

Etude des propriétés rhéologiques et de vulcanisation des élastomères silicones bi-composants

H. OU, M. SAHLI, T. BARRIERE et J.C. GELIN

Institut FEMTO-ST, Département de Mécanique Appliquée, 24 rue de l'Épitaphe, 25000 Besançon, France.

Résumé:

La transformation des élastomères silicones bi-composants comprend généralement le mélangeage de la silicone base - composant A et l'agent catalyseur - composant B, le dégazage sous vide, le remplissage du moule, la vulcanisation à une température définie et le démoulage. De plus, les propriétés mécaniques finales des élastomères silicones finales dépendent de la pression et de la température de vulcanisation. Dans cette étude, deux séries d'expériences ont été menées en utilisant un rhéomètre adapté pour différentes nuances d'élastomères silicones bi-composants. Dans un premier temps, le comportement rhéologique des différentes nuances d'élastomères silicones ont été caractérisés dans un système cône-plan aux différentes températures pour le composant A. Dans un second temps, la réaction de vulcanisation a été étudiée grâce à un système plan-plan à différentes températures pour les mélanges de différentes nuances d'élastomères silicones.

Mots clefs: Elastomère silicone, Rhéologique, Vulcanisation, Cône-plan, Plan-plan.

1 Introduction

Les élastomères silicones sont optimisés en permanence en raison de la grande variété d'applications [1]. Grâce à la grande stabilité thermique, la biocompatibilité, la durabilité, les bonnes propriétés mécaniques et les uniques propriétés d'isolation électrique [2], les élastomères silicones sont largement utilisés dans nombreux de domaines d'application [3], [4], tels que automobile, électronique, médical, etc. Les élastomères silicones sont fabriqués à partir de polymères silicones et principalement constitués de chaînes polydiméthylsiloxane (PDMS) linéaires avec des bloqueurs réactifs aux extrémités des chaînes [5]. Ils sont principalement subdivisés en trois groupes dans l'industrie selon leur viscosité et leur mode de réticulation: élastomères vulcanisables à froid (EVF), élastomères vulcanisables à chaud (EVC) et élastomères silicones liquides (LSR). En chimie des polymères, la réticulation correspond à la formation d'un ou de plusieurs réseaux tridimensionnels par voie chimique ou physique, réticulés sous l'action de la chaleur en présence d'un catalyseur (agent réticulant) [6]. La vulcanisation est le procédé chimique consistant à incorporer un agent vulcanisant à un élastomère brut pour former des ponts entre les chaînes moléculaires. Après polymérisation, en présence d'un système de vulcanisation et d'énergie thermique, les macromolécules linéaires de l'élastomère réactif forment un réseau tridimensionnel sans direction privilégiée [7].

L'élastomère silicone est soit mono-composant, où la réaction de polymérisation sera activée par le contact avec l'humidité dans l'air [5], soit bi-composant avec une des deux parties contenant le catalyseur. Les élastomères silicone utilisés dans la recherche sont des bi-composants, quatre nuances des EVF fournis par Wacker ELASTOSIL®. Les EVF sont souvent utilisés pour produire des pièces moulées par casting grâce à leur facilité de traitement [8], [9]. Le casting procédé d'élastomère silicone se compose généralement les étapes: le mélangeage de deux composants à un ratio défini, le dégazage sous vide, le remplissage du moule, la réticulation et le démoulage. Pour la plupart des EVF, le temps de réticulation est de 12 heures à un jour à la température ambiante. De plus, les élastomères silicones LSR ont une variété d'application dans le médical en raison de leur biocompatibilité et stabilité [4]. Le moulage par injection est le plus performance technique pour les LSR. La réticulation de LSR est identique à celle des EVF à la différence que les LSR présentent un temps de réticulation très lent à la température ambiante et très rapide pour des températures élevées [10]. Dans cette étude, le comportement rhéologique et de vulcanisation des quatre nuances des EVF sont étudiés et caractérisés pour les différentes températures respectivement dans un système cône-plan et dans un système plan-plan avec le rhéomètre HAAKE MARS III. Le but de cette étude était de construire la base de

données afin d'identifier les comportements rhéologique et de vulcanisation des élastomères silicones étudiés avec les modèles rhéologiques et les modèles de vulcanisation. Les lois de comportement identifiées sont utilisées pour prédire le remplissage et la vulcanisation au cours de la transformation des élastomères silicones.

2 Matériaux et méthodes expérimentales

2.1 Matériaux

Quatre silicones de type M4370, M4470, M4641 et M4670 fournis par la société Wacker ELASTOSIL® ont été utilisés dans cette étude. Les silicones utilisées et leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau 1.

Elastomère silicone		Densité (g/cm ³)	Dureté Shore A	Elongation (%)	Limite d'élasticité (MPa)	Ratio A:B
Wacker	M4370	1,43	55	130	3,0	9 :1
	M4470	1,44	60	120	4,5	3% T37
	M4641	1,07	43	>300	>4,5	10 :1
	M4670	1,28	55	250	5,5	10 :1

Tableau 1. Caractéristiques mécaniques des élastomères silicones utilisés

2.2 Caractérisations rhéologiques

L'analyse de l'indice de fluidité des silicones a été réalisée en utilisant un appareil Melt Indexer Dynisco LMI 4000. La matière s'écoule à travers un orifice calibré sous une charge imposée, et ce à la température ambiante. Les mesures effectuées avec une filière de diamètre 2 mm et de longueur 8 mm sous une charge de 200 g. Grâce à plusieurs mesures séquentielles, la moyenne donne la valeur de l'indice de fluidité (MFI). Le comportement rhéologique des silicones a été réalisé à l'aide d'un rhéomètre rotatif HAAKE MARS III (figure 1a) à contrainte imposée en géométrie cône-plan, de diamètre égal à 35 mm et d'ouverture d'angle estimé à 2° (figure 1b). L'intervalle de taux de cisaillement étant compris entre 1 à 10² s⁻¹ et ce à différentes températures variant de 25 à 100 °C. Ces mesures fournissent la contrainte et la viscosité de cisaillement pour différentes températures.

2.3 Détermination du temps de vulcanisation

La mesure du temps de vulcanisation des silicones en mode dynamique a été effectuée à l'aide d'un rhéomètre rotatif HAAKE MARS III à déformation contrôlée en géométrie plan-plan en utilisant un jeu de disques en aluminium de diamètre égale à 20 mm. Les surfaces des deux disques sont lisses avec un gap de 0,5 mm. La fréquence de cisaillement utilisée est de l'ordre de 1 Hz avec une déformation de l'ordre de 1% (figure 1c).

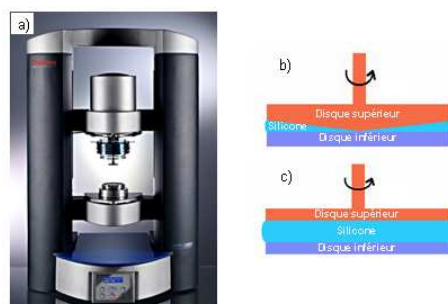


FIG. 1 – (a) Rhéomètre HAAKE MARS III, (b) Géométrie cône-plan et (c) Géométrie plan-plan

3 Résultats et discussions

3.1 Mesure de l'indice de fluidité (MFI)

Les valeurs de l'indice de fluidité en volume (MVR) pour les différentes nuances de silicones ont été déterminées seulement sur le composant A (sans catalyseur), sous une charge imposée de 200 g à la température ambiante. Ces résultats sont rassemblés à la figure 2.

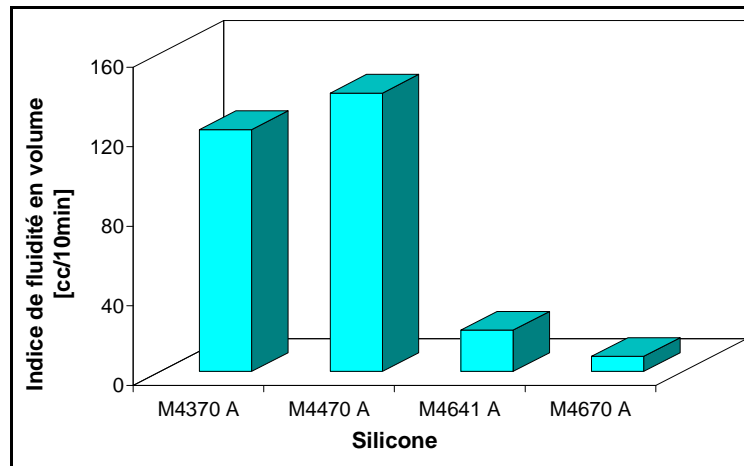


FIG. 2 – Résultats expérimentaux descriptifs des valeurs d'indice de fluidité obtenue pour différents silicones

3.2 Viscosité de cisaillement

Les figures 3 et 4 présentent l'évolution de viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour différentes silicones. On peut noter que les tendances observées sont en accord avec celles mentionnées dans la littérature. Un plateau Newtonien est en effet présent pour ces silicones à faible taux de cisaillements (cf. figure 3). La viscosité des silicones est affectée par la valeur de la température durant le test. Elle diminue avec l'augmentation de la température. Les mesures ainsi obtenues sont reportées dans la figure 4.

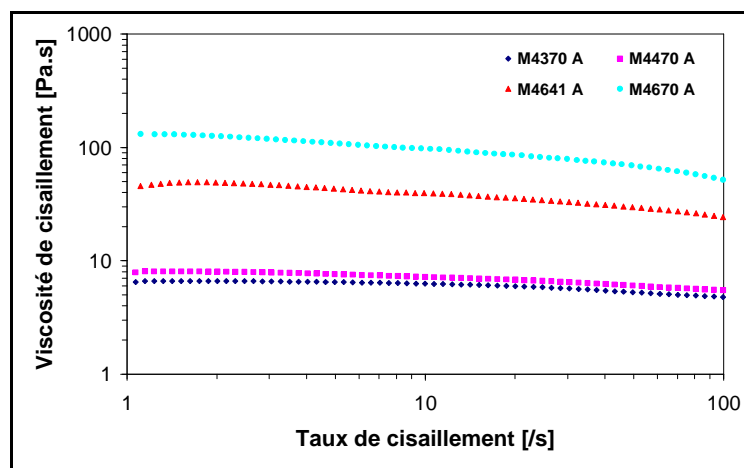


FIG. 3 – Courbe d'évolution de viscosité de cisaillement en fonction de taux de cisaillement pour les différentes nuances d'élastomère silicone à la température ambiante obtenue en géométrie cône-plan

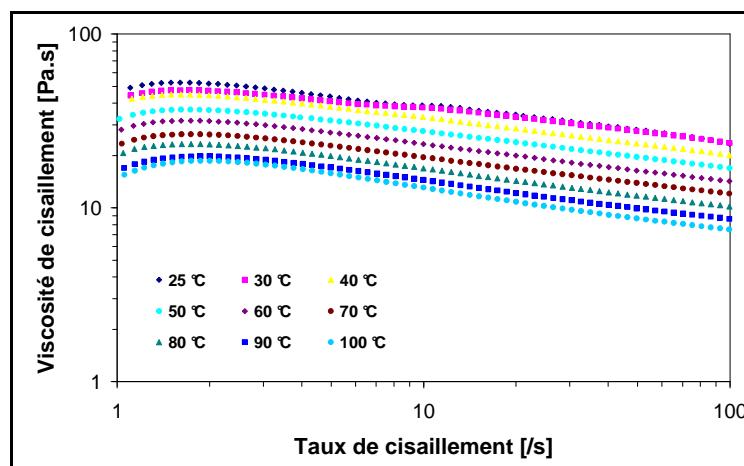


FIG. 4 – Courbe d'évolution de viscosité de cisaillement en fonction de taux de cisaillement pour Wacker ELASTOSIL® M4641 variant de 25 à 100°C, obtenue en géométrie cône-plan.

3.3 Mesure du temps de vulcanisation

Pour évaluer de façon plus quantitative la vulcanisation des silicones, une mesure dynamique en géométrie plan-plan sur différents silicones a été réalisée afin d'estimer leur temps de gel et leurs modules finaux (G' et G''). Des mesures de vulcanisation en isotherme nous ont permis de mettre en évidence l'extrême rapidité de la réaction pour certaines silicones et vérifier l'influence de la température sur la durée finale de vulcanisation.

Les figures 5a et 5b présente l'évolution des modules de conservation G' et de perte G'' pour différents silicones testés à l'ambiante. Des valeurs trais faibles et stables de modules G' et G'' ont été enregistrées au début de chaque teste, suivie d'une augmentation rapide signe d'un début de vulcanisation de ces silicones. La vulcanisation est complètement achevée dès qu'on enregistre un nouveau plateau de valeurs très élevés et stables, signe de fin de vulcanisation. Le tableau 2 regroupe les mesures de temps de vulcanisation nécessaire pour ces différents silicones étudiés à l'ambiant.

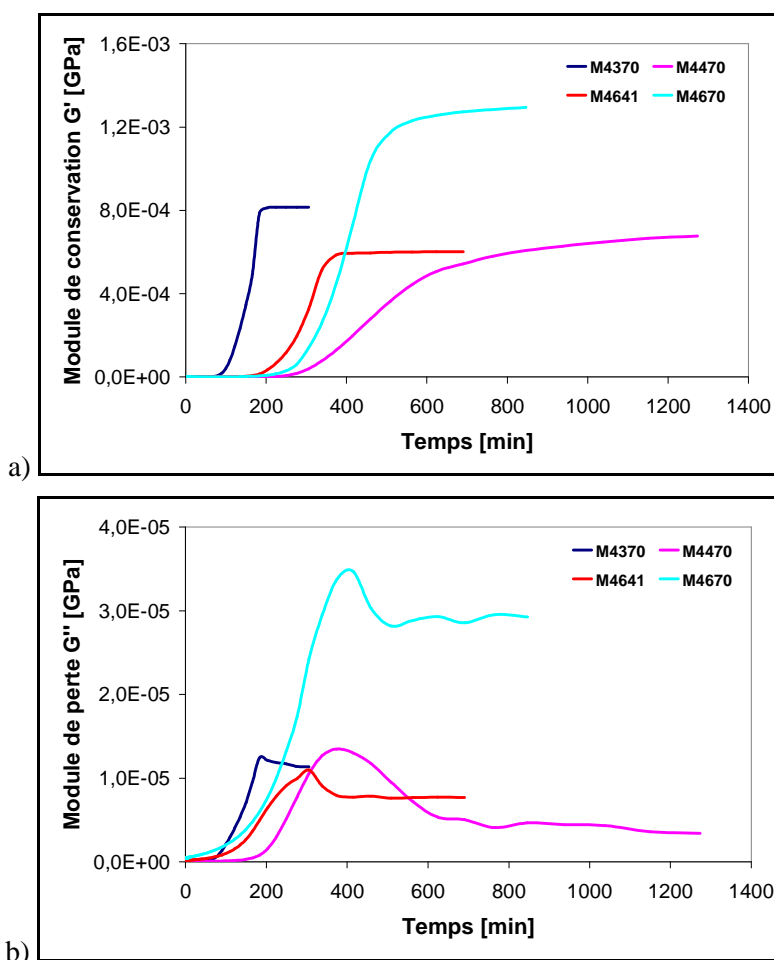


FIG. 5 – Evolution des modules (a) de conservation G' et (b) de perte G'' en fonction de temps pour différents silicones mesuré en rhéométrie dynamique en isotherme à 25 °C (Configuration plan-plan, plateaux 20 mm, 1 rad/s, 1% de déformation, entrefer 0,5 mm)

Matières	M4370	M4470	M4641	M4670
Angle de perte (rad)	0,014	0,005	0,013	0,023
Temps de vulcanisation (h)	3,1	10,4	5,9	8,5

Tableau 2. Temps nécessaire pour une vulcanisation complète pour différentes nuances de silicones mesurées à la température ambiante

Sur la figure 6, on peut voir que le croisement des courbes du module de conservation G' du système est très sensible à la variation de la température. De plus, on peut constater que les modules G' de la silicone se stabilisent après quelques minutes ce qui coïncide avec les fin de la vulcanisation. La figure 7 illustre l'évolution de temps de vulcanisation en fonction de température. On constate bien que la vulcanisation est

très sensible à la température. Une diminution exponentielle de la durée est bien enregistrée. La figure 8 illustre l'évolution de temps de vulcanisation en fonction de l'entrefer. On constate que le temps de vulcanisation augmente lorsque l'entrefer augmente.

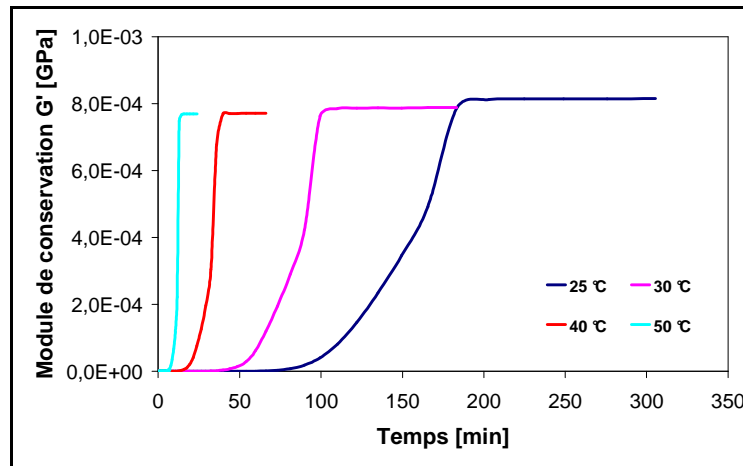


FIG. 6 – Module de conservation G' du système Wacker ELASTOSIL® M4370 A et B mesurés en rhéomètre en configuration plan-plan à différentes températures (Déformation 1%, entrefer 0,5 mm, fréquence 1 rad/s)

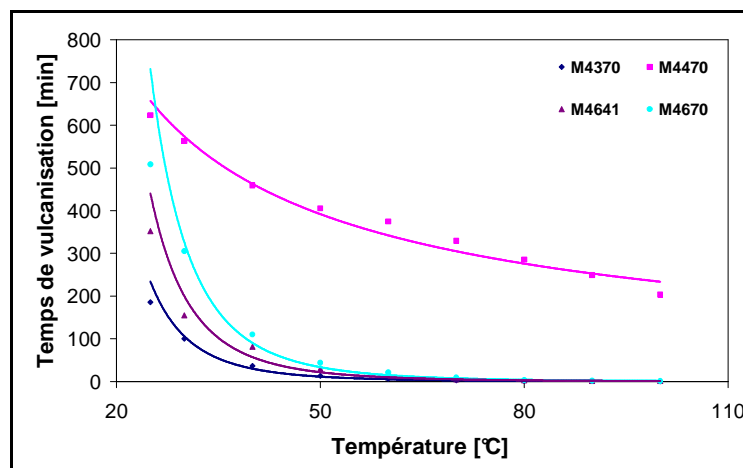


FIG. 7 – Courbe d'évolution de temps de vulcanisation de différents silicones mesurés en configuration plan-plan à différentes températures (Déformation 1%, entrefer 0,5 mm, fréquence 1 rad/s)

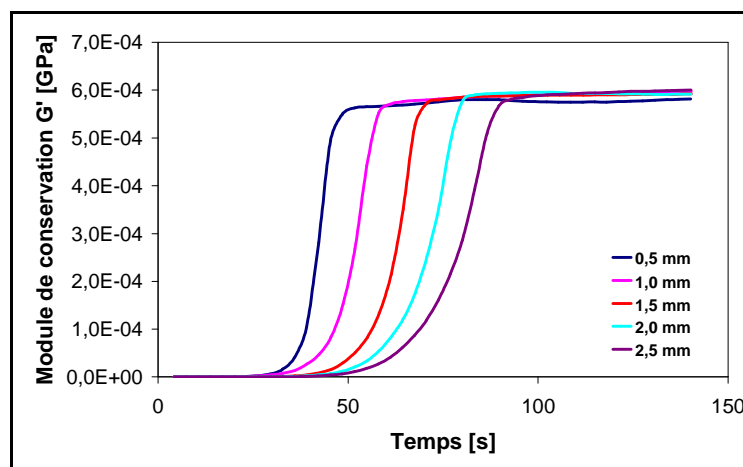


FIG. 8 – Module de conservation G' du système Wacker ELASTOSIL® M4641 A et B mesurés en rhéomètre en configuration plan-plan à différents entrefers (Déformation 1%, fréquence 1 rad/s, température 100 °C)

4 Conclusions

Pour étudier les propriétés rhéologiques et de vulcanisation des quatre nuances d'élastomère silicone bi-composant, deux séries d'expériences ont été réalisées avec le rhéomètre HAAKE MARS III aux différentes températures en utilisant respectivement un système cône-plan et un système plan-plan. La viscosité d'élastomère silicone étudié est diminuée avec l'augmentation de taux de cisaillement et de température. De plus, l'effet de température sur le temps de vulcanisation est visible, une diminution exponentielle de temps de vulcanisation a été observée avec la température. Enfin, les résultats obtenus vont être utilisés pour l'identification des lois de comportement rhéologique et de vulcanisation et la simulation numérique de l'injection par moulage d'élastomère silicone.

References

- [1] http://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6787_FR.pdf
- [2] P. Jerschow, Silicone elastomers, Wacker-Chemie GmbH, Rapra review reports, Report 137, Volume 12, Number 5, 2001.
- [3] J.A. Ha, J.H. Jang, J.H. Gil, S.H. Kim, The fabrication and performance of a PDMS-based microreformer for application to electronics, International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 2059-2063.
- [4] T. Fujii, PDMS-based microfluidic devices for biomedical applications, Microelectronic Engineering 61-62 (2002) 907-914.
- [5] D.H. Nguyen, Etude des propriétés électriques des élastomères silicones utilisés pour l'isolation électrique, Thèse de doctorant, Université Joseph Fourier Grenoble 1, 2005.
- [6] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Réticulation](http://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9ticulation)
- [7] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Vulcanisation>
- [8] Y. Tang, W.K. Tan, J.Y.H. Fuh, H.T. Loh, Y.S. Wong, S.C.H. Thian, L. Lu, Micro-mould fabrication for a micro-gear via vacuum casting, Journal of Materials Processing Technology 192-193 (2007) 334-339.
- [9] K. Siderakis, D. Agoris, Performance of RTV silicone rubber coatings installed in coastal systems, Electric Power Systems Research 78 (2008) 248-254.
- [10] L. Carette, J.M. Pouchol, Silicones, dans: Traité plastiques et composites: Techniques de l'ingénieur, 2001, A3475, pp. 1-18.