

Effet du degré de dispersion du soufre sur la cinétique de vulcanisation

B. Garnier *, F. Danès et D. Delaunay

Lab. Thermocinétique, ISITEM, URA 869; CP 3023, 44087 Nantes Cedex 03 (France)

(Reçu le 13 septembre 1992; accepté le 30 novembre 1992)

Résumé

Des mesures de cinétiques de réticulation d'élastomères type caoutchouc naturel par DSC isotherme sur de petits échantillons dans des conditions différentes de température et d'évacuation des produits gazeux, montrent que le transfert de masse du soufre influence fortement la vitesse de pontage.

En effet, les paramètres cinétiques diffèrent entre deux échantillons de même composition, le type 44 où tout le soufre est initialement finement dispersé (sous $1\ \mu\text{m}$) et le 41 dont 75% du soufre est initialement en gros grains ($100\ \mu\text{m}$). A $120\text{--}150^\circ\text{C}$, le temps d'induction et l'avancement au pic de vitesse sont plus grands pour l'échantillon 41. Les différences s'atténuent à haute température. La portion ascendante $w(\alpha)$ de la courbe cinétique $w (= d\alpha/dt)$ en fonction de l'avancement α est une ligne unique pour le type 44 et présente deux segments de pentes différentes pour les échantillons 41.

L'étude démontre que la granulométrie du soufre, négligée dans les modèles cinétiques actuels qui considèrent la cinétique chimique comme le seul facteur déterminant, joue un rôle important dans le processus de réticulation.

Effect of sulphur dispersion on the kinetics of vulcanization

Abstract

Kinetic measurements of vulcanization of natural rubber compounds using isothermal DSC with small samples, different temperature and gas release conditions, show that mass transfer of sulphur has an important effect on the rate of the cross-linking reaction.

In fact, kinetic parameters are different for two samples with the same composition: type 44 where all the sulphur is initially finely scattered ($1\ \mu\text{m}$), and 41 in which 75% sulphur is initially in coarse grains ($100\ \mu\text{m}$). At $120\text{--}150^\circ\text{C}$, induction time and degree of cure at the peak of rate of reaction are larger for sample 41. The discrepancies vanish for high temperatures. The rising part of the kinetic curve $w(\alpha)$ of the rate of reaction versus the degree of cure α is a single line for sample 44 and is made of two lines with different slopes for sample 41.

The study shows that the effect of the size of the sulphur particles, neglected in recent

* Correspondant.

kinetic models which consider only the chemical aspect, is of great importance for the cross-linking reaction.

INTRODUCTION

La cinétique de réticulation est le facteur primordial pour la technologie des élastomères. De nombreuses études montrent qu'elle est le mieux suivie par des méthodes calorimétriques, basées sur la proportionnalité entre la quantité de chaleur dégagée et le degré d'avancement du processus de pontage, proportionnalité qui n'existe pas si la propriété mesurée est le couple de torsion ou la résistance au cisaillement. Dans sa version différentielle, la calorimétrie est d'ailleurs plus précise que les autres méthodes utilisables en continu, car permettant d'obtenir directement — et non par le biais d'une dérivation — la vitesse de réticulation.

Les modèles cinétiques proposés [1–6], malgré leur diversité due à la complexité du processus de pontage, ont en commun l'hypothèse implicite que la réaction a lieu en phase homogène et que la cinétique est ainsi déterminée par les contraintes chimiques de vitesse des différentes réactions partielles ayant lieu dans le volume de la phase organique liquide, éventuellement avec des ralentissements diffusionnels à de grands avancements (Stevenson [3] et Ng et Manas-Zloczower [5]). Mais à la vulcanisation classique — à soufre comme agent de pontage — le soufre incorporé forme une phase distincte avant la réaction et son degré de dispersion dans la masse du polymère non réticulé devrait influencer la vitesse de pontage, à moins que le transfert de masse du soufre de la phase minérale vers la phase organique ne soit instantané. Cet aspect, n'ayant pas fait encore l'objet d'aucune étude expérimentale ou théorique, a été soumis à une investigation dans le laboratoire de Thermocinétique de l'ISITEM de Nantes.

EXPERIENCES

La cinétique de réticulation a été déterminée [7] par calorimétrie différentielle à balayage en régime isotherme, à 120, 130, 140 et 150°C, dans un appareil Perkin-Elmer type DSC 7, en utilisant des microcoupelles fermées résistant à 150 bar et de capacité 50 mm³, sur des échantillons de 20 mg (18 mm³) de mélange de vulcanisation. Des expériences antérieures [8] ont en effet montré que les échantillons plus grands présentent des gradients thermiques trop importants et que dans des coupelles qui résistent seulement à 25 bar (à fortiori dans des coupelles ouvertes) l'effet thermique exotherme de la réticulation est en grande partie masqué par des effets endothermiques accompagnant le dégagement de vapeurs et de gaz [9].

Les mélanges de vulcanisation étudiés, à base de caoutchouc naturel, ont une composition strictement identique, y compris en ce qui concerne la

teneur totale en soufre, qui est de 4 phr (i.e. 4 kg de soufre pour 100 kg de polyisoprène linéaire). Les mélanges diffèrent pourtant par la manière d'incorporer le soufre solide: le mélange 44 de référence contient seulement du soufre (4 phr) finement dispersé, (car incorporé à chaud dans la masse du polymère linéaire ramolue), tandis que dans le mélange 41 seulement un quart du soufre — i.e. 1 phr — est incorporé à chaud, et le reste du soufre est incorporé à froid, mécaniquement. Le soufre incorporé à froid dans le mélange 41 se présente en grains beaucoup plus grossiers (70–100 μm) que les microinclusions obtenues par incorporation à chaud, dont la taille ne dépasse pas 1 μm . Les deux types de granulation sont visibles dans la Fig. 1.

Accessoirement, on a aussi effectué des mesures sur un mélange 11 (à 1 phr de soufre total, dont 100% — donc également 1 phr — incorporé à chaud). Dans chacun des trois cas, le soufre était de type α et le mélange de vulcanisation ne contenait pas d'huile.

La vitesse relative de pontage w , définie comme

$$w = \frac{d\alpha}{dt} \quad (1)$$

où α est le degré d'avancement et t le temps, est mesurée par

$$w(t) = \frac{\phi(t)}{m \Delta'h} \quad (2)$$

avec m — poids de l'échantillon, ϕ — flux de chaleur (signal DSC) et $\Delta'h$ — enthalpie massique du pontage, mesurée par

$$\Delta'h = \frac{1}{m} \int_{t=0}^{t=\infty} \phi(t) dt \quad (3)$$

et qui s'est avérée pratiquement indépendante de la température et comme attendu identique pour les deux mélanges 41 et 44 à 4 phr S total:

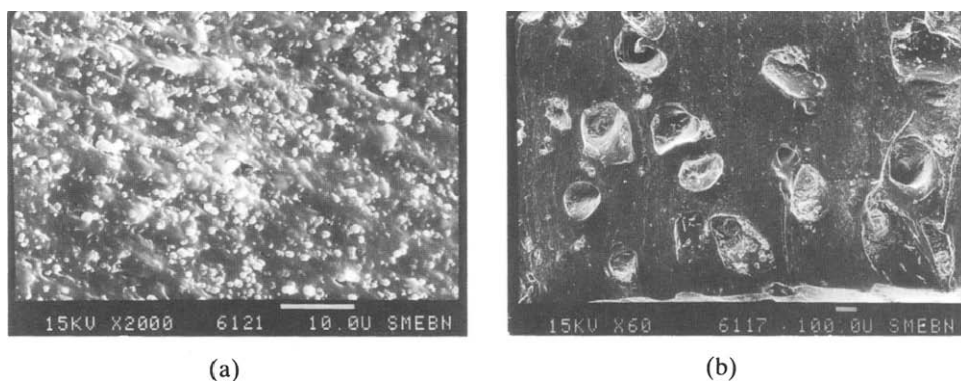


Fig. 1. Microphotographies de coupes dans les échantillons avant vulcanisation (microscope électronique à balayage). (a) Dispersion fine (le segment en bas à droite représente 10 μm). (b) Bidispersion (le segment en bas à droite représente 100 μm).

20.0 kJ kg⁻¹. Le degré d'avancement est obtenu par intégration de (1):

$$\alpha(t) = \int_{t'=0}^{t'=t} w(t') dt' \quad (4)$$

et est bien entendu nul à $t=0$ (après un chauffage très rapide (à 50 K min⁻¹) de l'ambiance à la température choisie pour la réaction) et égal à 1 pour des temps très grands.

La description de la cinétique en conditions isothermes peut être faite soit comme équation temporelle de vitesse (ETV), i.e.

$$w = w(t) \quad (5)$$

intéressant au premier chef l'aspect "source de chaleur", soit comme équation phénoménologique du mécanisme (EAV)

$$w = w(\alpha) \quad (6)$$

plus reliée à la dynamique du processus.

ASPECTS QUALITATIFS DE L'ETV

Quelque soit la granulométrie du soufre, on trouve toujours une dépendance cinétique en 3 étapes:

(a) étape d'induction, de vitesse nulle

$$w = 0 \quad t \in (0, \tau) \quad (7)$$

(b) étape autocatalytique, de vitesse croissante

$$\frac{dw}{dt} > 0 \quad t \in (\tau, \pi) \quad (8)$$

(c) étape décélérante, de vitesse décroissante

$$\frac{dw}{dt} < 0 \quad t \in (\pi, \infty) \quad (9)$$

où τ est le "temps d'induction" et π est le "temps du pic" correspondant au maximum de vitesse

$$t = \pi \quad w = \max \quad (10)$$

Pour l'étape autocatalytique, la croissance de la vitesse dans le temps est

linéaire

$$\frac{dw}{dt} = K \tag{11}$$

tandis que l'étape décélérante présente une dépendance ETV de forme plus complexe (mais qui se simplifie en description EAV de la cinétique), car paramétrique

$$t(X) = \pi - \int_{x=1-\alpha^p}^{x=X} [L(x^2 + 5.2x^4)]^{-1} dx \tag{12a}$$

$$w(X) = L(X^2 + 5.2X^4) \tag{12b}$$

K et L étant des constantes spécifiques à l'échantillon et à la température, X — le paramètre des relations (12a, b), x — la valeur courante de X et α^p — le degré d'avancement au pic

$$\alpha^p = \int_{t=0}^{t=\pi} w(t) dt \tag{12c}$$

La différence de forme entre les ETV de l'échantillon 44 à soufre monodispersé et de l'échantillon 41 à soufre bidispersé apparaît dans l'étape autocatalytique: celle-ci est décrite par une droite unique si le soufre est monodispersé (Fig. 2(i)) et par deux segments de droite différents, de pentes très différentes dans un rapport de environ 1 à 10, dans le cas du soufre bidispersé (Fig. 2(ii)).

Ainsi on distingue, dans le cas du soufre bidispersé, trois temps différents caractérisant le passage de l'étape d'induction à l'étape autocatalytique:

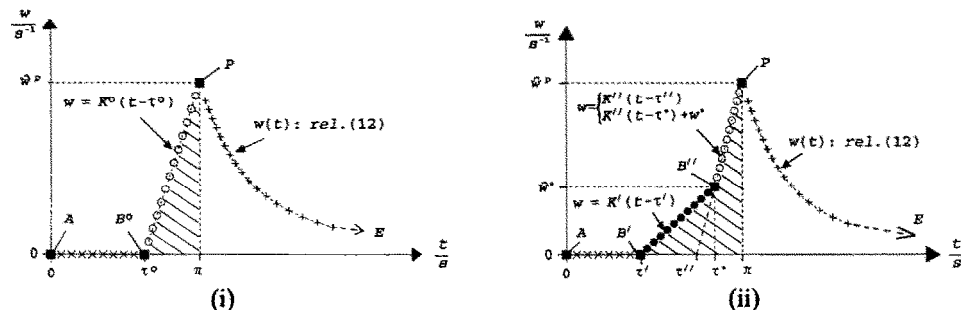


Fig. 2. Dépendances vitesse w (s^{-1})/temps t (s) de la vulcanisation classique du caoutchouc naturel. (i) Soufre monodispersé (échantillons 44 et 11); A, point initial; B^0 , point (unique) de démarrage; P, point de pic de vitesse; E, point final ($t = \infty$); AB^0 , étape d'induction; B^0P , étape (unique) autocatalytique; PE , étape décélérante; K^0 , pente (unique) autocatalytique $w(t)$; hachuré, aire α^p (12c) approchée; \hat{w}^p , vitesse maximale (approchée); τ^0 , temps (unique) d'induction; π , temps du pic (de vitesse). (ii) Soufre bidispersé (échantillon 41). Notations identiques à Fig. 2(i), sauf: \hat{w}^* , τ^* , vitesse et temps au point B'' de rupture de pente $w(t)$; $B'(t = \tau')$, point de démarrage; τ'' , temps d'induction secondaire; $B'B''$, première portion (b'), lente — de pente K' — de l'étape autocatalytique (b); $B''P$, deuxième portion (b''), rapide — de pente $K'' \cong 10 K'$ — de l'étape autocatalytique (b).

- (i) le point de démarrage B' (ou premier temps d'induction), τ' ;
- (ii) le point de rupture de pente B'' , de transition (assez brusque) entre une première période lente, notée b_1 , de l'étape autocatalytique à une seconde période beaucoup plus rapide, notée b_2 , de la même étape;
- (iii) le point $t = \tau''$ du prolongement jusqu'à l'axe des temps de la courbe $w(t)$ de la période autocatalytique rapide. On peut considérer formellement τ'' comme un second temps d'induction.

Les dépendances linéaires $w(t)$ dans les deux périodes de l'étape autocatalytique sont, pour le soufre bidispersé:

pour la période lente

$$w = K'(t - \tau') \quad t \in (\tau', \tau^*) \quad (13a)$$

pour la période rapide

$$w = K''(t - \tau'') \quad t \in (\tau^*, \pi) \quad (13b)$$

ou, dans une forme équivalente

$$w = K''t + (\hat{w}^* - K''\tau^*) \quad t \in (\tau^*, \pi) \quad (13c)$$

où \hat{w}^* est la valeur approchée de la vitesse à $t = \tau^*$ (la valeur réelle, w^* , est de 3 à 7% supérieure, à cause du raccordement des courbes cinétiques des deux périodes).

L'étape autocatalytique est plus simple dans le cas du soufre monodispersé (échantillons 44 et 11): les deux points B' et B'' sont confondus en B° , ainsi que les trois temps autocatalytiques caractéristiques, τ' , τ'' et τ^* , qui sont confondus en τ° . Les deux portions de l'étape autocatalytique, $B'B''$ et $B''P$, se confondent dans une seule portion de dépendance $w(t)$ linéaire, de pente unique K°

$$w = K^\circ(t - \tau^\circ) \quad t \in (\tau^\circ, \pi) \quad (14)$$

L'étape décélérante est décrite par la même dépendance paramétrique (12a, b), aussi bien pour le soufre monodispersé que pour le soufre bidispersé.

ASPECTS QUALITATIFS DE L'EAV

L'équation phénoménologique (6) du mécanisme — l'EAV, $w = w(\alpha)$ — est déduite de l'ETV $w = w(t)$ par séparation de variables (t, α) cf. (1), intégration définie à la condition initiale

$$t = 0 \quad \alpha = 0 \quad (15)$$

et élimination de temps t entre la dépendance $\alpha(t)$ obtenue par cette intégration et la dépendance $w(t)$.

Dans la représentation $w(\alpha)$, l'étape d'induction se réduit à un point

$$\alpha = 0 \quad w = 0$$

car l'intégration de (7) mène évidemment à

$$\alpha = 0 \quad t \in (0, \tau) \quad (16)$$

L'étape autocatalytique (b) est linéaire en $w^2 = f(\alpha)$, ce qui résulte de l'intégration des portions correspondantes (relations (13a), (13b) pour le soufre bidispersé et (14) pour le soufre monodispersé) de la dépendance ETV dans l'étape autocatalytique. On obtient ainsi, dans le cas du soufre monodispersé

$$w^2 = 2K^\circ \alpha \quad t > \tau^\circ \cap \alpha \in (0, \alpha^p) \quad (17a)$$

L'EAU de l'étape autocatalytique du soufre bidispersé sera pour la période lente, b_1

$$w^2 = 2K' \alpha \quad \alpha \in (0, \alpha^*) \quad (17b)$$

et pour la période rapide, b_2

$$w^2 = 2K'' \alpha + [(w^*)^2 - 2K'' \alpha^*] \quad \alpha \in (\alpha^*, \alpha^p) \quad (17c)$$

Dans les relations (17) les constantes w^* (dimension s^{-1}) ainsi que α^* et α^p (sans dimensions) correspondent au point de rupture de pente B'' et au pic P , étant déductibles des constantes précédentes τ° (ou τ' et τ^*), π et K° (ou K' et K'')

$$w^* = K'(\tau^* - \tau') \quad (18a)$$

$$\alpha^* = \frac{K'}{2} (\tau^* - \tau')^2 \quad (18b)$$

Si le soufre est monodispersé

$$\alpha^p = \frac{K^\circ}{2} (\pi - \tau^\circ)^2 \quad (19a)$$

et si le soufre est bidispersé

$$\alpha^p = [K'(\tau^* - \tau')(2\pi - \tau^* - \tau') + K''(\pi - \tau^*)^2]/2 \quad (19b)$$

L'équation de l'étape décélérante est la même, indépendamment du type de dispersion du soufre

$$w = L[(1 - \alpha)^2 + 5, 2(1 - \alpha)^4] \quad \alpha \in (\alpha^p, 1) \quad (20)$$

Il convient d'introduire comme paramètres les constantes de vitesse (de dimensions s^{-1} , car le degré d'avancement est non-dimensionnel). L est

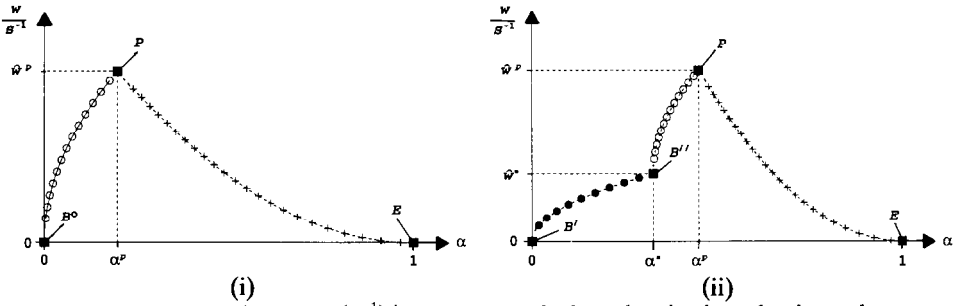


Fig. 3. Dépendances vitesse w (s^{-1})/avancement de la vulcanisation classique du caoutchouc naturel α . (i) Soufre monodispersé (échantillons 44 et 11). Notations identiques à Fig. 2(i) sauf: étape d'induction non figurée; B^0P , étape autocatalytique (période unique) $w = k^0\sqrt{\alpha}$; PE , étape décélérante $w = L[(1 - \alpha)^2 + 5, 2(1 - \alpha)^4]$. (ii) Soufre bidispersé (échantillon 41). Notations identiques à Fig. 2(ii) sauf: $B'B''$, période lente de l'étape autocatalytique $w = k'\sqrt{\alpha}$; $B''P$, période rapide de l'étape autocatalytique $w = k''\sqrt{\alpha - C}$, $C \equiv \alpha^* - (w^*/k'')^2$; PE , étape décélérante: même expression (v. Fig. 3i), même valeur L . Rapport des pentes $r \equiv dw/d\alpha$ au point de rupture B : $r_{\alpha=\alpha^*+\epsilon}/r_{\alpha=\alpha^*-\epsilon} = (k''/k')^2 \cong 10$.

déjà une telle constante, mais pour l'étape autocatalytique les paramètres de type "constante de vitesse" seront k^0 (soufre monodispersé), k' (soufre bidispersé, période lente) et k'' (soufre bidispersé, période rapide), liées à K^0 , K' et K'' par

$$k^0 = \sqrt{2K^0} \quad k' = \sqrt{2K'} \quad k'' = \sqrt{2K''} \tag{21}$$

ce qui permet d'expliciter (17a, b, c) par rapport à la vitesse respectivement en

$$w = k^0\sqrt{\alpha} \quad t > \tau^0 \cap \alpha < \alpha^p \tag{22a}$$

$$w = k'\sqrt{\alpha} \quad t > \tau' \cap \alpha < \alpha^* \tag{22b}$$

$$w = k''\sqrt{\alpha - \alpha^* + (w^*/k'')^2} \quad \alpha \in (\alpha^*, \alpha^p) \tag{22c}$$

Les courbes cinétiques EAV sont représentées dans la Fig. 3.

COMPARAISON DES PARAMÈTRES DES MODÈLES CINÉTIQUES

Constantes de vitesse

Les dépendances cinétiques des étapes descendantes sont identiques pour les échantillons à soufre mono- ou bidispersé ayant le même taux de soufre total (4 phr), pour chaque température

$$\frac{L_{41}}{L_{44}} = 1 \pm 0.06 \tag{23}$$

Les constantes de vitesse de l'étape autocatalytique, k_{44}^0 (période unique)

TABLEAU 1

Constantes de vitesse (en 10^{-4} s^{-1}) de l'étape autocatalytique; température θ en $^{\circ}\text{C}$

θ	Constantes				Rapports de constantes	
	Bidispersé		Monodispersé		k'_{41}/k°_{41}	k''_{41}/k°_{44}
	k'_{41}	k''_{41}	k°_{11}	k°_{44}		
120	9.7	31	8.1	55	1.2	0.56
130	20.2	68		83		0.82
140	27.7	98	18	119	1.5	0.82
150	48	135		166		0.81

pour l'échantillon monodispersé, respectivement k'_{41} (période initiale lente) et k''_{41} (période suivante, rapide) pour l'échantillon à soufre polydispersé, sont présentées dans le Tableau 1.

La constante k'_{41} de la période initiale lente est comparable à la constante k°_{11} de la période unique d'un échantillon monodispersé (11) ayant le même taux de soufre que la partie finement dispersé de l'échantillon bidispersé.

La constante k''_{41} de la seconde période (plus rapide) de l'échantillon bidispersé est comparable, par contre, à la constante k°_{44} de la période autocatalytique unique de l'échantillon monodispersé ayant le même taux de soufre que le soufre total (fin plus grossier) de l'échantillon bidispersé.

Temps d'induction

Le temps de démarrage unique, τ°_{44} , de l'échantillon monodispersé est situé entre les temps de démarrage τ'_{41} (lent) et τ^*_{41} (rapide) de l'échantillon 41 à granulométrie bidispersée qui a le même taux total de soufre, conformément au Tableau 2.

Le temps de démarrage rapide τ^*_{41} de l'échantillon bidispersé 41 est comparable au temps unique de démarrage de l'échantillon monodispersé 44. Quant au temps de démarrage lent τ'_{41} , il est sensiblement plus faible que les deux autres.

En fait, le rapport $\tau^*_{41}/\tau^{\circ}_{44}$ est supérieur à 1 et tend vers 1 à haute

TABLEAU 2

Temps de démarrage τ en s; température θ en $^{\circ}\text{C}$

θ	τ'_{41}	τ^*_{41}	τ°_{44}	$\tau^*_{41}/\tau^{\circ}_{44}$
120	1278	2339	1974	1.18
130	712	1092	885	1.23
140	406	653	538	1.21
150	224	273	265	1.03

TABLEAU 3

Avancements caractéristiques en pourcent; température θ en °C

θ	Rupture de pente, α_{41}^*	Pic	
		α_{41}^p	α_{44}^p
120	25	40	18
130	14	28	20
140	8	27	22
150	2	26	25

température, conclusion qui est valable aussi pour d'autres "temps d'induction" (rhéométrique, calorimétrique sous 1 bar et sous 24 bar) qui ne sont pas directement comparables au temps de démarrage calorimétrique sous 150 bar étudié ici et se référant à un système thermodynamique fermé.

Avancements caractéristiques

Ce sont d'une part les avancements au pic, α_{41}^p et α_{44}^p et d'autre part l'avancement α_{41}^* de rupture de pente (Fig. 2(ii) et Fig. 3(ii)), défini seulement pour l'échantillon à soufre bidispersé.

On observe dans le Tableau 3 que l'élévation de la température diminue les deux avancements caractéristiques du système bidispersé mais augmente α^p du système à soufre monodispersé. D'autre part, en augmentant la température on rapproche de α_{44}^p la valeur de α_{41}^p .

CONCLUSIONS

En mesurant par calorimétrie différentielle isotherme les cinétiques de pontage à soufre pour des mélanges de vulcanisation de composition identique — y compris le taux de soufre — mais différant par la granulométrie du soufre, on constate des différences évidentes, expliquables en termes d'effet du transfert de masse (entre la phase minérale de soufre et la phase organique) sur la cinétique globale de réticulation.

Ainsi, par rapport au soufre finement dispersé, le soufre grossièrement dispersé nécessite une période d'induction plus longue et son pic de vitesse est décalé vers des avancements plus grands. Par contre l'étape cinétique finale (à vitesse diminuant dans le temps) n'est pas sensible à la taille initiale des grains. L'écart entre les cinétiques à soufre fin et grossier diminue aussi avec l'augmentation de la température, devenant presque imperceptible au delà de 150°C.

L'existence de la bidispersité dans la granulation du soufre introduit une

complexité supplémentaire dans les dépendances cinétiques, notamment l'apparition d'une rupture de pente dans la période autocatalytique et le remplacement du point unique d'induction par deux points de démarrage distincts.

REFERENCES

- 1 G.D. Piloyan, I.D. Ryabchikov et O.S. Novikova, *Nature*, 212 (1966) 1229.
- 2 M.R. Kamal et M.E. Ryan, *Polym. Eng. Sci.*, 20 (1980) 859.
- 3 J. Stevenson, *Polym. Eng. Sci.*, 26 (1986) 746.
- 4 V.M. Gonzalez-Romero et N. Cassilas, *Polym. Eng. Sci.*, 29 (1989) 295.
- 5 H. Ng et I. Manas-Zloczower, *Polym. Eng. Sci.*, 29 (1989) 1097.
- 6 A.I. Isayev et J.S. Deng, *Rubber Chem. Technol.*, 61 (1988) 340.
- 7 B. Garnier, F. Danès et D. Delaunay, *Recents Progrès Génie Proc.*, 3(8) (1989) 575.
- 8 B. Garnier, F. Danès et D. Delaunay, dans B. Hetsroni (Ed.), *Proc. 9th Int. Heat Transfer Conf.*, Jerusalem, Aug. 1990, Vol. 4, Hemisphere, New York, 1991, p. 365.
- 9 B. Garnier, Thèse de doctorat, Univ. Nantes/Ecole Centrale Nantes, 1990.