

Détermination du profil de vulcanisation de plaques planes en EPDM soumises à un rayonnement infrarouge.

Pascal LE BIDEAU, Patrick GLOUANNEC*, Jean Pierre PLOTEAU, Patrick DUTOURNIE

Laboratoire d'Etudes Thermiques Energétiques et Environnement
Rue de Saint-Maudé, BP 92116, 56321 Lorient cedex

*(auteur correspondant : patrick.glouannec@univ-ubs.fr)

Résumé - Cette communication associe études expérimentales et numériques de la vulcanisation de plaques planes en EPDM soumises à une sollicitation infrarouge court. Un pilote expérimental permettant d'irradier de fines plaques (8 mm) de matériaux crus instrumentées en thermocouples a été mis en place. Parallèlement à l'expérimentation, un modèle physique représentatif des transferts de chaleur et de l'avancement de la vulcanisation a été développé.

Nomenclature

cp	Chaleur spécifique, $J.kg^{-1}.K^{-1}$	X	Etat de vulcanisation
E_{ir}	Eclairement infrarouge, $W.m^{-2}$	<i>Symboles grecs</i>	
E_a	Energie d'activation, $kJ.mol^{-1}$	α	Coefficient d'absorption IR
F	Facteur de forme équivalent	λ	Conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$
h	Coefficient de convection, $W.m^{-2}.K^{-1}$	ρ	Masse volumique, $kg.m^{-3}$
ΔH	Enthalpie de réaction, $J.kg^{-1}$	σ	Constante de Stephan-Botzmann, $W.m^{-2}.K^{-4}$
K_0	Facteur pre-exponentiel, s^{-1}	<i>Indices et exposants</i>	
R	Constante des gaz parfaits, $J.mol^{-1}.K^{-1}$	a	<i>Ambiant</i>

1. Introduction

Cette étude concerne la fabrication de profilés en élastomères. La mise en forme du matériau cru est réalisée par extrusion et le profilé est ensuite chauffé afin d'apporter l'énergie nécessaire à la vulcanisation. Afin de minimiser les temps de traitement et d'obtenir rapidement une tenue mécanique du profilé dans la chaîne de production, l'utilisation de sources rayonnantes d'infrarouge court peut s'avérer une solution intéressante. Ce mode de chauffage permet d'obtenir une montée rapide de la température superficielle mais il nécessite de bien quantifier l'impact du rayonnement sur le matériau. En effet, les élastomères utilisés ayant de faibles conductivités thermiques on peut générer de forts gradients thermiques et par conséquence des hétérogénéités d'état de vulcanisation dans la profondeur du matériau (profil de vulcanisation).

Dans cette présentation on s'intéresse en particulier à la vulcanisation superficielle par infrarouge d'un caoutchouc synthétique. Les propriétés thermo physiques du mélange étudié ont été mesurées à l'état cru et vulcanisé afin de disposer de modèles représentatifs de la chaleur massique, de la masse volumique et de la conductivité thermique. Par ailleurs, des mesures calorimétriques effectuées par DSC en mode anisotherme ont permis de déterminer l'enthalpie moyenne de vulcanisation ainsi que la cinétique réactionnelle. Un modèle cinétique de type autocatalytique a ainsi été retenu. A partir d'essais de cuisson réalisés en convection naturelle, le modèle thermique est tout d'abord validé par une confrontation des

réponses en température simulées et mesurées. Dans une seconde étape, par une découpe des matériaux et une analyse calorimétrique, on détermine l'avancement de la réaction dans l'épaisseur de la plaque. Ces mesures permettent de conforter le profil de vulcanisation prédit par le modèle.

2. Présentation de l'étude

Dans cette étude un caoutchouc synthétique « éthylène-propylène-diène monomère (EPDM) » est utilisé. Le produit contient environ 30 % de gomme d'EPDM, 40 % de charges renforçantes (noir de carbone, craie...) et environ 30 % d'autres composants (huile, agents de vulcanisation, accélérateurs, antioxydant...). Des études menées par ATG ont montré que les pertes de masses pour ce mélange sont négligeables.

2.1. Expérimentation

L'émetteur infrarouge est équipé de trois tubes d'infrarouge court et d'un réflecteur parabolique qui permet d'obtenir une surface d'éclairement homogène d'environ 8 cm de largeur. La puissance électrique (6 kW) est modulée par le biais d'un bloc thyristor fonctionnant en mode syncope.

Les tests de cuisson sont réalisés sur des plaques de 6 cm de côté et d'épaisseur initiale d'environ 8 mm. Les échantillons sont posés sur une fine plaque en cuivre de 0,5 mm afin d'homogénéiser la température de la face inférieure. L'ensemble est inséré dans un creuset isolant de forme rectangulaire. Uniquement la face supérieure du produit est soumise au rayonnement infrarouge (Figure 1). Les échantillons sont instrumentés avec des thermocouples de type K implantés parallèlement aux isothermes. Le diamètre des soudures est de l'ordre de 300 µm. Un pyromètre mesure la température de surface et un suivi de la température du cuivre est également réalisé. Les essais sont effectués en convection naturelle. Une sonde équipée d'un écran radiatif mesure la température de l'air à proximité du produit.

Lors des essais, un écran radiatif est disposé devant le matériau durant environ 5 minutes afin d'assurer la mise en régime des émetteurs infrarouges. L'application de l'éclairement infrarouge est également arrêtée par le biais de cet écran. L'éclairement infrarouge reçu par le produit est mesuré au préalable par le biais d'un fluxmètre développé au laboratoire.

2.2. Modélisation

Un modèle mono-dimensionnel représentatif des phénomènes thermiques mis en jeu durant la vulcanisation a été développé. Le matériau est supposé homogène et isotrope :

$$\rho c_p(T, X) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \rho(T, X) \Delta H_{\infty} \frac{\partial X}{\partial t} \quad (1)$$

Le dernier terme de cette équation représente l'énergie apportée par la réaction où ΔH_{∞} est l'enthalpie de la réaction de vulcanisation.

La face supérieure du matériau est soumise à du rayonnement de courte longueur d'onde issu de l'émetteur, à de la convection et du rayonnement de grande longueur d'onde :

$$-\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_0 = h(T - T_a) + F\sigma(T^4 - T_p^4) + \alpha E_{ir} \quad (2)$$

avec F, le facteur de forme équivalent, qui est égal à l'émissivité ($\epsilon = 0,85$) à l'arrêt de l'éclairage et qui vaut 0,7 lors de l'application de la sollicitation.

Pour les simulations, la température mesurée de la face inférieure de l'échantillon est prise comme condition limite.

En se référant à la bibliographie [1], la réaction de vulcanisation peut être modélisée par une fonction de la température et du taux d'avancement. Ainsi, dans de nombreux cas, la cinétique est souvent exprimée par le produit de deux fonctions indépendantes :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = K(T)G(X) \quad (3)$$

La dépendance vis à vis de la température s'exprime sous la forme d'une loi d'Arrhenius :

$$K(T) = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

Pour la fonction $G(X)$, plusieurs types d'équation sont usuellement exploitées : modèle d'ordre n [1], modèle autocatalytique [2] ou équation polynomiale [3].

Afin de modéliser la dilatation du matériau un maillage déformant est utilisé. La discrétisation spatiale est recalculée à chaque itération à partir de l'évolution de la masse volumique.

2.3. Propriétés thermophysiques du mélange

L'avancement de la réaction a été mesuré par DSC pour différentes vitesses de montée en température. La figure 2 montre les évolutions mesurées ainsi que celles calculées par le modèle. L'avancement global est modélisé par deux réactions de type autocatalytique [4].

Les densités du matériau cru et cuit ont été mesurées à température ambiante par pycnomètre (Tableau 1). Afin d'estimer l'évolution de la densité en cours de cuisson, une mesure du coefficient de dilatation a été réalisée par DMA sur des pastilles de diamètre 13 mm et d'épaisseur 8 mm et pour une faible vitesse de montée en température (1 K.min^{-1}). Une équation polynomiale fonction de l'avancement de la réaction a été retenue pour modéliser l'évolution de la densité.

Les capacités thermiques du matériau cru et cuit ont été mesurées par DSC. Ces mesures ont été réalisées dans des coupelles en aluminium non hermétiques avec une masse d'environ 20 mg (Tableau 1). Afin de prendre en compte la variation de la capacité thermique en fonction de l'avancement et de la température, une loi de mélange est exploitée [5].

Des mesures de la conductivité thermique du matériau cru ont été effectuées par la plaque chaude gardée à trois températures (30-50-70°C). Pour le matériau vulcanisé, des mesures ont été réalisées jusque 180°C par une méthode transitoire [6] (Tableau 1).

En ce qui concerne les paramètres thermo-optiques le matériau est supposé semi gris. Des mesures de l'émissivité dans l'infrarouge long et du coefficient d'absorption dans l'infrarouge moyen ont été réalisées par spectroscopie IR associée à un module ATR.

	λ $W.m^{-1}.K^{-1}$	ρ $kg.m^{-3}$	c_p $J.kg^{-1}.K^{-1}$
Cru	0,3 (plaque chaude)	1190 (pycnomètre)	3.11 T+1409 (DSC)
Vulcanisé	0,25 (méthode inverse)	730 (pycnomètre) ; 740 (DMA)	2.68 T+1417 (DSC)

Tableau 1 : Propriétés thermiques du mélange

3. Résultats et discussion

Dans cette communication nous présentons des essais pour lesquels les échantillons ont été au préalable portés à 75°C dans un four à air chaud afin de se rapprocher de conditions industrielles (température du produit en sortie d'extrudeuse). A la fin de la cuisson le matériau est plongé dans de l'eau froide afin de bloquer l'avancement de la réaction.

3.1. Analyse des réponses en température

L'essai présenté a été réalisé avec une plaque de dimensions initiales 60 x 60 x 7,8 mm instrumentée avec trois thermocouples. Le premier et le second capteur étaient initialement positionnés à 0,3 mm et 2,8 mm de la surface irradiée, le troisième pour la mesure de la température de la face inférieure de l'échantillon.

Lors de cet essai la sollicitation infrarouge ($15,8 \text{ kW.m}^{-2}$) a été appliquée durant environ 150 s (Figure 3). Durant le traitement thermique, la surface de l'échantillon subit une importante élévation de température, soit environ 140°C. Du fait de la faible conductivité thermique du matériau on note l'existence d'un gradient de température important entre les mesures faites en surface et à cœur du matériau.

Lorsque l'on compare les évolutions de températures mesurées avec celles simulées par le modèle, nous constatons un bon accord global pour les temps inférieurs à 100 s. Au-delà, les températures prédites par le modèle en surface et à 0,3 mm sont sous-estimées ; on note un écart maximal d'environ 15°C. Une étude de sensibilités des paramètres du modèle a mis en évidence l'incidence prépondérante du coefficient d'absorption IR (α). A titre indicatif si on augmente sa valeur de 5 % seulement, on aboutit à des niveaux de température identiques. Des études expérimentales complémentaires sont en cours afin d'estimer plus finement cette propriété, notamment en considérant son évolution selon l'état de vulcanisation et / ou la température. Pour le thermocouple situé au sein de la matière (2,8 mm), une bonne concordance est notée. Durant la phase de refroidissement, les évolutions de températures simulées reflètent correctement celles obtenues sur le pilote. Les écarts n'excèdent pas 5°C.

Parallèlement à la réponse en température, le modèle prédit la dilatation du matériau (mélange non compact) lors de la phase de vulcanisation (Figure 4). Afin de valider l'expansion annoncée par le modèle, l'épaisseur de l'échantillon a été contrôlée avant et après l'essai de vulcanisation. Initialement, l'épaisseur de l'échantillon était d'environ 7,8 mm. A la fin de l'essai, nous mesurons expérimentalement une épaisseur de 8,8 mm. En comparaison, le modèle estime l'épaisseur finale à environ 9 mm. En ce qui concerne le déplacement des capteurs de températures, leur position est vérifiée a posteriori lors de l'étape de découpe. Une bonne cohérence a été obtenue lors de l'essai, En effet, pour le capteur placé sous la surface, la position de celui-ci a été mesurée à $0,35 \pm 0,15$ mm (erreur correspondant au diamètre de la sphère). L'autre capteur était positionné en fin de cuisson à $3,7 \pm 0,15$ mm sous la surface.

3.2. Profil de vulcanisation

Afin de valider le profil de vulcanisation prédit par le modèle, une méthodologie basée sur des analyses calorimétriques a été mise en place. Dès que le suivi des températures est arrêtée les échantillons partiellement vulcanisés sont immergés dans de l'eau afin de bloquer la réaction chimique. A l'aide d'une tronçonneuse de précision, de fines tranches ($300 < e < 600 \mu\text{m}$) parallèles à la surface irradiée sont alors découpées. Au niveau de chacune des tranches des prélèvements de matériau (environ 20 mg) sont placés en DSC où ils subissent une

cuisson en mode anisotherme (20 °C à 270 °C à 15 K.min⁻¹). L'exploitation de cette mesure permet d'estimer l'état d'avancement de la réaction :

$$X(t_{fin}) = 1 - \frac{\Delta H_t}{\Delta H_\infty} \quad (5)$$

La figure 5 présente les résultats obtenus pour la cuisson décrite précédemment. On constate une bonne concordance, aux hétérogénéités près, entre les résultats expérimentaux et simulés, ce qui conforte la validité du modèle cinétique. Trois profils simulés sont tracés. Ils mettent en évidence la répercussion d'une incertitude de 5 % sur le coefficient d'absorption sur la prédiction du profil de vulcanisation. Sur la figure 6, nous présentons le résultat d'un autre essai mené avec un éclairage plus faible mais un temps d'irradiation plus long. La confrontation expérience/modèle est toujours aussi concluante. Par ailleurs, on constate qu'on aboutit à un avancement plus important de la réaction dans l'ensemble du matériau.

4. Conclusion

L'objet de ce travail est l'étude de la vulcanisation superficielle d'élastomère par infrarouge. On souhaite en particulier prédire l'avancement de la réaction dans la profondeur d'un profilé.

Les études sont menées sur une géométrie plane. Une expérimentation a été mise en place et en parallèle un modèle numérique 1D permettant de prédire l'évolution des températures et du taux de vulcanisation dans l'épaisseur du matériau a été développé. Pour valider la prédiction du profil de vulcanisation une méthodologie basée sur une analyse calorimétrique est exploitée.

Les résultats numériques et expérimentaux présentés montrent la cohérence globale du travail et la nécessité de bien appréhender les apports infrarouges. Cette maîtrise de l'éclairage est d'autant plus essentielle que les conditions industrielles impliquent de travailler avec des temps de traitement plus court et donc des niveaux d'éclairage plus importants.

Références

- [1] R. Ding et A. Leonov I., A kinetic model for sulfur accelerated vulcanization of a natural rubber compound, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61 (1996), 455-463.
- [2] M. A. Lopez-Manchado, M. Arroyo, B. Herrero et J. Biagiotti, Vulcanization kinetics of natural rubber-organoclay nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 89 (2003), 1-15.
- [3] P. Salagnac, P. Dutournié et P. Glouannec, Curing of composites by radiation and natural convection in an autoclave, *AIChE J.* 50 (2004), 3149-3159.
- [4] L. Sun, S-S. Pang, A. M. Sterling, I.I. Negulescu et M. A. Stubblefield, Dynamic modelling of curing process of epoxy prepreg, *J. Appl. Polym. Sci.*, 86 (2002), 1911-1923.
- [5] J-L. Bailleul, D. Delaunay et Y. Jarny, Determination of temperature variable properties of composite materials: methodology and experimental results, *J. Reinf. Plast. Compos.*, 15 (1996), 479-496.
- [6] K. J. Dowding, Multi-dimensional estimation of thermal properties and surface heat flux using experimental data and a sequential gradient method, Ph.D. thesis, Michigan State University, USA (1997).

Remerciements

Les auteurs remercient la Région Bretagne et la communauté Européenne pour leur soutien financier, ainsi que la Société des Polymères Barre Thomas pour sa collaboration.

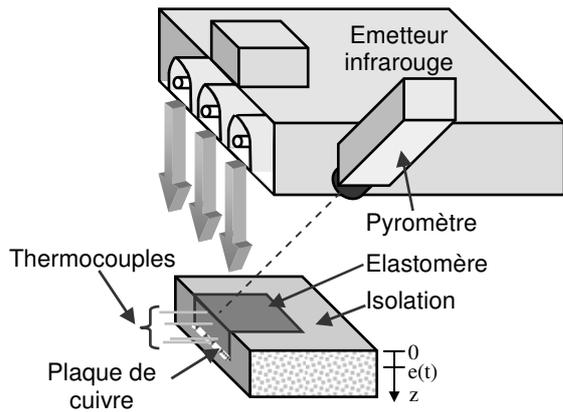


Figure 1 : Descriptif de l'expérimentation

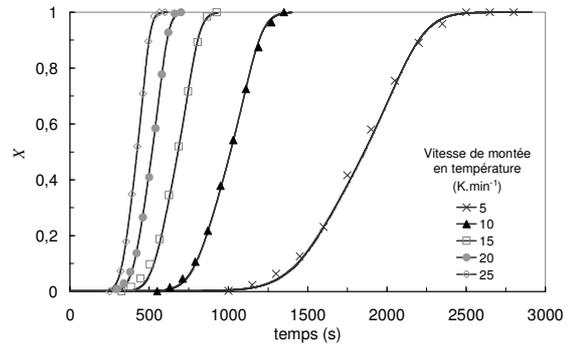


Figure 2 : Comparaison cinétiques mesurées et modélisées

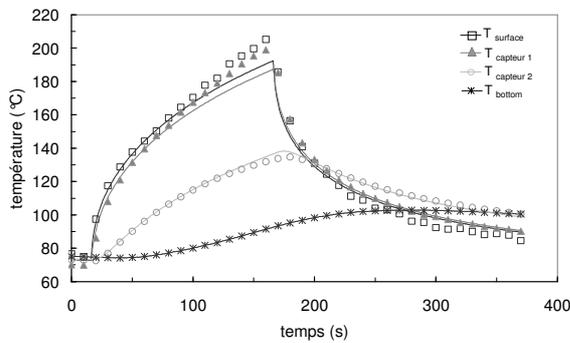


Figure 3 : Réponse en température lors d'un essai de vulcanisation à haute densité de flux. Confrontation expérimentation (symboles) / simulation (traits pleins)

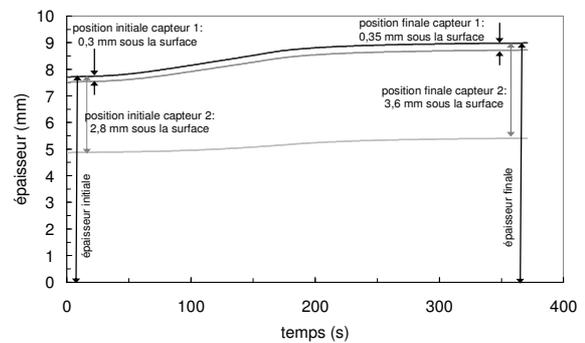


Figure 4 : Dilatation de l'échantillon et déplacement des thermocouples

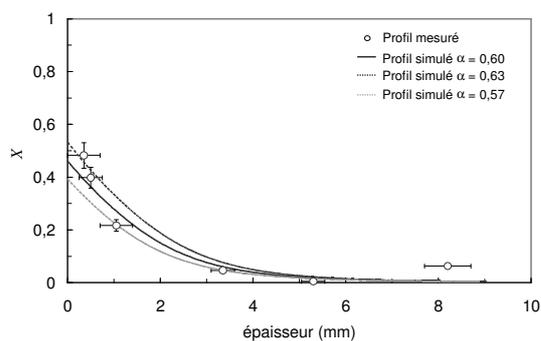


Figure 5 : Profil de vulcanisation simulé / mesuré. ($E = 15,8 \text{ kW.m}^{-2}$; temps d'irradiation = 150 s)

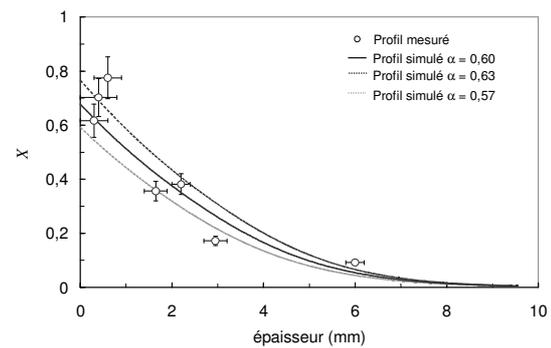


Figure 6 : Profil de vulcanisation simulé / mesuré. ($E = 12,4 \text{ kW.m}^{-2}$; temps d'irradiation = 380 s)