

Optimisation du cycle de cuisson d'une pièce en caoutchouc.

Abdulrhaman EL LABBAN¹, Pierre MOUSSEAU^{*1}, Jean Luc BAILLEUL², Rémi DETERRE¹

¹GEPEA ERT OPERP, UMR CNRS 6144, IUT de Nantes, 2 av du Prof. Jean Rouxel, 44470 Carquefou

²Laboratoire de thermocinétique de Nantes, UMR CNRS 6607, Rue Christian Pauc, 44000 Nantes Cedex 06

* (auteur correspondant : pierre.mousseau@univ-nantes.fr)

Résumé - Le champ de vulcanisation des pièces moulées en caoutchouc dépend étroitement de l'histoire thermique subie en tout point de la pièce lors du processus de moulage. La prédiction du champ de vulcanisation nécessite le développement d'un outil de simulation des échanges thermiques couplé à l'évolution chimique du caoutchouc au sein de l'outillage. Pour valider la pertinence de cet outil, nous avons conçu et réalisé un outillage instrumenté thermiquement contrôlé. Nous présentons cet outillage et la validation de la simulation numérique.

Nomenclature

E	énergie d'activation, $J.mol^{-1}$	t	temps, s
T	température, K	T_0	température de référence, K
R	constante des gaz parfaits, $J.mol^{-1}.K^{-1}$	z	direction d'espace, m
ΔH°	enthalpie totale de la réaction, $J.g^{-1}$	<i>Symboles grecs</i>	
k_0	constante de la cinétique, s^{-1}	α	taux de vulcanisation
K	dépendance en température, s^{-1}	λ	conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$
n	exposant de la fonction cinétique	ρ	masse volumique, $kg.m^{-3}$
r	direction d'espace, m		
C_p	chaleur spécifique, $J.kg^{-1}.K^{-1}$.		
$g(T)$	chaleur spécifique du caoutchouc, $J.kg^{-1}.K^{-1}$.		

1. Introduction

Les schémas réactionnels de vulcanisation des caoutchoucs sont pilotés par l'histoire thermique subie par le mélange lors de sa mise en œuvre. La maîtrise des propriétés des objets moulés nécessite le contrôle de l'histoire thermique en tout point du caoutchouc moulé qui constitue un milieu thermiquement isolant et qui est le siège d'une réaction chimique exothermique. Les pièces industrielles en caoutchouc ont souvent des formes complexes avec des épaisseurs fortes qui sont le siège de forts gradients thermiques et réactionnels. Le contrôle de l'histoire thermique subie par la matière lors du processus de moulage de ces objets demeure un défi scientifique et technologique avec un enjeu industriel majeur.

Des travaux antérieurs [1] et [2] ont montré qu'il est possible de modéliser la cuisson de résines thermodurcissables de type polyester ou bien encore époxyde qui, comme les élastomères, sont le siège d'une réaction chimique exothermique qui modifie les propriétés thermique et mécanique du matériau. Les travaux de Bailleul [3] sur les thermodurcissables ont également permis de proposer une méthode de pilotage de la cuisson lors du moulage de thermodurcissables à base de résine époxy. Bailleul montre qu'il est possible d'obtenir un niveau et une distribution de l'état de réticulation contrôlé, dans le cas d'un polymère thermodurcissable moulé avec une presse dont on commande le système de régulation thermique. Pour atteindre l'objectif industriel de nos travaux, il est nécessaire d'étendre

l'approche de Bailleul au cas de polymères ayant une transition vitreuse inférieure à la température ambiante et au cas de moulage de pièces de géométries complexes. Pour valider les modèles numériques nécessaires à l'optimisation, nous devons réaliser un dispositif de moulage permettant de contrôler le transfert de chaleur au sein de l'empreinte et de la pièce.

2. Dispositif expérimental

Le moule que nous avons conçu, Figure 1, présente 2 versions. Une première version pour laquelle nous contrôlons les échanges dans les 3 dimensions autour d'une pièce épaisse (version « 3D ») et une version dans laquelle les échanges de chaleur sont orientés selon une seule direction en vue de simplifier le contrôle de l'état thermique de l'échantillon (version « 1D »). Le contrôle des conditions de chauffage s'effectue à l'aide de résistances chauffantes, e) Figure 1, couplées à un système de régulation. Le contrôle du refroidissement se fait à l'aide d'un réseau de canaux, f) Figure 1, dans lequel on fait circuler de l'air comprimé. L'alimentation en air comprimé est assurée par un compresseur qui possède un système de régulation de pression. Le modèle associé qui sert à la simulation numérique de la cuisson est représenté sur la Figure 2. Il est 2D axisymétrique et les températures de régulation du moule sont imposées aux frontières Γ_1 et Γ_5 .

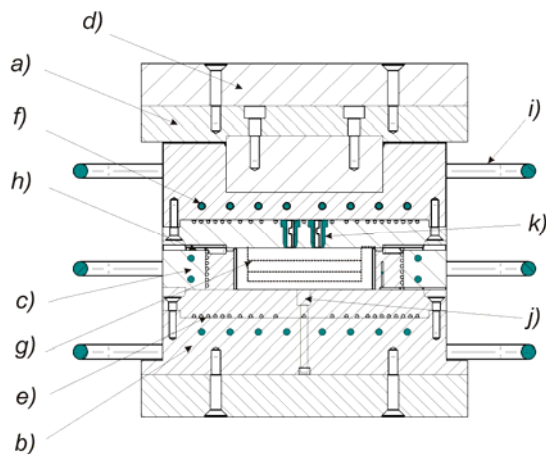


Figure 1 : Dessin technique du moule pilote. e) : résistances chauffantes ; f) circuits de refroidissement ; c) garde isolante ; g) pièce

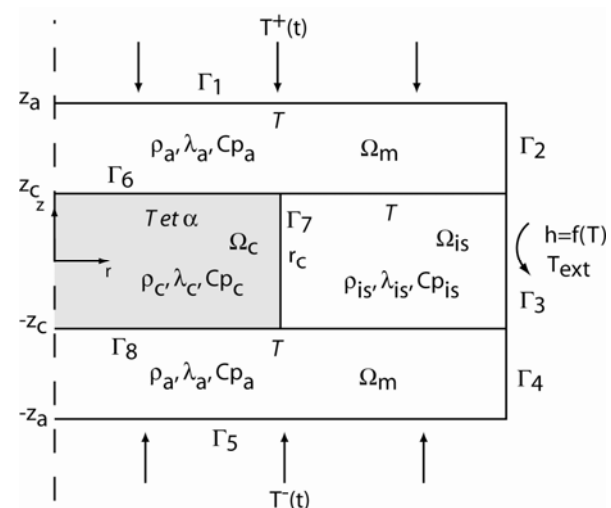


Figure 2 : Modélisation axisymétrique du moule

Pour valider le modèle thermique utilisé dans la simulation (paragraphe 3), nous avons conçu une grille en résine époxy instrumentée de thermocouples fins (50 microns), Figure 3 et Figure 4. Les fils de thermocouples sont noyés dans la résine et les soudures, de diamètre environ 140 microns, sont collées sur la surface de la grille. Dans [4], nous avons montré que la perturbation liée à la présence de la grille est au maximum de 1,6 °C. La Figure 5 montre la grille en position dans le moule avant le transfert de la matière.

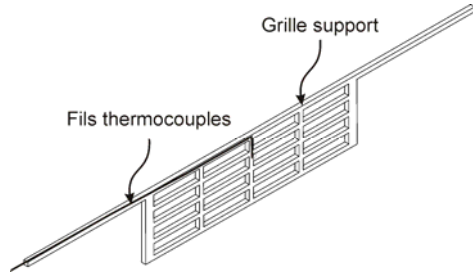


Figure 3 : Grille de mesures de températures dans la pièce

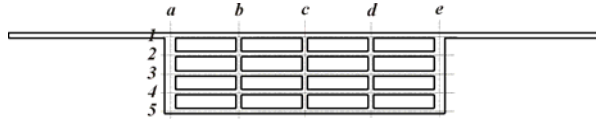


Figure 4 : Positions des thermocouples sur la grille

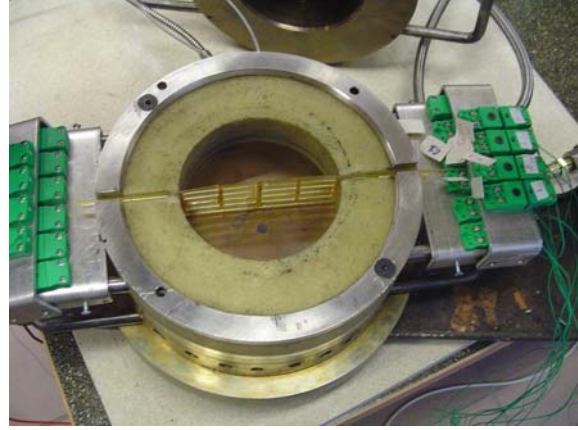


Figure 5 : Photo du moule et de la grille en position

3. Modélisation du problème couplé thermique-cinétique

La simulation du problème consiste à résoudre les équations couplées de la thermique et de la cinétique.

Equation de l'énergie dans le moule et l'isolant:

$$\rho_{\Omega} C p_{\Omega} \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{\Omega} \Delta T \quad , \Omega \in \{\Omega_m, \Omega_{is}\} \quad (1)$$

Equation de l'énergie dans le caoutchouc avec un terme source réactionnel:

$$\rho_{\Omega_c} C p_{\Omega_c} (T) \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{\Omega_c} \Delta T + \rho_{\Omega_c} \Delta H_{\Omega_c} \frac{\partial \alpha_{\Omega_c}}{\partial t} \quad (2)$$

Avec ΔH_{Ω_c} l'enthalpie totale de la réaction.

Les conditions aux limites thermiques s'écrivent:

$$T_{\Omega \cup \Omega_c} (t = 0) = T_{0, \Omega \cup \Omega_c} \quad (3)$$

$$T(t) \Big|_{\Gamma_1} = T^+(t) \quad (4)$$

$$T(t) \Big|_{\Gamma_5} = T^-(t) \quad (5)$$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{\Gamma_2} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{\Gamma_3} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{\Gamma_4} = h(T) [T - T_{ext}] \quad (6)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (7)$$

L'équation de la cinétique de vulcanisation s'écrit, [5] :

$$\frac{\partial \alpha_{\Omega_c}}{\partial t} = W(\tilde{t}) \cdot F(\alpha, T) \quad (8)$$

Avec :

$$F(\alpha, T) = n k^{1/n} \alpha^{n-1/n} (1 - \alpha)^{n+1/n} \quad (9)$$

$$k = k_0 e^{(-E/RT)} \quad (10)$$

$$W(\tilde{t}) = \begin{cases} 0 & si \quad \tilde{t} < 1 \\ 1 & si \quad \tilde{t} \geq 1 \end{cases} \quad (11)$$

L'équation du temps d'induction s'écrit :

$$\tilde{t} = \int_0^t \frac{dt}{t_i(T)} \quad (12)$$

Avec :

$$t_i = t_0 e^{(T_B/T)} \quad (13)$$

La condition initiale est donnée par :

$$\alpha_{\Omega_c}(t=0) = 0 \quad (14)$$

L'ensemble des équations à résoudre est relativement complexe. En outre, nous devons prendre en considération le couplage entre le champ de température, qui dépend du taux de vulcanisation via l'énergie libérée par la réaction chimique, et le champ de vulcanisation, qui est fortement dépendant de la température. L'ensemble de ces problèmes est traité par l'intermédiaire d'un solveur par éléments finis qui permet de résoudre des systèmes d'équations couplées : le logiciel *Comsol*[®]

4. Comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques

4.1. Les données matière utilisées

Les données matières nécessaires à la simulation sont scindées en 2 catégories : les données thermiques d'une part et les données cinétiques de la vulcanisation d'autre part. l'ensemble de ces données est regroupé dans les Tableaux 1 et 2.

	λ $W.m^{-1}K^{-1}$	ρ $kg.m^{-3}$	C_p $J.kg^{-1}K^{-1}$
Caoutchouc naturel	0,202	1042	g(T)
Alliage Ampcoloy83®	106	8800	370
Isolant Deltherm®	0,24	1850	2400

Tableau 1 : *Données matière (caoutchouc, moule)*

Avec : $g(T) = 1124,665 + 4,249489 \cdot T - 9237,373 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$ (T en °C)

Les valeurs de conductivité thermique ont été obtenues par une mesure classique à l'aide d'une plaque chaude gardée. La capacité calorifique a été mesurée par calorimétrie différentielle. La masse volumique a été mesurée par une technique utilisant le principe de la poussée d'Archimède.

Les valeurs des paramètres de la cinétique pour le NR THERMEL1® sont les suivantes :

k_0	E (J/mol)	n	t_0 (s)	T_B (K)	ΔH_{Ω_c} (J/kg)
$9,33 \cdot 10^{20}$	195000	1,65	$1,06 \cdot 10^{-9}$	11216	6200

Tableau 2 : *Les paramètres de la cinétique*

4.2. Comparaison et validation du modèle

La Figure 6 montre une comparaison entre les températures mesurées par les thermocouples de la grille et les températures calculées par la simulation numérique. Les positions des thermocouples sont repérées sur la Figure 4. Le cycle de cuisson programmé

comprend une montée en température de 100 à 180°C, un maintien à 180°C et un refroidissement jusqu'à 50°C. Le refroidissement permet de figer l'avancement de la réaction chimique.

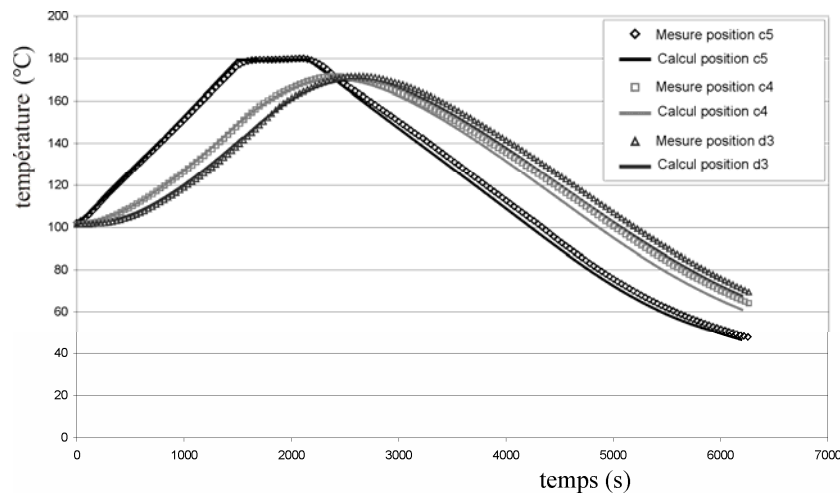


Figure 6 : Exemple de moulage – comparaison entre les températures mesurées et calculées

On peut noter le bon accord obtenu entre les valeurs calculées et des températures mesurées avec un système dont l'influence perturbatrice peut être négligée. Cette confrontation permet de valider la modélisation des transferts de chaleurs au sein de la pièce moulée.

Certains cycles de moulage effectués avec la configuration du moule avec transfert de chaleur mono-directionnel, ont permis d'obtenir un front de vulcanisation situé à divers endroits dans l'épaisseur de la pièce. Les pièces ainsi moulées ont été découpées dans le plan (r, z) (cf. Figure 2). Le contraste de brillance entre la zone vulcanisée et la zone non-vulcanisée (Figure 7a) a permis de repérer la localisation du front de vulcanisation. La Figure 7a montre la position du front de vulcanisation déterminée expérimentalement. Les résultats de la simulation effectuée dans les mêmes conditions sont reportés sur la Figure 7b.

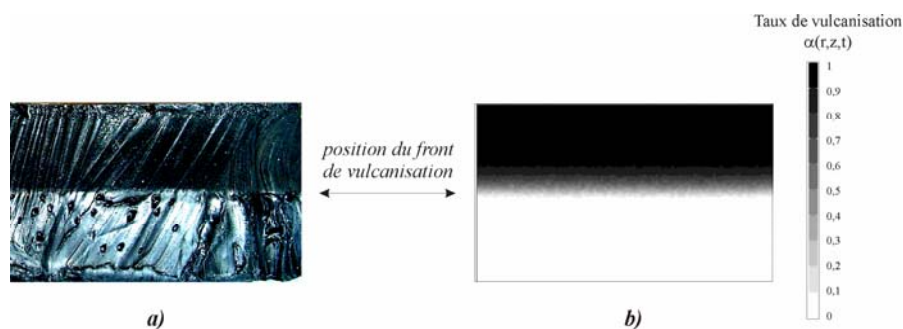


Figure 7 : Exemple de moulage – comparaison entre la position du front de vulcanisation expérimentale et calculée

On constate le bon accord entre la localisation du front de vulcanisation obtenue par l'expérience et la modélisation. Ce résultat confirme l'aptitude du modèle à prédire le champ de températures au sein de la pièce et le champ de vulcanisation qui résulte de l'historique de température.

5. Conclusion

Nous avons développé un appareillage de moulage de pièces élastomères permettant de maîtriser les champs de température et en particulier, d'obtenir un flux thermique unidirectionnel au sein des pièces moulées. Ce dispositif est complété par un système de mesure de température original au sein des pièces moulées. Nous avons utilisé un modèle numérique pour la conception de ce dispositif expérimental. Les mesures permettent de valider la qualité du montage expérimental et de la modélisation numérique.

Nous remarquons la très bonne adéquation entre le front de vulcanisation prédit et le front de vulcanisation mesuré après le cycle de cuisson. Ce résultat nous permet d'envisager l'optimisation du champ de vulcanisation dans le cas de pièces épaisses. En outre, la présence d'un capteur original, et peut perturbant pour la champ de température dans la cavité moulante, nous ouvre des perspectives importantes : d'une part en terme de mesure et de compréhension – quantification de phénomènes physiques (dissipation visqueuse à l'injection notamment) ; et d'autre part en terme de mesure des caractéristiques thermophysiques du polymère dans les conditions de mise en œuvre. Ce dernier point sera d'autant plus aisé à atteindre, que nous disposerons de capteurs de flux thermique sur les parois supérieure et inférieure de la cavité moulante. L'appareillage conçu donne donc des résultats très encourageants afin de mener à bien la cuisson optimale de pièces épaisses en caoutchouc.

Références

- [1] B.Garnier, Etude du couplage entre transfert thermique et une réaction chimique: application à la vulcanisation du caoutchouc, *Thèse de Doctorat*, Université de Nantes ISITEM, 1990
- [2] G.Guyonvarch, Analyse et optimisation des transferts thermiques couplés lors du moulage de matériaux composites par transfert de résine (procédé RTM). Application à la pièce automobile d'aspect en polyesters / fibres de verre, *Thèse de Doctorat*, Université de Nantes ISITEM, 1995.
- [3] Bailleul J-L., Optimisation du cycle de cuisson de pièces épaisses en matériau composite. Application à un pré-imprégné résine epoxyde/fibres de verre. *Thèse de Doctorat* de l'Université de Nantes, 1997.
- [4] A. El Labban and all., Temperature and vulcanization measurements and control within moulded rubber, soumis à *Measurement*, 2007.
- [5] A. I. Isayev M. Wan ,Injection molding of rubber compound with rheology affected by vulcanisation part I. material characterization *Rubber Chemistry and Technology* Vol 69 277-293 1996

Remerciements

Ce travail s'inscrit dans un programme de recherche appelé Thermel initié par le LRCCP. Les auteurs remercient tous les partenaires du programme Thermel en particulier : les sociétés LRCCP, Michelin, Hutchinson, GEFICA, SPBT, SACATEC, SACRED, pour leur soutien à la fois technique et financier.