

Mesure des propriétés thermiques des élastomères

Conception d'un appareil de mesure

Zied CHEHEB, Pierre MOUSSEAU, Alain SARDA, Rémi DETERRE, Yannick MADEC

ERT OPERP/GEPEA

2 avenue Jean Rouxel – 44475 Carquefou

(Auteur correspondant : zied.cheheb@univ-nantes.fr)

Résumé - Dans ce papier, nous présentons un travail sur la caractérisation des propriétés thermo-physiques des élastomères. L'objectif de ce travail est de concevoir un outil expérimental et un protocole de mesure qui permettent d'identifier les propriétés thermiques du matériau dans les conditions thermiques et mécaniques de la mise en œuvre. Le protocole de mesure doit permettre d'évaluer la dépendance de ces propriétés à la température, la pression et à l'avancement de la réaction chimique de l'élastomère.

Nomenclature

a diffusivité thermique, $m^2.s^{-1}$
 C_p Capacité calorifique, $J.g^{-1}.K^{-1}$
 t temps, s
 P Pression, Pa
 e Epaisseur, m
 T température, K

Symboles grecs

α avancement de la réaction
 φ Densité de flux de chaleur, Wm^{-2}
 ΔH Enthalpie de réaction, J/kg
 ν Coefficient de dilatation isobare

1. Introduction

Lors de sa mise en œuvre, le matériau élastomère moulé subit une réaction de vulcanisation que l'on appelle la « cuisson ». Pendant la cuisson, les pontages entre les chaînes d'élastomère se forment et le produit moulé acquiert alors sa forme définitive et les propriétés mécaniques recherchées. La compréhension et la maîtrise de cette étape du procédé sont d'une importance cruciale, tant au niveau de la productivité que de la qualité des pièces. Les travaux récents de El Labban [1, 2] montrent qu'il est possible d'optimiser les conditions de cuisson, c'est-à-dire les températures de régulation des outillages, pour obtenir un état de vulcanisation souhaité à condition de connaître précisément les propriétés thermophysiques des mélanges étudiés.

La détermination des propriétés thermiques des élastomères a fait l'objet de plusieurs travaux et diverses méthodes ont été mises en place. Parmi ces méthodes, les mesures en régimes transitoires sont particulièrement intéressantes puisqu'elles permettent la détermination simultanée de la diffusivité et de la conductivité thermique. En 1994, une adaptation de la méthode flash [3] est présentée par Gwaily et al [4] permettant la détermination de la diffusivité et de la conductivité thermique jusqu'à 150°C. L'échantillon de polymère est placé dans une enceinte régulée et est soumis à une excitation thermique sur sa face avant, la température étant relevée sur la face arrière. Camaño et al [5], Goyanes et al [6] proposent une méthode de détermination de la diffusivité thermique en fonction de la température se basant sur l'étude de la variation de température à l'intérieur d'un échantillon de caoutchouc composé de plusieurs couches entre lesquelles sont insérés des thermocouples. Gustaffson [7] présente la technique de disque chaud pour la détermination simultanée de la diffusivité et de la conductivité thermique.

Les transferts de chaleur dans la pièce sont gouvernés par l'équation de la chaleur :

$$\rho(P, T, \alpha) C_p(P, T, \alpha) \frac{\partial T}{\partial t} - v \frac{\partial P}{\partial t} = \bar{V} \left(\lambda(P, T, \alpha) \bar{V} T \right) + \rho(P, T, \alpha) \Delta H \frac{\partial \alpha}{\partial t}$$

Où v est le coefficient de dilatation isobare, ΔH représente l'enthalpie totale de la réaction et α l'avancement de la réaction chimique qui évolue, dans le cas de la vulcanisation isotherme, selon une cinétique décrite par la figure (1) (t_i étant le temps d'induction).

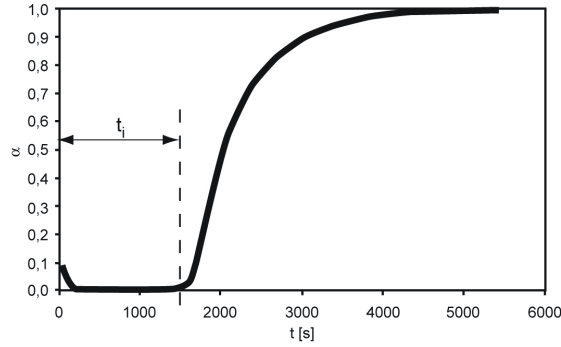


Figure 1 : Cinétique de réaction d'un élastomère

Dans le cas de la simulation de la cuisson, les erreurs sur l'avancement de la réaction chimique et sur les températures dépendent principalement de l'incertitude sur le temps d'induction induite par les incertitudes sur les propriétés thermo-physiques du caoutchouc.

Outre les incertitudes liées aux méthodes de caractérisation des mélanges caoutchoucs étudiés (plaque chaude gardée pour la conductivité et DSC pour la capacité calorifique), la détermination de ces grandeurs ne tient pas compte des conditions de mise en œuvre industrielles. L'originalité de notre étude est de proposer un dispositif expérimental qui permet de déterminer les propriétés thermo-physiques des élastomères dans les conditions de mise en œuvre industrielle et de quantifier leurs dépendances à la pression, à la température et à l'avancement de la réaction chimique.

2. Protocole de mesure

Le protocole de mesure permet de réaliser le maximum de mesures de propriétés en une seule opération de moulage sur presse industrielle. Le dispositif que nous avons conçu permet de mesurer la conductivité thermique de l'élastomère, en régime thermique stationnaire, à différents paliers de températures (figure 2). Sur chaque palier, la conductivité thermique λ est classiquement donnée par la loi de Fourier :

$$\lambda = \frac{\varphi e}{\Delta T}$$

Avec φ la densité de flux traversant l'échantillon, e l'épaisseur de l'échantillon et ΔT l'écart de température entre les deux faces de l'échantillon.

L'estimation simultanée de λ et de C_p sur chaque palier est possible en provoquant un régime thermique transitoire par une impulsion de puissance de chauffe sur une des faces de l'échantillon (figure 2). L'estimation est faite grâce à une méthode inverse (figure 3). En répétant la mesure au cours du temps sur le palier isotherme, nous accédons à $\lambda(\alpha, T)$ et $C_p(\alpha, T)$.

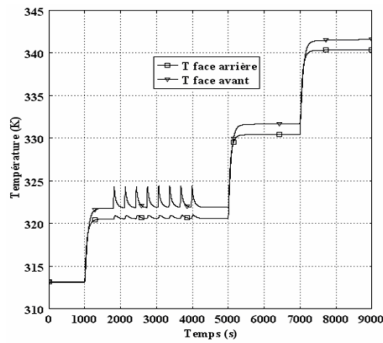


Figure 2: Protocole de mesure

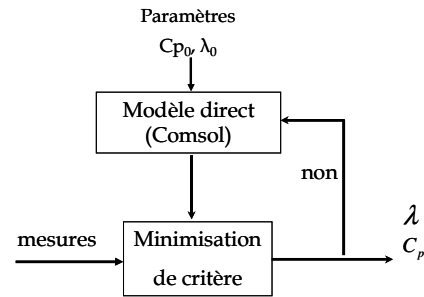


Figure 3: méthode d'estimation en régime transitoire

3. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est un moule d'injection caoutchouc instrumenté. L'échantillon moulé est un disque de 130 mm de diamètre sur 2 mm d'épaisseur. Le dimensionnement du dispositif concerne particulièrement la régulation thermique et la régulation de la pression.

La figure (4) représente une vue d'ensemble du dispositif de moulage. Le moule est placé entre les plateaux d'une presse à injecter REP V39. La figure (5) détaille les différents éléments qui forment la cavité moulante.

3.1. Régulation et mesures thermiques

Le circuit de chauffage assure la cuisson de la pièce, impose les niveaux de températures contrôlés pour la caractérisation et envoie les impulsions de chauffage pour la caractérisation en régime transitoire comme nous l'avons montré sur la figure (3). Le montage dispose de six circuits de chauffage indépendants et symétriques de part et d'autre de l'échantillon : deux circuits pour la cuisson et le contrôle des niveaux de température, deux circuits pour générer les impulsions de chauffage en régime transitoire et deux circuits pour assurer un flux thermique 1D dans la pièce. Des simulations du moule par des modèles 2D (figure 6) et 3D avec le logiciel COMSOL nous ont permis d'optimiser la géométrie et la position des éléments chauffants pour garantir un chauffage homogène à la surface de la pièce (figure 7). Les éléments chauffants utilisés sont des plaques résistives de 0.2mm d'épaisseur.

Les simulations nous ont aussi permis de dimensionner le système de refroidissement. Les circuits d'eau de refroidissement sont réalisés dans la masse de l'isolant (figure 4 et 5). La surface libre des circuits est en contact avec une plaque en acier permettant l'homogénéisation du refroidissement et l'étanchéité du circuit.

Les températures sur les deux faces de la pièce sont mesurées par 12 thermocouples de type K et de 50µm de diamètre. Les flux thermiques sont mesurés par deux capteurs de flux constitués par des résistances assemblés en pont de Wheatstone.

3.2. Régulation en pression

Lors de la cuisson, la pression dans le matériau est fonction de la pression imposée lors du moulage mais aussi de la pression imposée par la dilatation du matériau dans la phase de vulcanisation. Pour étudier l'effet de la variation de la pression sur les propriétés thermo-physiques du caoutchouc, un système de pilotage de la pression permettant d'imposer des paliers de pressions contrôlés est mis en place.

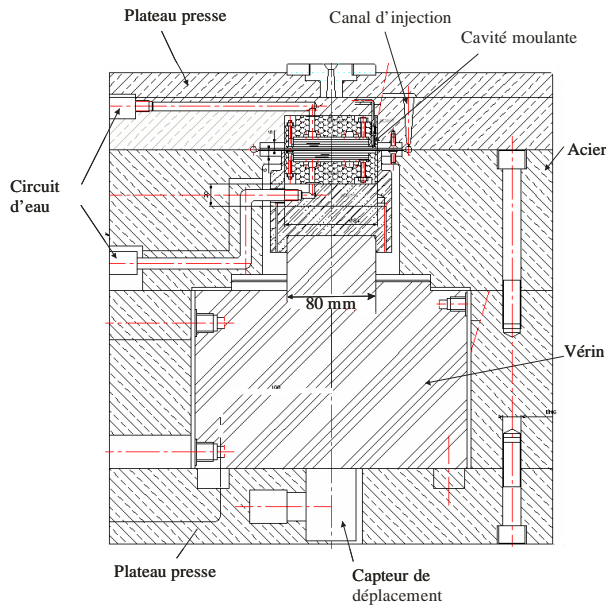
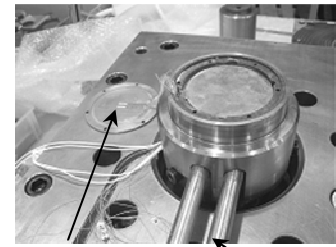


Figure 4 : Plan général du moule *CARACTER*



Mesure de température et flux thermique

Circuit de refroidissement

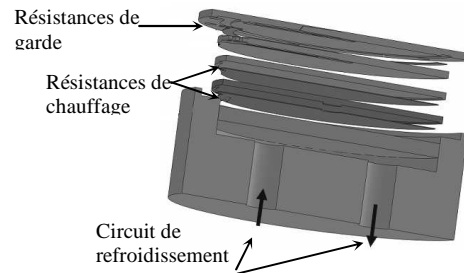


Figure 5 : Détails de partie centrale instrumentée

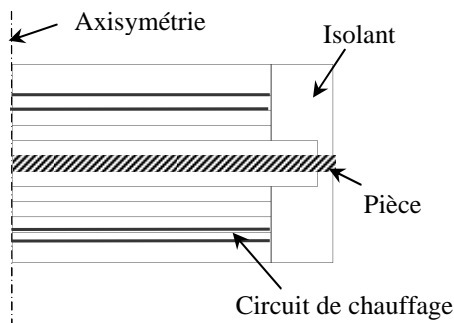


Figure 6 : Modèle numérique

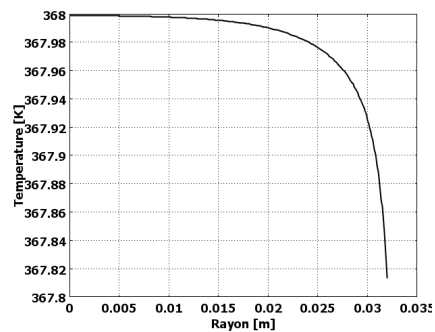


Figure 7 : uniformité du chauffage

La pression dans l'empreinte est imposée par un vérin hydraulique actionnant la partie centrale coulissante permettant d'atteindre des pressions supérieures à 100 MPa dans l'empreinte (figures 4 et 8). La pression dans l'empreinte est mesurée par un capteur de pression miniature Kistler®. Le vérin est piloté à la fois en pression et en déplacement permettant le contrôle ou la mesure de l'épaisseur de l'échantillon. Le capteur de déplacement est intégré au vérin.



Figure 8 : Vérin hydraulique

3.3. Exemple de mesures

Les figures (9) et (10) présentent deux résultats de mesure de températures. La figure (9) présente une mesure en régime stationnaire avec plusieurs paliers de température. Une mesure en régimes transitoires sur différents paliers de température est présentée sur la figure (10)

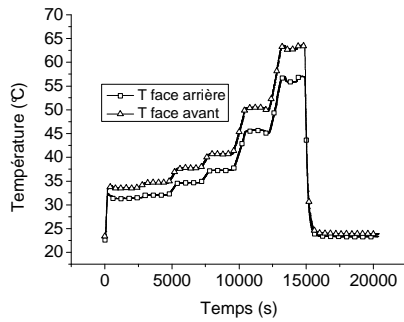


Figure 9: Mesure en régime stationnaire

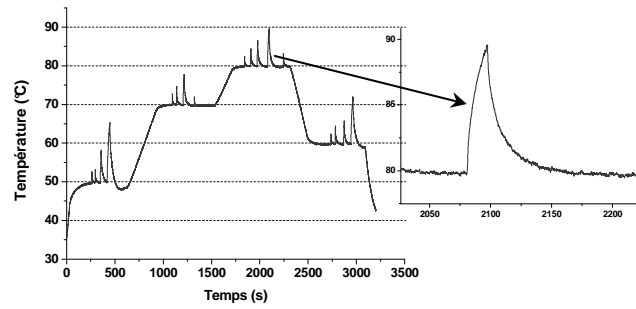


Figure 10: Mesure en régime transitoire

4. Méthode d'estimation des paramètres

4.1. Algorithme d'estimation

La méthode d'estimation des paramètres thermiques en régime transitoire est une méthode itérative se basant sur l'algorithme de Gauss-Newton. Le critère de minimisation choisi est le critère des moindres carrés :

$$J(\beta) = \sum_{i=1}^n (T_{mes,i} - T_{calc,i}(\beta))^2$$

Où T_{mes} et T_{calc} sont respectivement les températures mesurées et calculées.

Les températures sont calculées avec un modèle thermo-cinétique développé sous COMSOL couplé à Matlab pour l'algorithme d'estimation.

4.2. Test de faisabilité et estimation numérique

Pour tester l'algorithme, les estimations sont faites à partir de mesures simulées. Les mesures simulées (figure 11) sont obtenues en ajoutant un bruit de mesure aléatoire à la réponse du problème direct.

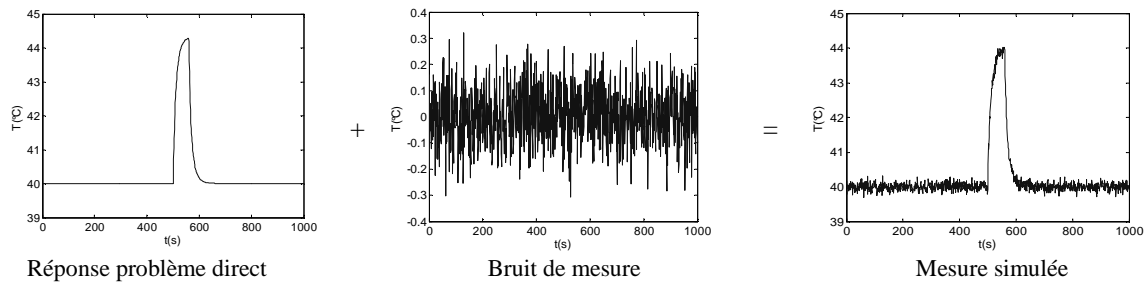


Figure 11 : Mesures simulées

Dans la suite on présente un exemple d'estimation simultanée de la conductivité thermique et de la chaleur massique à partir d'une mesure simulée. Le tableau (1) présente les valeurs initiales et les valeurs estimées des propriétés thermiques.

Valeurs exacte		Valeurs initiales		Valeurs estimées		Erreurs relatives	
λ (W/mK)	C_p (J/kgK)	λ (W/mK)	C_p (J/kgK)	λ (W/mK)	C_p (J/kgK)	λ (W/mK)	C_p (J/kgK)
0.2	2000	0.1	1000	0.193	2086	3.5%	4.5%

Tableau 1 : Résultats d'estimation

Les valeurs dites « exactes » sont celles utilisées pour obtenir la mesure simulée, les valeurs initiales sont celles utilisées pour initier la procédure d'estimation. La figure (12) présente une

comparaison entre la mesure simulée (utilisant les valeurs exactes) et la réponse du problème direct utilisant les valeurs initiales. Sur la figure (12) on présente la comparaison entre la mesure et le calcul direct avec les valeurs de λ et C_p estimés.

On remarque que l'estimation simultanée des deux paramètres est possible et que les erreurs relatives sur l'estimation des paramètres ne dépassent pas les 5%.

La qualité de l'estimation peut être évaluée à travers la qualité du résidu qui représente l'écart entre la mesure et le calcul. Le résidu présenté sur la figure (12) est centré autour de zéro et ne présente pas d'oscillation, ce qui est le signe d'une estimation de bonne qualité.

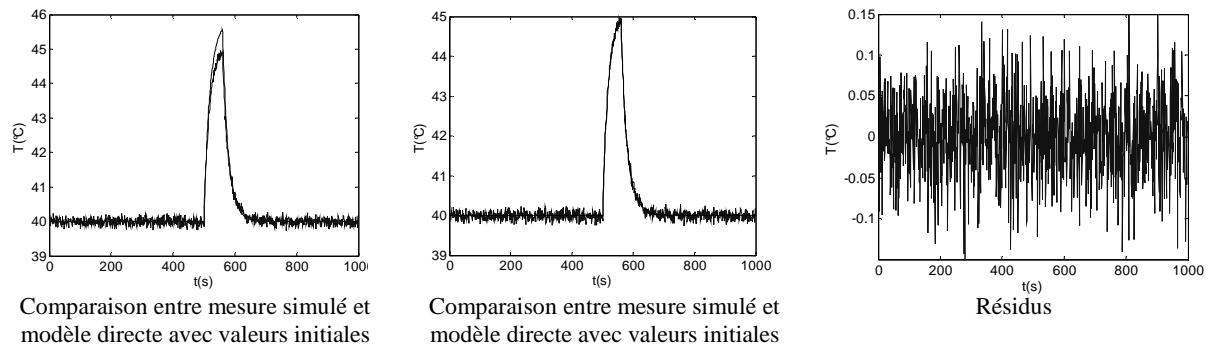


Figure 12 : Résultats d'estimation

5. Conclusion

Dans le présent travail, nous avons présenté un montage expérimental, une approche théorique et une procédure d'estimation pour la détermination des propriétés thermo-physique des élastomères au cours d'un processus de cuisson. Le dimensionnement thermique et les techniques de réalisation ont permis d'obtenir un outil expérimental original qui, couplé à un modèle thermique et une procédure d'estimation, permet la mesure des paramètres thermiques d'élastomères en cours de cuisson sous presse industrielle.

Références

- [1] A. El Labban, P. Mousseau, J.L. Bailleul, and R.Deterre. Optimization of thick rubber part curing cycles. In press, in *Inverse Problems in Engineering*, 2009
- [2] A. El Labban, P. Mousseau, J.L. Bailleul, and R.Deterre. Temperature measurement and control within moulded rubber during vulcanization process. *Measurements*, 42 :916-926, 2009
- [3] A. Degiovanni , Diffusivité et méthode flash. *Rev. Gén. Therm.* (1977), p. 417 no 185 .
- [4] S. E. Gwaily, G.M. Nasr, M.N. Badawy and H.H. Hassan. Thermal properties of ceramic-loaded conductive butyl rubber composites. *Polymer Degradation and Stability*, 47 (1995) 391-395.
- [5] CAMAÑO E, MARTIRE N., GOYANES S.N., MARZOCCA A.J, GERARDO H. RUBIOLO G.H. Evaluation of the Thermal Diffusivity of Rubber Compounds Through the Glass Transition Range. *Journal of Applied Polymer Science*, 63, (1997) 157–162
- [6] Goyanes S., BECCAR VARELA M.P., C. MARIANI M.C., MARZOCCA A.J. Influence of Carbon Black Dispersion on the Thermal Diffusivity of an SBR Vulcanizate. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 72, (1999) 1379–1385.
- [6] Gustafsson S.E., Karawacki E., Khan M.N., Transient hot-strip method for simultaneously measuring thermal conductivity and thermal diffusivity of solids and fluids. *J Phys D: Appl phys*, 12 (1979) 1411.

Remerciements

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet "Thermel", un projet du pôle de compétitivité "Elastopôle", nous tenons à remercier tous nos partenaires pour leurs soutiens.