

## Caractérisation de mousses de polyuréthanes au cours du procédé de fabrication

J. Bikard<sup>1</sup>, R. Bouayad<sup>1,2</sup>, J.F. Agassant<sup>1</sup>

1 - CEMEF - Ecole des Mines de Paris  
1 rue Claude Daunesse 06 904  
Sophia Antipolis Cedex - France  
[jerome.bikard@ensmp.fr](mailto:jerome.bikard@ensmp.fr)

2- FAURECIA Sièges Automobile S.A.  
Z.I. Brières-les-Scellés B.P. 89  
91152 Etampes Cedex

### Résumé :

*Les mousses flexibles polyuréthanes sont très utilisées dans l'industrie. Afin d'éviter l'apparition de défauts, les conditions de mise en œuvre doivent être mieux contrôlées. La qualité de ces mousses thermodurcissables dépend principalement des cinétiques de deux réactions chimiques concomitantes: la première crée du CO<sub>2</sub> dissout dans la matrice fluide et la seconde conduit à la polymérisation de la mousse. Le moussage est modélisé comme l'expansion d'un fluide rhéofluidifiant compressible dans lequel une phase gazeuse est mélangée. Son comportement thermomécanique dépend du taux de gaz et des propriétés rhéologiques de la matrice polymère, qui sont corrélés aux degrés d'avancement des deux réactions chimiques. Une méthode éléments finis mixtes avec une approche multidomaine est utilisée pour simuler l'expansion de la mousse dans un moule cylindrique. Une approche expérimentale (RheoFoam) est proposée afin d'identifier les paramètres du modèle.*

### Abstract :

*Flexible polyurethane foams are usually used in industry. In order to prevent the apparition of defects, process conditions have to be better controlled. The quality of these thermosetting polymer foams depends mainly on kinetics of two concomitant chemical reactions: the first one creates CO<sub>2</sub> dissolved into the fluid matrix and the second one leads to the polymerization. The foaming is modelled as the expansion of a shear-thinning diphasic compressible fluid in which a gas phase is mixed. Its thermomechanical behavior depends on the gas rate and on the material properties of the polymer matrix, which can be correlated to the curing rates of the chemical reactions. A mixed finite element method with multidomain approach is used to simulate the expansion in a cylindrical mould. An experimental protocol (RheoFoam) is proposed in order to identify some parameters of the model.*

### Mots clefs:

**Expansion de mousse, réactions chimiques, expérimentation.**

## 1 Introduction

Les mousses thermodurcissables flexibles (polyuréthanes par exemple) sont utilisées pour de nombreuses applications industrielles (sièges ou matelas entre autres). La plupart des mousses thermodurcissables sont réalisées à partir d'un mélange de liquides au caractère plutôt newtonien, parfois pseudoplastique, au sein duquel un certain nombre de réactions chimiques fortement exothermiques (au moins deux réactions principales) prennent place de manière concomitante. La première d'entre elles génère un gaz dissout dans le mélange qui, par sursaturation, diffuse dans des poches de gaz nucléées thermodynamiquement viables, lesquelles, en se dilatant, confèrent au liquide une structure cellulaire. En parallèle, une réaction de polymérisation conduit à la création d'un réseau de macromolécules réticulées dans les parois intercellulaires de la mousse en cours de fabrication. Le comportement des parois évolue rapidement de celui d'un liquide newtonien à celui d'un solide (au moins d'un gel) viscoélastique [7,8]. L'expansion de la mousse, qui, au cours du procédé, peut avoisiner les

1000%, est stoppée par la réaction de polymérisation. Cependant, du fait de la géométrie complexe des moules utilisés, des écoulements pleinement 3D peuvent être observés, ce qui met en défaut les modèles analytiques ou numériques les plus simples. Par ailleurs, du fait de la concomitance des mécanismes (réactions chimiques, évolution rapide et hétérogène de la température, couplages rhéologiques forts), seul un modèle 3D incluant tous ces éléments peut être prédictif dans le cadre de la description d'un procédé industriel. L'objectif de ce travail est donc la mise en place, à l'échelle macroscopique, d'un modèle 3D thermodynamiquement admissible apte à rendre compte de l'évolution des propriétés d'une mousse polymère thermodurcissable au cours du procédé. Un protocole d'identification de ses paramètres est ensuite proposé, sur la base de comparaisons entre des expérimentations adéquates de l'expansion réactive en moule cylindrique et des simulations numériques de ces expérimentations.

## 2 Equations constitutives

Le modèle concerne la description d'un volume élémentaire supposé représentatif (V.E.R.) de la mousse (ordre de grandeur,  $1\text{mm}^3$ ) au cours du procédé. A l'échelle macroscopique, à  $t=0$ , une nappe initiale du mélange de polymères est déposée dans le moule, lequel est ensuite en général hermétiquement fermé. Le moule se remplit au cours du temps par expansion de la mousse (enrichissement en gaz du mélange donc dilatation des poches de gaz). A l'échelle mésoscopique, le V.E.R. (dont la masse est supposée constante au cours du temps) se dilate par évolution du taux de gaz ( $\phi$ ) qu'il contient. On s'intéresse donc ici aux équations constitutives du comportement thermomécanique homogénéisé du V.E.R. et à leur couplage avec les réactions de cinétiques chimiques [1,4,8]. D'un point de vue thermodynamique, les potentiels correspondant sont donc fonction de 3 variables d'état (le degré d'avancement de la réaction de dégazage  $\alpha$ , le degré de la réaction de polymérisation  $\beta$  et la température  $T$ ). La dissipation est également naturellement fonction du taux de déformation, le comportement rhéologique du mélange étant supposé dissipatif. La conservation de la masse du V.E.R. conduit à :

$$\nabla \cdot v = \frac{1}{1-\phi} \frac{d\phi}{dt} \quad (1)$$

où  $v$  est le champ de vitesse 3D et  $\nabla \cdot$  l'opérateur divergence. Or, puisque  $\nabla \cdot v$  est égal à la trace du tenseur taux de déformation ( $\varepsilon(v) = \nabla_{sym} v$ , où  $\nabla_{sym}$  désigne l'opérateur gradient symétrique), le comportement du V.E.R. sera donc compressible (on modélisera par exemple son comportement rhéologique par une loi pseudoplastique compressible). L'expansion du V.E.R. est assimilée à celle d'un milieu contenant une unique poche de gaz en expansion [1]. Ainsi, la loi d'expansion de la mousse peut être écrite sous la forme [4] :

$$\frac{d\phi}{dt} = \phi(1-\phi) \left[ \frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dt} - \frac{1}{p} \frac{dp}{dt} \right] \quad (2)$$

où  $p$  est le champ de pression. Les réactions de dégazage et de polymérisation sont modélisées par deux lois d'évolution de type Kamal [2] :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} + v \cdot \nabla \alpha = \lambda_g(T)(1-\alpha)^2 + \nabla \cdot (D_g \nabla \alpha) \quad (3)$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial t} + v \cdot \nabla \beta = \lambda_p(T) \beta^{\mu_p} (1 - \beta)^{\nu_p} \quad (4)$$

où  $D_g$  est la constante de diffusion du gaz dans le mélange,  $\lambda_g$  et  $\lambda_p$  les taux des deux réactions (fonction de la température) et  $\mu_p$  et  $\nu_p$  deux exposants. Le couplage rhéologique fort est assuré par une loi de Carreau-Arrhénius-Sherman-Macosko inspirée entre autre des travaux de Macosko [5], traduisant le fait que le comportement du V.E.R. s'adoucît par enrichissement en gaz (fonction  $f$ , éq. 5) et se durcit par polymérisation (fonction  $g$ , éq. 5) [6] :

$$\eta(\dot{\gamma}, \phi, \beta, T) = \eta_0(T) \left( 1 + a(T_{ref})^2 \dot{\gamma}^2 \right)^{\frac{m-1}{2}} f(\phi) g(\beta) \quad (5)$$

où  $\eta_0(T)$  est la viscosité au plateau newtonien,  $\dot{\gamma} = \sqrt{2\varepsilon(v):\varepsilon(v)}$  le second invariant du taux de déformation  $\varepsilon(v)$ ,  $a$  et  $m$  les paramètres de la loi de Carreau.  $f$  décrit le couplage rhéologique polymère/gaz et  $g$  le durcissement du polymère par réticulation. Du point de vue thermique, l'équation de la chaleur intègre les enthalpies des deux réactions chimiques. Cet aspect n'est pas décrit ici.

### 3 Méthode de résolution numérique

Les équations (1-5) sont fortement couplées et non-linéaires. D'un point de vue numérique, une méthode éléments finis en formalisme eulérien est utilisée, associée à une technique itérative. A chaque incrément, on calcule tout d'abord le champ de vitesse et de pression (utilisation de l'élément P1+/P1 satisfaisant au critère LBB [9]). La température, puis les degrés d'avancement  $\alpha$  et  $\beta$  sont alors déterminés, ainsi que le taux de gaz  $\phi$ . Enfin, dans le cadre du procédé d'injection de mousse thermodurcissable, l'interface libre mousse/air est calculée par le biais d'une fonction caractéristique (méthode V.O.F. [3], résolue comme nouvelle inconnue dans chaque intervalle de temps par une méthode Espace-Temps de type Galerkin discontinue. Le modèle est implémenté dans le logiciel commercial Rem3D® développé par le CEMEF [4].

### 4 Validation du modèle par confrontation à l'expérimentation

Les valeurs caractéristiques de certains paramètres peuvent être trouvées dans la littérature. En revanche, du fait de la cinétique d'expansion, (environ  $1\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ), il est assez difficile de déterminer l'évolution de la viscosité équivalente de la mousse au cours de la réaction. Il est cependant possible, avec quelques approximations, de déterminer cette évolution par le biais de quelques expérimentations :

- cisaillement du mélange réactif dans un rhéomètre plan/plan, afin de déterminer la cinétique de polymérisation (non détaillé dans ce papier),
- essai d'expansion en moule cylindrique fermé instrumenté (RhéoFoam, développé au CEMEF), afin de déterminer la cinétique de gonflement, par corrélation entre autres à la pression dans le moule, à la température, au volume de gaz récupéré après expansion (cf. Fig. 1).

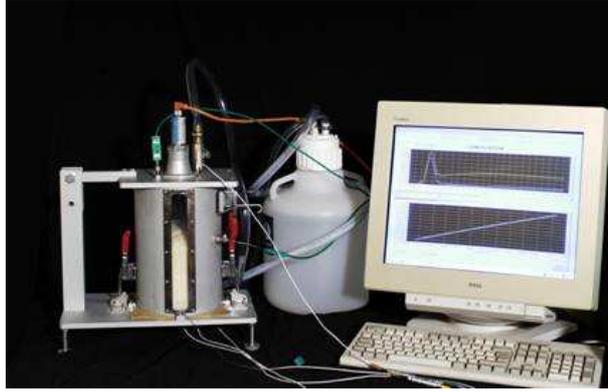


Figure 1. RhéoFoam développé par le CEMEF

#### 4.1. Résolution analytique du système d'équations – Mesures expérimentales

Dans le cas d'un tel moule cylindrique, la vitesse d'expansion peut être supposée uniquement verticale. La résolution du système d'équation (1) à (5) est alors analytiquement possible, en supposant le quasi-équilibre mécanique en présence de gravité, en supposant les champs  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\eta$  quasi-homogènes. Le champ de viscosité peut s'exprimer en  $r=0$  par :

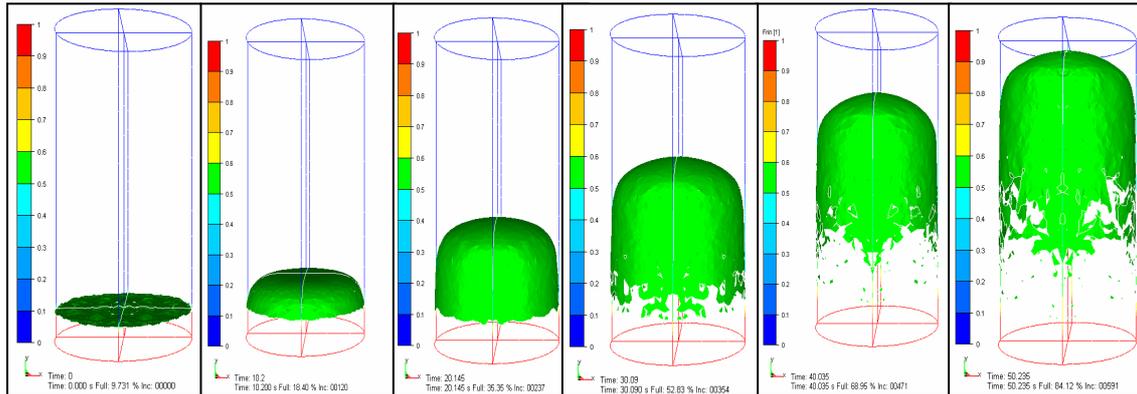
$$\eta(0,t) = \frac{(p_b - p_s - \rho gh(0,t))R^2}{4h(0,t)w(0,h,t)} \quad (6)$$

où  $p_b$  est la pression mesurée à la base du cylindre en  $r=0$ ,  $p_s$  est la pression mesurée hors de la mousse,  $h(0,t)$  est la hauteur du cylindre en  $r=0$  et  $w(0,h,t)$  est la vitesse d'expansion de la surface libre de la mousse en  $r=0$ . La connaissance de ces grandeurs permet donc de calculer la viscosité équivalente de la mousse par l'équation (6). Par ailleurs, les essais rhéologiques qui ont été conduits permettent de déterminer directement les modules élastiques et visqueux de la mousse. Ces essais rhéologiques permettent donc d'identifier les paramètres des lois cinétiques (équations (3) et (4)) alors que le Rhéofoam, couplé à ces mesures rhéologiques permet de remonter par une méthode des moindres carrés aux fonctions  $f$  et  $g$  intervenant dans l'équation (5).

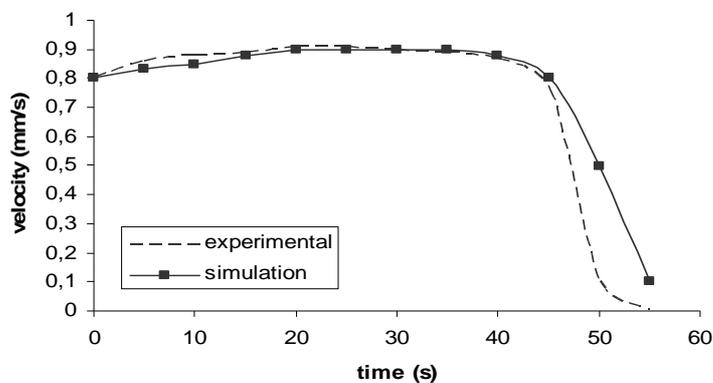
#### 4.2. Résolution numérique et comparaison

Une simulation de l'expansion est réalisée dans un maillage du moule expérimental, en utilisant les paramètres identifiés par la méthode décrite ci-dessus. Les résultats sont présentés figures 2 et 3.

La figure 3 montre une bonne corrélation entre l'expérimentation et la simulation jusqu'à 45 secondes environ. Au-delà de cette valeur, l'arrêt de l'expansion est plus brutal que la simulation le prédit. Deux raisons semblent justifier cet écart. Ni la diffusion des gaz à travers la surface libre (on mesure expérimentalement avec le Rhéofoam qu'environ 30% des gaz récupérés hors du moule d'expansion proviennent par diffusion du  $\text{CO}_2$  créée par la réaction de dégazage) ni la viscoélasticité n'ont été prise en compte (la mousse est numériquement traitée comme un solide indéformable lorsque la réaction de polymérisation est terminée).



**Figure 2.** Simulation d'une expansion de mousse avec Rem3D. Position de l'interface libre de la mousse à  $t = 0, 10, 20, 30, 40$  et  $50$ s.



**Figure 3.** Evolution des vitesses d'expansion expérimentale et numérique

## 5. Conclusion

Un modèle 3D d'injection de mousse thermodurcissable a été présenté. Afin d'identifier ses multiples paramètres, deux types d'expérimentations ont été envisagées : les premières du type « essai rhéologique » (cisaillement plan de la mousse en cours de polymérisation), les secondes du type « essai d'expansion » en moule cylindrique. Via une méthode d'optimisation de type Moindres Carrés, les paramètres ont été identifiés globalement. Enfin, des simulations numériques de ces essais ont été réalisées afin de valider le protocole et les paramètres précédemment identifiés.

## Remerciements

Les auteurs remercient P. Motte et S. Vézine de la société FAURECIA S.A. pour leur soutien financier.

**Références**

- [1] Amon M., Denson D. C. A study of the dynamics of foam growth: analysis of the growth of closely spaced spherical bubbles, *Polym. Eng. Sci.*, 24 1984, p. 1026-1034
- [2] Aranguren M.I., Williams R.J.J. Kinetic and statistical aspects of the formation of polyurethanes from toluene diisocyanate, *Polymer* 1986, p. 27 425
- [3] Bigot E., Coupez T., Capture of 3D moving free surfaces and material interfaces by mesh deformation. In: *Proceedings ECCOMAS 2000*, Barcelona, CD Rom (2000)
- [4] Bikard J., Bruchon J., Coupez T., Silva L.: Numerical simulation of 3D Polyurethane expansion during manufacturing process. *A paraître dans Colloid & Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Special Issue Eufoam 2006
- [5] Bikard J., Bruchon J., Coupez T., Vergnes B.: Numerical prediction of the foam structure of polymeric materials by direct 3D simulation of their expansion by chemical reaction based on a multidomain method. *Journal of Material Science*, 40, 2005, p. 5875-5881
- [6] Castro J.M., Macosko C.W., Kinetics and rheology of typical polyurethane reaction injection molding systems, *SPE ANTEC Tech. Papers*, 1980, p.434-438
- [7] Everitt S.L., Harlen O.G., Wilson H.J., Read D.J., Bubble dynamics in viscoelastic fluids with application to reacting and non-reacting polymer foams, *J. Non Newt. Fluid Mech.*, 114 2003, P. 83-107
- [8] Lefebvre L., Keunings R. Mathematical Modelling and Computer Simulation of the Flow of Chemically-Reacting Polymeric Foams. In: *Mathematical Modelling for Materials Processing*, Cross M., Pittman J.F.T., Wood R.D. (eds). Clarendon Press: Oxford, 1993, p. 399-417
- [9] Pichelin E., Coupez T., Finite element solution of the 3D mold filling problem for viscous incompressible fluid. *Comput. Meth. Appl. Mech. Eng.* 163, 1999, p. 359-371