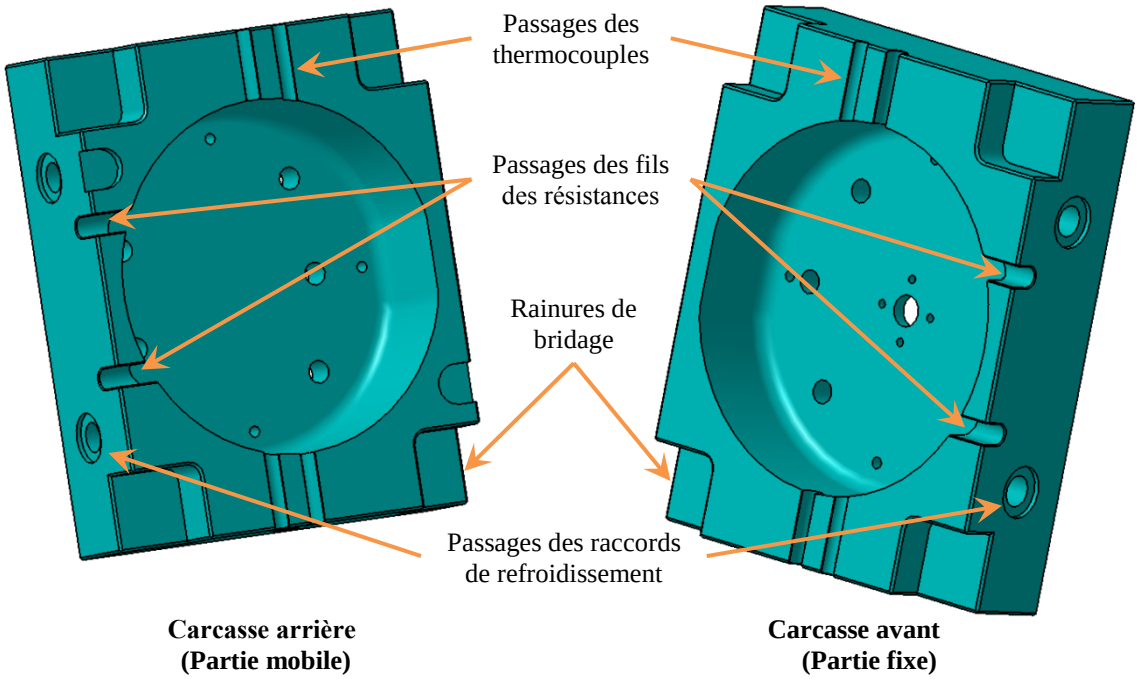


Fig. 3 : Carcasse extérieure du moule

La poche cylindrique intérieure de la carcasse est dimensionnée pour contenir l'ensemble de l'empreinte-isolant. Elle est de 140 mm de diamètre et est traversée par des trous de vis permettant la fixation de la plaque de refroidissement. Sur la face et le côté de la carcasse, apparaissent les passages de thermocouples, de fils des résistances, des raccords de refroidissement ainsi que les rainures de bridage.

Le moule est complété par un reçu de buse en *« Acier XC48 »* isolé thermiquement (Fig. 4).

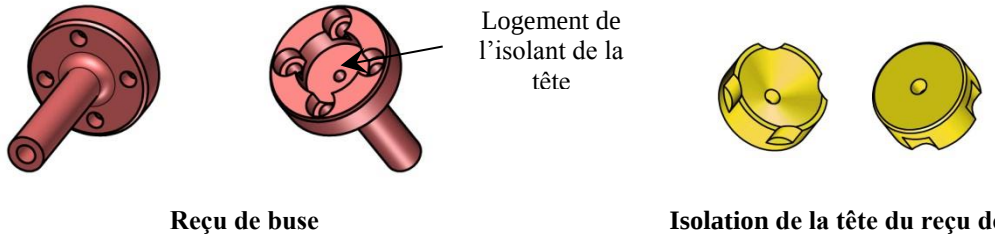


Fig. 4 : Reçu de buse isolé thermiquement

Pour simuler le système de refroidissement de la buse utilisé sur les presse industrielles du LSR (voir Chapitre 1), nous avons ajouté une isolation en *« Piso 350R »* [9] sur la tête du reçu de buse (Fig. 4). Les propriétés thermiques et

mécaniques de l'isolant le rendent capable de garder la buse froide et de résister aux forces de fermeture (Tableau 1). La forme conique de l'isolant a été conçue aux mêmes dimensions que la buse pour former un bon contact (buse-reçu de buse).

	ρ $[kg.m^{-3}]$	Cp $[J.kg^{-1}.K^{-1}]$	λ $[W.m^{-1}.K^{-1}]$	***Résistance à la compression [MPa]***	***Résistance à la flexion [MPa]***
Piso 350R	*2000*	*2400*	*0,27*	*350 à 23°C* *140 à 200°C*	*210 à 23°C* *70°C à 200°C*

Tableau 1 : Propriétés thermiques et mécaniques du Piso 350R [9]

Dans la Fig. 5, nous présentons des vues isométriques du moule LSR fermé.

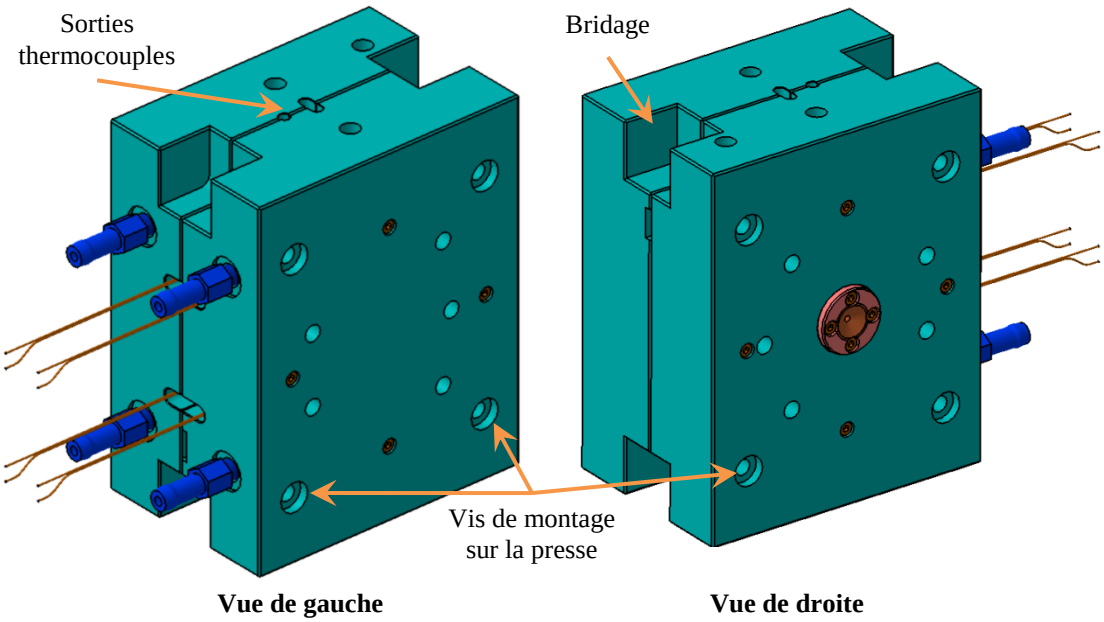


Fig. 5 : Moule LSR final fermé

Les deux parties du moule sont fixées sur la presse par 4 vis chacune, les rainures de bridage (Fig. 5) serviront lors de l'utilisation du moule chez des partenaires utilisant d'autres modèles de presse. Les cotes du plan joint sont réalisées pour avoir une force de fermeture sur le pourtour de l'empreinte du moule.

Annexe 3 : Inserts en polyamide

Pour fabriquer les inserts en PA, nous avons utilisé un moule, appelé *« Moule Campus® »*, qui a été conçu et utilisé par Le [10] pour étudier la mise en œuvre du polypropylène. Sa cavité, réalisée dans des plaques démontables, a permis de remplacer celles-ci par des nouvelles plaques avec des empreintes correspondantes à nos inserts (Fig. 6).

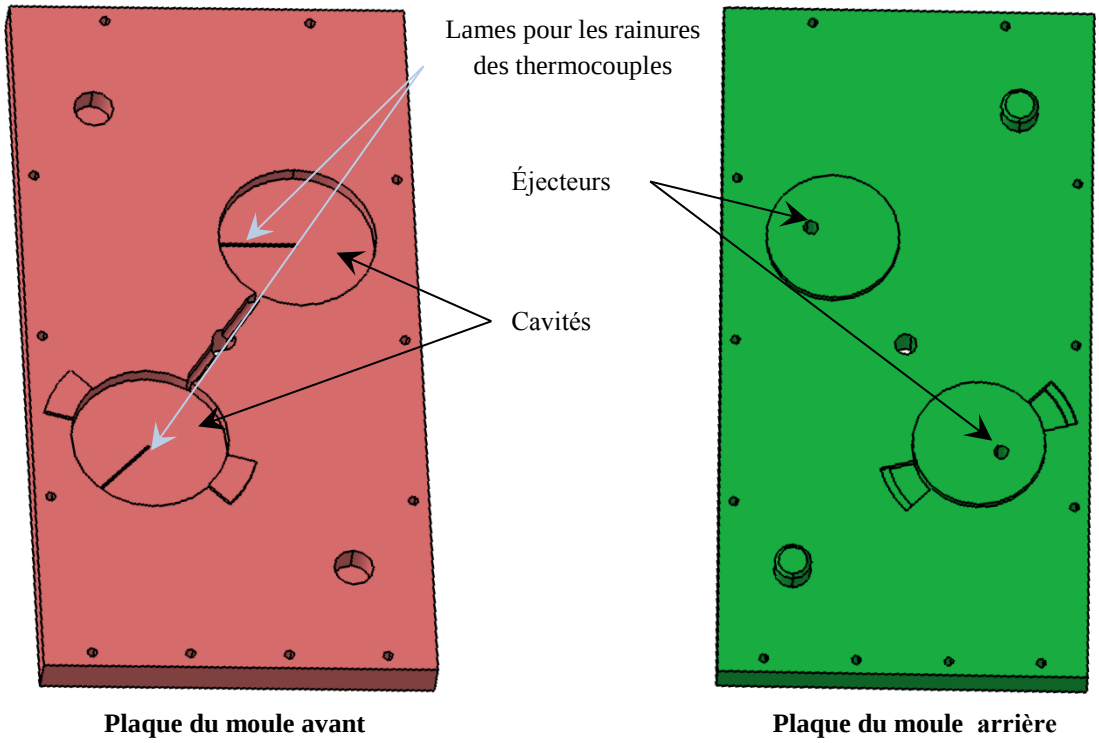


Fig. 6 : Plaques ajoutés sur le moule « Campus® » pour mouler les inserts PA

Deux inserts de formes différentes sont fabriqués en même temps par injection, un insert côté avant et un insert côté arrière (avec oreilles). Des poches ont été ajoutées pour former les oreilles de l'insert arrière et des lames pour créer les passages des thermocouples. Le positionnement des cavités dans la plaque est choisi de façon à avoir des éjecteurs au niveau de la face arrière des inserts, ceci était imposé par la position des éjecteurs existants dans le moule.

Pour vérifier la faisabilité de l'injection PA, une simulation du remplissage est réalisée sur le logiciel *Moldflow®* (Fig. 7) en utilisant un grade de PA proche de celui que nous utilisons.

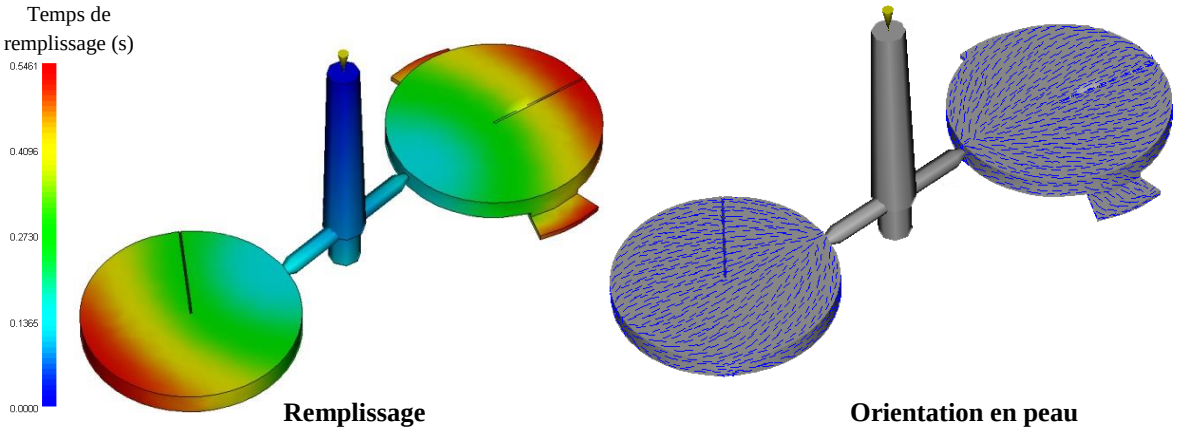


Fig. 7 : Simulation de l'injection du PA chargé par Moldflow®

Les résultats ne montrent pas de difficulté spécifique de remplissage, le temps de remplissage est d'environ 0,55 s (Fig. 7). L'orientation en peau présente un alignement des flux de matière symétrique entre les deux inserts et une orientation circulaire des fibres en partant du seuil de remplissage. Une légère perturbation est observée au niveau des passages de thermocouples et des oreilles.

Annexe 4 : Simulation thermo-cinétique 3D

Pour valider le comportement thermique du moule lors de la réticulation du LSR, une simulation 3D est réalisée en utilisant le logiciel *Comsol Multiphysics®*. Cette simulation, en couplage thermo-cinétique, permettra, dans un second temps, de confronter les mesures expérimentales à la modélisation, et par la suite de valider le modèle thermo-cinétique.

La thermique du moule est simulée à l'aide du module « Transfert de chaleur dans le solide » en négligeant les résistances de contact et la convection thermique avec l'extérieur. Les résistances sont présentées par 4 sources de chaleurs délivrant une puissance de 500 W chacune. La puissance délivrée est limitée par une condition thermique suivant une rampe de température imposée sous la forme d'une fonction. Autrement dit, les résistances délivrent cette puissance tant que la température est inférieure à la consigne imposée. Cette hypothèse représente le principe de régulation thermique qui sera utilisé lors des mesures expérimentales. La chaleur dégagée par la réticulation du LSR est également représentée par une 5ème source de chaleur (Tableau 4).

Pour simplifier la simulation, nous avons étudié le moule en remplaçant la carcasse extérieure et le composite isolant par un coefficient de perte, ceci diminuera le nombre de mailles et permet d'accélérer le calcul, sachant que c'est l'étude thermique de l'empreinte qui nous intéresse.

À l'état initial, la cavité est supposée remplie de LSR, une température initiale imposée à la matière traduit l'histoire thermique du chauffage durant le mélangeage et le remplissage. Bien que cette température soit proche de 35°C à 45°C dans l'industrie, nous prenons 25°C dans notre cas à cause des contraintes minimisées (longueur de canal, système d'alimentation simple etc.). Cette hypothèse sera confirmée lors des essais expérimentaux détaillés dans le chapitre 4. La température initiale du système est également maintenue à 25°C.

La résolution des équations couplées est réalisée en utilisant les propriétés thermiques, des LSR et des inserts PA (Tableau 2), mesurées lors de la caractérisation de la matière (chapitre 2).

	ρ [kg.m^{-3}]	Cp [J.kg^{-1}.K^{-1}]	λ [W.m^{-1}.K^{-1}]
LSR 4350 classique	*1114,66*	*1,1(T-273,15) + 1395,6*	*0,218*
LSR 4350 auto-adhérent	*1118,00*	*1,5(T-273,15) + 1357,4*	*0,225*
Insert PA6 naturel	*1117,00*	*3x10^{-2}(T-273,15)^2 + 1,4(T-273,15) + 989,5*	*0,265*
Insert PA6 chargé	*1350,00*	*2x10^{-2}(T-273,15)^2 + 0,7(T-273,15) + 1160,2*	*0,295*

Tableau 2 : Propriétés thermiques des LSR et des inserts PA (déterminés dans le chapitre 2)

Les propriétés thermiques des différentes pièces du moule sont présentées dans le Tableau 3.

Pièces	***Matériaux***	***ρ [kg.m^{-3}]***	***Cp [J.kg^{-1}.K^{-1}]***	***λ [W.m^{-1}.K^{-1}]***
Empreinte *Pavés* *Distributeur de la matière* *Plaque de refroidissement*	*Alu Fortal*	*2810*	*857*	*134*
Résistances chauffantes	*Acier inox 304*	*7900*	*500*	*16*
Film CBSA anisotrope	*Graphite*	*1000*	*710*	$(\underbrace{155}_{x}; \underbrace{155}_{y}; \underbrace{4,8}_{z})$
Isolant thermique	*Deltherm®* *(verre époxy 220)*	*1900*	*2400*	*0,25*
Carcasse *Reçu de buse*	*Acier XC48*	*7850*	*477*	*43*
Isolant du reçu de buse	*Piso 350R*	*2000*	*2400*	*0,27*
Joints toriques	*Viton*	*2144*	*1345*	*0,3298*
Vis	*Acier*	*7850*	*460*	*25*

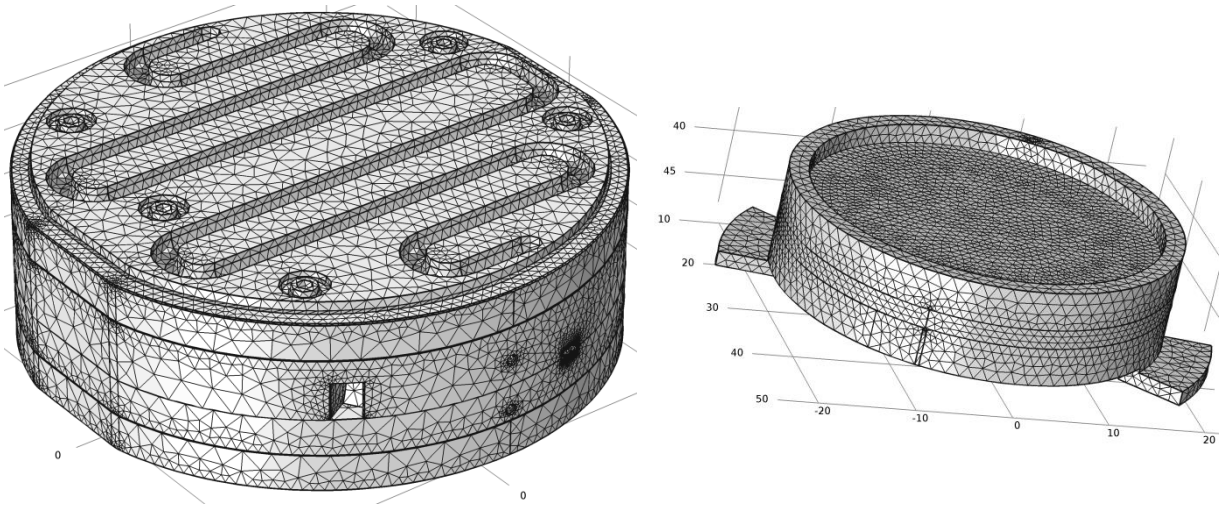
Tableau 3 : Propriétés thermiques des matériaux utilisés pour la simulation thermo-cinétique du moule LSR

La cinétique de réticulation est décrite par le modèle de Kamal modélisé par une équation différentielle (Tableau 4).

LSR 4350 classique	***Modèle cinétique :*** $\frac{d\alpha}{dt} = [2{,}11.10^{+7} + 6{,}97.10^{+8}.\alpha^{1,31}] \left[exp\left(\frac{73600}{8{,}314.T}\right)\right] [1-\alpha]$ ***Chaleur dégagée :*** $Q = \rho.\Delta H.\frac{d\alpha}{dt} = 1114{,}66\ x\ 9600\ x\ \frac{d\alpha}{dt}$
LSR 4350 auto-adhérent	***Modèle cinétique :*** $\frac{d\alpha}{dt} = [2{,}6.10^{+9} + 6{,}98.10^{+10}.\alpha] \left[\exp\left(\frac{90500}{8{,}314.T}\right)\right] [1-\alpha]^{1,48}$ ***Chaleur dégagée :*** $Q = \rho.\Delta H.\frac{d\alpha}{dt} = 1118\ x\ 9075\ x\ \frac{d\alpha}{dt}$

Tableau 4 : Équations intégrées dans la simulation, représentant les modèles cinétiques et les chaleurs dégagées lors de la réticulation des LSR

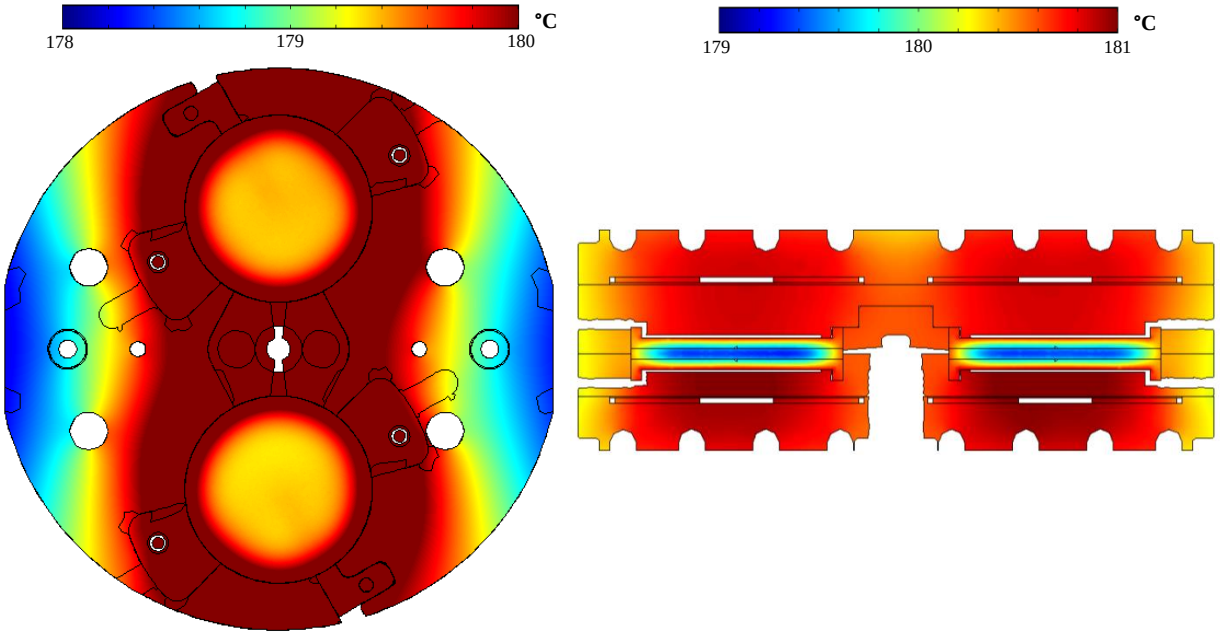
Le maillage du modèle est tétraédrique, il a été raffiné sur la pièce surmoulée (LSR-PA) et aux surfaces instrumentées dans la cavité avec un nombre total de 491655 éléments (Fig. 8). Des sondes sont placées aux positions des 4 thermocouples dans les inserts et le pas de temps du calcul est fixé à 1s durant le suivi de la rampe de température.



Bloque empreinte-plaque de refroidissement **Pièce LSR-PA**

Fig. 8 : Maillage 3D du moule LSR (491655 éléments)

Les résultats montrent un champ de température identique dans les deux cavités du moule (Fig. 9) et une bonne symétrie thermique verticale dans l'empreinte.



Plan joint de l'empreinte **Vue en coupe de l'empreinte**

Fig. 9 : Champ de température dans l'empreinte calculé par simulation

La distribution thermique est similaire entre la partie fixe et la partie mobile du moule. Un léger écart inférieur à 0,5°C est observé à cause des épaisseurs différentes des plaques d'empreintes, fixe (8mm) et mobile (13 mm) présentées dans la vue en coupe de la Fig. 9.

Le couplage thermo-cinétique montre une homogénéité de températures sur les faces des inserts et une bonne représentation de l'avancement de la réticulation simulé suivant la loi de Kamal (Fig. 10).

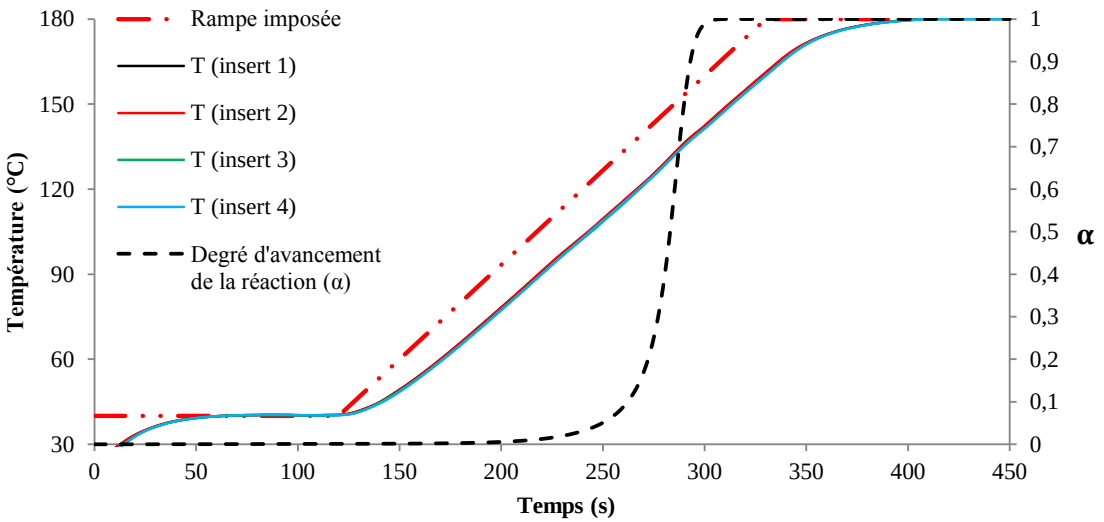


Fig. 10 : Simulation des températures aux faces des inserts PA et de l'avancement de la réticulation au cœur de la pastille LSR

Un décalage thermique dû à l'épaisseur des empreintes est observé entre la consigne de température imposée aux résistances et les températures calculées sur les inserts (Fig. 10). Le flux thermique, présenté dans la Fig. 11, montre une orientation quasiment unidirectionnelle vers les cavités du moule.

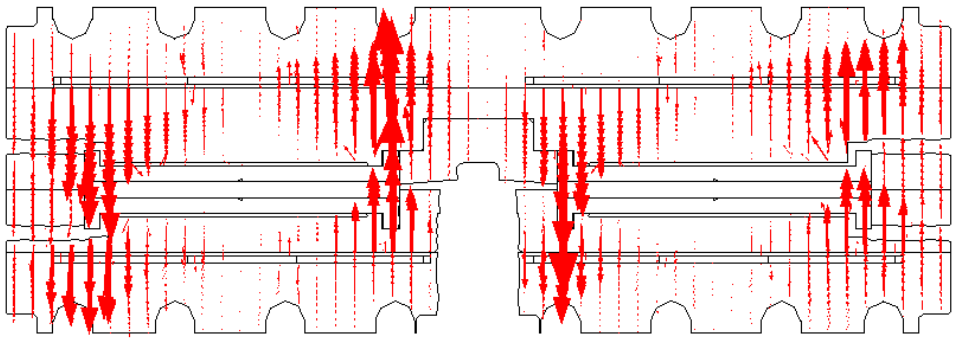
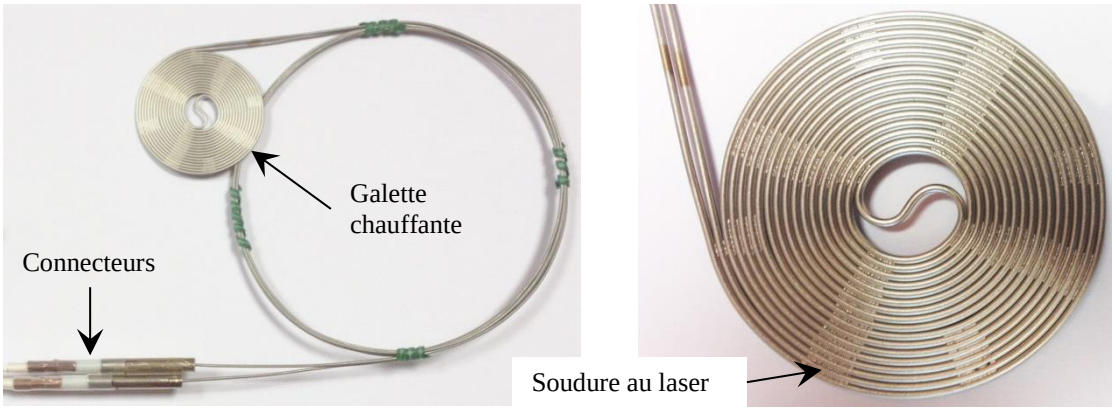


Fig. 11 : Simulation des flux thermiques dans les cavités (vue en coupe)

Ce résultat met en évidence l'effet des films de graphite intégrés entre les résistances chauffantes et l'empreinte (Fig. 11).

Annexe 5 : Pièces de la régulation thermique



Résistance chauffante complète **Galette chauffante**

Fig. 12 : Résistance chauffante du moule LSR



Plaque de refroidissement **Isolant (*Deltherm®*)**

Fig. 13 : Plaque de refroidissement et isolation du moule LSR

Annexe 6 : Films en graphite

Afin d'obtenir une réticulation homogène sur toute la couche de LSR surmoulée et une adhésion homogène sur la surface de collage LSR-PA, nous avons intérêt à homogénéiser les flux thermiques arrivant sur la cavité de surmoulage. Pour cette raison, nous allons introduire des films de graphite entre les résistances chauffantes et l'empreinte (Fig. 14).

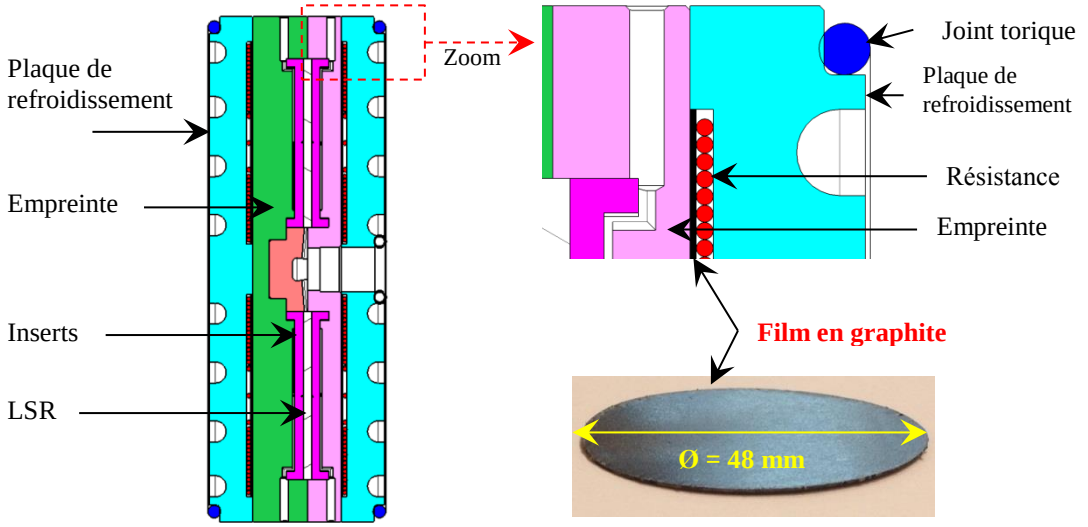


Fig. 14 : Film de graphite à conductivité thermique anisotrope

Le type de films de graphite introduit possède une conductivité thermique anisotrope, forte dans le plan x-y du film (155 $W.m^{-1}.K^{-1}$) et moyenne sur son vecteur normal z (4,8 $W.m^{-1}.K^{-1}$). Cette propriété permet d'avoir des flux thermiques verticaux et parallèles par rapport au plan du film.

Plusieurs types de films de la même gamme ont été testés par simulation, ils possèdent des propriétés thermiques et des épaisseurs différentes. Finalement, le film choisi est le « *CBSA* » appartenant à la série « *Heatpad® KU-CBSA* » fabriqué en graphite par *Kunze®* [11], il est vendu par feuille de 500x1000 mm avec une épaisseur de 0,35 mm. A l'aide de laser, 4 films de 48 mm de diamètre ont été découpés et déposés sur les résistances chauffantes.

Pour montrer l'avantage du film en graphite, nous comparons, par une simulation axisymétrique, la répartition thermique dans une géométrie simplifiée en absence et en présence d'un film (Fig. 15).

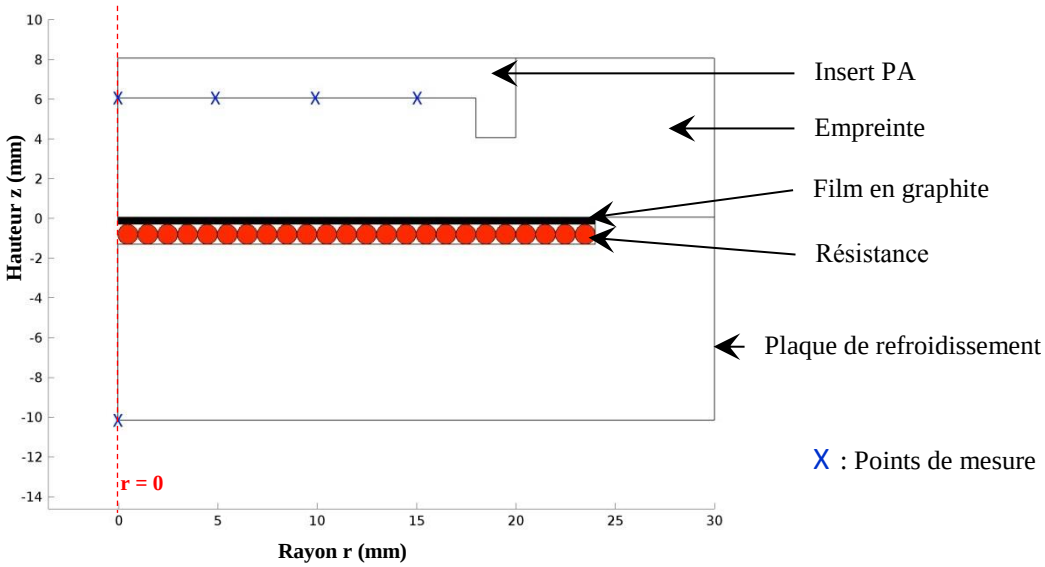


Fig. 15 : Test de l'effet du film en graphite par une simulation axisymétrique simplifiée

Les dimensions et les matériaux choisis représentent une zone du moule LSR. Les résultats présentés ci-dessous sont calculés à l'aide du logiciel *Comsol Multiphysics*® après 60 s de chauffage avec une source de chaleur (résistance) maintenue à 500 W.

La comparaison des champs thermiques (Fig. 16) montre une légère augmentation de la température dans la plaque de refroidissement en présence du film en graphite. Par contre, les températures de l'empreinte se correspondent entre les deux configurations, surtout sur la surface de contact cavité-insert.

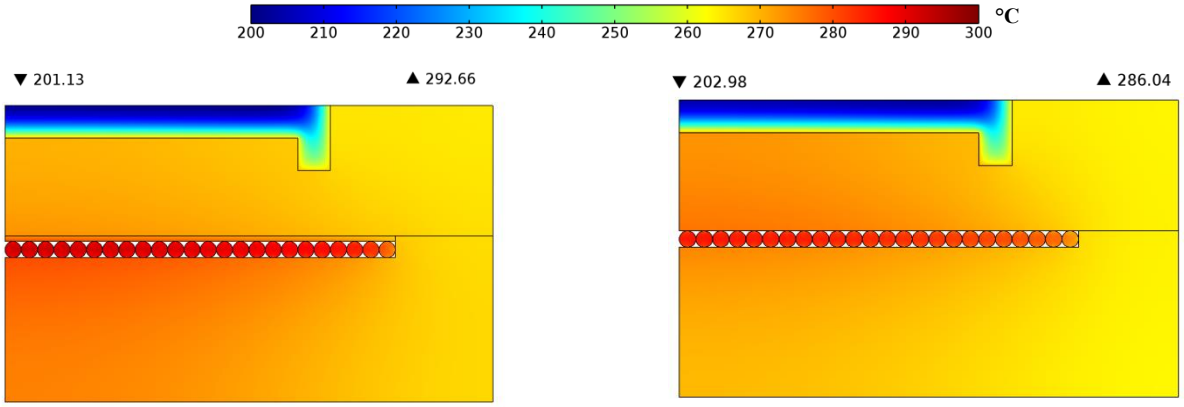


Fig. 16 : Comparaison du champ thermique dans les deux cas, avec ou sans film en graphite, après 60 s de chauffage à 500 W de puissance

Pour mettre en évidence l'augmentation de la température sur la plaque inférieure, nous calculons la différence de température au point (0 ;-10) (Fig. 15) mesurée dans les deux cas, avec et sans film (Fig. 17). Un écart maximal de 6°C est observé avec une température proche de 200°C à la surface de surmoulage. Cette résistance

thermique due à la présence du film est peu influente, surtout que dans nos mesures expérimentales, la cavité sera chauffée à une température maximale de 180°C.

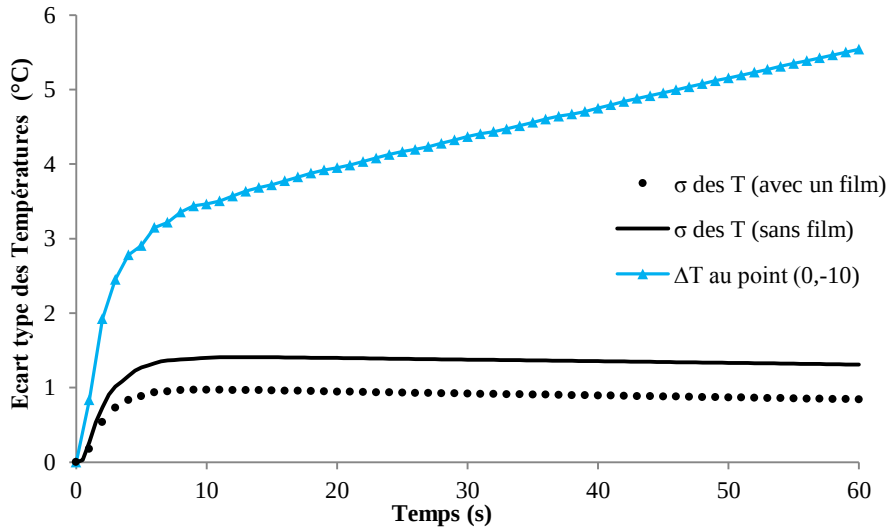
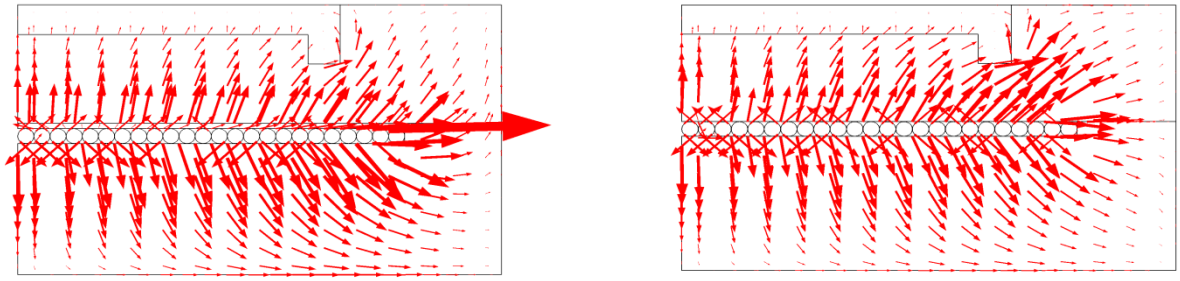


Fig. 17 : Ecart type des températures entre les points de mesure (ligne z = 6), ainsi que la différence de température au point (0 ;-10) dans les deux cas, avec et sans film en graphite

Une comparaison des écarts type des températures mesurés sur la ligne de contact cavité-insert (z = 6) (Fig. 15) montre qu'en présence du film les températures sont plus homogènes, l'écart diminue de 30% environ (de 1,41°C à 0,95°C).

En outre, les flux thermiques présentent une allure plus verticale et parallèle en présence du film (Fig. 18), ils sont aussi minimisés vers les côtés. Au niveau du film, les flux selon le rayon r sont importants à cause de la conductivité thermique élevée dans son plan.



Simulation avec un film en graphite **Simulation sans film en graphite**

Fig. 18 : Comparaison des flux thermiques dans les deux configurations, avec et sans film en graphite

Nous remarquons que la présence du film diminue légèrement les valeurs des flux dirigés vers l'insert et favorise les flux en dessous de la résistance (Fig. 18). Une comparaison des écarts type des flux arrivant sur l'insert, montre l'effet positif du film à homogénéiser les flux (Fig. 19).

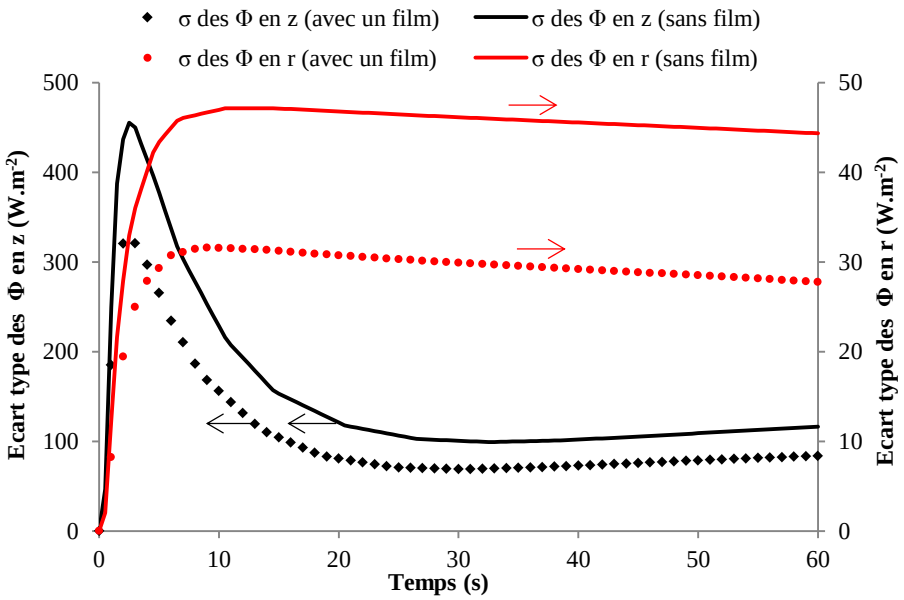


Fig. 19 : Écarts des flux thermiques, en r et en z, sur les points de mesures en contact avec l'insert (ligne z = 6) dans les deux cas, avec et sans film en graphite

Les écarts types entre les flux thermiques diminuent en présence du film (en z et en r). Sur l'axe z, l'écart est inférieur à 100W.m^{-2} après 20 s de stabilisation, il est de 28W.m^{-2} pour les flux en rayon (Fig. 19). Si l'effet du film ne semble pas déterminant pour homogénéiser les flux thermiques, sa présence permet d'optimiser le chauffage de la cavité moulante.

Annexe 7 : Système d'alimentation en LSR

Les mesures expérimentales de surmoulage ont été effectuées sur une presse classique d'injection thermoplastique. Plusieurs modifications ont été réalisées afin d'adapter cette machine à l'injection LSR (voir chapitre 3), notamment l'ajout d'un système d'alimentation en LSR (Fig. 20).

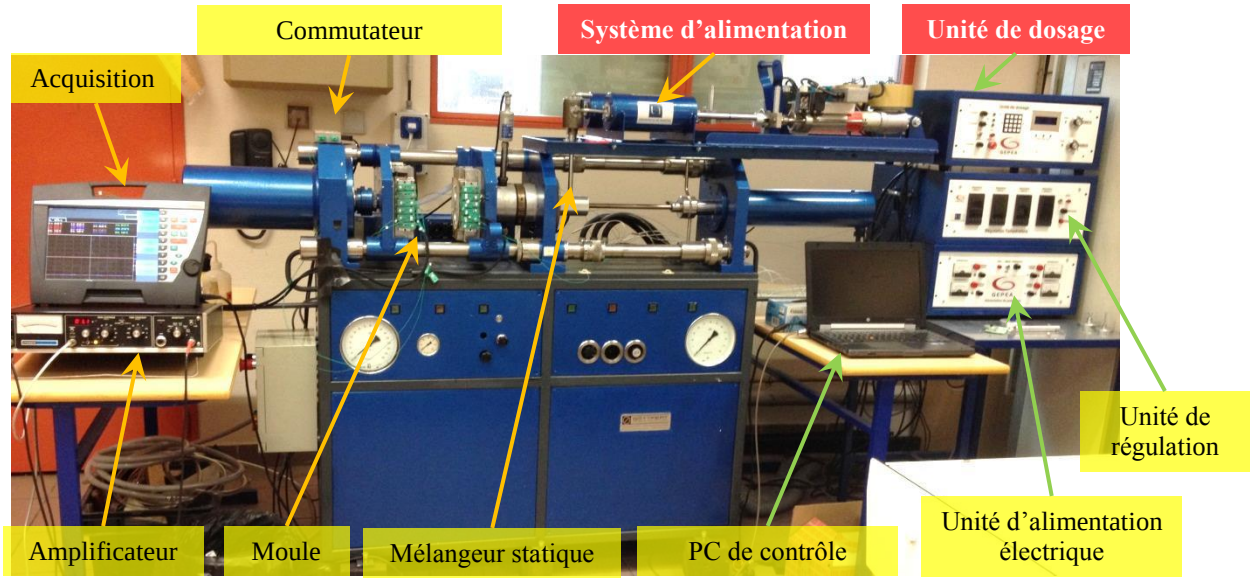


Fig. 20 : Presse adaptée à l'injection LSR

Le système d'alimentation en LSR, expliqué brièvement dans la partie « 6. Mise en place du dispositif complet » du chapitre 3, est formé de deux vérins électriques de 6 kN de force chacun. Ils poussent deux cartouches déposées dans des chemises fixes (Fig. 21).

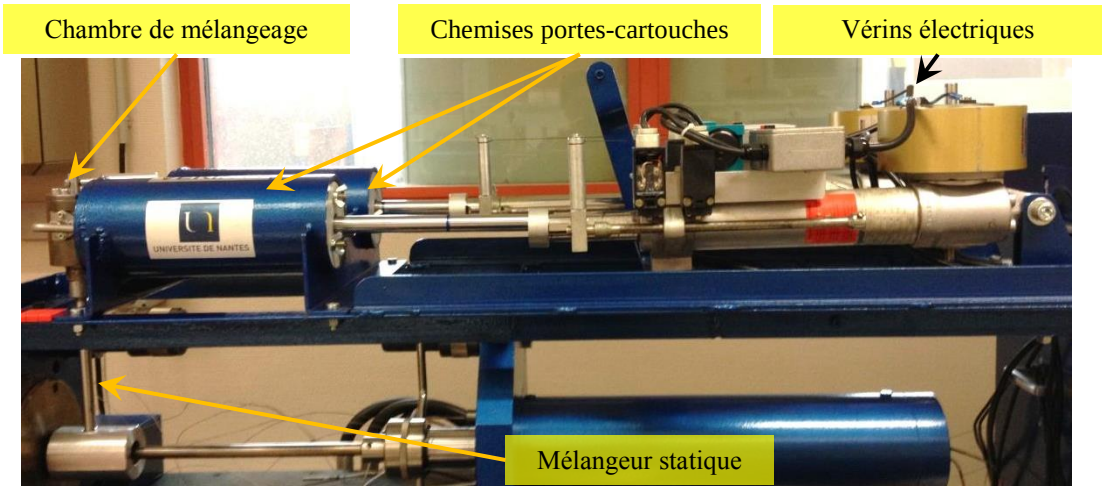


Fig. 21 : Système d'alimentation en LSR

Les cartouches sont de 4 cm de diamètres et contiennent chacune un composant LSR (Fig. 22). Par conséquence, les vérins fournissent 47 bar de pression chacun. Les deux

matières arrivent vers une chambre de mélangeage (Fig. 21) avant de passer dans un mélangeur statique.

L'utilisation d'un support pour maintenir le corps des cartouches (Fig. 22) permet de modifier la taille des cartouches en variant le corps sans toucher le support. Ce dernier assure la portée de la cartouche dans la chemise, ce qui rend la quantité de matière, conservée dans les cartouches, adaptable selon l'application.

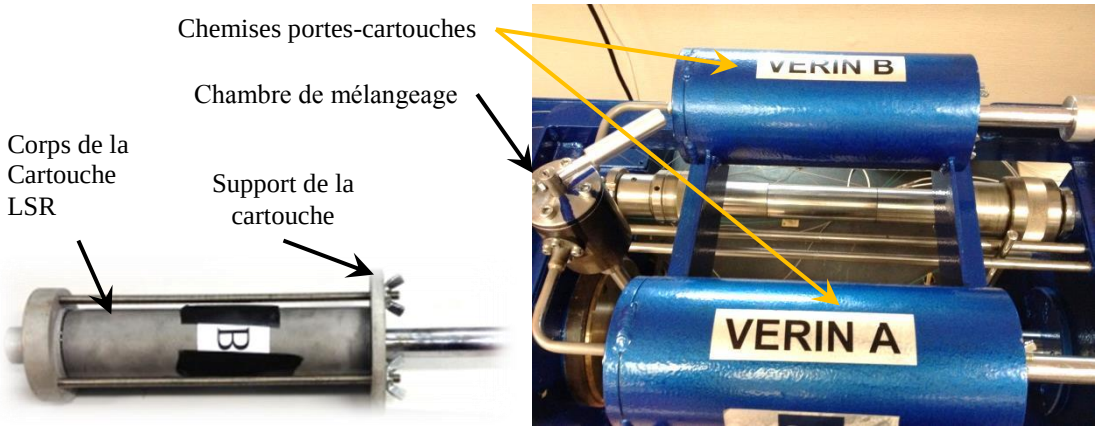


Fig. 22 : Injection des composants A et B du LSR

La chambre de mélangeage est formée de deux cylindres, un cylindre extérieur recevant les deux canaux des composants (A et B), et un cylindre intérieur mobile percé dans 4 points (Fig. 23).

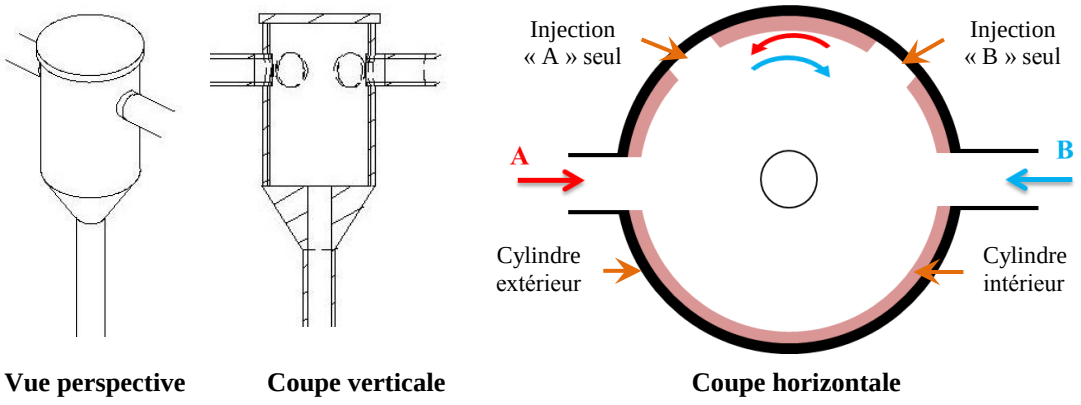


Fig. 23 : Chambre de mélangeage des composants LSR

La distribution des ouvertures permet, par une simple rotation, d'injecter un seul composant ou deux composants simultanément (Fig. 23). En aval de la chambre de mélangeage, le mélangeur statique de type *Kinex*® assure le mélangeage de la matière par un mouvement hélicoïdal durant l'écoulement (Fig. 24).



Fig. 24 : Mélangeur statique type Kinex®

Les déflecteurs démontables (Fig. 24) permettent le nettoyage du mélangeur lors du changement de matière (e.g. LSR classique et LSR ADH) ou des arrêts longs.

Le système d'alimentation est contrôlé par une unité de dosage (Fig. 20) gérant les moteurs des deux vérins électriques (Fig. 25).



Fig. 25 : Unité de dosage

Le clavier numérique de cette unité permet de préciser le pas d'avancement de chaque vérin, c'est donc le rapport des deux pas imposés qui indique le ratio volumique des deux composants. L'avancement des deux vérins peut également être contrôlé manuellement et séparément à l'aide de deux potentiomètres correspondants aux deux composants (Fig. 25).

Annexe 8 : Vérification thermique de l'outillage

Dans la partie « 8.1. Vérification de l'homogénéité thermique du moule » du chapitre 3, nous avons vérifié le comportement thermique de l'outillage pour les deux vitesses extrêmes, minimales (5 K.min^{-1}) et maximale (60 K.min^{-1}). Or, pour montrer que ce comportement est reproductible sur toute la plage de vitesses inférieures à 60 K.min^{-1}, nous présentons deux exemples de vitesses de chauffage moyennes, 30 et 50 K.min^{-1}.

Les mesures thermiques expérimentales, présentées dans les Fig. 26 et Fig. 27, montrent une cohérence avec la consigne de température.

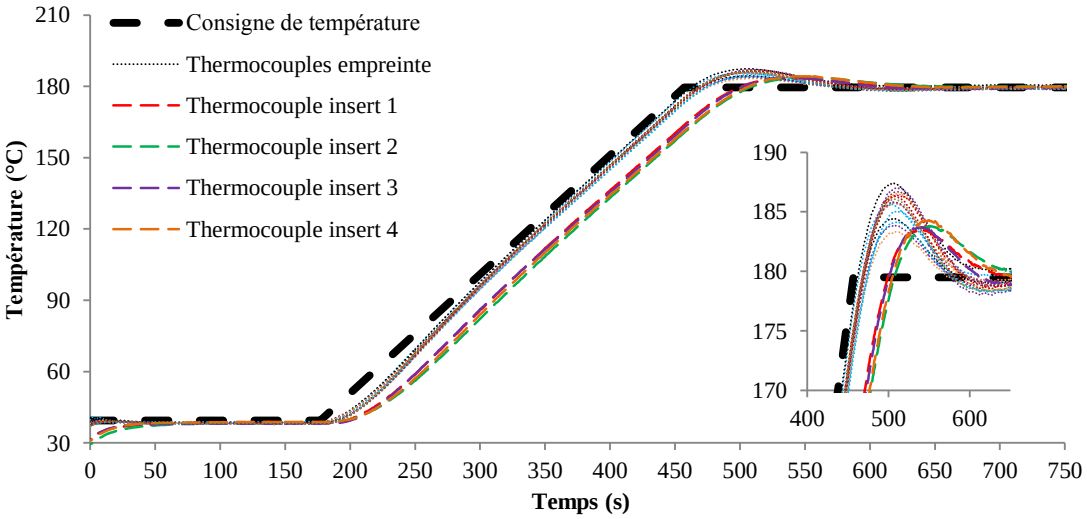


Fig. 26 : Comparaison des relevés thermiques à la consigne de température imposée lors d'une mesure expérimentale à 30 K.min^{-1} de vitesse de chauffage

Les courbes de températures aux faces des inserts présentent des pentes semblables aux températures dans les cavités mais avec un décalage dû à l'épaisseur du PA. Des dépassements sont observés, pour les deux vitesses, au passage de la rampe à l'isotherme de la température finale (Fig. 26 et Fig. 27).

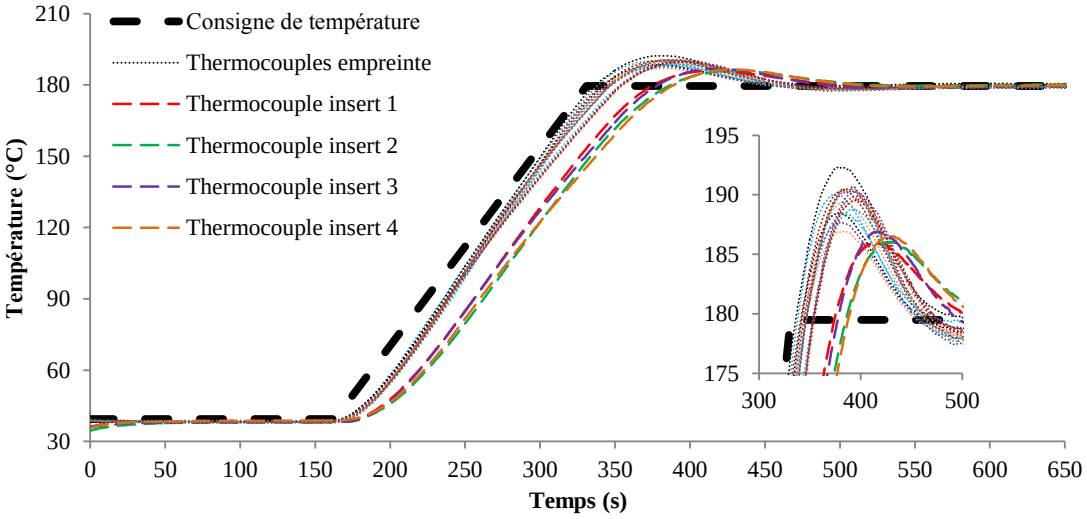


Fig. 27 : Comparaison des relevés thermiques à la consigne de température imposée lors d'une mesure expérimentale à 50 K.min^{-1} de vitesse de chauffage

Ce dépassement de la consigne correspond à environ 7°C à 30 K.min^{-1} (Fig. 26), il atteint 10°C à 50 K.min^{-1}(Fig. 27). Par contre, les overshoots des températures des inserts ne dépassent pas 5°C pour 50 K.min^{-1}.

Les champs thermiques, dans les différentes zones du moule, paraissent homogènes avec des écarts de températures ne dépassant pas 3°C pour l'essai à 30 K.min^{-1} (Fig. 28).

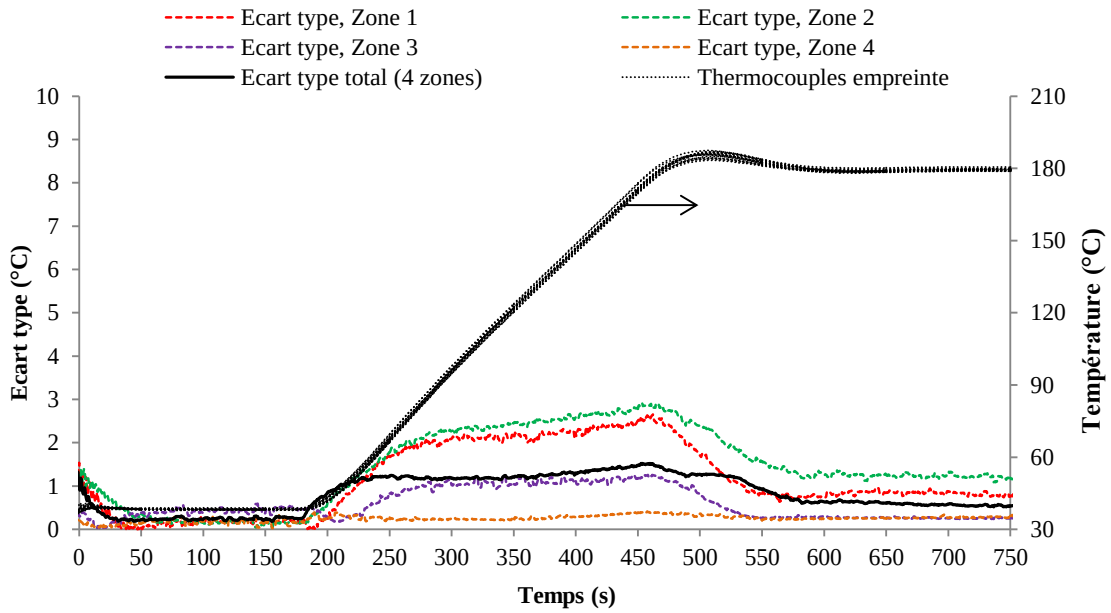


Fig. 28 : Vérification de l'homogénéité thermique dans le moule basée sur les écarts de températures entre les différentes mesures expérimentales pour une vitesse de chauffage de 30 K.min^{-1}

Cet écart augmente à 4°C à 50 K.min^{-1} (Fig. 29) tout en gardant une homogénéité remarquable dans la zone 4 qui montre des écarts inférieurs à 1°C sur les différents essais.

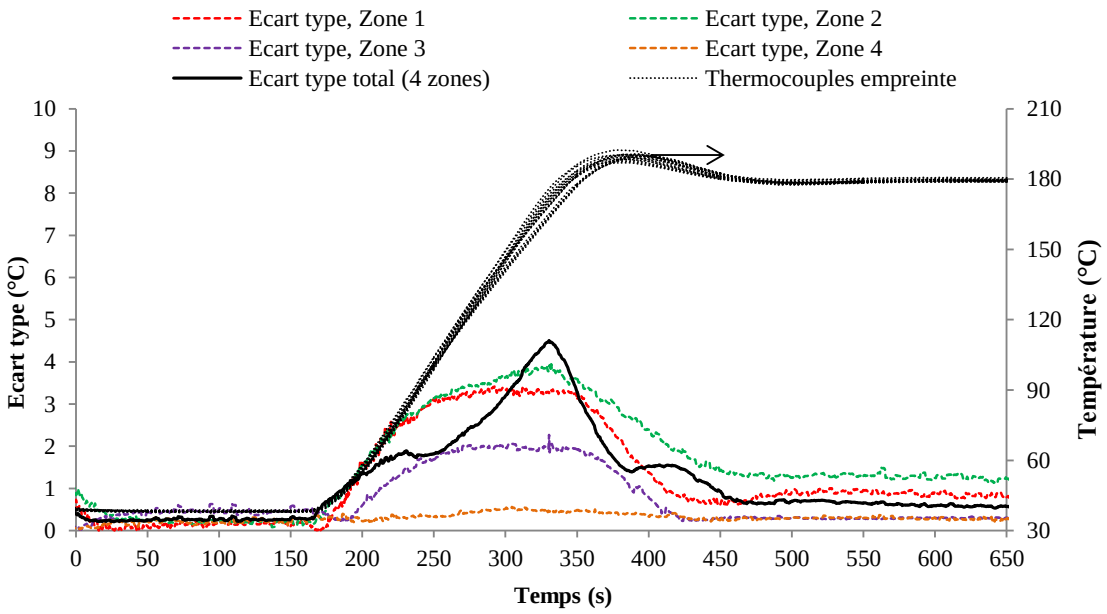


Fig. 29 : Vérification de l'homogénéité thermique dans le moule basée sur les écarts de températures entre les différentes mesures expérimentales pour une vitesse de chauffage de 50 K.min^{-1}

En réalisant les mêmes simulations 1D de la partie « 8.2. Vérification du caractère 1D des transferts thermiques » du chapitre 3, nous présentons une comparaison entre les mesures thermiques expérimentales et calculées sur les faces des inserts (Fig. 30 et Fig. 31).

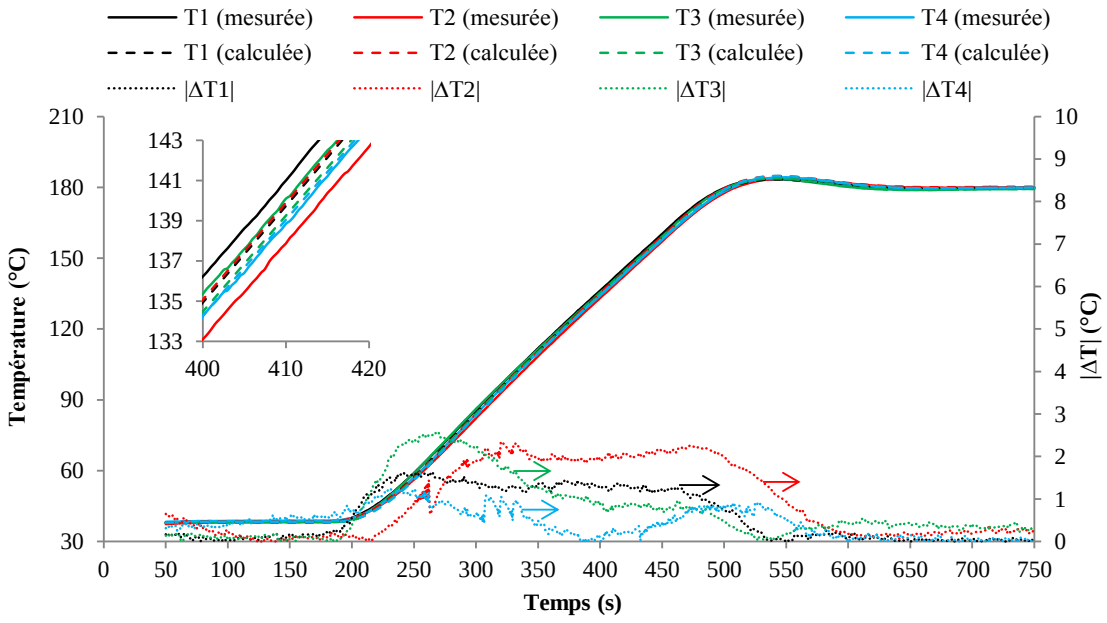


Fig. 30 : Comparaison des valeurs thermiques expérimentales et des valeurs calculées par simulation aux faces des inserts à une vitesse de chauffage de 30 K.min^{-1}

Les températures simulées montrent une bonne cohérence avec l'expérimental avec des écarts inférieurs à 3°C (inclus l'overshoot) pour l'essai de chauffage à 30 K.min^{-1} (Fig. 30).

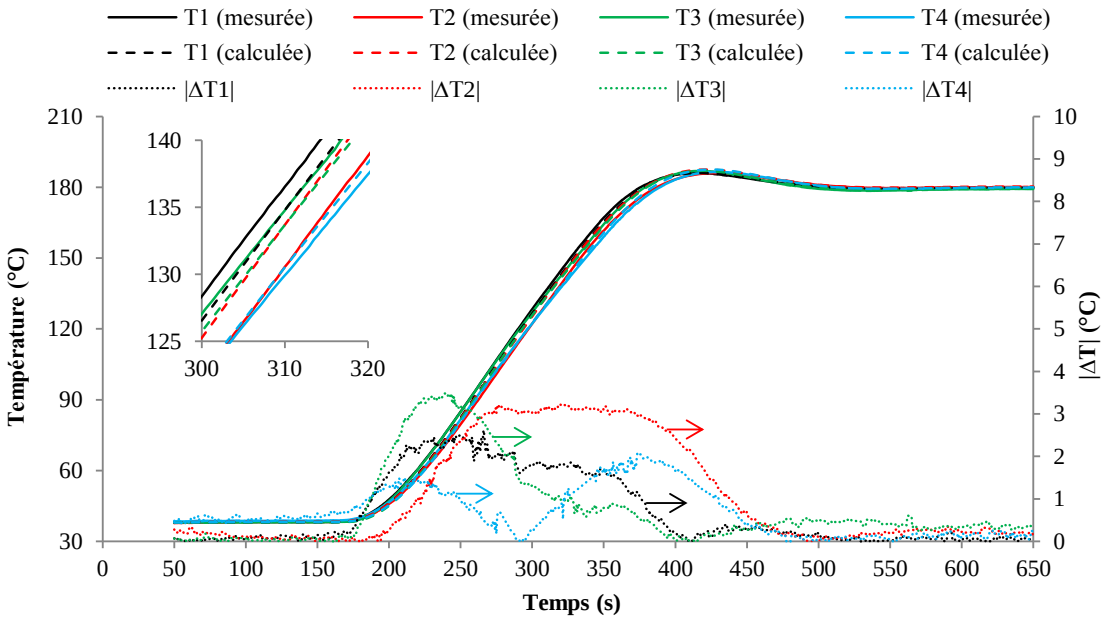


Fig. 31 : Comparaison des valeurs thermiques expérimentales et des valeurs calculées par simulation aux faces des inserts à une vitesse de chauffage de 50 K.min^{-1}

Ces écarts restent inférieurs à 4°C pour une vitesse de chauffage de 50 K.min^{-1} (Fig. 31). Les résultats confirment que les flux thermiques sont quasiment unidirectionnels dans le moule.

Annexe 9 : Détection différentielle synchrone

9.1. Détection de la réticulation exothermique

Dans le cas d'une réaction exothermique, une des méthodes simples pour détecter la réaction est l'instrumentation d'un thermocouple dans la matière, puis la mesure d'un changement de pente qui apparaît au moment du dégagement de chaleur de réaction.

Pour tester cette configuration, nous avons réalisé des mesures expérimentales sur un moule, appelé « Moule Campus® », qui a été conçu et utilisé par Le [10] pour étudier la mise en œuvre du polypropylène. La cavité est instrumentée par un thermocouple (Fig. 32) permettant la mesure du cycle thermique dans la matière. Le thermocouple est de *type K* (Chromel – Alumel), de 50 µm de diamètre, il est tenu dans une sonde volante (seringue). La tête du thermocouple, sortant de la seringue, est noyée dans la matière.

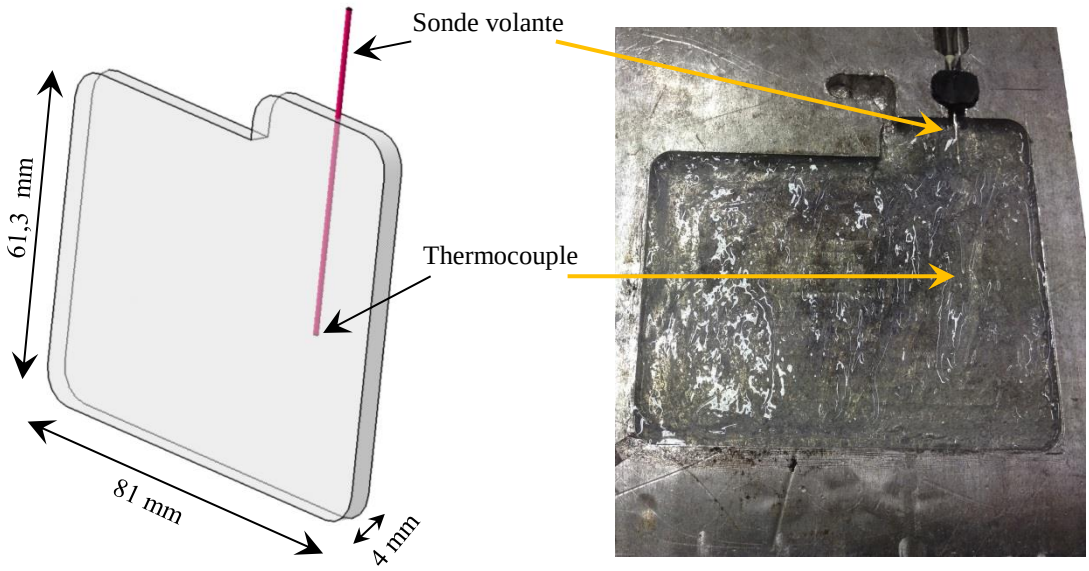


Fig. 32 : Essai de détection de la réticulation par une cuisson instrumentée du LSR

Le mélangeage et le remplissage du LSR (Fig. 32) sont effectués manuellement, le moule est ensuite chauffé sur une presse à compression jusqu'à 180°C. Un exemple de cycles thermiques mesurés dans la cavité est présenté dans la Fig. 33.

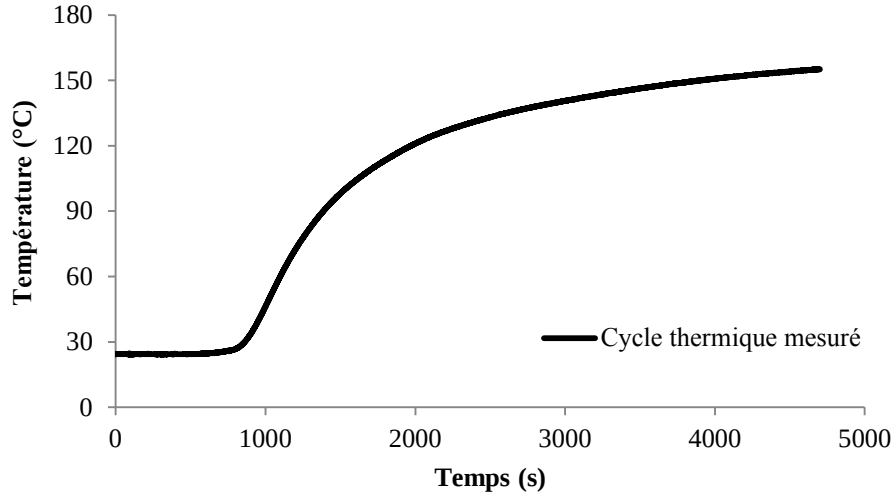


Fig. 33 : Cycle thermique mesuré au sein de la pièce LSR lors de la cuisson

La mesure de la température au sein du LSR, répétée plusieurs fois, n'a pas montré de changement de pente remarquable au moment de la réticulation, malgré l'épaisseur important de la cavité (4mm) par rapport à la taille du thermocouple (50 µm). En outre, toutes les pièces étaient réticulées au démoulage. La courbe (Fig. 33) montre une allure de chauffage normale liée à la vitesse de chauffage de la presse.

Ces résultats confirment la difficulté de détecter la réticulation par une mesure classique à un seul thermocouple, à cause de la faible enthalpie (9,6 $J.g^{-1}$) de la réaction et la grande vitesse de réaction (quelques secondes) à hautes températures (>110°C).

9.2. Faisabilité de la détection différentielle

Pour tester la faisabilité de la détection différentielle, nous avons simulé le surmoulage réel par un petit montage monté sur un rhéomètre plan-plan. Le montage (Fig. 34) consiste à introduire du LSR entre deux inserts PA, de même épaisseur, qui ont été dimensionnés et fabriqués pour l'expérience. L'insert inférieur est fixé sur le plateau inférieur du rhéomètre et l'insert supérieur, ayant le même diamètre que le plateau supérieur, est positionné par la force descendante appliquée par le rhéomètre. Le rhéomètre est donc utilisé pour maintenir l'épaisseur du LSR (2 mm) en contrôlant la hauteur du plateau, mais son rôle principal est d'imposer des cycles thermiques bien définis, il simule ainsi un système de chauffage.

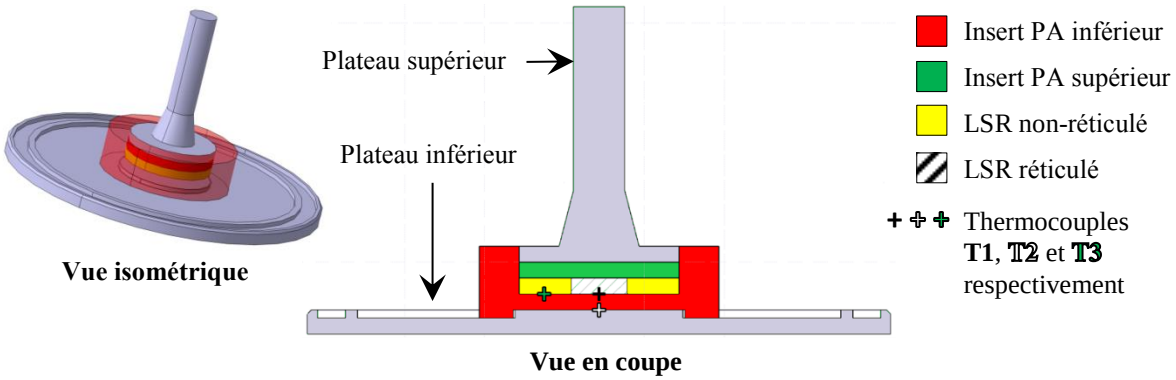


Fig. 34 : Montage pour tester la détection différentielle sur un rhéomètre plan-plan

Le montage (Fig. 34) est instrumenté par trois thermocouples pour tester deux configurations de détection différentielle, une mesure entre les deux faces de l'insert inférieur (T_1-T_2) puis une mesure entre du LSR réticulé et un LSR non-réticulé (T_1-T_3). Pour simplifier les champs thermiques, seul le plateau inférieur du rhéomètre est mis en chauffe, ceci permet d'avoir des flux thermiques unidirectionnels ascendants. Le protocole d'essai suivi est expliqué par la Fig. 35.

Après le remplissage de la cavité et la mise en place de l'insert supérieur, nous appliquons un cycle thermique en mesurant le signal différentiel (T_1-T_2) entre les deux faces de l'insert. Le système est ensuite refroidi tout en gardant le rhéomètre en position, le même cycle thermique est alors répété. Cette méthode nous permet d'obtenir une première courbe différentielle contenant le pic exothermique de la réaction et une deuxième courbe de référence (ligne de base) correspondant au chauffage de la matière déjà réticulée (deuxième cycle thermique).

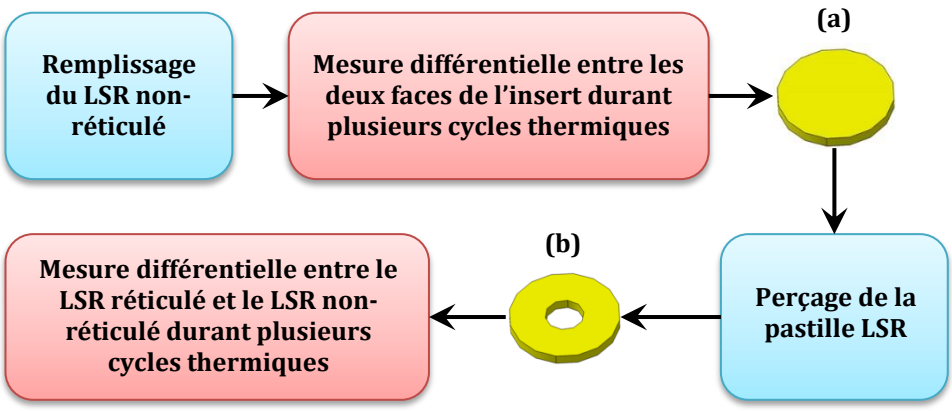


Fig. 35 : Étapes et configurations des tests de la détection différentielle sur le rhéomètre
***(a) :** Pastille de LSR réticulé obtenue, **(b) :** Pastille trouée puis remplie par du LSR non-réticulé*

La pastille de LSR réticulé obtenue (Fig. 35), a un diamètre de 20 mm et une épaisseur de 2 mm, elle est percée puis reposée dans la cavité. Le trou est ensuite rempli par du LSR non-réticulé et l'opération des deux cycles thermiques est refaite

mais en mesurant le signal différentiel entre le LSR non-réticulé et le LSR déjà réticulé (T_1-T_3).

Les résultats des essais, présentés dans les Fig. 36 et Fig. 37, montrent un pic exothermique au premier cycle de température, ce pic a disparu dans le deuxième cycle. Nous pouvons donc attribuer ce signal à la réticulation du LSR.

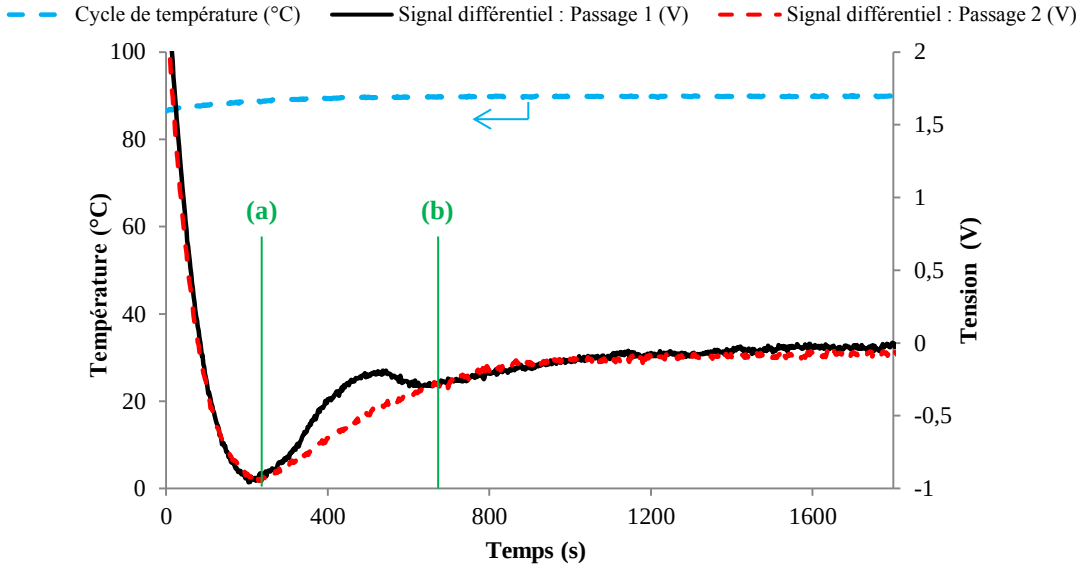


Fig. 36 : Première configuration, différence entre les deux faces de l'insert (T1-T2) à 90°C

Pour les mesures entre les deux faces de l'insert, nous n'avons pas réussi à détecter la réticulation en imposant des rampes de température. Seule la consigne isotherme a permis d'obtenir un signal exothermique différentiel répétable (Fig. 36). Cette difficulté peut être liée au faible rapport entre le flux d'enthalpie de réaction et le flux thermique global dans l'insert PA lors de la montée en température. Les résultats obtenus par la mesure isotherme (Fig. 36) permettent de distinguer le démarrage ((a), Fig. 36) et la fin ((b), Fig. 36) de la réaction.

Pour les essais suivant la deuxième configuration « cuit-non cuit », il a été possible de réaliser des consignes en rampes de température (Fig. 37).

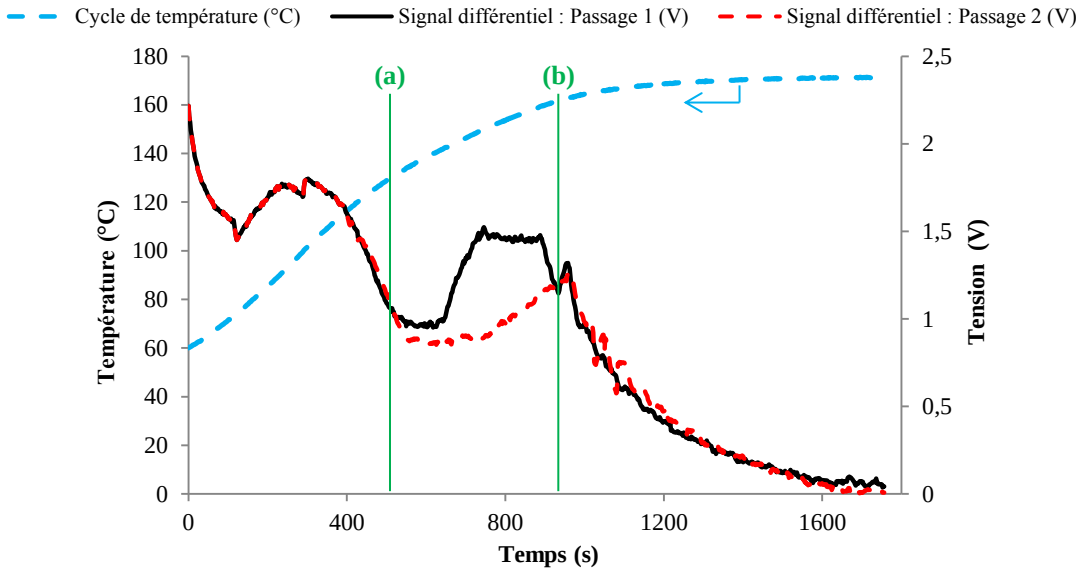


Fig. 37 : Deuxième configuration, différence entre la matière réticulée et la matière non-réticulée (T1-T3) pour une rampe de température de 60°C à 170°C

Le pic exothermique, observé lors du premier passage en température, est reproductible sur différents essais. Nous détectons la réticulation qualitativement en déterminant l'instant de démarrage ((a), Fig. 37) et de fin ((b), Fig. 37) de sa signature thermique.

Malgré des conditions de mise en place délicates (remplissage manuel, bulles d'air, absence d'isolation thermique), le système différentiel synchrone a été capable de mesurer un signal thermique minime comparé aux flux thermiques présents. Lors de la deuxième configuration, par exemple, le trou rempli du LSR non-réticulé contenait environ 100 à 200 mg de matière, ce qui correspond à une énergie thermique proche de 0,96 à 1,92 J. La conception de l'empreinte du moule LSR, à deux cavités, et l'emplacement des thermocouples sont choisis de façon à reproduire, in-situ, les deux configurations testées.

9.3. Principe de fonctionnement de la détection différentielle synchrone

La détection synchrone (ou détection par modulation) est un procédé utilisé pour extraire un signal de mesure utile « noyé » dans les bruits de mesure. C'est un moyen pour minimiser l'influence du bruit sur le signal.

Avant d'expliquer le principe de la détection synchrone utilisée dans notre montage pour mesurer la réticulation du LSR in-situ, nous rappelons quelques notions de bruits et de détection par modulation.

Durant toute mesure ou transmission de signal, des bruits se superposent à l'information recherchée, ils peuvent être d'origines diverses (bruit des composants, bruit d'origine thermique, parasites atmosphériques …). Ces bruits se traduisent par l'apparition de signaux erratiques générant des tensions ou des courants parasites qui se rajoutent au signal utile. Ce sont donc des signaux indésirables qui viennent perturber l'information (Fig. 38).

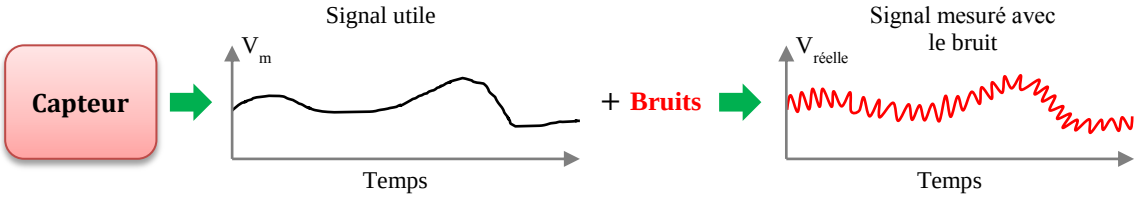
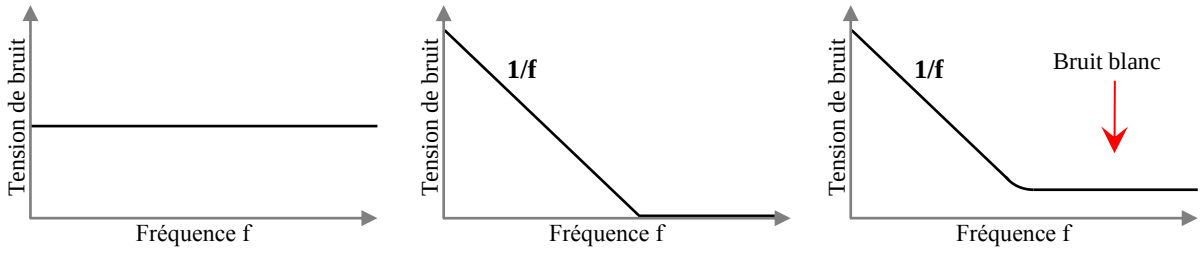


Fig. 38 : Présence des bruits dans un signal de mesure réel

On peut distinguer deux familles de bruits, les bruits externes et les bruit internes au système. L'effet des premiers (externes) peut être minimisé par des blindages ou des filtrages appropriés (e.g. bruit d'origine artificielle liée à l'activité humaine ou bruit d'origine naturelle). Les bruits internes sont générés par les composants du système eux-mêmes, ils ne peuvent pas être éliminés. Parmi les bruits internes, nous pouvons citer le bruit thermique, le bruit de flicker, le bruit de grenaille (ou bruit quantique) etc. Dans notre cas, nous nous intéressons aux deux premiers types, thermiques et flickers expliqués ci-dessous (Fig. 39).

Dans un conducteur, sous agitation thermique, les électrons ont des mouvements aléatoires qui génèrent des variations de potentiels qui se modélisent par une source de bruit. Ce bruit d'origine thermique est aussi généré par une résistance, il est considéré comme un bruit blanc (densité spectrale constante en fonction de la fréquence) (Fig. 39).



Bruit thermique (blanc) **Bruit de flicker** **Présence des deux bruits**

Fig. 39 : Quelques types de bruits de mesure

Le bruit de flicker, appelé aussi bruit de scintillement (Fig. 39), est un bruit basse fréquence lié à la présence de défauts ou d'impuretés au sein d'un semi-conducteur (absorptions et relâchements aléatoires de porteurs de charge). Il est défini par un coefficient empirique qui est lié à la technologie et aux caractéristiques des

composants. Sa dépendance spectrale en basses fréquences évolue en *1/f*, le bruit est donc maximal pour les basses fréquences du spectre.

Pour extraire l'information, l'idée est de transposer le signal de mesure, réalisée à basse fréquence, dans une partie plus « calme » du spectre à l'aide d'une technique de modulation (Fig. 40).

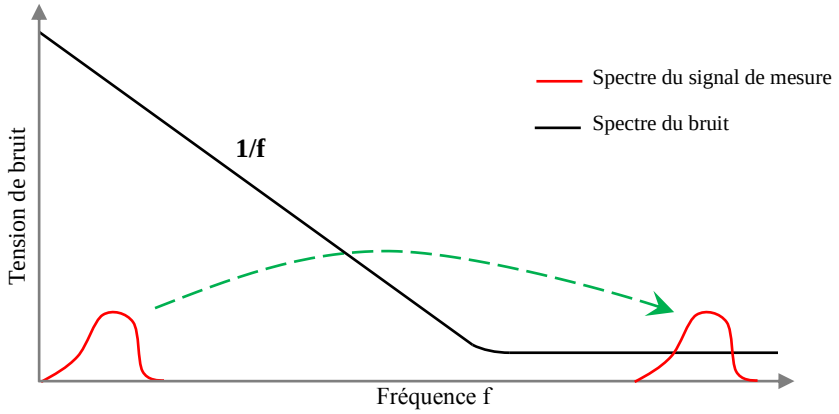


Fig. 40 : Translation du signal de mesure vers une zone présentant moins de bruit

9.3.1. Méthode de mesure « DC »

Une chaine de mesure conventionnelle associe un capteur, un amplificateur et un filtre (Fig. 41).

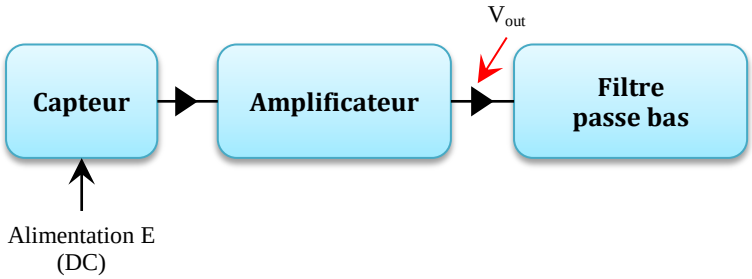


Fig. 41 : Chaîne de mesure classique

Dans le cas d'un montage classique de pont Wheatstone, par exemple, la tension en sortie de l'amplificateur (Fig. 41) est du type présenté dans l'Eq. 1.

$$V_{out} = E.G.A + b(t) \qquad \textit{Eq. 1}$$

E est la tension d'alimentation du capteur, *G* est le gain différentiel de l'amplificateur, *A* est l'information à mesurer issue du capteur et *b(t)* est le bruit introduit par le capteur et l'amplificateur.

Ainsi, le filtre va permettre de récupérer le signal utile et de minimiser la présence du bruit *b(t)*. Or, la mesure est effectuée à basse fréquence (alimentation en courant continu DC), où le bruit de flicker est prépondérant (Fig. 39).

9.3.2. Modulation « classique »

De manière à assurer une mesure dans une zone de bruit minimal, la source de mesure est modulée pour effectuer la mesure sur une fréquence donnée. Le capteur n'est plus alimenté en courant continu mais en fréquence de modulation, alimentation en courant alternatif AC (Fig. 42).

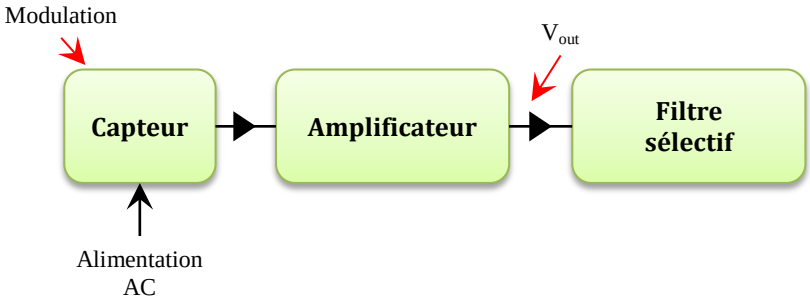


Fig. 42 : Chaîne de mesure modulée

Dans ce cas, la tension en sortie de l'amplificateur (Fig. 42) devient du type présenté dans l'Eq. 2.

$$V_{out} = E.G.A.\cos(\omega t) + b(t) \qquad \textit{Eq. 2}$$

Le choix de la fréquence de modulation est lié à la zone où le bruit est minimal. L'utilisation d'un filtre sélectif (Fig. 43), dans le cas de modulation du signal, permet d'améliorer la qualité du signal mesuré. Cependant, l'amélioration reste limitée par la qualité du filtre.

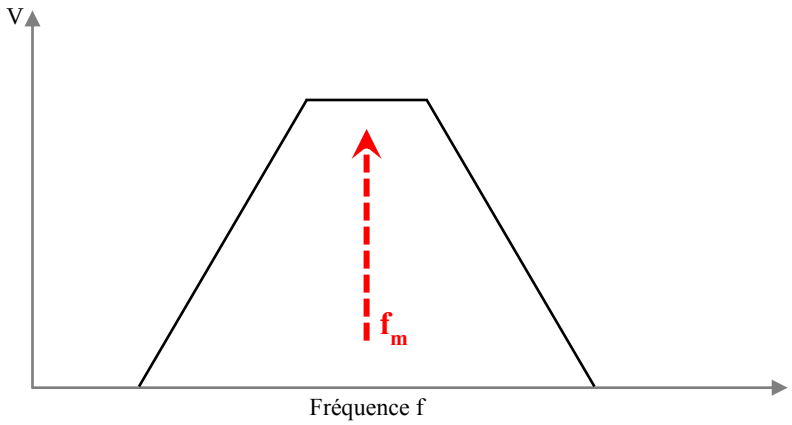


Fig. 43 : Bande passante d'un filtre sélectif

Autrement dit, il faut avoir un filtre sélectif avec une bande passante très étroite (Fig. 43), donc un très bon facteur de qualité *Q* (Eq. 3).

$$Q = \frac{f_m}{\Delta f} \qquad \textit{Eq. 3}$$

Avec f_m la fréquence de mesure et Δf la largeur de la bande passante. Or d'un point de vue pratique, le facteur de qualité (Eq. 3) d'un filtre classique ne dépasse pas la valeur de 100. Nous allons donc pouvoir améliorer la mesure, mais nous allons vers une limite technologique.

9.3.3. Modulation avec une détection synchrone

Reprenons le schéma de la modulation classique (Fig. 42) mais en remplaçant l'amplificateur classique par un amplificateur sélectif de gain *G*, et le filtre sélectif par un filtre passe-bas (intégrateur) et en ajoutant un multiplieur piloté par un générateur ayant la même fréquence que la mesure (f_m) (Fig. 44).

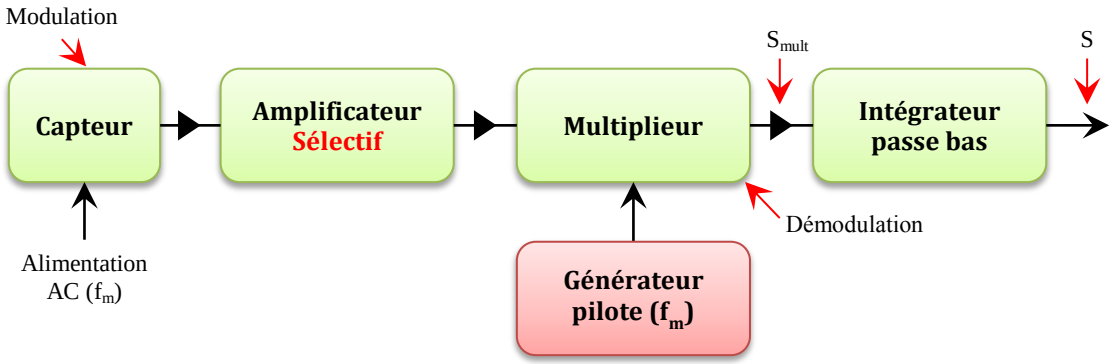


Fig. 44 : Modification de la chaîne de mesure modulée dans le but d'arriver à une chaîne synchrone

Le signal sortant du capteur (Fig. 44) est donc amplifié d'une manière sélective puis dirigé vers un multiplieur pour effectuer la démodulation, il est ensuite filtré à l'aide d'un intégrateur. Le signal de mesure (à la sortie du capteur) et le signal de référence du générateur pilote sont respectivement présentés par les Eq. 4 et Eq. 5.

$$V_m \cos(\omega_0 t + \varphi) \qquad \textit{Eq. 4}$$

$$V_{ref} \cos(\omega_0 t) \qquad \textit{Eq. 5}$$

Avec V_m la tension de mesure, V_{ref} la tension de référence et φ la phase entre le signal de mesure et le signal de référence. En sortie du multiplieur, le signal mesuré (S_{mult}) sera égal à l'Eq. 6.

$$S_{mult} = G.V_m \cos(\omega_0 t + \varphi).V_{ref} \cos(\omega_0 t)$$

$$= \frac{1}{2} G.V_m.V_{ref} \cos[\omega_0 t + \varphi - \omega_0 t] - \frac{1}{2} G.V_m.V_{ref} \cos[\omega_0 t + \varphi + \omega_0 t] \qquad \textit{Eq. 6}$$

$$S_{mult} = \frac{1}{2} G.V_m.V_{ref} [\cos\varphi - \cos(2\omega_0 t + \varphi)]$$

Ce signal est ensuite filtré par l'intégrateur (Fig. 44) pour ne récupérer que la composante basse fréquence du comportement, d'où le signal à la sortie de l'intégrateur égal à l'Eq. 7.

$$S = \frac{1}{2} G.V_m.V_{ref} \cos\varphi \qquad \textit{Eq. 7}$$

C'est un signal continu, proportionnel au signal de mesure (V_m) et à la phase (φ) entre la référence (générateur pilote) et la mesure. Or si le signal de référence est synchrone avec le signal de mesure ($\varphi=0$), nous aurons un signal final (S) dépendant uniquement de la mesure (Eq. 8).

$$S = \frac{1}{2} G.V_m.V_{ref} = \alpha.V_m \qquad \text{avec} \quad \alpha = \frac{1}{2} G.V_{ref} \qquad \textit{Eq. 8}$$

Le nom « synchrone » provient de la synchronisation des deux signaux, le signal de mesure et le signal de référence fournit par le générateur pilote. La détection synchrone est donc complémentaire de la modulation de mesure, son schéma final est présenté dans la Fig. 45.

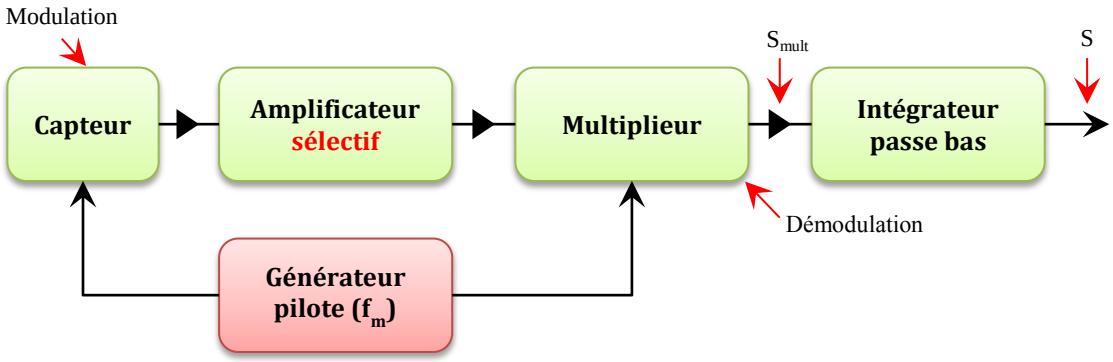


Fig. 45 : Chaîne de mesure en détection synchrone

Le signal est donc amplifié dans une bande étroite par l'amplificateur sélectif (Fig. 46), il est ensuite multiplié et démodulé à l'aide du multiplieur (Fig. 45 et Fig. 46).

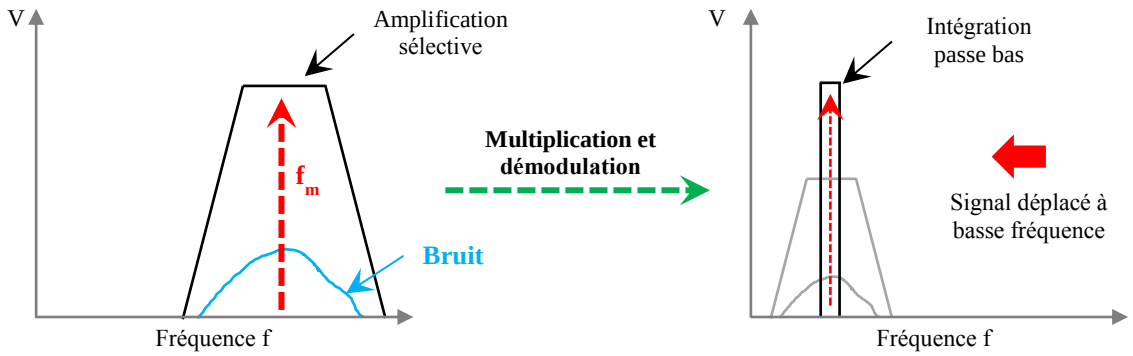


Fig. 46 : Translation du signal de mesure et extrait de la partie continue par une méthode synchrone (démodulation synchrone)

L'intégrateur final permet d'extraire le signal continu de mesure (Fig. 46), il se comporte comme un filtre passe bande qui sépare le signal ayant une fréquence basse. La durée d'intégration donne directement la largeur de bande du filtre passe bas équivalent.

9.3.4. Utilisation de la mesure différentielle

Dans notre cas, si nous utilisons un seul thermocouple classique comme capteur, pour détecter la chaleur dégagée de la réticulation exothermique du LSR, le signal continu mesuré ne sera pas modulable. Nous avons donc besoin d'un commutateur de type « Dicke » permettant de moduler le signal continu en signal périodique à l'aide d'une mesure de référence (Fig. 47).

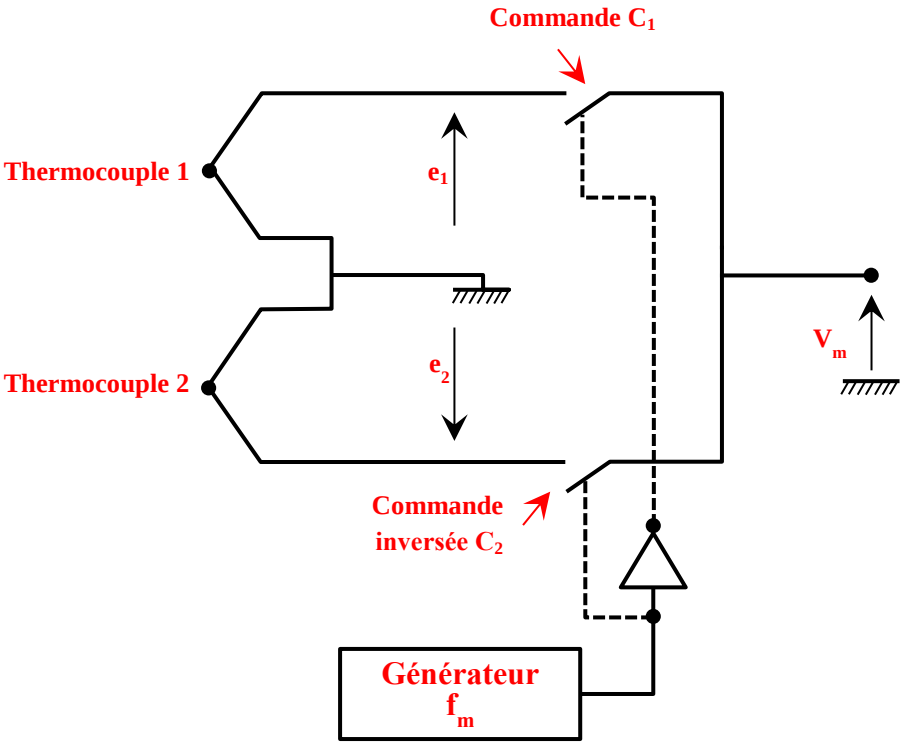


Fig. 47 : Fonctionnement du commutateur de « Dicke » permettant la création d'un signal différentiel afin de moduler le signal de mesure

Autrement dit, la commutation entre les deux signaux, mesure et référence, permet la création d'un signal différentiel modulé (Fig. 47). Ce principe s'accorde avec la difficulté de mesurer la réticulation par un thermocouple simple et la nécessité d'un point de référence thermique pour simuler le fonctionnement d'une DSC. Sur une période, une commutation est réalisée entre les deux thermocouples, deux mesures sont donc effectuées (e_1 et e_2). Le signal différentiel est nul si la somme des deux mesures sur une période ($1/f_m$) est nulle (Fig. 48), autrement dit, le signal est nul si les valeurs absolues des deux mesures (e_1 et e_2) sont égales sur une période (le cas de la Fig. 48).

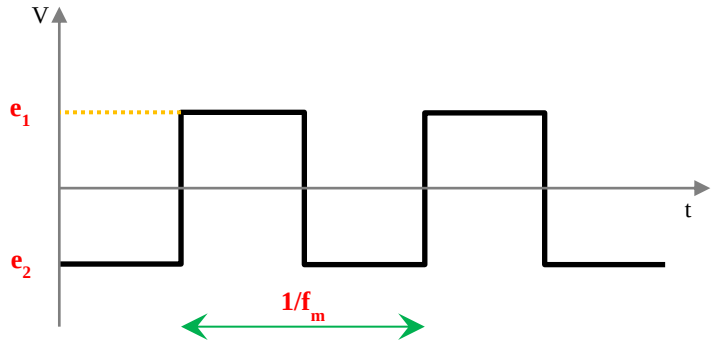


Fig. 48 : Mesures des deux thermocouples par le commutateur de « Dicke », dans le cas de cette figure, le signal de sortie est nul

Le signal différentiel final est le signal sortant du capteur dans une détection synchrone (Fig. 45). La Fig. 49 illustre la détection différentielle synchrone finale, utilisée dans notre cas, pour mesurer la réticulation du LSR.

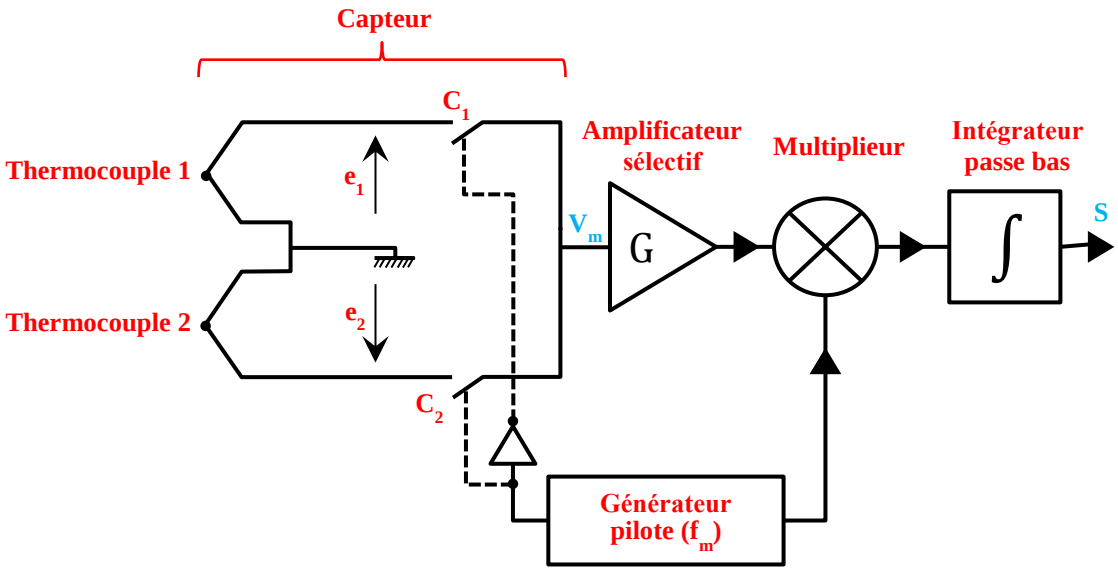
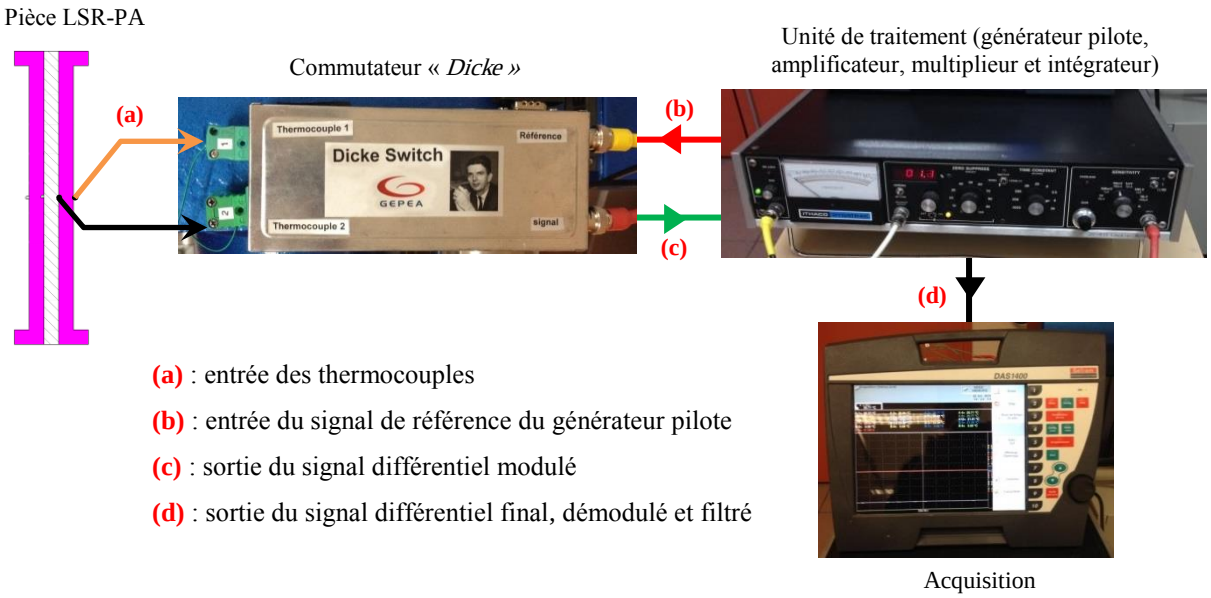


Fig. 49 : Schéma de la détection différentielle synchrone finale, utilisée pour mesurer la réticulation du LSR

Sur le dispositif expérimental, la modulation du signal est réalisée dans un commutateur « Dicke » à 400 Hz ayant trois entrées, les deux thermocouples (mesure

et référence) d'un côté, et le signal de référence arrivant du générateur pilote de l'autre côté (Fig. 50).



(a) : entrée des thermocouples

(b) : entrée du signal de référence du générateur pilote

(c) : sortie du signal différentiel modulé

(d) : sortie du signal différentiel final, démodulé et filtré

Fig. 50 : Mise en place expérimentale des composants de la détection différentielle synchrone

Le signal de sortie est envoyé vers une unité contenant tout l'ensemble de traitement synchrone : amplificateur sélectif, multiplieur, intégrateur et générateur pilote. Le signal final démodulé est affiché ensuite sur la même unité d'acquisition (*DAS 1400*) utilisée pour les mesures thermiques.

Annexe 10 : Plan d'expériences

	Facteurs influents étudiés					Facteurs constants		Critères mesurés		
Numéro de l'essai	**PA** *naturel = -1 chargé = +1*	**PC** *sans PC = -1 avec PC = +1*	**T_i** *(°C)*	**T_f** *(°C)*	**V** *($K.min^{-1}$)*	**t_1** *(s)*	**t_2** *(s)*	**F** (N)	**γ** (%)	**Faciès**
1	-1	-1	40	120	5,0	150	420			
2	-1	-1	80	120	5,0	150	380			
3	-1	-1	40	180	5,0	150	60			
4	-1	-1	80	180	5,0	150	60			
5	-1	-1	40	120	60,0	150	480			
6	-1	-1	80	120	60,0	150	480			
7	-1	-1	40	180	60,0	150	300			
8	-1	-1	80	180	60,0	150	310			
9	-1	-1	40	150	32,5	150	330			
10	-1	-1	80	150	32,5	150	330			
11	-1	-1	60	120	32,5	150	450			
12	-1	-1	60	180	32,5	150	300			
13	-1	-1	60	150	5,0	150	60			
14	-1	-1	60	150	60,0	150	320			
15	-1	-1	60	150	32,5	150	330			
16	-1	+1	40	120	5,0	150	420			
17	-1	+1	80	120	5,0	150	380			
18	-1	+1	40	180	5,0	150	60			
19	-1	+1	80	180	5,0	150	60			
20	-1	+1	40	120	60,0	150	480			
21	-1	+1	80	120	60,0	150	480			
22	-1	+1	40	180	60,0	150	300			
23	-1	+1	80	180	60,0	150	310			
24	-1	+1	40	150	32,5	150	330			
25	-1	+1	80	150	32,5	150	330			
26	-1	+1	60	120	32,5	150	450			
27	-1	+1	60	180	32,5	150	300			
28	-1	+1	60	150	5,0	150	60			
29	-1	+1	60	150	60,0	150	320			
30	-1	+1	60	150	32,5	150	330			
31	+1	-1	40	120	5,0	150	420			
32	+1	-1	80	120	5,0	150	380			
33	+1	-1	40	180	5,0	150	60			
34	+1	-1	80	180	5,0	150	60			
35	+1	-1	40	120	60,0	150	460			
36	+1	-1	80	120	60,0	150	460			
37	+1	-1	40	180	60,0	150	270			
38	+1	-1	80	180	60,0	150	260			
39	+1	-1	40	150	32,5	150	260			
40	+1	-1	80	150	32,5	150	280			
41	+1	-1	60	120	32,5	150	440			
42	+1	-1	60	180	32,5	150	200			
43	+1	-1	60	150	5,0	150	60			
44	+1	-1	60	150	60,0	150	300			
45	+1	-1	60	150	32,5	150	300			
46	+1	+1	40	120	5,0	150	420			
47	+1	+1	80	120	5,0	150	380			
48	+1	+1	40	180	5,0	150	60			
49	+1	+1	80	180	5,0	150	60			
50	+1	+1	40	120	60,0	150	460			
51	+1	+1	80	120	60,0	150	460			

52	+1	+1	40	180	60,0	150	270			
53	+1	+1	80	180	60,0	150	260			
54	+1	+1	40	150	32,5	150	260			
55	+1	+1	80	150	32,5	150	280			
56	+1	+1	60	120	32,5	150	440			
57	+1	+1	60	180	32,5	150	200			
58	+1	+1	60	150	5,0	150	60			
59	+1	+1	60	150	60,0	150	300			
60	+1	+1	60	150	32,5	150	300			

Tableau 5 : Plan d'expériences final représentant les facteurs influents étudiés, les facteurs constants et les critères à mesurer

Annexe 11 : Régression linéaire multiple [12,13]

Nous allons supposer qu'un expérimentateur doit étudier un système *S* (Fig. 51) dont la mesure du critère *y*, appelée réponse, dépend de *k* variables d'entrée contrôlables « x_1,..., x_k », appelées variables explicatives ou variables naturelles.

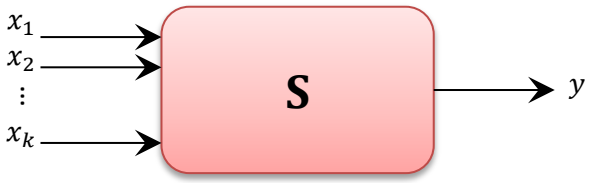


Fig. 51 : Système S avec k variables d'entrée et une réponse y

La réponse *y* peut s'écrire de la manière suivante (Eq. 9) :

$$y = f(x_1, \dots, x_k) + \varepsilon \qquad \textit{Eq. 9}$$

Où *f* est une fonction et ε est un terme d'erreur. En général, nous supposons que ε est une variable aléatoire d'espérance mathématique $E(\varepsilon) = 0$ et de variance $V(\varepsilon) = \sigma^2$.

11.1. Calcul des modèles de critères

En pratique, il est rarement possible de connaitre la forme exacte de la fonction *f*. Pour cette raison, l'expérimentateur sera amené à fixer lui-même une fonction qui permettra d'approximer le mieux possible la vraie fonction *f*. Nous nous intéresserons ici aux approximations de la forme présentée dans l'Eq. 10.

$$y = a_0 + a_1 g_1(x_1, \dots, x_k) + \dots + a_{p-1} g_{p-1}(x_1, \dots, x_k) + \varepsilon \qquad \textit{Eq. 10}$$

Où « $g_1(x_1,..., x_k)$,..., $g_{p-1}(x_1,..., x_k)$ » sont $p-1$ fonctions des variables explicatives « x_1,..., x_k » appelées variables de régression. Les termes « a_0,..., a_{p-1} » sont les *p* coefficients de régression. Par la suite, nous omettrons de préciser (x_1,..., x_k) dans la variable de régression $g_j(x_1,..., x_k)$ et nous noterons tout simplement g_j.

Le modèle correspondant à la relation de l'Eq. 10 peut prendre plusieurs formes, il peut être linéaire (Eq. 11), linéaire avec interactions (Eq. 12) ou quadratique (Eq. 13) pour chaque critère mesuré.

$$y = a_0 + a_1 \underbrace{x_1}_{g_1} + a_2 \underbrace{x_2}_{g_2} + \dots + a_{p-1} \underbrace{x_k}_{g_{p-1}} \qquad \textit{Eq. 11}$$

$$y = a_0 + a_1 \underbrace{x_1}_{g_1} + a_2 \underbrace{x_2}_{g_2} + \dots + a_{p-1} \underbrace{x_{k-1}x_k}_{g_{p-1}} \qquad \textit{Eq. 12}$$

$$y = a_0 + a_1 \underbrace{x_1}_{g_1} + a_2 \underbrace{x_2}_{g_2} + a_3 \underbrace{x_1^2}_{g_3} + a_4 \underbrace{x_2^2}_{g_4} + \cdots + a_{p-1} \underbrace{x_{k-1}x_k}_{g_{p-1}} \qquad \textit{Eq. 13}$$

Dans notre étude, nous nous intéressons aux modèles linéaires avec interactions, pour lesquels le nombre de coefficients de régression *p* est donné par l'Eq. 14.

$$p = 1 + \frac{k(k+1)}{2} \qquad \textit{Eq. 14}$$

Dans notre cas, avec 5 variables d'entrée (ou 5 facteurs influents sur l'adhésion LSR-PA), nous aurons 16 coefficients de régression (Eq. 15).

$$\begin{aligned} y = {} & a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_5x_5 + a_6x_1x_2 + a_7x_1x_3 + a_8x_1x_4 \\ & + a_9x_1x_5 + a_{10}x_2x_3 + a_{11}x_2x_4 + a_{12}x_2x_5 + a_{13}x_3x_4 + a_{14}x_3x_5 + a_{15}x_4x_5 \end{aligned} \qquad \textit{Eq. 15}$$

Pour estimer ces coefficients « a_0,..., a_{p-1} » du modèle défini par la relation, nous allons supposer que l'expérimentateur a réalisé $n > p$ expériences. Lors de la *i ème* expérience, nous avons fixé les valeurs « $x_{i,1}$,..., $x_{i,k}$ » pour chacune des *k* variables explicatives « x_1,..., x_k » et nous avons observé la valeur y_i de la variable réponse. A partir des valeurs « $x_{i,1}$,..., $x_{i,k}$ » nous pouvons calculer les variables de régression « $g_{i,1}$,..., $g_{i,p-1}$ » et nous obtenons ainsi un système de *n* équations à *p* inconnues (Eq. 16).

$$\begin{aligned} y_1 &= a_0 + a_1g_{1,1} + a_2g_{1,2} + \cdots + a_{p-1}g_{1,p-1} + \varepsilon_1 \\ y_2 &= a_0 + a_1g_{2,1} + a_2g_{2,2} + \cdots + a_{p-1}g_{2,p-1} + \varepsilon_2 \\ &\vdots \quad \vdots \quad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \\ y_n &= a_0 + a_1g_{n,1} + a_2g_{n,2} + \cdots + a_{p-1}g_{n,p-1} + \varepsilon_n \end{aligned} \qquad \textit{Eq. 16}$$

Afin de pouvoir analyser le système d'équations ci-dessus, nous allons le transformer sous la forme matricielle suivante (Eq. 17) :

$$y = Ga + \varepsilon \qquad \textit{Eq. 17}$$

$$y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} \quad G = \begin{pmatrix} 1 & g_{1,1} & \cdots & g_{1,p-1} \\ 1 & g_{2,1} & \cdots & g_{2,p-1} \\ \vdots & & \vdots & \\ 1 & g_{n,1} & \cdots & g_{n,p-1} \end{pmatrix} \quad a = \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_{p-1} \end{pmatrix} \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{pmatrix}$$

y est le vecteur de variables réponses de dimension *(n × 1)*, **G** est la matrice des variables de régression de dimension *(n × p)*, *a* est le vecteur des coefficients de régression de dimension *(p × 1)* et *ε* est le vecteur des erreurs de dimension *(n × 1)*.

Pour estimer les coefficients de régression « a_0,..., a_{p-1} », il suffit de calculer la matrice **C** de dimension *(p × p)* selon l'Eq. 18.

$$\boldsymbol{C} = (\boldsymbol{G}^T\boldsymbol{G})^{-1} \qquad \textit{Eq. 18}$$

Nous obtenons un vecteur $\hat{a}$ de dimension $(p\times\ 1)$ des coefficients de régression estimés (Eq. 19).

$$\widehat{\boldsymbol{a}} = \boldsymbol{C}\boldsymbol{G}^T\boldsymbol{y} \qquad \textit{Eq. 19}$$

Pour obtenir les réponses estimées « $\hat{y}_1,\ldots, \hat{y}_n$ », il suffit de calculer la matrice **H** (Eq. 20) symétrique idempotente ($\mathbf{H^2 = H}$) de dimension $(n \times n)$. Le vecteur $\hat{y}$ est donné par l'Eq. 21.

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{G}\boldsymbol{C}\boldsymbol{G}^T \qquad \textit{Eq. 20}$$

$$\widehat{\boldsymbol{y}} = \boldsymbol{H}\boldsymbol{y} \qquad \textit{Eq. 21}$$

11.2. Ordre d'influence

Soit $\bar{y}$ la moyenne des observations de la variable réponse *y*. Elle est donnée par l'Eq. 22.

$$\bar{y} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} y_i \qquad \textit{Eq. 22}$$

Nous définissons les sommes de carrés *SSR*, *SSE* et *SST* comme étant la somme des carrés de régression (Eq. 23), la somme des carrés des erreurs (Eq. 24) et la somme des carrés totale respectivement (Eq. 25).

$$SSR = \sum_{i=0}^{n} (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \qquad \textit{Eq. 23}$$

$$SSE = \sum_{i=0}^{n} (y_i - \hat{y}_i)^2 \qquad \textit{Eq. 24}$$

$$SST = \sum_{i=0}^{n} (y_i - \bar{y})^2 = SSR + SSE \qquad \textit{Eq. 25}$$

À partir des termes *SSR* et *SSE*, nous définissons la régression quadratique moyenne (Mean Square due to Regression) *MSR* (Eq. 26) et l'erreur quadratique moyenne (Mean Square due to Error) *MSE* (Eq. 27).

$$MSR = \frac{SSR}{p-1} \qquad \textit{Eq. 26}$$

$$MSE = \frac{SSE}{n-p} \qquad \textit{Eq. 27}$$

Pour savoir si une variable de régression g_j contribue au modèle de manière significative, il faut tester la valeur a_j du coefficient de régression correspondant. Si nous montrons que $a_j = 0$, la variable g_j pourra être supprimée du modèle en la considérant comme non significative. Le test qui nous intéresse est donc le suivant (Eq. 28) :

$$inf = 1 - 2\left[1 - F_T\left(\frac{|\hat{a}_j|}{\sqrt{c_{jj}\ MSE}}\ |n-p|\right)\right] \leq 0{,}95 \qquad \textit{Eq. 28}$$

F_T est un terme lié à la loi de Student, $\hat{a}_j$ est le coefficient de régression estimé, c_{jj} est l'élément diagonal de la matrice **C** (Eq. 18) correspondant à $\hat{a}_j$. Si le résultat du test est vrai, le coefficient de régression a_j peut être considéré nul, le variable g_j peut donc être supprimé. Si non, la variable est considérée comme influant significativement.

Références bibliographiques

[1] W. Noll, *Chemistry and Technology of Silicones* (1st ed.), Elsevier Science, 1968.

[2] S. Patai, Z. Rappoport et al., *The chemistry of organic silicon compounds* (2nd ed.), Wiley, 1998.

[3] A.M. Muzafarov, *Silicon Polymers* (1st ed.), Springer, 2011.

[4] E.G. Rochow, *The direct synthesis of organosilicon compounds*, Journal of the American Chemical Society. 67 (1945) 963-965.

[5] E.G. Rochow, *Methyl silicones and related products*, US Patent 2258218, 1941.

[6] U. Deschler, P. Kleinschmit et al., *3-Chloropropyltrialkoxysilanes—Key Intermediates for the Commercial Production of Organofunctionalized Silanes and Polysiloxanes*, Angewandte Chemie International Edition in English. 25 (1986) 236-252.

[7] D. Andrejewski, T. Dubay et al., *Roll crusher to produce high purity polycrystalline silicon chips*, US7270706 B2, 2007.

[8] J.M. Zeigler and F.W.G. Fearon, *Silicon-based polymer science: a comprehensive resource* (1st ed.), American Chemical Society, 1990.

[9] Lugand-Aciers™, *Catalogue Lugand Aciers™ 2015*, January 2015, http://www.lugand-aciers.fr/societe-fr.html

[10] M.C. Le, *Effet de la pression sur le comportement en mise en oeuvre des polymères*. PhD thesis, Université de Nantes (2011).

[11] Kunze®, *Graphite films*, Novembre 2014, http://www.heatmanagement.com/en/products/graphite-films,9

[12] D.C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments* (6th ed.), John Wiley & Sons, Limited, 2007.

[13] P. Castagliola, *Interprétation des données*, Département QLIO, IUT de Nantes. (2014) 39-51.

Analyse du comportement thermo-rhéo-cinétique et de l'adhésion des silicones liquides

Le silicone liquide (LSR) est un élastomère bi-composant réticulable à chaud, dont la formulation peut être ajustée selon le domaine d'application. La formulation auto-adhérente permet le surmoulage du LSR sur des pièces plastiques par des méthodes d'injection bi-matières. Dans la présente étude, nous analysons ce procédé de surmoulage dans des conditions de mise en œuvre industrielles en vue de déterminer les facteurs influents sur la qualité de l'adhésion.

Dans un premier temps, la caractérisation thermo-rhéo-cinétique du LSR nous permet de comprendre le comportement thermique et rhéologique de la matière, et de calculer le modèle cinétique décrivant la réticulation.

Le modèle, ainsi que les paramètres mesurés, sont utilisés dans la conception d'un moule qui sert à la réalisation des essais de surmoulage du LSR sur des pièces en thermoplastique dans des conditions contrôlées. Pour cela, le moule est instrumenté et régulé thermiquement pour simuler et reproduire les conditions de mise en œuvre industrielles. Une instrumentation permettant la détection in-situ de la réticulation du LSR, avec modulation du signal, est également intégrée dans le moule.

Les facteurs influents sur le procédé de surmoulage sont ensuite étudiés et présentés dans un plan d'expérience. Les pièces surmoulées sont caractérisées en cisaillement en mesurant des critères liés à l'adhésion, dont la force de rupture et la déformation. L'analyse des résultats permettra de déterminer l'influence de chaque facteur sur la qualité de l'adhésion et de calculer des modèles décrivant le phénomène.

Mots-clés **:** Silicone LSR, Adhésion, Surmoulage, Détection in-situ, Conception, Caractérisation, Thermique, Cinétique.

Analysis of the thermo-rheo-kinetic behavior and the adhesion of Liquid Silicone Rubber

The Liquid Silicone Rubber (LSR) is a two-component elastomer that crosslinks at high temperature, its formulation can be adjusted depending on the application domain. The self-adhesive formulation of LSR allows its overmolding onto plastic parts through bi-material injection methods. In this study, the LSR-plastic overmolding is analyzed in industrial implementation conditions in order to identify the key factors influencing the adhesion quality.

Initially, thermo-rheo-kinetic characterization of LSR allows us to understand the thermal and rheological behavior, and calculate the kinetic model that describes the material crosslinking process.

The model and the measured parameters are used in the design of a mold dedicated for performing the LSR-plastic overmolding tests under controlled conditions. As such, the mold is instrumented and thermally controlled to simulate and reproduce the industrial implementation conditions. Thermocouples instrumentation is also integrated into the mold for in-situ detection of the LSR crosslinking reaction. It uses the modulation of signal method.

Then, influential factors on the overmolding process are studied and presented in an experimental design. The overmolded parts are characterized by shear test to measure the adhesion criteria, including the breaking stress and the shear strain. The analysis of the results determines the influence of each factor on the quality of adhesion and computes the models that describe the phenomenon.

Keywords: Liquid Silicone Rubber, Adhesion, Overmolding, In-situ detection, Conception, Characterization, Thermal, Kinetic.