
Modélisation de la nucléation et de la croissance de bulles

5.1	Positionnement de l'étude	148
5.1.1	Les différentes approches et les modèles développés dans la littérature . . .	148
5.1.2	L'approche de modélisation utilisée dans cette étude	148
5.2	La démarche de simulation	152
5.2.1	Principe de la démarche suivie	152
5.2.2	Les différentes étapes	155
5.3	Résultats obtenus	159
5.3.1	Validation du modèle - comparaison avec la littérature	159
5.3.2	Comparaison avec les résultats expérimentaux	165
5.4	Conclusion	170

Ce chapitre est consacré à la modélisation et à la simulation de la nucléation et de la croissance de bulles. La première partie détaille les équations utilisées du modèle retenu. La deuxième partie détaille la démarche de simulation de ce modèle. Enfin, la dernière partie est une application de cette modélisation, avec notamment des comparaisons avec les précédents articles de la littérature.

5.1 Positionnement de l'étude

5.1.1 Les différentes approches et les modèles développés dans la littérature

Il a été expliqué précédemment que le moussage de polymère pouvait avoir lieu soit dans un réacteur fermé, soit dans un réacteur ouvert comme une extrudeuse. On parle alors respectivement de procédé *batch* ou continu. La différence majeure entre ces deux approches, dans une optique de modélisation / simulation, est le fait que le polymère soit en écoulement - cas de l'extrusion - ou pas. Il faut donc prendre en compte l'écoulement du polymère dans la filière pour la résolution de la nucléation et de la croissance dans le cas d'une approche en continu. Le chapitre *État de l'art* a montré que plusieurs modèles avaient été développés dans la littérature pour estimer la nucléation et la croissance des bulles.

Par exemple, le modèle développé par SHAFI et al. [Shafi1996 ; Shafi1997a ; Shafi1997b] consiste à résoudre simultanément la nucléation et la croissance des bulles dans une approche *batch*. Dans ce modèle, les équations nécessaires pour la résolution de la croissance des bulles ont été modifiées en prenant en compte le concept de volume d'influence. Cette modification va être explicitée dans la partie suivante. Une des spécificités dans cette simulation est que la pression de la phase continue (le polymère) est constante au cours du temps et égale à la pression finale. Dans l'étude de MAO et al. [Mao2006], il a été choisi d'utiliser le même modèle que pour SHAFI et al.

Dans l'étude de TAKI [Taki2008], le modèle développé par SHAFI et al. a été mis en œuvre en appliquant cette fois-ci un profil de pression de la phase continue décroissant linéaire. Ceci a été fait en restant dans une approche *batch*. Appliquer un profil de pression du polymère décroissant complexifie fortement le problème, car il faut gérer la croissance des bulles dans un milieu avec des propriétés variant au cours du temps.

Pour LEUNG et al. [Leung2006], le choix s'est également porté sur un profil de pression du milieu continu décroissant, mais ce profil de pression commence par un fort saut de pression suivi d'une décroissance linéaire. Cependant, dans cette simulation, seule la croissance est prise en compte et la résolution des équations de croissance ne se fait pas par le modèle du volume d'influence.

Enfin, pour SHIMODA et al. [Shimoda2001], il est également question d'utiliser le modèle de SHAFI et al., mais cette fois-ci dans une approche continue. Dans cette simulation, il faut donc prendre en compte l'écoulement du polymère le long de la filière, ainsi que le changement de pression du milieu continu.

La gestion de la pression du milieu continu dans les modèles présentés ci-dessous est faite de façon différente. La figure 5.1 en est une représentation graphique.

5.1.2 L'approche de modélisation utilisée dans cette étude

a. Le choix du modèle

Le paragraphe précédent a permis de voir que, sur les cinq approches présentées, le modèle développé par SHAFI et al., consistant à utiliser le volume d'influence pour résoudre la croissance des bulles, était le plus utilisé. De plus, les différentes applications de ce modèle ont montré qu'il était possible de le mettre en œuvre avec un profil de pression du polymère décroissant.

Expérimentalement, il a été observé qu'avec la diminution de la température de la filière, la pression avant celle-ci pouvait être plus élevée et que ceci mène à un saut de pression plus

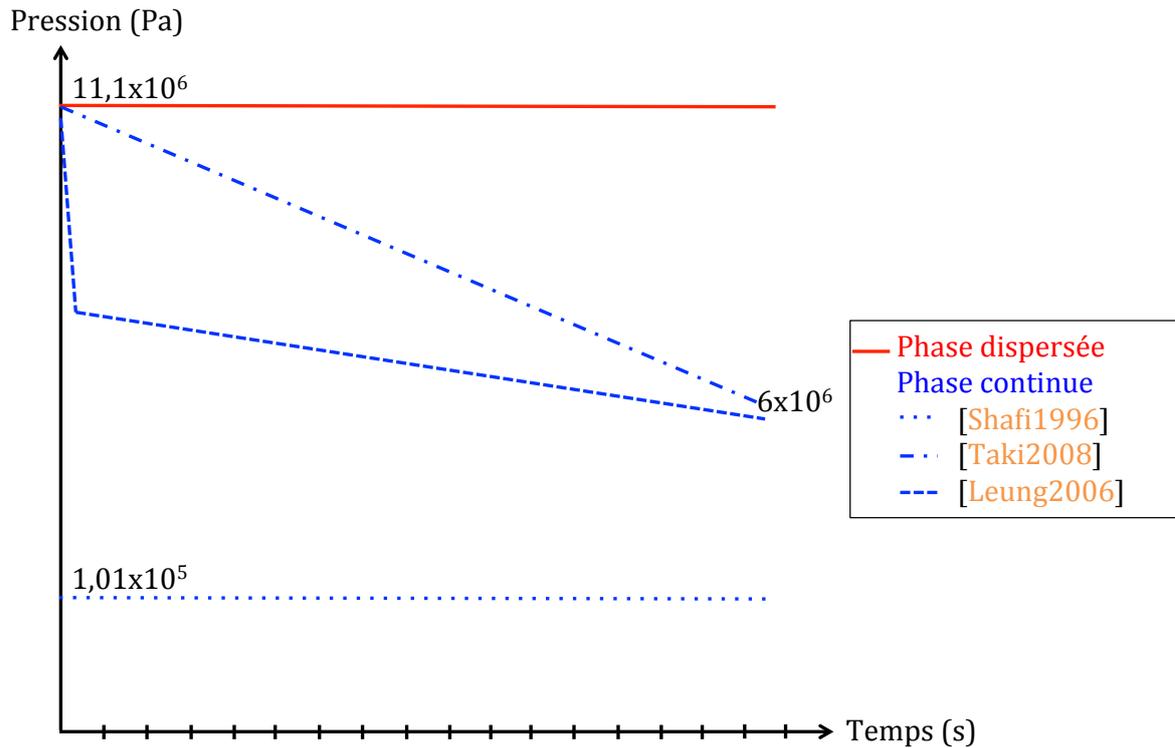


Figure 5.1 – Représentation de la pression de la phase dispersée (les bulles de gaz) et de la phase continue (le polymère fondu) selon [Leung2006 ; Shafi1996 ; Taki2008]

important. Les photographies MEB ont de plus montré que la nucléation était fortement favorisée lors des essais à faible température de filière.

L'objectif choisi pour cette modélisation sera de mettre en œuvre le modèle de SHAFI et al. pour être capable de prédire la densité cellulaire. Cela permettra d'identifier les cinétiques de nucléation et de croissance pour mieux appréhender le changement de phénoménologie lors du moussage. Dans un premier temps, il a été envisagé de prendre en compte l'écoulement au sein de la filière comme l'ont fait SHIMODA et al. [Shimoda2001]. Dans un second temps, en raison de la complexité du modèle développé par [Shafi1996], seul le changement de pression du polymère pour représenter l'extrusion-moussage a été pris en compte. Ceci revient donc à réaliser la modélisation en se basant sur la méthode développée par TAKI [Taki2008] pour le changement de pression.

b. La mise en œuvre : paramètres considérés et mise en équations

Dans cette approche, on considère un volume d'influence $V_s(t)$ autour de chaque bulle (cf. figure A.1, page 198). Ce volume d'influence est un volume réservé par la bulle dans lequel il ne peut pas y avoir nucléation d'une autre bulle. À l'opposé, le volume de non-influence $V_L(t)$ est le volume restant dans le polymère et disponible pour la nucléation de nouvelles bulles. Ces équations sont réécrites dans l'annexe A.1.1, page 197.

À chaque pas de temps t , la nucléation a lieu s'il reste suffisamment de volume de non-influence, (voir annexe A.1.2, page 199). Quand ce volume de non-influence devient trop petit, il ne peut plus y avoir de nucléation. À partir de ce moment là, le nombre de populations de bulles est

donc connu et constant et il est possible de passer à l'étape suivante : la croissance des bulles (cf. annexe A.1.3, page 199).

Une des hypothèses de cette approche de modélisation est que les bulles n'interagissent pas entre-elles et donc ne coalescent pas. Il en résulte qu'au temps final t_f , lorsque le volume de non-influence est devenu trop petit et que la nucléation s'est arrêtée, le nombre de bulles devient également constant et connu. Malgré tout, les bulles continuent à grossir en consommant le gaz dissous dans le volume d'influence $V_s(t)$, jusqu'à atteindre l'équilibre. Lors de cette étape, il n'est pas possible de connaître le temps "d'équilibre", car il dépend de la vitesse de croissance des bulles qui est inconnu.

c. Influence de la pression du milieu extérieur à la bulle et adimensionnalisation

Pour simplifier numériquement le problème, une adimensionnalisation est réalisée en se basant sur ce qui a été fait par SHAFI et al. [Shafi1996]. Deux cas se présentent : la pression du milieu extérieur à la bulle (la phase continue donc le polymère) est constante ou décroissante, et ceci a une influence sur l'adimensionnalisation. En effet, pour pouvoir réaliser l'adimensionnalisation, il faut se situer dans un cas où la pression de la phase continue est constante, car toutes les grandeurs physiques du problème dépendent directement ou indirectement de cette pression. Lorsque $P_{\text{polymère}}$ est constante, l'adimensionnalisation est faite directement, tandis que lorsque $P_{\text{polymère}}$ est décroissante, il faut découper le profil de pression de façon à se trouver dans un cas où la pression est considérée constante. Ce découpage en pression est explicité dans le paragraphe suivant.

Une fois que la pression $P_{\text{polymère}}$ est constante, il est possible de réaliser l'adimensionnalisation. Par exemple, pour adimensionnaliser le temps et le rayon des bulles (donc leur volume), les grandeurs caractéristiques sont les suivantes :

- Le temps : le temps critique de transfert est défini comme la valeur d'adimensionnalisation du temps. Il est calculé grâce à l'équation :

$$t_c = \frac{4\eta}{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}} \quad (5.1.1)$$

- Le rayon : le rayon critique de la bulle est choisi comme référence pour l'adimensionnalisation des rayons ou encore des volumes. Il faut utiliser l'équation suivante pour le calculer :

$$R_c = \frac{2\gamma}{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}} \quad (5.1.2)$$

Pour calculer les grandeurs adimensionnelles (identifiées avec * par la suite), il faut donc diviser la grandeur dimensionnelle par la valeur d'adimensionnalisation. Par exemple, le temps adimensionnel s'exprime comme :

$$t^* = \frac{t}{t_c} \quad (5.1.3)$$

La définition des autres grandeurs sous forme adimensionnelle est développée dans l'annexe A.1.5 203.

Lors du calcul, si la pression initiale est telle que le milieu est sursaturé, alors il y aura nucléation dès les premiers instants et le taux de nucléation J ne pourra que décroître. En d'autres termes, le taux de nucléation initial J_0 est également le taux de nucléation maximal, car la nucléation de

bulles va désaturer le système tel que $J(t > 0) < J_0$. Dans ce cas, l'adimensionnalisation se fait par rapport à J_0 et la variable adimensionnelle variera entre 1 et 0 :

$$J^* = \frac{J}{J_0} \quad (5.1.4)$$

La force motrice du moussage est la différence de pression entre P_{bulle} et $P_{\text{polymère}}$. La pression de la phase dispersée (constituée par l'ensemble de bulles) est donc adimensionnalisée de la façon suivante :

$$P_{\text{bulle}}^* = \frac{P_{\text{bulle}} - P_{\text{polymère}}}{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}} \quad (5.1.5)$$

i) Avec la pression constante

Il a été montré dans le chapitre *État de l'art* (cf. section iii), page 49), que la pression dans la bulle pouvait être recalculée à chaque étape selon la relation $P_{\text{bulle}} = C_a(t)/K_H$, ou alors prise égale à la valeur initiale soit $P_{\text{bulle}} = c_0/K_H$. Les résultats de MAO et al. [Mao2006] ont montré que la concentration moyenne en gaz dissous dans le polymère restait constante et égale à la valeur initiale (cf. section v), page 51). Ceci implique donc qu'au moment t de l'apparition de la bulle, $P_{\text{bulle}} = c_0/K_H = P_{\text{bulle}}^0$. Pour notre modélisation, nous avons donc choisi $P_{\text{bulle}} = c_0/K_H = P_{\text{bulle}}^0$. Dans ce cas, les conditions initiales pour la croissance des bulles restent les mêmes. Ceci implique que la seule différence concernant la croissance des bulles est la durée de croissance : les premières bulles à être apparues (les plus vieilles) sont à la fin les plus grosses tandis que les dernières bulles à être apparues (les plus récentes) sont les plus petites. La figure 5.2 représente les différentes populations et leurs croissances associées :

- Période 1 : apparition de la **population 1** et croissance de cette population sur la période de temps Δt ,
- Période 2 : (i) apparition de la **population 2** et croissance de cette population sur la période de temps Δt , (ii) croissance de la **population 1** sur un Δt supplémentaire,
- Période N-1 : (i) apparition de la **population N-1** et croissance de cette population sur la période de temps Δt , (ii) croissance de **population 1** et **population 2** et jusqu'à la population N-2 sur un Δt supplémentaire,
- Période N : (i) apparition de la **population N** et croissance de cette population sur la période de temps Δt , (ii) croissance des **population 1**, **population 2** et jusqu'à la **population N-1** sur un Δt supplémentaire.

En d'autres termes :

- la **population 1** a crû sur $(N) \times \Delta t$,
- la **population 2** a crû sur $(N - 1) \times \Delta t$,
- la **population N-1** a crû sur $(2) \times \Delta t$
- la **population N** a crû sur $(1) \times \Delta t$.

Il faut bien remarquer que, les conditions étant identiques, la nième période de croissance est la même pour toutes les populations. Par exemple, la taille finale de la population N est la même que toutes les autres populations après un pas de temps. Il y a donc une correspondance entre le temps d'apparition et l'âge des bulles.

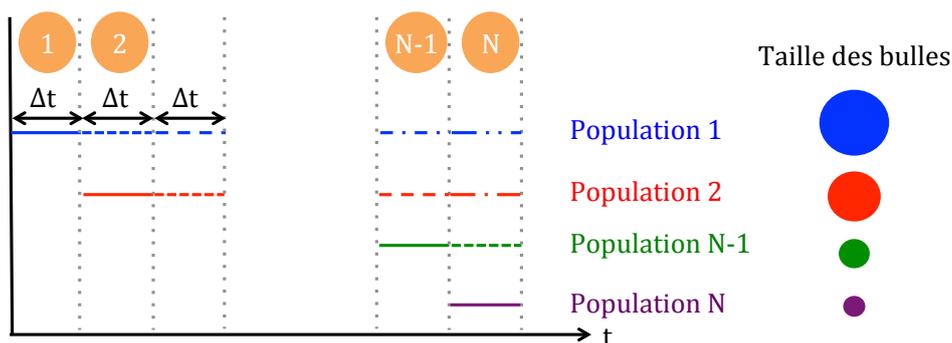


Figure 5.2 – L'apparition des populations en fonction du temps avec la pression constante

ii) Avec un profil de pression décroissant

Lorsque le profil de pression extérieure est décroissant, il est nécessaire de découper le profil de pression pour se retrouver dans un cas où la pression est considérée comme constante pendant une certaine durée. Il faut d'abord effectuer un premier découpage en temps Δt . Il faut ensuite regarder l'évolution de $\Delta P_{\text{polymère}}$ entre t_{ini} et t_{fin} de la tranche ainsi découpée. Si la variation de $\Delta P_{\text{polymère}}$ est supérieure à une limite que l'on se fixe, P_{seuil} , il est nécessaire de faire une deuxième étape de découpage. Les étapes de découpage continuent tant que $\Delta P_{\text{polymère}} \geq P_{\text{seuil}}$ (par exemple $P_{\text{seuil}} = 0,5 \times 10^5$ Pa). La figure 5.3 est une représentation graphique de ce découpage, pour un profil de pression présentant trois rampes de pression distinctes :

- La rampe de **pression 3** : le premier découpage en Δt permet d'obtenir directement $\Delta P_{\text{polymère}} \leq 0,5 \times 10^5$ Pa, il n'est donc pas nécessaire de découper plus finement.
- La rampe de **pression 2** : après le premier découpage en Δt , la variation de $\Delta P_{\text{polymère}}$ dans chaque tranche est trop importante, une deuxième étape de découpage plus fine est donc nécessaire ($\Delta t_1 = \Delta t/2$). Cette deuxième étape de découpage est suffisante pour cette rampe de pression.
- La rampe de **pression 1** : la pente de la courbe de $\Delta P_{\text{polymère}}$ en fonction du temps nécessite 3 étapes de découpage avant de pouvoir considérer que la pression $P_{\text{polymère}}$ est constante.

Par cette méthode de discrétisation et quel que soit le profil de pression choisi expérimentalement, on se ramène à un profil de pression constant par paliers, où le nombre de paliers est adapté à la variation totale de la pression.

Une fois le découpage en Δt réalisé, il est possible de passer à l'adimensionnalisation par partie et à la suite de l'analyse. Dans chaque tranche i découpée par son Δt_i correspondant, la pression est donc considérée constante. Ceci implique que l'on se retrouve dans le cas précédent pour l'adimensionnalisation et la suite de l'analyse.

5.2 La démarche de simulation

5.2.1 Principe de la démarche suivie

Cette partie va détailler la démarche de simulation qui a été réalisée avec le logiciel MATLAB®.

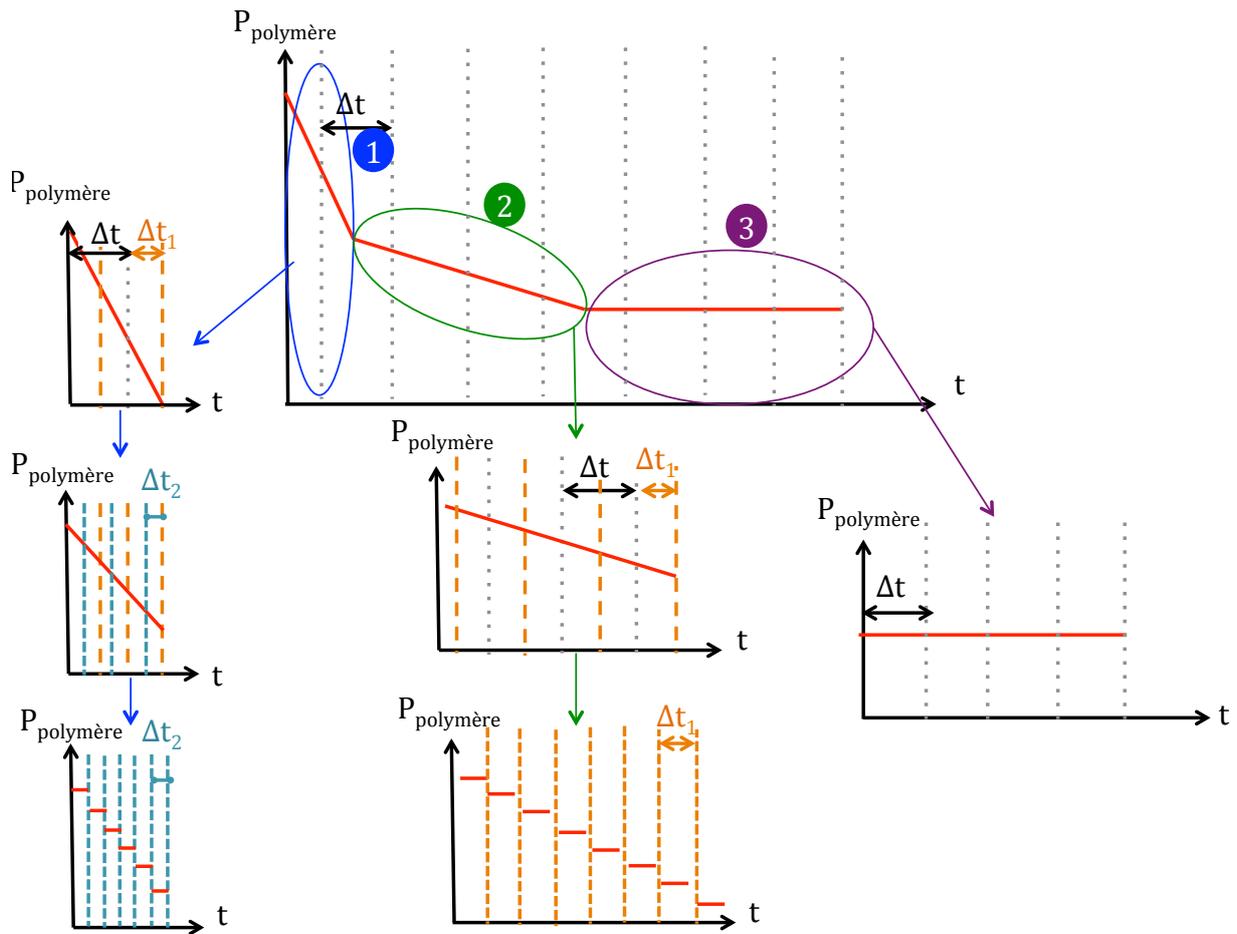


Figure 5.3 – Le découpage en pression lorsqu'un profil de pression décroissant est appliqué

La figure 5.4 représente l'organigramme de l'algorithme fonctionnel. Le modèle est initialisé en considérant que le volume de non-influence V_L est égal au volume total V_T (car il n'y a pas de bulles pré-existantes). La concentration en gaz dissous dans le polymère est connue et vaut c_0 , ce qui implique que P_{bulle}^0 est connue. La pression du polymère $P_{\text{polymère}}$ est également fixée. Il est aussi nécessaire de choisir un pas de temps Δt pour réaliser la nucléation des bulles.

Après initialisation, la première étape consiste à calculer le taux de nucléation initial J_0 . À partir de ce dernier, on peut calculer la concentration seuil c_S qui sera atteinte quand la naissance et la croissance des différentes populations de bulles auront consommé la majorité du gaz dissous (soit $J_S \leq 0,01J_0$).

L'initialisation est suivie de la boucle principale du programme. Cette boucle consiste à discrétiser le temps en intervalles Δt . Pour chaque pas de temps, on regarde si le volume de non-influence est suffisant pour continuer ($V_L \geq 0,01V_T$). Si c'est le cas et si le milieu est sursaturé ($J > J_S$), il y a apparition d'une nouvelle population de bulles, qui toutes naissent à un rayon R et à une concentration c_R . La nucléation est immédiatement suivie de la croissance des bulles, conduisant à l'évolution du rayon $R(t)$ et de la concentration $c_R(t)$. À la fin de ce pas de temps, il est nécessaire de calculer le volume d'influence V_s autour de chaque bulle (plus les bulles sont grosses à leur apparition, plus grand est ce volume d'influence). Connaissant le nombre de bulles composant

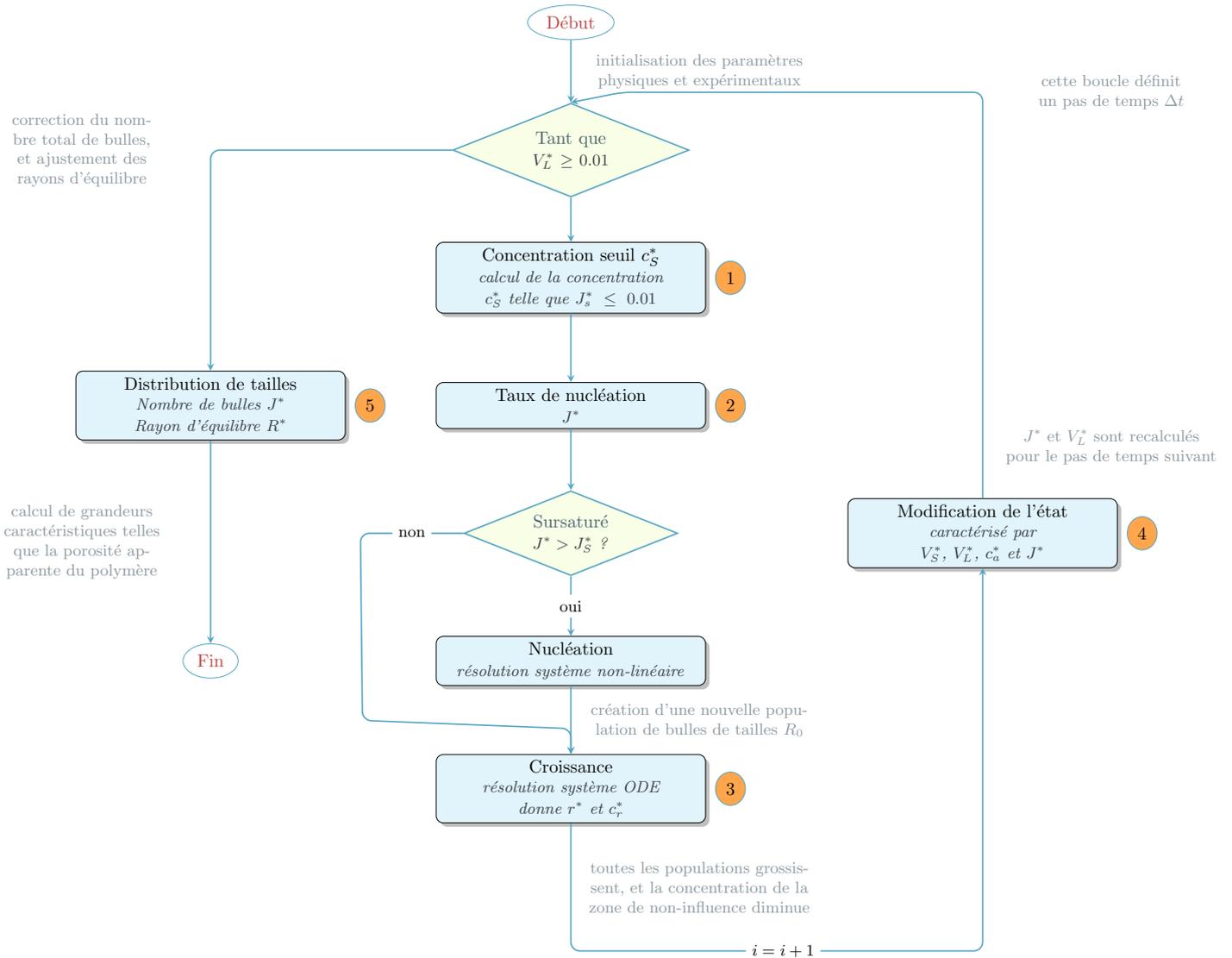


Figure 5.4 – Organigramme de l’algorithme fonctionnel

cette population, il est possible de calculer le nouveau volume de non-influence V_L (c’est-à-dire le volume total moins l’ensemble des volumes d’influence des bulles), ainsi que la concentration moyenne en gaz C_a dans la phase continue. Le nouveau taux de nucléation J est calculé pour le pas de temps suivant.

Si le volume de non-influence V_L devient négligeable ($V_L < 0,01V_T$), on sort de cette boucle principale.

Il s’en suit une étape de correction du nombre total de bulles, pour éliminer les éventuelles populations qui ont donné lieu à un volume de non-influence négatif (population en excès) ou à un volume d’influence négligeable (dit autrement, on supprime les populations de bulles qui ont pu apparaître, mais qui sont au final trop petites pour être viables). Cette correction implique

une correction du rayon final d'équilibre, que l'on réalise par un bilan de matière global sur les volumes d'influence de chaque population de bulles.

Au final, disposant du rayon d'équilibre R des bulles composant chaque population et connaissant le nombre de bulles que comporte chacune des populations, il est possible de calculer des grandeurs caractéristiques de la mousse formée, telles que la distribution de tailles des bulles et la porosité globale apparente du polymère.

5.2.2 Les différentes étapes

a. Étape 1 : Calcul de la concentration seuil c_s^*

Il est nécessaire de connaître la concentration seuil car, il ne peut pas y avoir croissance si la concentration à l'interface de la bulle (c_R) est supérieure à cette concentration seuil (c_s). SHAFI et al. [Shafi1996 ; Shafi1997a ; Shafi1997b] ont défini cette concentration seuil comme la concentration de gaz dissous pour laquelle le taux de nucléation est égal à 1 % du taux de nucléation seuil. Elle est calculée grâce à l'équation suivante :

$$0,01 = \frac{c_s^* + N_{PI}}{1 + N_{PI}} \times \exp\left(N_G \left(1 - \frac{1}{c_s^{*2}}\right)\right) \quad (5.2.1)$$

Il faut donc trouver la valeur c_s^* qui annule la fonction (5.2.1). Pour déterminer c_s^* , la fonction *fzero* de MATLAB® est utilisée. Elle permet de trouver un point x où $fun(x) = 0$. Cette fonction s'utilise de la façon suivante $x = fzero(fun, x0)$, avec :

- *fun* : la fonction à annuler, ici $fun(c_s^*) = 0,01 - \frac{c_s^* + N_{PI}}{1 + N_{PI}} \times \exp\left(N_G \left(1 - \frac{1}{c_s^{*2}}\right)\right)$
- $x0$: la valeur initiale de la recherche, ici $x0 = \frac{1 - N_{PI}}{\sqrt{1 - \frac{\log(0,01)}{N_G}}} + N_{PI}$

b. Étape 2 : Calcul du taux de nucléation

On ne considère dans un premier temps que la nucléation homogène. Dans cette étape, il faut donc déterminer le taux de nucléation grâce à l'équation suivante :

$$J^* = \exp\left(N_G \left(1 - \frac{1}{P_{bulle}^{*2}}\right)\right) \frac{P_{bulle}^* + N_{PI}}{1 + N_{PI}} \quad (5.2.2)$$

Après avoir calculé ce taux de nucléation, il faut vérifier que ce taux de nucléation est supérieur à une valeur seuil (J_s^*) qui aura été définie préalablement. Si la pression du polymère est constante, alors $J_s^* = J_0$. Cette étape permet de s'affranchir des très faibles taux de nucléation et donc d'éviter l'apparition de populations qui physiquement ne pourraient pas apparaître.

c. Étape 3 : Croissance des bulles

L'étape suivante est le calcul de la croissance des bulles. Comme expliqué précédemment, le mécanisme de croissance des bulles est décrit en utilisant l'équation du mouvement, le bilan de masse sur une bulle, la diffusion de gaz dans le polymère environnant et l'équilibre de la masse totale de l'agent gonflant. Pour faciliter l'analyse, les équations ont été écrites sous formes adimensionnelles et elles sont rappelées ici :

- La dérivée du rayon

$$\frac{dR^*}{dt^*} = c_R^* R^* - 1 \quad (5.2.3)$$

- La dérivée de la concentration

$$\frac{dc_R^*}{dt^*} = \frac{9N_{SI}}{N_{PE}} \frac{R^*(1-c_R^*)}{V_{cb}^*} (N_d + 1) - \frac{3(c_R^* + N_{PI})}{R^*} \frac{dR^*}{dt^*} \quad (5.2.4)$$

- Le volume de concentration limite

$$V_{cb}^* = \frac{(c_R^* + N_{PI})R^{*3} - (1 + N_{PI})}{N_{SI}(1 - c_R^*) \frac{1}{N_d + 2}} \quad (5.2.5)$$

SHAFI et al. [Shafi1996 ; Shafi1997a ; Shafi1997b] ont initialisé le rayon adimensionnel et la concentration adimensionnelle comme suit :

- Rayon initial

$$R^*(0) = (1 + A) + \frac{A(1 + A)^2 N_{PE}}{3N_{SI}} \quad (5.2.6)$$

- Concentration à la surface de la bulle initiale

$$c_R^*(0) = 1 - \frac{AN_{PE}(1 + A)(1 + N_{PI})}{N_{SI}} \quad (5.2.7)$$

Avec la constante A égale à :

$$A = \left(1 + \sqrt{\frac{3\pi}{4N_G}}\right)^{1/3} - 1 \quad (5.2.8)$$

Ces équations forment un système d'équations différentielles ordinaires. Pour le résoudre, la fonction *ode15s* de MATLAB ® sera utilisée. Cette fonction s'utilise de la façon suivante : $[T, Y] = \text{ode15s}(\text{odefun}, \text{tspan}, y0)$, avec :

- *odefun* : le système à résoudre, ici les deux équations précédentes (équations (5.2.3) et (5.2.4)) définissant la variation du rayon et de la concentration de gaz lors de la croissance des bulles.
- *tspan* : l'intervalle de temps d'intégration, ici nous intégrons de 0 à Δt .
- *y0* : les valeurs initiales, ici $R^*(0)$ et $c_R^*(0)$

La figure 5.5 est une représentation schématique de la taille des bulles pendant cette étape de croissance.

Cette étape 3 sera suivie de l'étape 5 permettant de connaître la taille des bulles à l'équilibre.

d. Étape 4 : Modification des autres grandeurs

La dernière étape de cette boucle principale consiste à calculer le volume d'influence autour de ces nouvelles bulles. Ce volume d'influence est calculé de la façon suivante :

$$V_s^* = x_s V_{cb}^* \quad (5.2.9)$$

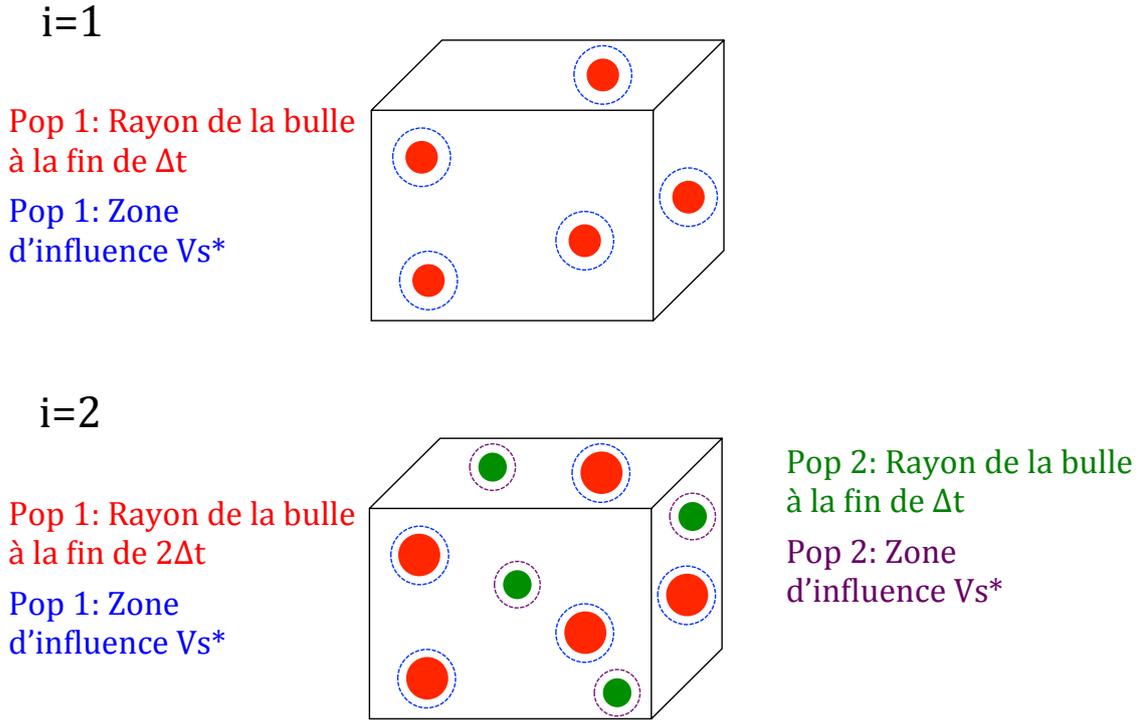


Figure 5.5 – Représentation schématique de la croissance des bulles pendant l'étape de croissance

Il faut donc déterminer x_s , la fraction volumique seuil, soit en transformant l'équation (A.1.48) :

$$x_s = 1 - \left(\frac{1 - c_s^*}{1 - c_R^*} \right)^{1/(1+N_d)} \quad (5.2.10)$$

Il faut ensuite calculer le volume de non-influence, c'est-à-dire le volume disponible pour qu'il y ait nucléation d'une nouvelle population, soit :

$$V_L^* = 1 - J_0 \frac{4\pi R_c^3 t_c}{3} \int_0^{t^*} J^*(t'^*) V_L^*(t'^*) V_s^*(t^* - t'^*) dt'^* \quad (5.2.11)$$

Le calcul du nombre de bulles est également fait dans cette partie grâce à l'équation suivante :

$$\frac{dN_B}{dt^*} = t_c J^*(t^*) J_0 V_L^*(t^*) V_{L,0} \quad (5.2.12)$$

La dernière étape de cette partie consistera à calculer la concentration moyenne en gaz dissous dans le volume d'influence C_a^* :

$$\begin{aligned}
 & (C_a^* + N_{PI})V_L^* \\
 &= (N_{PI} + 1) - \frac{4\pi}{3K_H\Re T} R_c^3 J_0 t_c \int_0^{t^*} J^*(t^*) V_L^*(t^*) \\
 & \quad \times (P_{\text{bulle}}^*(t^* - t^*) + N_{PI}) R^{*3}(t^* - t^*) d(t^*) \\
 & \quad - t_c J_0 \int_0^{t^*} J^*(t^*) V_L^*(t^*) V_{cb}(t^* - t^*) \\
 & \quad \times [(c_R^*(t^* - t^*) + N_{PI}) x_s^*(t^* - t^*) + (1 - c_R^*(t^* - t^*)) \int_0^{x_s} C dx] d(t^*)
 \end{aligned} \tag{5.2.13}$$

e. Étape 5 : Calcul des distributions de taille des bulles

Dans le modèle de SHAFI et al. [Shafi1996 ; Shafi1997a ; Shafi1997b], lorsque le volume de non-influence est devenu négligeable (moins de 1 % de son volume initial), la nucléation s'arrête et donc le nombre de bulles devient constant. Cependant, les bulles continuent de grossir en consommant le gaz situé dans leur volume d'influence V_s jusqu'à atteindre l'équilibre.

À l'équilibre ($t = t_f$), les bulles cessent de croître, d'où :

$$R(t_f, t') = \frac{2\gamma}{(P_{\text{bulle}}(t_f, t') - P_{\text{polymère}})} \tag{5.2.14}$$

De plus, la concentration en gaz dissous dans la région d'influence est uniforme et en équilibre avec la pression dans et autour de la bulle, ce qui implique $c_s(t_f, t') = K_H P_{\text{bulle}}(t_f, t')$.

La quantité de gaz dans les bulles et dans le volume d'influence est donc égale à la quantité de gaz initiale dans le volume d'influence soit :

$$c_0 V_s(t_f, t') = K_H P_{\text{bulle}}(t_f, t') V_s(t_f, t') + \frac{4\pi}{3} \frac{P_{\text{bulle}}(t_f, t') R^3(t_f, t')}{\Re T} \tag{5.2.15}$$

En remplaçant $P_{\text{bulle}}(t_f, t')$ par l'expression (5.2.14) dans (5.2.15), on obtient :

$$\begin{aligned}
 c_0 V_s(t_f, t') &= P_{\text{bulle}}(t_f, t') \left(K_H V_s(t_f, t') + \frac{4\pi}{3} \frac{R^3(t_f, t')}{\Re T} \right) \\
 &= \left(P_{\text{polymère}} + \frac{2\gamma}{R(t_f, t')} \right) \left(K_H V_s(t_f, t') + \frac{4\pi}{3} \frac{R^3(t_f, t')}{\Re T} \right)
 \end{aligned} \tag{5.2.16}$$

En résolvant cette équation algébrique non linéaire, il est possible de remonter au rayon final de la bulle. Pour la résoudre, la fonction *fzero* de MATLAB® sera utilisée. Comme expliqué pour l'étape 1, cette fonction s'utilise de la façon suivante $x = \text{fzero}(\text{fun}, x0)$, avec :

— *fun* : la fonction à annuler, ici

$$\text{fun}(R(t_f, t')) = c_0 V_s(t_f, t') - \left(P_{\text{polymère}} + \frac{2\gamma}{R(t_f, t')} \right) \left(K_H V_s(t_f, t') + \frac{4\pi}{3} \frac{R^3(t_f, t')}{\Re T} \right)$$

— *x0* : la valeur initiale, ici $x0 = \left(\frac{V_s N_{SI}}{N_{PI}} \right)^{1/3}$

À la fin de cette étape, il est donc possible de retrouver la taille finale des bulles à l'équilibre. La figure 5.6 est une représentation graphique de la taille des bulles à l'équilibre.

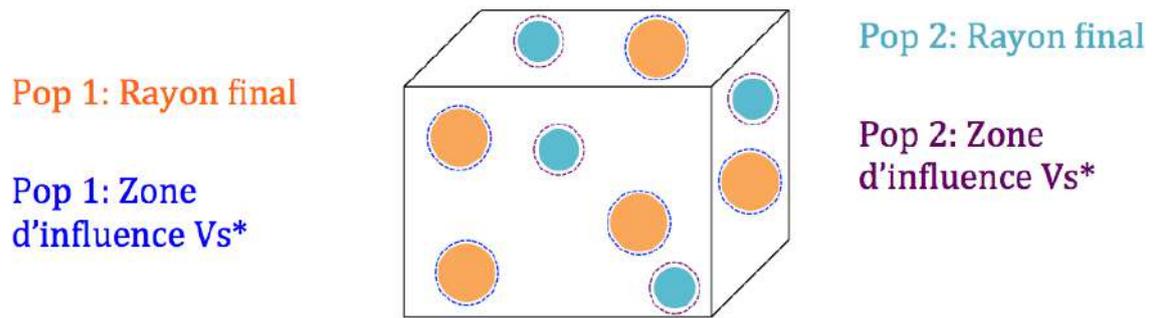


Figure 5.6 – Taille des bulles à l'équilibre

5.3 Résultats obtenus

5.3.1 Validation du modèle - comparaison avec la littérature

a. En reprenant les données de Shafi et al.

i) Validation

Pour valider le modèle, nous avons fait une comparaison avec les résultats de la littérature. La partie *État de l'art* a montré que MAO et al. [Mao2006] ont mis en œuvre le modèle de SHAFI et al. [Shafi1996 ; Shafi1997a ; Shafi1997b] en utilisant les mêmes valeurs de paramètres expérimentaux. Une représentation graphique obtenue par MAO et al. [Mao2006] a été montrée sur la figure 1.23, page 52.

Les données de SHAFI et al. [Shafi1996 ; Shafi1997a ; Shafi1997b] ont donc été ré-utilisées dans cette thèse, elles sont listées dans la table 5.1

Table 5.1 – Les données de SHAFI et al. [Shafi1996 ; Shafi1997a ; Shafi1997b] pour un système LDPE - N₂

Grandeurs	Abbréviations	Valeurs
Coefficient de diffusion	D	$4,26 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Coefficient de solubilité	K_H	$3,61 \times 10^{-5} \text{ mol N}^{-1} \text{ m}^{-1}$
Viscosité	η	$4,9 \times 10^4 \text{ N s m}^{-2}$
Tension de surface	γ	$11,5 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$
Pression de la bulle	P_{bulle}	$1,11 \times 10^7 \text{ Pa}$
Pression du polymère	$P_{\text{polymère}}$	$1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$
Température	T	423,8 K

L'objectif était de retrouver les courbes de MAO et al. [Mao2006] avec $\Delta t = 0,01 \text{ s}$. Pour obtenir les mêmes résultats, il a été nécessaire de multiplier le taux de nucléation par un facteur 10^7 . Il est à noter que le modèle de SHAFI et al. fait référence à un préfacteur de nucléation dont la valeur n'est jamais explicitée. Les mêmes courbes que celles de MAO et al. ont été tracées et sont présentées sur la figure 5.7. Ces auteurs ont fait le choix de tracer les courbes jusqu'à 0,35 s, nous avons donc respecté cette condition sur nos courbes afin de comparer plus facilement les résultats.

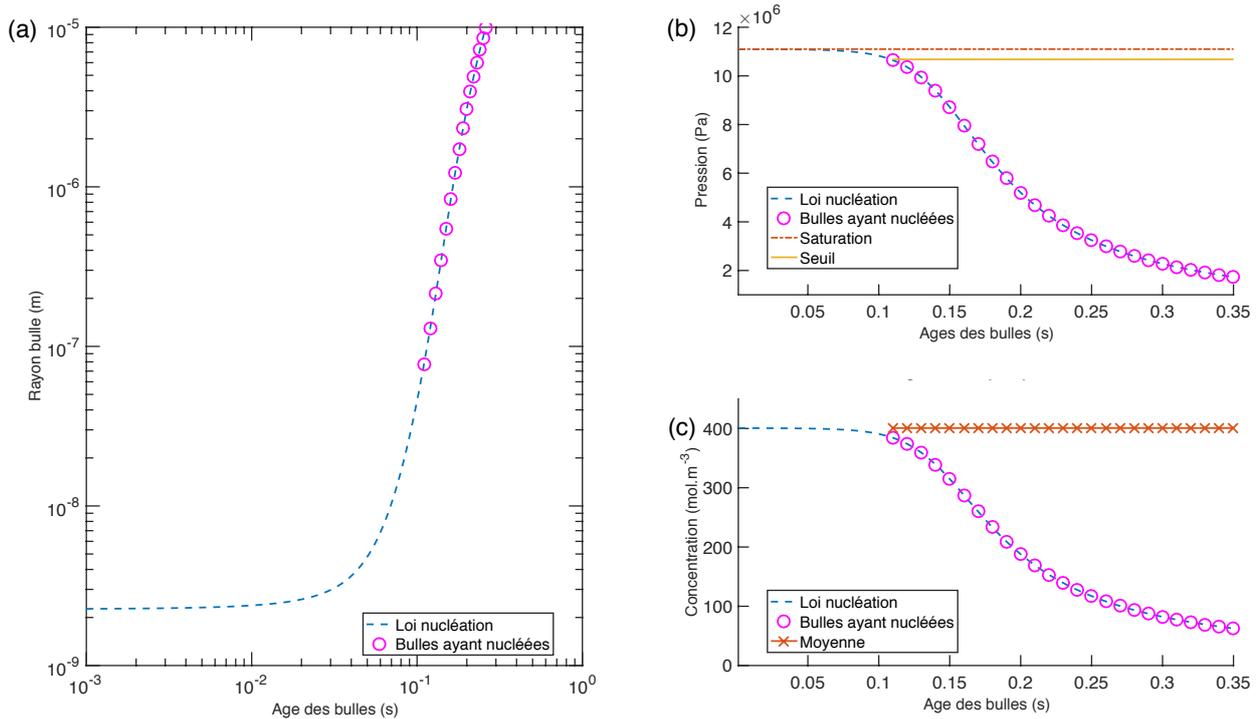


Figure 5.7 – Évolution en fonction de l'âge de la bulle : (a) Les rayons des bulles, (b) la pression dans la bulle lors de son apparition, (c) la concentration en gaz (C_a concentration moyenne et c_R concentration des bulles)

Sur ces différentes courbes, les points en magenta sont les points des bulles physiquement viables, c'est-à-dire lorsque $c_R < c_s$. Les courbes en pointillé bleu ont, elles, été obtenues entre 0 et 0,35 s et représentent les évolutions numériques des différentes grandeurs issues du modèle. Ces courbes indiquent donc la présence d'un temps d'induction : c'est un délai entre le moment où les conditions de sursaturation sont créées et celui où la nucléation est effectivement observée. La figure 5.7.(a) montre les différentes tailles de bulles. Les bulles les plus à droite sont les plus anciennes (elles ont grossi sur une durée plus importante) et sont donc les plus grosses, tandis que celles à gauche sont les plus récentes et les plus petites car elles ont eu moins de temps pour grossir. La figure 5.7.(b), quant à elle, représente la distribution de pression dans les bulles au moment de leur apparition. La concentration moyenne en gaz dissous dans le polymère (C_a) et la concentration à l'interface de la bulle (c_R) sont représentées sur la 5.7.(c). Il a été expliqué précédemment que, comme les conditions initiales pour la croissance sont les mêmes, ces graphiques peuvent donc également être interprétés comme l'évolution des propriétés de la première bulle au cours du temps.

Comme nous l'avons expliqué précédemment, MAO et al. ont fait le choix de tracer les courbes jusqu'à 0,35 s. Il faut savoir que la nucléation dure pendant près de 0,15 s supplémentaires. La figure 5.8 représente donc le rayon, la pression et la concentration sur la durée totale de la nucléation tandis que la figure 5.9 représente le taux de nucléation et le volume d'influence en fonction du temps ainsi que les nombres de bulles en fonction de la taille. La concentration moyenne en gaz dissous chute fortement à la fin de la simulation comme l'illustre la figure 5.8.(c). La figure 5.9 montre que le taux de nucléation reste constant pendant plus de 0,45 s, puis chute

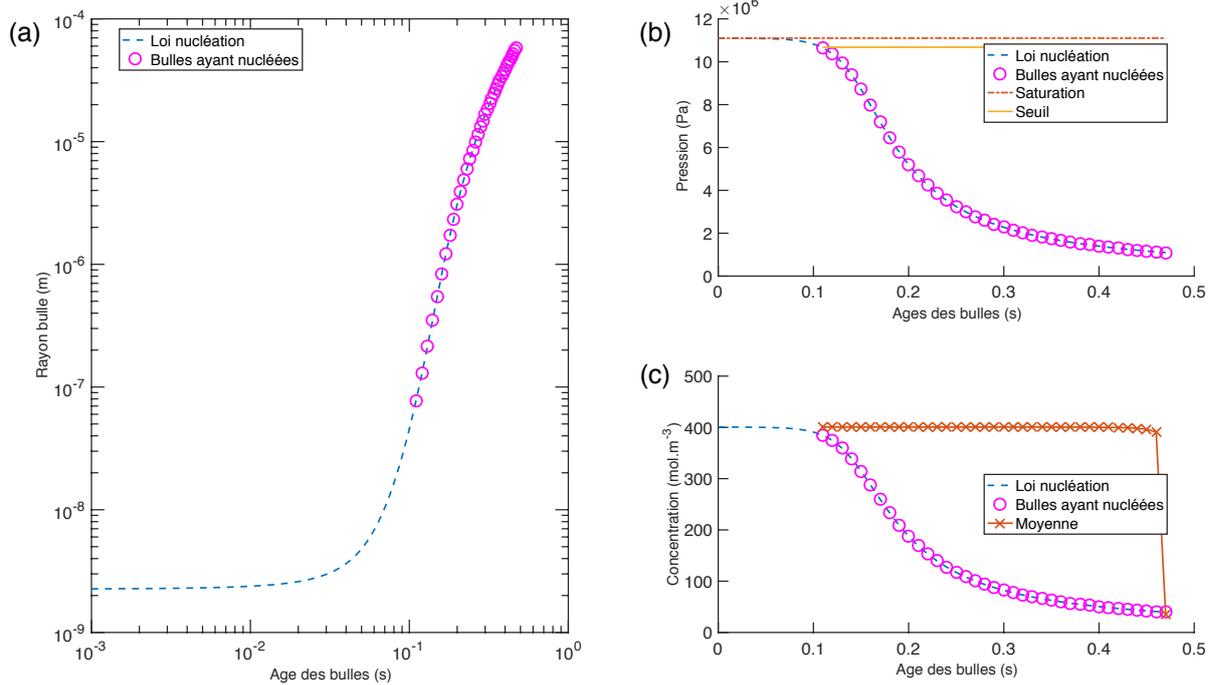


Figure 5.8 – Évolution en fonction de l'âge de la bulle : (a) Les rayons des bulles, (b) la pression dans la bulle lors de son apparition, (c) la concentration en gaz (C_a concentration moyenne et c_R concentration des bulles)

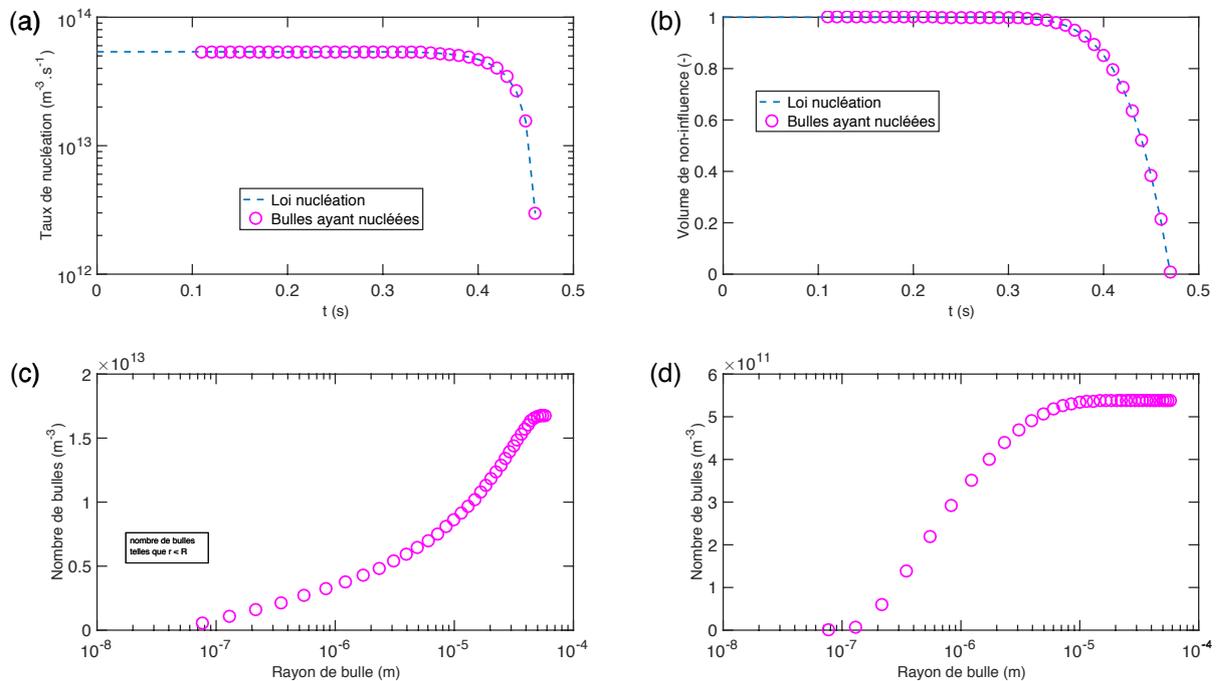


Figure 5.9 – (a) Les taux de nucléation en fonction du temps, (b) le volume d'influence restant en fonction du temps, (c) le nombre de bulles cumulé en fonction du rayon des bulles, (d) le nombre de nouvelles bulles en fonction du rayon des bulles

lorsque la concentration de gaz dans le milieu dissous chute. Le volume d'influence reste constant dans un premier temps, puis diminue fortement à partir de 0,35 s.

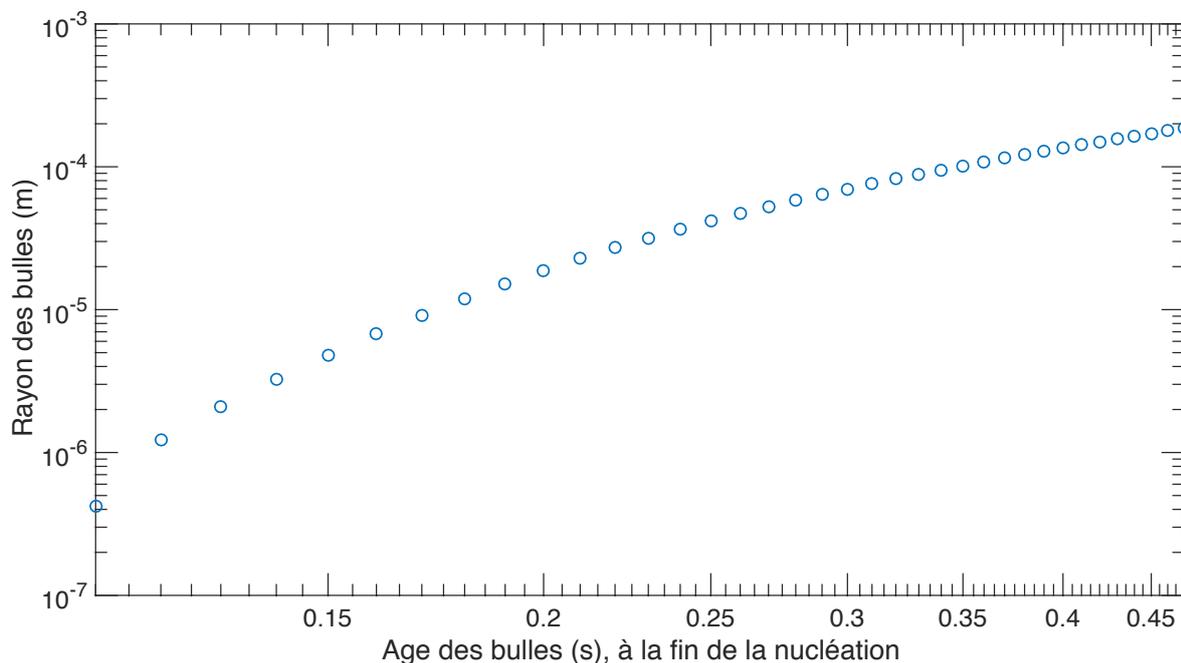


Figure 5.10 – Taille des bulles à l'équilibre

Expérimentalement, les tailles à l'équilibre sont les tailles des bulles que l'on peut observer. Il est donc très intéressant de pouvoir remonter à cette information pour comparer l'expérimental à la simulation. La figure 5.10 représente la taille des bulles à l'équilibre en fonction de l'âge des bulles. Cette figure a été tracée dans le cas où $\Delta t = 0,01$ s. Les bulles les plus à droite sont les bulles les plus vieilles et ce sont donc les plus grosses, tandis que celle à gauche sont les plus récentes et les plus petites. Il est observé que la taille des bulles varie entre 0,4 μm et 186 μm . En connaissant le nombre de bulles et leurs rayons finaux à l'équilibre, il est possible de calculer un rayon d'équilibre moyen : il est de 80 μm .

ii) Influence de l'intervalle de temps Δt

La table 5.2 montre l'influence du Δt sur le temps de début de nucléation, sur le nombre de populations ou encore sur les tailles caractéristiques des populations à l'équilibre. La ligne en rouge dans ce tableau est la référence. Avec une diminution du Δt , le nombre de populations augmente fortement. Cependant, cette augmentation du nombre de populations n'est pas accompagnée d'une augmentation du nombre de bulles total, il reste constant à $1,68 \times 10^{13}$. La diminution du Δt sur les tailles caractéristiques des bulles à l'équilibre a un effet faible (diminution de la taille moyenne de 1 μm). Lorsque l'on augmente Δt , le nombre de populations diminue. Malgré la diminution du nombre de populations, le nombre de bulles total reste constant. L'augmentation du Δt sur la taille des bulles a un effet plus important : la taille minimum et la taille moyenne des bulles augmentent.

Il est rassurant de constater que globalement on obtient toujours le même résultat pour $\Delta t < 0,015$ s. Pour $\Delta t \geq 0,015$ s, les valeurs sont surestimées et correspondent à des valeurs apparentes cumulées (erreur de discrétisation). En conclusion, il n'est pas nécessaire de prendre un Δt petit ($< 0,005$ s) car cela n'a que peu d'effet sur la taille des bulles ou le nombre, mais le temps de

calcul est beaucoup plus long. À l'inverse, prendre un Δt trop grand surestime la taille des bulles.

Table 5.2 – L'influence du Δt

Δt (s)	t début nucléation (s)	t fin nucléation (s)	Nombre de populations	Nombre de bulles	R_{\min} (μm)	R_{\max} (μm)	R_{moyen} (μm)
0,001	0,109	0,469	361	$1,6768 \times 10^{13}$	0,3	185	83,3
0,005	0,110	0,470	73	$1,6770 \times 10^{13}$	0,4	186	85
0,01	0,110	0,470	37	$1,6774 \times 10^{13}$	0,4	186	80
0,05	0,150	0,450	7	$1,6983 \times 10^{13}$	5	171	85
0,1	0,200	0,500	4	$1,6877 \times 10^{13}$	18	208	132

b. Modification du profil de pression

Dans une optique de simulation du procédé d'extrusion, il faut être capable de gérer un profil de pression décroissante. Cette partie s'intéresse donc à modifier la pression de la phase continue avec les données de SHAFI et al. [Shafi1996].

i) $P_{\text{polymère}}$ constante

Dans la table 5.3 ci-dessous, sont recensées les données obtenues en changeant la valeur de la pression du polymère $P_{\text{polymère}}$, mais en la gardant constante au cours du temps. Cette table montre que, malgré le changement de pression le temps d'induction est encore présent, et change très peu avec l'augmentation de la pression. Ce temps d'induction est donc lié aux propriétés intrinsèques du binaire $\text{CO}_2/\text{polymère}$. Plus la pression est haute, plus la nucléation dure longtemps car la sursaturation est moins importante. Avec cette augmentation de la durée de nucléation, les bulles ont donc plus de temps pour grossir ce qui engendre une augmentation des tailles moyenne et maximale des bulles.

Table 5.3 – L'influence de la pression $P_{\text{polymère}}$

$P_{\text{polymère}}$ (Pa)	t début nucléation (s)	t fin nucléation (s)	Nombre de populations	Nombre de bulles	R_{\min} (μm)	R_{\max} (μm)	R_{moyen} (μm)
1×10^6	0,12	1,59	148	$7,2811 \times 10^{10}$	0,3	519	342
5×10^5	0,11	0,45	35	$2,2274 \times 10^{13}$	0,4	174	79

ii) $P_{\text{polymère}}$ décroissante

La partie précédente a montré l'influence de la pression extérieure sur la nucléation et la croissance. Elle a également montré que le temps d'induction était indépendant de la pression. Dans cette partie, plusieurs profils de pression sont testés entre 1×10^6 et 1×10^5 Pa. Le premier est une rampe avec une forte pente, tandis que pour le deuxième la pente est plus faible. Les troisième et quatrième profils sont de type "escalier" avec des paliers plus ou moins longs. Ces profils, illustrés sur la figure 5.11, montrent l'importance de la pression du polymère sur la nucléation et la croissance ces bulles. Sur cette figure sont représentés le début de la nucléation et la fin de la nucléation.

Comme nous l'avons expliqué précédemment (voir paragraphe c., page 150), lorsque le profil de pression est décroissant, il est alors découpé en plusieurs petits paliers (de durée plus courte) à pression constante. En comparant les profils 1 et 2 et les résultats listés dans la table 5.4, on

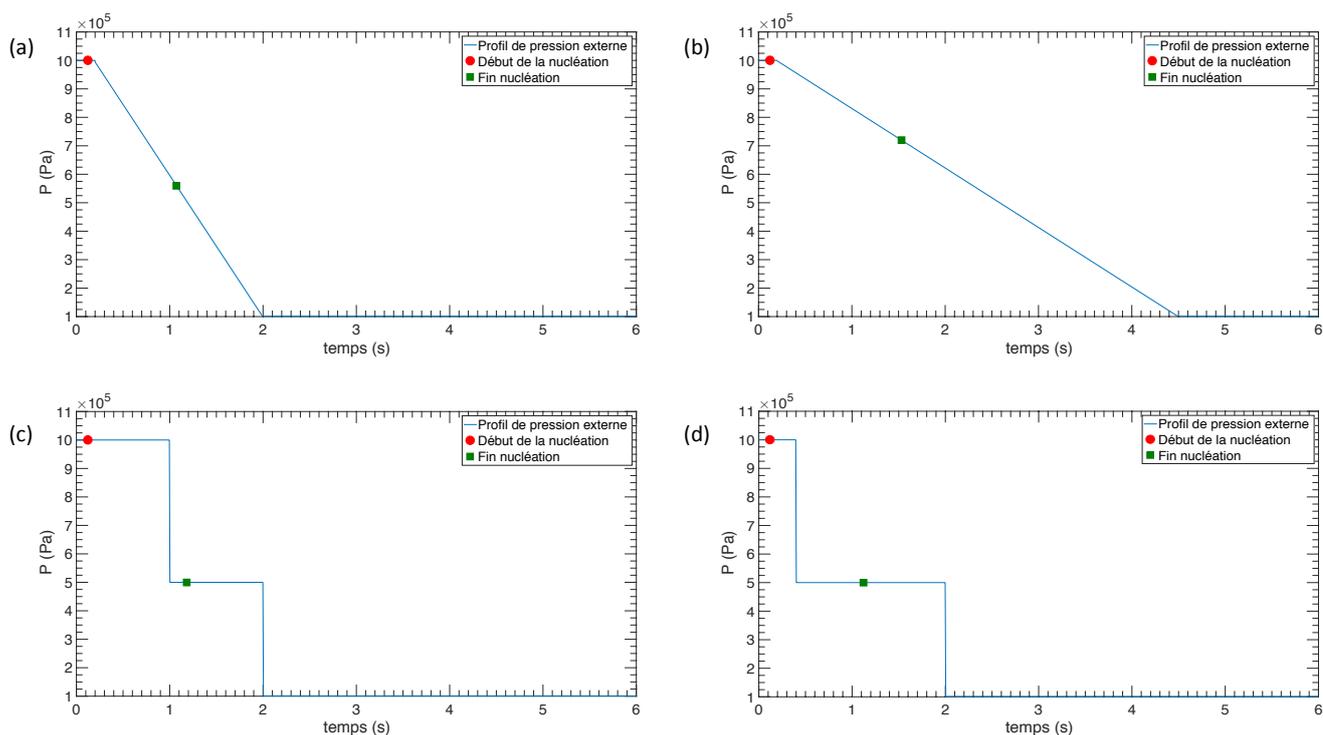


Figure 5.11 – Les différents profils choisis pour la pression décroissante. (a) Profil 1, (b) Profil 2, (c) Profil 3, (d) Profil 4

observe que la nucléation s'arrête plus tôt avec une pente plus importante car la sursaturation augmente plus rapidement. La taille maximale pour le profil 2 est plus grande qu'avec le profil 1, car les bulles ont eu plus de temps pour grossir. La taille moyenne est peu affectée.

Les profils de pression type "escalier" montrent l'influence de la durée des paliers entre les deux valeurs de pression utilisées dans la table 5.3, soit entre 1×10^6 et 5×10^5 Pa. Au bout de 2 s, la pression est égale à la pression atmosphérique comme pour le profil 1. La table 5.4 montre que la durée de nucléation est peu affectée par les longueurs de paliers. Cependant, pour le profil 4, la taille maximale des bulles à l'équilibre est plus élevée que pour le profil 3.

En comparant maintenant le profil 1 et le profil 3, il est remarqué que les résultats obtenus sont très similaires. Le découpage en pression du profil 1 ressemble donc fortement au profil 3.

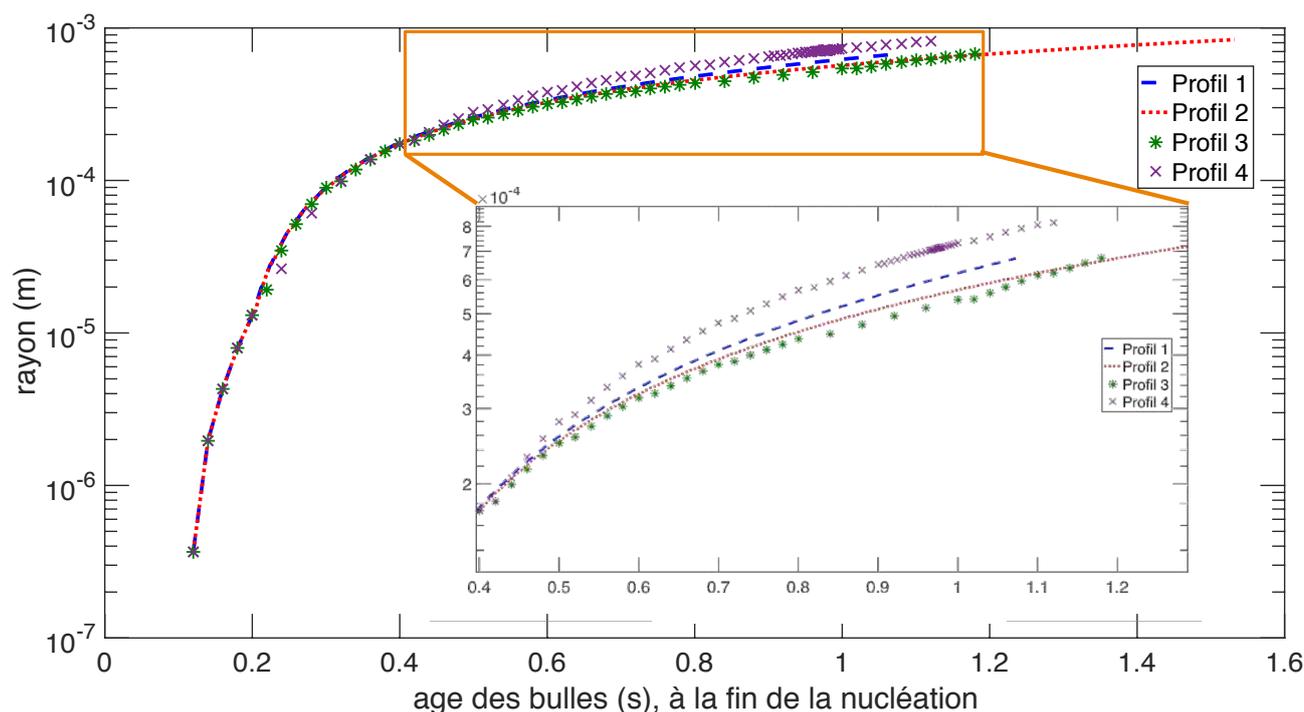
La figure 5.12 montre les tailles à l'équilibre en fonction du profil de pression appliqué. Cette figure montre qu'il n'y a très peu d'influence du profil de pression appliqué sur les bulles les plus jeunes. Pour les bulles les plus âgées, des différences apparaissent selon le profil appliqué. Ce résultat est particulièrement remarquable entre le profil 3 et le 4. En extrusion, il peut donc être intéressant de concevoir la géométrie de la filière de façon à avoir une perte de charge non linéaire ce qui engendrerait donc des bulles de tailles différentes.

iii) Conclusion partielle

Cette partie sur la modification de pression du polymère a permis de valider notre approche pour le découpage du profil de pression. Cependant, aucune comparaison avec la littérature n'a

Table 5.4 – L'influence du profil de pression de $P_{\text{polymère}}$

Profil de pression	t début nucléation (s)	t fin nucléation (s)	Nombre de populations	Nombre de bulles	R_{\min} (μm)	R_{\max} (μm)	R_{moyen} (μm)
Profil 1	0,12	1,07	371	$9,1597 \times 10^{10}$	0,3	672	233
Profil 2	0,12	1,53	276	$7,0160 \times 10^{10}$	0,3	837	246
Profil 3	0,12	1,18	49	$5,3191 \times 10^{10}$	0,3	674	232
Profil 4	0,12	1,12	91	$2,3674 \times 10^{11}$	0,3	814	212


Figure 5.12 – Taille des bulles à l'équilibre en fonction du profil de pression appliqué

pu être réalisée ce qui ne permet donc pas de valider les résultats. Il faudrait appliquer cette méthode avec les données de l'article de TAKI [Taki2008] ou de LEUNG et al. [Leung2006].

5.3.2 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Dans cette partie, la comparaison avec les résultats expérimentaux est faite avec l'essai d'extrusion pour l'échantillon PLA_103_3,5. La taille des cellules et la densité cellulaire ont été estimées à partir de la figure 5.13. La taille moyenne est de 270 μm , tandis que la taille maximale est estimée à 500 μm et la taille minimale à 140 μm . Pour estimer la densité cellulaire N_{cellules} , l'équation suivante est utilisée [Wang2012] :

$$N_{\text{cellules}} = \left(\frac{n}{A} \right)^{3/2} \frac{\rho_{\text{polymère}}}{\rho_{\text{mousse}}} \quad (5.3.1)$$

avec n le nombre de cellules sur l'image, A l'aire de l'image, et $\rho_{\text{polymère}}/\rho_{\text{mousse}}$ le taux d'expansion (E_T). La densité cellulaire est estimée à $1,4 \times 10^6$ cellules cm^{-3} , soit $1,4 \times 10^{12}$ cellules m^{-3} .

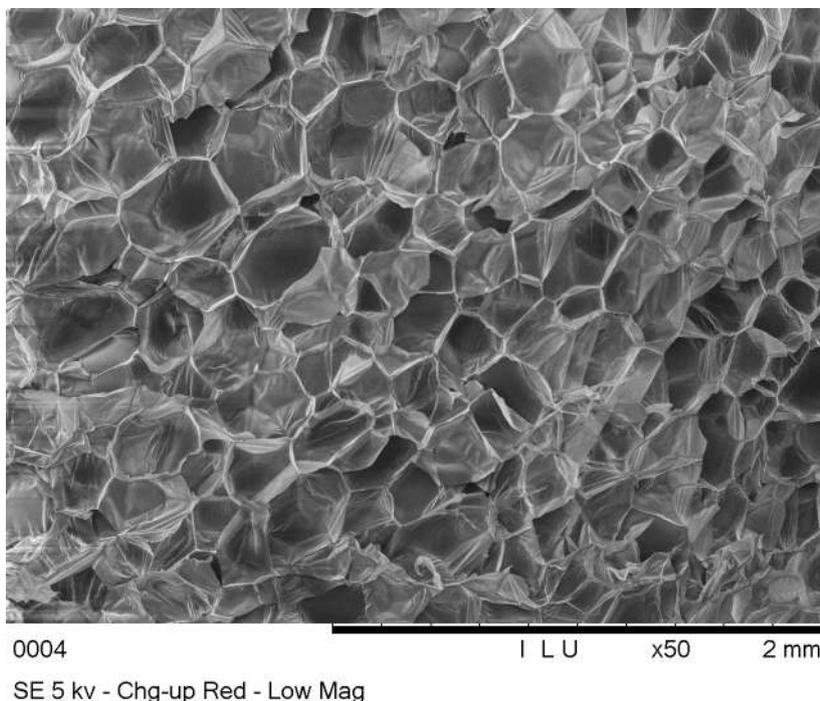


Figure 5.13 – Microphotographie MEB de l'échantillon PLA_103_3,5

Pour réaliser la simulation, nous avons besoin de différentes propriétés :

- du CO_2 dans la phase continue : coefficient de diffusion, coefficient de solubilité, tension de surface,
- de la phase continue : viscosité, pression de la bulle (ou de la concentration en gaz), pression et température.

Certaines de ces données peuvent être mesurées ou estimées expérimentalement (table 5.5), tandis qu'il est nécessaire de trouver des valeurs correspondantes dans la littérature pour d'autres (table 5.6).

Table 5.5 – Les données expérimentales pour la simulation

Grandeurs	Abréviations	Valeurs
Température	T	376 K
Débit de CO_2	\dot{V}_{CO_2}	3,5 ml min^{-1}
Concentration de CO_2	c_0	2470 mol m^{-3}
Viscosité estimée	η	3764 Ns m^{-2}

La viscosité est estimée en effectuant des calculs de rhéologie capillaire (cf. partie 2.2.2, page 60). Le coefficient de diffusion dépend donc de la température de filière et il est donc obtenu $7,97 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Grâce aux valeurs données dans les deux tableaux, il est possible de remonter à la pression dans la bulle à l'aide de la relation $P_{\text{bulle}} = c_0/K_H$, soit dans notre cas, $P_{\text{bulle}} = 7,61 \times 10^6 \text{ Pa}$.

Table 5.6 – Les données de la littérature pour la simulation

Grandeurs	Formules	Valeurs	Références
Tension de surface à 103 °C	$\gamma = -9 \times 10^{-10}P + 0,0313$	Dépend de $P_{\text{polymère}}$	[Sarikhani2015] cf. 2.4.2 (page 74)
Coefficient de diffusion	$D(T) = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right)$	$D_0 = 0,01 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ $E_D = 36,7 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$	[Bao2006]
Coefficient de solubilité	$K_H(T) = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right)$	$k_0 = 1,06 \times 10^{-10} \text{ g g}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ $\Delta H_s = -14583 \text{ J mol}^{-1}$	[Mahmood2014] cf. 2.4.1 (page 69)

Pour la méthode expérimentale, nous avons considéré que la pression du polymère était constante et égale à la pression atmosphérique ($P_{\text{polymère}} = 1 \times 10^5$). En prenant $P_{\text{polymère}} = 1 \times 10^5$ Pa, il est obtenu $\gamma = 31,2 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$.

a. Validation des paramètres

Cette simulation a montré une très grande sensibilité du taux de nucléation à la valeur de la tension de surface γ . En effet, en prenant $\gamma = 31,2 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ comme calculé dans le paragraphe précédent, le taux de nucléation est égal à 0 à cause du terme exponentiel. Il n'est donc pas possible de réaliser la simulation avec cette valeur de tension de surface. Il a donc été choisi de continuer en prenant la valeur calculée pour la pression avant la filière (soit en P_4 sur l'extrudeuse, égale à 14×10^6 Pa) ce qui donne $\gamma = 18,7 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$.

Malgré cet ajustement sur la tension de surface, à cause de la grande sensibilité du taux de nucléation à ce paramètre, il a été nécessaire de multiplier le taux de nucléation par un facteur 10^{135} pour obtenir un taux de nucléation de l'ordre de grandeur de 10^{12} . Ceci permet d'obtenir une densité cellulaire dans la même gamme que celle déduite sur la photographie MEB. TOMASKO et al. ont déjà mis en avant cette grande sensibilité du taux de nucléation à la tension de surface dans leur publication [Tomasko2009].

b. Résultats obtenus

i) Paramètres par défaut

Pour valider le modèle en faisant la comparaison avec les données déduites des photographies MEB, on prend $\Delta t = 0,01$ s. La figure 5.14 montre les rayons, les pressions lors de la naissance des bulles et les concentrations de gaz C_a et c_R . À l'inverse des résultats de SHAFI et al., cette figure montre qu'il n'y a pas de temps d'induction pour nos conditions d'extrusion. La chute de la pression de la bulle (et donc de la concentration) se fait de manière très rapide. La figure 5.15 montre quant à elle l'évolution du taux de nucléation et du volume d'influence en fonction du temps, ainsi que le nombre de bulles en fonction du rayon. Le taux de nucléation reste constant au début, puis au bout de 0,5 s, il chute. Ceci est expliqué par la concentration moyenne en gaz dissous dans le polymère qui décroît à partir de ce moment là, comme illustré sur la figure 5.14.(c). La figure 5.15.(b) montre que le volume d'influence commence à décroître à partir de 0,2 s. Au bout de 0,53 s, il devient proche de 0 et donc la nucléation s'arrête.

Les valeurs obtenues pour les rayons à l'équilibre sont de 0,2 μm pour le rayon minimum, 354 μm pour le rayon maximum et 225 μm pour le rayon moyen. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles déduites de la photographie MEB. Les valeurs maximale et moyenne sont plus faibles et ceci est lié à l'incertitude sur les paramètres de la simulation. Une différence

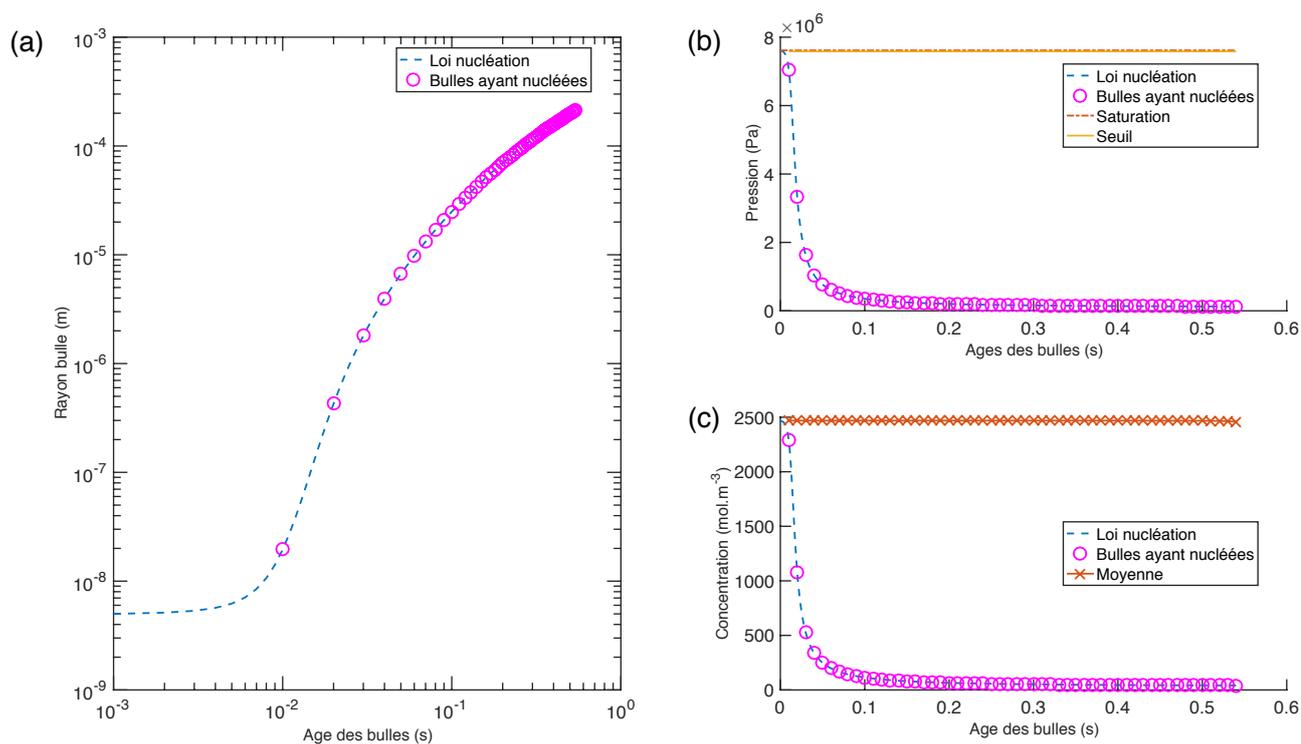


Figure 5.14 – Évolution en fonction de l'âge de la bulle : (a) Les rayons des bulles, (b) la pression dans la bulle lors de son apparition, (c) la concentration en gaz (C_a concentration moyenne et C_R concentration des bulles)

importante est présente pour le rayon minimum, mais ceci peut s'expliquer par le grossissement et la résolution de la photographie qui ne permettent pas de voir les pores les plus petits.

En termes de nombre de bulles, on obtient $N_{\text{bulles}} = 1,1093 \times 10^{12}$. Ce résultat est très similaire à celui obtenu sur l'image MEB.

ii) Sensibilité aux paramètres

Un des problèmes majeurs de cette simulation est que beaucoup de paramètres sont inconnus et ont été pris dans la littérature. Il a notamment été expliqué dans le paragraphe précédent que le taux de nucléation était très dépendant du coefficient de tension interfaciale. En comparant les données de SHAFI et al. [Shafi1996] de la table 5.1 avec les données choisies pour la simulation des tables 5.5 et 5.6, on remarque que le coefficient de diffusion est différent d'un facteur 1000 tandis que la viscosité est différente d'un facteur 10. Ce paragraphe s'intéresse donc à une étude de la sensibilité des paramètres.

Dans la table 5.7 sont donnés les résultats de quatre simulations différentes. La première ligne correspond aux résultats présentés précédemment avec les paramètres par défaut.

Dans la seconde ligne, la valeur de la tension interfaciale a été prise égale à celle utilisée par SHAFI et al. [Shafi1996], soit $\gamma = 11,5 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$. Le γ a une légère influence sur la taille des bulles, les tailles maximale et moyenne augmentent. La nucléation a lieu pendant 0,05 s supplémentaire ce qui augmente le nombre de populations. Cette ligne illustre que le taux de nucléation est

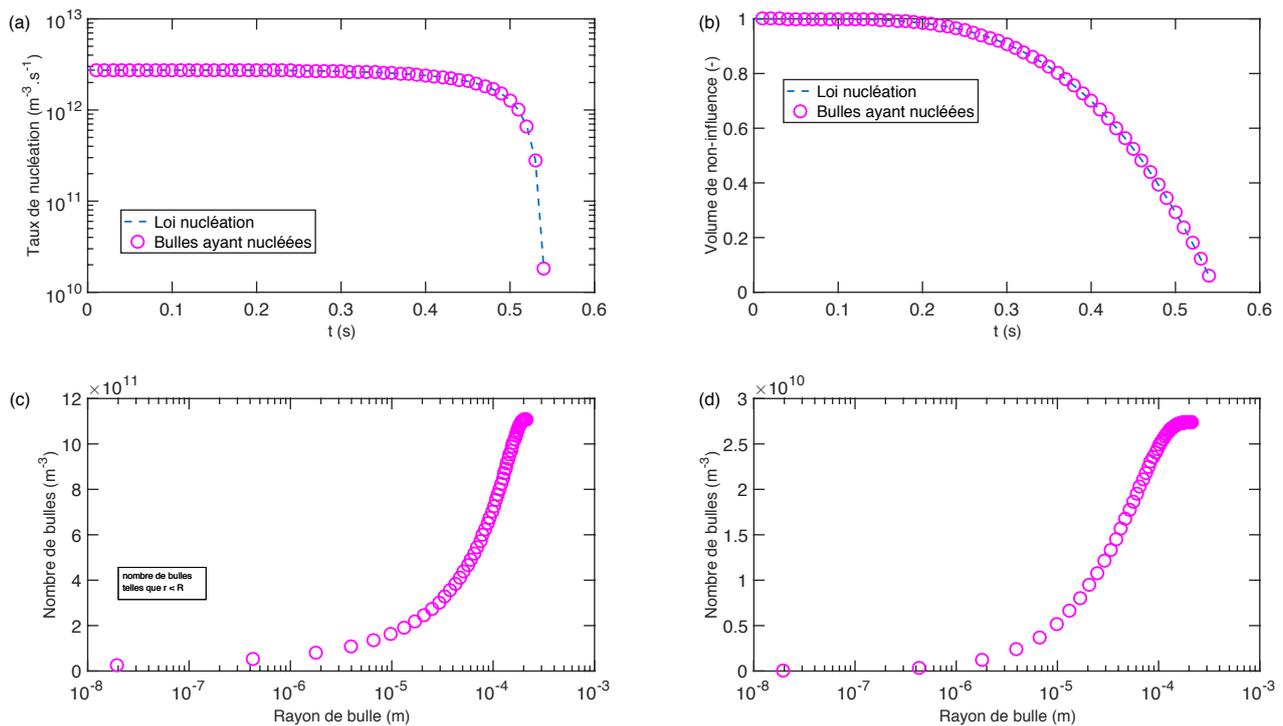


Figure 5.15 – (a) Les taux de nucléation en fonction du temps, (b) le volume d’influence restant en fonction du temps, (c) le nombre de bulles cumulé en fonction du rayon des bulles, (d) le nombre de nouvelles bulles en fonction du rayon des bulles

fortement dépendant du γ , car dans ces nouvelles conditions, le facteur de nucléation utilisé est "seulement" de 10^{28} .

Dans la troisième ligne de la table, il a été choisi de prendre la viscosité dans un même ordre de grandeur que SHAFI et al. [Shafi1996], un facteur 10 a donc été employé, ce qui donne $\eta = 3,764 \times 10^4 \text{ N s m}^{-2}$. La viscosité a une influence sur l’apparition et la durée de la nucléation. En effet, cette table montre que la nucléation commence à seulement 0,06 s ce qui indique la présence d’un temps d’induction. La durée de nucléation a fortement augmenté ce qui a une influence directe sur le nombre de population qui est maintenant de 140. En ce qui concerne la taille des bulles, en augmentant la viscosité, les bulles sont plus petites avec une taille maximale de 295 μm et une taille moyenne de 154 μm .

La quatrième ligne de cette table montre les résultats obtenus en prenant un facteur 1000 sur le coefficient de diffusion, soit $D = 7,97 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Le coefficient de diffusion a lui une grande influence sur les tailles caractéristiques des bulles car elles augmentent très fortement avec une taille maximale de 1200 μm et une taille moyenne de 689 μm . La durée de nucléation est donc plus courte car le volume d’influence est directement affecté par ces fortes tailles.

iii) Conclusion partielle

L’étape suivante serait donc de mettre en œuvre la simulation avec un profil de pression décroissant. La méthode du découpage de pression a été validée précédemment mais il faudrait valider les résultats obtenus en comparant à des valeurs expérimentales. Le paragraphe précédent a mis en avant l’influence des différents paramètres sur les rayons ou encore sur le temps de nucléation et

Table 5.7 – Étude de la sensibilité aux différents paramètres

Changement grandeur	t début nuc. (s)	t fin nuc. (s)	Nb. de pop.	Nb. de bulles	R_{\min} (μm)	R_{\max} (μm)	R_{moyen} (μm)	Facteur nuc.
Par défaut	0,01	0,53	54	$1,11 \times 10^{12}$	0,2	354	225	1e135
$\gamma = 11,5 \times 10^{-3}$	0,01	0,58	59	$9,73 \times 10^{11}$	0,2	363	237	1e28
$\eta = 3,764 \times 10^4$	0,06	1,39	140	$3,08 \times 10^{12}$	0,2	295	154	1e134
$D = 7,97 \times 10^{-9}$	0,02	0,06	7	$1,53 \times 10^{11}$	19	1200	689	1e135

d'induction. Les valeurs de tension de surface et de coefficient de diffusion ne sont pas connues expérimentalement et elles ont montré leur grande importance. Pour ces raisons, il est donc difficile de passer à l'étape suivante avec un profil de pression décroissant avec ces nombreuses inconnues.

5.4 Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif la mise en œuvre d'un modèle pour prédire le nombre et la taille des pores.

Le choix s'est porté sur la méthode dite du "volume d'influence", consistant à considérer un volume autour de chaque bulle dans lequel il ne peut y avoir nucléation d'une nouvelle population. La méthode utilisée a été développée par SHAFI et al. pour une approche *batch* avec une pression du polymère constante. Dans un premier temps, cette méthode a été validée grâce à la comparaison avec les résultats obtenus dans la littérature en restant avec $P_{\text{polymère}} = \text{constante}$.

Dans un deuxième temps, les données de SHAFI et al. ont été utilisées mais en changeant la pression du polymère, soit en la gardant constante, soit en la considérant décroissante. En gardant $P_{\text{polymère}}$ constante mais en augmentant sa valeur, la durée de nucléation augmente ainsi que la taille des bulles, à cause de la sursaturation moins importante. En choisissant un profil de pression décroissant, la durée de nucléation dépend du saut de pression appliqué.

Cette technique a été utilisée avec les données expérimentales. En ajustant les paramètres extrapolés de la littérature pour le taux de nucléation, les tailles des bulles trouvées avec la simulation sont en bonne cohérence avec l'expérimental. L'étude de la sensibilité aux paramètres a démontré qu'il serait nécessaire de connaître la tension de surface ou le coefficient de diffusion pour aller plus loin.