



HAL
open science

Mécanismes élémentaires de dispersion de charges de silice dans une matrice élastomère

Innocent Boudimbou

► **To cite this version:**

Innocent Boudimbou. Mécanismes élémentaires de dispersion de charges de silice dans une matrice élastomère. Matériaux. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011. Français. NNT : 2011ENMP0018 . pastel-00617953

HAL Id: pastel-00617953

<https://pastel.hal.science/pastel-00617953>

Submitted on 31 Aug 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Ecole doctorale n°364: Sciences Fondamentales et Appliquées

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris

Spécialité "Sciences et Génie des Matériaux "

présentée et soutenue publiquement par

Innocent Judicaël BOUDIMBOU

le 23 Juin 2011

**Mécanismes élémentaires de dispersion de charges de silice
dans une matrice élastomère**

Directeur de thèse : **Edith PEUVREL-DISDIER**

Jury

M. Jacques PERSELLO, Professeur, Université de Nice-Sophia -Antipolis

M. Philippe CASSAGNAU, Professeur, Université Lyon I

M. Jean-Charles MAJESTE LABOURDENNE Professeur, Université de Saint Etienne

M. Laurent GUY, Docteur-ingénieur, Rhodia Silica, Collonges

Mme Edith PEUVREL-DISDIER, Chargée de recherche, CEMEF, Sophia Antipolis

Mme. Floriandre VOISIN, Ingénieur, M.F.P. Michelin, Ladoux

M. Olivier BONNEFOY, Maître assistant, Ecole des Mines de Saint Etienne

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examinateur

Examinatrice

Invitée

Invité

Remerciements

Ce travail a été effectué au Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF), laboratoire de MINES ParisTech, à Sophia-Antipolis, dans l'équipe de recherche « Physico Chimie des Polymères ». Je remercie la direction du CEMEF de m'avoir permis de réaliser ma thèse au sein de ce laboratoire.

Je tiens en tout premier lieu à exprimer ma profonde reconnaissance à ma directrice de thèse, Edith Peuvrel-Disdier, pour m'avoir fait confiance, pour sa disponibilité et sa gentillesse. Ses compétences et son expérience en matière d'encadrement ont été d'une grande aide à l'aboutissement de cette thèse. Mes remerciements vont également à Patrick Navard pour avoir accepté de prendre la direction de ma thèse pendant la première année.

Je remercie vivement Monsieur Jacques Persello de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse et Messieurs Jean-Charles Majesté et Philippe Cassagnau d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon travail.

Cette thèse n'aurait pu exister sans le financement du pôle de compétitivité Axelera qui regroupe des participants comme Michelin, Rhodia, le CNRS à qui j'adresse mes vifs remerciements.

Dans le cadre du projet DURAMAT dans lequel s'inscrit cette thèse, je tiens à remercier Laurent Guy, Jean-Charles Majesté, Christian Carrot, Bernard Cantaloube, Julien Berriot, Floriandre Voisin, Sebastien Nébut, Olivier Bonnefoy et Lucie Malosse pour les échanges entretenus pendant toute la durée de cette thèse.

Je voudrais adresser mes remerciements les plus chaleureux aux personnes suivantes, dont les discussions ont été d'un grand apport à l'avancement de cette thèse :

Rudy Valette, Patrice Laure, Jean-François Agassant, Alain Burr, Eric Felder.

Je souhaite exprimer ma gratitude à mes anciens professeurs de Master qui ont su reconnaître en moi le potentiel suffisant à la réalisation d'un travail de thèse et m'ont soutenu durant tout son déroulement : Jean-François Agassant et Jean-Marc Haudin.

J'exprime ma sympathie à toute l'équipe administrative et technique du CEMEF, tout particulièrement à Patrick Coels pour ses conseils, son soutien moral et son appui à l'aboutissement de toutes les démarches administratives, à Simon Becker, Francis Fournier et Alain Le Floc'h et Roland Hainault pour leur appui technique et leur bonne humeur permanente. C'était un vrai plaisir de travailler avec vous.

Je garde de très bons souvenirs de Marie-Françoise Guénégan, Sylvie Massol, Geneviève Anseeuw, Françoise Trucas, Sylvie Michel, Brigitte Hanot, Muriel Bermont et ce pour chacun des contacts que j'ai eu avec vous.

Ces remerciements ne sauraient être complets sans penser à tous mes collègues en thèse avec qui j'ai partagé le même stress ou le même espace. Je pense particulièrement à Eléonore ma collègue de bureau, à Frédéric, Timothée, Béatriz, Christophe, Cheima, Christian et Céline.

Je remercie vivement Jean-François Zaragoci pour son sens de l'amitié. Les nuits blanches passées ensemble au labo n'ont pas été en vaines.

Merci à toutes les personnes extérieures à ce travail qui m'ont soutenu de près ou de loin. Je pense à ma copine Ann, à Joyce et à Laure.

Je dédie cette thèse à ma mère Claire et à mon frère Modeste Boudimbou qui ont toujours été là pour moi.

Sommaire

Introduction.....	1
I. Problématique	1
II. Contexte	3
III. Objectifs et démarche.....	4
Chapitre I : Bibliographie générale	7
I. Le pneumatique	8
II. Etapes de préparation du pneumatique : Le mélangeage interne.....	9
III. Les mélanges pour les pneumatiques : relation formulation/propriétés mécaniques	10
IV. Les constituants principaux des mélanges.....	11
IV.1. Les élastomères, propriétés générales	11
IV.2. La silice : synthèse et mise en forme	12
IV.2.1. présentation de la silice amorphe de précipitation	12
IV.2.2. Synthèse et mise en forme de la silice amorphe de précipitation	13
IV.3. Le noir de carbone : synthèse mise en forme et structure	14
V. Paramètres caractéristiques des charges et méthodes de mesure.....	15
V.1. Paramètres dimensionnels :	15
V.1.1. Taille des particules : granulométrie	15
V.1.2. Surface spécifique des particules	17
V.2. Paramètres structurels.....	19
V.2.1. Porosité	20
V.2.2. La dimension fractale	21
V.2.3. La densité :	21
VI. La dispersion des charges.....	22
VI.1. Dispersion en mélangeur interne.....	22
VI.2. Dispersion en rhéo-optique	23
VI.2.1. Mécanismes de dispersion	23
VI.2.2. Modélisation de la dispersion	23
VII. Paramètres de la dispersion	25
VII.1. Les paramètres hydrodynamiques :	25
VII.2. La cohésion de la charge.....	26
VII.3. Les interactions charge/charge	26
VII.4. Les interactions charge/matrice	26

VII.4.1. Le caoutchouc lié (bound rubber).....	26
VII.4.2. L'infiltration de la charge par la matrice	27
VIII. Conclusions.....	27
Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales	29
I. Matériaux de l'étude.....	30
I.1. Les charges de silice	30
I.1.1. Silices industrielles	31
I.1.2. Silices issues du pilote Rhodia.....	32
I.2. Les charges de noir de carbone	35
I.3. Les billes de verre	36
I.4. Les matrices	36
I.4.1 La matrice Styrène- Butadiene (SBR)	36
I.4.2. Le PDMS et le PIB	36
II. Matériel et Techniques expérimentales.....	37
II.1. La cellule de cisaillement contra-rotative.....	37
II.1.1 Présentation de l'appareil, Géométrie d'écoulement et paramètre de la géométrie.....	37
II.1.2 Incertitudes sur les mesures	40
II.1.3. Contrôle du zéro de l'entrefer et de l'entrefer	41
II.1.4. Validité des mesures	43
II.2. Le microscope électronique à balayage (MEB).	47
II.3. Les rhéomètres.....	47
II.3.1. Le rhéomètre ARES.....	47
II.3.2. Le Rhéoplast ®	47
II.4. Le mélangeur interne	48
II.5. Les logiciels d'analyse d'image	48
II.6. Le micro-indenteur	48
Chapitre III : Rhéologie du SBR	51
I. Mesures rhéologique.....	52
I.1. Préparation des échantillons	52
I.2. Rhéométrie oscillatoire	53
I.2.1. Mode opératoire	53
I.2.2. Balayage en fréquence.	54
I.2.3. Balayage en température.....	55
I.3. Rhéométrie capillaire	57
II. Auto-échauffement dans la cellule de cisaillement contra-rotative.....	58
III. Calcul des contraintes hydrodynamiques dans la cellule de cisaillement contra-rotative.....	62
III.1. Les lois d'écoulement.....	62
III.1.1. Les lois de pseudoplasticité.....	62

III.1. 2. Les lois de viscoélasticité.....	63
III.2. Calcul des contraintes locales autour d'une particule dans un champ de cisaillement.....	66
III.2.1. Cas newtonien	68
III.2.2. Cas viscoélastique : application au SBR.....	69
IV. Conclusion	75
Chapitre IV : Caractérisation des charges de silice	77
I. Caractérisation des silices en Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	78
I.1. Protocole expérimental :	78
I.2. Images MEB et structure de la silice	79
II. Infiltration des charges de silice par des matrices polymères.....	82
II.1. Analyse théorique du processus d'infiltration des charges en statique	83
II.1.1. Le modèle de Bohin et al.....	83
II.1.2. Effet du degré de saturation du granule infiltré: Modèle de Yamada et al.....	84
II.1.3. Effet de la taille des pores.....	85
II.1.4. Effet de la tortuosité	86
II.2. Mesure de la cinétique d'infiltration.	86
II.2.1. Infiltration des silices Z1115MP et Z1165MP par le SBR.....	87
II.2.2. Infiltration des silices Z1115MP et Z1165MP par le PDMS et le PIB.	89
III. Compression des microperles de silice.....	94
III.1. Protocole expérimental.....	95
III.2. Essais préliminaires	96
III.3. Résultats sur la compression des charges de silice.	98
III.4. Interprétation des résultats sur la compression des charges	98
III.4.1. Test de retour élastique de la silice	98
III.4.2. Le contact de Hertz	99
III.4.3. Influence du scotch.....	100
III.4.4. Comparaison Z1115MP/Z1165MP en compression	101
IV. Conclusion	102
Chapitre V : Mécanismes de dispersion des silices industrielles	103
I. Littérature sur les mécanismes élémentaires de dispersion des charges et paramètres clés.	104
I.1. Dispersion dans des matrices peu visqueuses.....	104
I.1.1. Mécanisme de dispersion par érosion	104
I.1.2. Mécanisme de dispersion par rupture	105
I.2. Dispersion dans les élastomères.....	106
I.2.1. Mécanisme de dispersion par érosion	107
I.2.2. Mécanisme de dispersion par rupture	107
I.2.3. Mécanisme de dispersion par décohésion de la matrice à la surface de la charge	107

I.2.4. Mécanisme de dispersion par désintégration	108
I.2.5. Mécanisme de dispersion par délitement	108
I.3. Conclusion sur l'apport de la littérature sur les mécanismes de dispersion de charges dans une matrice polymère.....	109
II. Dispersion des silices Z1115MP et Z1165MP	109
II.1. Dispersion en milieu dilué	110
II.1.1. Préparation des échantillons et déroulement des essais.....	110
II.1.2. Dispersion de la Z1115MP en milieu dilué	111
II.1.3. Dispersion de la Z1165MP en milieu dilué	116
II.1.4. Discussions sur le comportement des deux silices industrielles en dispersion	119
II.2. Dispersion des silices en milieu concentré	121
II.2.1. Dispersion de la silice Z1165MP dans un milieu concentré en petites billes de verre.....	121
II.2.2. Dispersion des silices dans un milieu concentré en grandes billes de verre....	122
III. Conclusions.....	124
Chapitre VI : Effet des paramètres intrinsèques des charges sur la dispersion des silices pilotes.....	127
I. Effet de la surface spécifique	128
I.1. Dispersion du noir de carbone	128
I.2. Discussion sur l'effet de la surface spécifique sur la dispersibilité des charges....	129
II. Effet des interactions au sein de la microperte	129
II.1. Mise en forme des silices micropertes.....	129
II.2. Effet d'un traitement de surface pendant la mise en forme : Dispersion des silices pilotes	130
II.2.1. Validation du procédé pilote.....	131
II.2.2. Effet du traitement de surface sur les mécanismes de dispersion.....	132
II.2.3. Effet du traitement de surface sur les contraintes critiques de dispersion.....	133
II.2.4. Caractérisation complémentaire des silices par les autres équipes.....	136
II. 3. Effet d'un traitement de surface après la mise en forme : Greffage des silices industrielles	137
II.3.1. Choix de l'agent et des conditions de greffage.....	137
II.3.2. Etude des silices greffées.....	138
II. 4. Discussion sur la cohésion des micropertes	139
III. Conclusions.....	141
Chapitre VII : Modélisation de la dispersion par fragmentation des charges	143
I. Modèles de fragmentation des charges	144
I.1. Modèle de Rumpf	144
I.2. Modèle de Weiler et al.	144
I.3. Modèle de Horwatt et al.....	146
I.4. Modèle de Zacone et al.	147

I.4.1. Géométrie fractale et processus d'agrégation fractale	147
I.4.2. Description du modèle	148
I.5. Modèle de rupture de coques minces sphériques.....	149
II. Application des modèles à la dispersion des charges de silice industrielle et du noir de carbone	153
II.1. Critères de dispersion des charges.....	153
II.2. Interprétation du critère de dispersion du noir de carbone : Application du modèle fractal.....	155
II.3. Interprétation du critère de dispersion des micropertes de silice industrielle : Application du modèle de coque mince	156
II.3.1. Application du modèle de coque mince	156
II.3.2. Comparaison des deux silices.....	158
III. Conclusions :	158
Conclusion générale et perspectives.....	161
Références.....	167

INTRODUCTION

I. Problématique

Dans l'industrie pneumatique, les charges de renforcement sont une solution sans alternative pour l'obtention des propriétés d'usage du caoutchouc. Le noir de carbone s'est longtemps imposé comme charge renforçante pour son affinité naturelle avec le caoutchouc naturel. Plus récemment la silice a été reconnue meilleure pour ses propriétés dans le renforcement des pneumatiques. Néanmoins, pour tirer profit des propriétés que la silice pouvait conférer au pneumatique, il a fallu trouver des agents de liaison silice-caoutchouc.

Les performances principales d'un pneumatique sont : l'adhérence, la moindre résistance au roulement et la résistance à l'usure. Les deux premières performances sont directement liées aux mécanismes de dissipation d'énergie dans le pneu. La dissipation d'énergie est la réponse du caractère visqueux de l'élastomère à la sollicitation mécanique. Elle est donc fonction de la température, de la fréquence, de l'amplitude de la déformation et du mode de sollicitation. Sachant que les propriétés viscoélastiques de l'élastomère sont l'image du comportement physique des chaînes macromoléculaires qui le constituent, il est possible de les modifier en perturbant les mouvements des chaînes grâce aux charges renforçantes. La difficulté est que les performances de résistance au roulement et d'adhérence sont antagonistes.

En effet, l'adhérence qui permet aux véhicules de tenir la route, de freiner dans des délais raisonnables et d'avancer nécessite le phénomène d'hystérèse ou de retard à la réaction mécanique. Par ce phénomène, une partie de l'énergie fournie est transformée en chaleur. En marche normale, cette perte d'énergie due à l'échauffement du pneumatique est la résistance au roulement. On souhaite la baisser sans compromettre les propriétés d'adhérence. Il se trouve que les déformations de la surface du pneumatique au contact avec les aspérités du sol génératrices d'adhérence se produisent à des fréquences élevées (10^3 à 10^7 Hz) alors que les déformations de toute la structure du pneumatique produisant l'échauffement de celui-ci ont lieu à des fréquences de l'ordre de 100Hz [MIC 02]. Les deux territoires fréquentiels sont donc distincts.

La silice a permis d'élargir davantage la zone de transition vitreuse de façon à garder l'hystérèse à haute fréquence (adhésion) et de la baisser à basse fréquence (résistance au roulement). Le compromis a ainsi été trouvé et réalisé dans le « pneu vert » [MIC 02].

La résistance à l'usure, quant à elle, tient au fait que les chaînes macromoléculaires sont tenues entre elles par des liaisons fortes à l'interface macromolécule-charge empêchant ainsi le déchirement de la gomme du pneumatique. C'est la raison pour laquelle, l'utilisation de la silice en pneumatique a commencé tardivement. Il a fallu trouver des molécules de liaison entre l'élastomère et la silice qui contrairement au noir de carbone (qui est la charge de renforcement traditionnelle) ne forme pas de liaison naturelle avec le caoutchouc. On voit alors l'importance de la quantité d'interface entre la charge de silice et l'élastomère ainsi que le nombre de liaisons pouvant s'établir entre les deux, d'où la nécessité de disperser jusqu'à la plus petite taille possible les micropertes ou les granulés de silice afin d'augmenter la surface de contact élastomère-charge.

Depuis 1992, Michelin a lancé un nouveau type de pneu : le « pneu vert », en associant une silice originale développée par Rhodia, à un élastomère de synthèse par un agent de couplage, réunis par un procédé spécifique de mélangeage [BOM 96]. Outre la diminution de la résistance à l'avancement, les pneumatiques renforcés par la silice dite « hautement dispersible » présentent une meilleure adhérence sur sol mouillé et sur sol enneigé comparé au noir de carbone, tout en conservant une bonne tenue à l'usure. Toutefois, ainsi que le montre la figure 1, la dispersibilité de cette nouvelle génération de silice reste moins bonne que celle

du noir de carbone. Ceci se traduit par une dépense énergétique plus importante lors du mélangeage avec l'élastomère pour atteindre un état de dispersion optimal pour le renforcement. Sans compter que la persistance d'amas d'agrégats dans le caoutchouc après mélangeage constitue des défauts d'où peuvent partir des fissures réduisant la durée de vie du pneumatique.

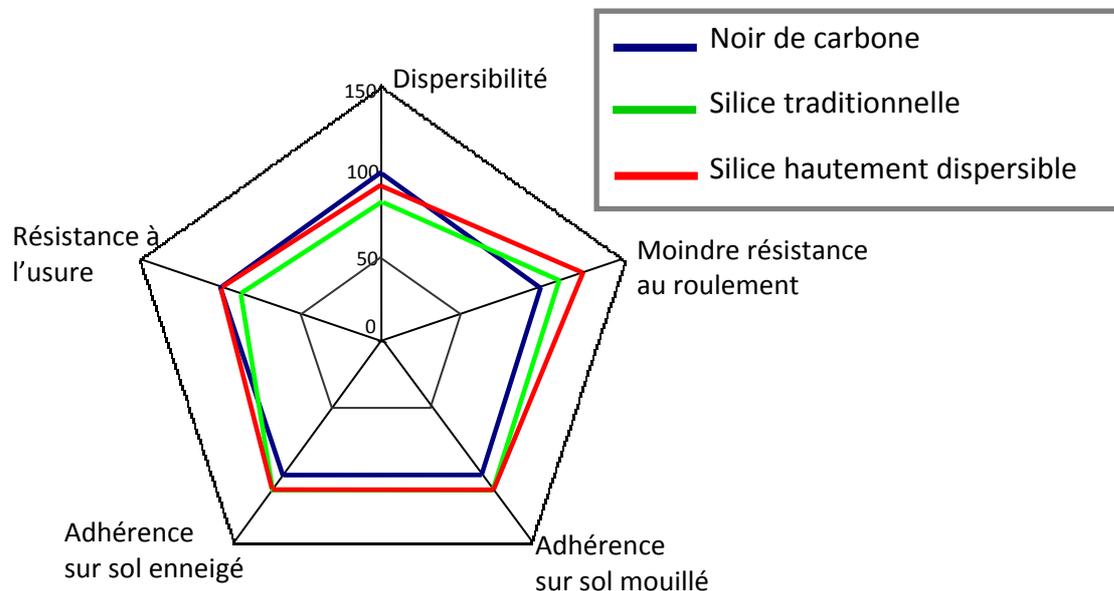


Figure 1 : Comparaison des performances des pneumatiques renforcés avec du noir de carbone, de la silice traditionnelle et de la silice hautement dispersible ainsi que de la dispersibilité de ces charges dans l'élastomère, selon [GUY 08]

La résistance au roulement, l'adhérence, et la résistance à l'usure sont toutes des propriétés mécaniques du pneumatique liées directement à l'état de dispersion des charges dans l'élastomère. La dispersion des charges pendant le mélangeage dépend quant à elle non seulement des paramètres thermomécaniques du mélangeage, de l'interaction charge-matrice, de la viscosité de la matrice, mais aussi des propriétés intrinsèques de la charge.

Dans le procédé industriel de fabrication des pneumatiques, les charges de silice sont ajoutées sous forme de granulés ou de micropertes en fonction du procédé de mise en forme.

Les poudres sont difficiles à manipuler et génèrent de la poussière. Elles s'incorporent mal dans l'élastomère. Sans compter que l'utilisation des poudres sous la forme de particules nanométriques est proscrite.

De plus, une charge trop friable pose des problèmes de reproductibilité et rend la maîtrise de la qualité des pneumatiques difficile en production industrielle. En effet, une charge friable génère des fines (particules de taille inférieure à $10\mu\text{m}$) dont le taux varie en fonction des conditions de transport et de manipulation.

La silice doit donc répondre à deux exigences en apparence contradictoires : une bonne dispersibilité au cours de l'opération de mélangeage et en même temps, une faible friabilité lors du transport.

Comprendre le comportement de la silice en terme de dispersion dans l'élastomère pendant l'opération de mélangeage devrait permettre de trouver un compromis entre sa friabilité à sec et sa dispersibilité en mélangeage.

II. Contexte

Dans le cadre de la protection de l'environnement, le pôle de compétitivité Chimie-Environnement Lyon & Rhône-Alpes (AXELERA) a initié plusieurs projets parmi lesquels, celui sur les matériaux fonctionnels à moindre impact environnemental : DURAMAT. De nombreux sous-projets constituent ses axes de recherche. La présente thèse s'inscrit dans le sous-projet portant sur les élastomères chargés silice pour des applications dans le domaine des pneumatiques. L'objectif de ce sous-projet est d'améliorer l'étape de dispersion de la silice lors de l'étape de mélangeage en jouant sur les propriétés physico-chimiques de la silice et sur les paramètres de mélangeage.

Deux silices dites hautement dispersibles développées par Rhodia sont utilisées industriellement dans les applications pneumatiques de Michelin : les silices Zéosil Z1165MP Z111MP sous forme de microperles. La silice Z1165MP de par sa surface spécifique permet un bon renforcement de l'élastomère, résiste à l'attrition mais est difficile à disperser. En comparaison, la Z1115MP, qui a une surface spécifique plus faible, est plus friable et plus facile à disperser mais son pouvoir renforçant est moindre.

Un premier objectif de ce travail est de mettre en évidence les leviers sur lesquels il est possible de jouer pour améliorer la dispersion des silices et de voir s'il est possible de jouer indépendamment sur la friabilité et la dispersibilité des silices.

La modification physico-chimique des silices est un des paramètres envisagés dans ce projet. Les deux silices Z1165MP et Z1115MP servent de référence dans ce travail. L'idée pour Rhodia est de mettre en forme des microperles sur la base des agrégats de la silice Z1165 MP avec différentes organisations internes et par conséquent forces de cohésion. Un deuxième objectif du projet est de préparer des silices dont la dispersibilité est comparable à la silice Z1115MP mais avec une résistance à l'attrition et un pouvoir renforçant identique à celui de la Z1165MP. Le projet prévoit aussi de s'assurer que les modifications apportées à la Z1165MP n'auront pas un impact négatif sur les propriétés du pneumatique.

Le projet a donc été structuré de la manière suivante :

- Rhodia fournit les charges modifiées et réalise des premiers tests de caractérisation physico-chimique,
- le Laboratoire des Procédés en Milieux Granulaires (LPMG) de l'Ecole Nationale des Mines de Saint-Etienne réalise une caractérisation physico-chimique plus étendue de la silice et de son comportement en milieu sec,
- le Centre des Mise en Forme des Matériaux (CEMEF) de MINES ParisTech s'occupe de la caractérisation en dispersion des silices dans l'élastomère en dilué,
- l'unité d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) de l'Université Jean Monnet s'intéresse au comportement en dispersion au mélangeur interne et donc en concentré de la silice,
- Michelin (centre de technologie de Ladoux) complète l'étude de la dispersion en mélangeur interne à des échelles plus grandes et effectue des tests sur les produits semi-finis et sur les pneus,
- le Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (LTDS) de l'Ecole Centrale de Lyon effectue des caractérisations tribologiques du caoutchouc chargé silice.

Notre travail est précisément d'étudier les mécanismes élémentaires de dispersion de la silice dans une matrice élastomère sur des granules (microperles) en observant in-situ les

mécanismes à l'aide d'un dispositif rhéo-optique reposant sur une cellule de cisaillement contra-rotative.

La maîtrise de l'étape de dispersion de la silice est déterminante pour les propriétés finales du pneumatique. Une mauvaise dispersion et distribution de la charge dans la matrice élastomère conduit à la fragilisation du pneumatique. Aujourd'hui encore beaucoup de points restent à éclairer sur le comportement de la silice au cours de l'opération de mélangeage précédant la mise en forme du pneumatique. En effet, les seules données récupérées sur les mélangeurs internes à savoir, l'évolution du couple, de la température et de l'état de dispersion que l'on peut observer en effectuant des prélèvements au cours du temps dans le mélangeur, ne permettent pas de déterminer les mécanismes élémentaires de dispersion des charges. Une observation in-situ de la charge en cisaillement permet d'étudier les premières étapes de dispersion des charges. Des études antérieures ont montré que la rhéo-optique peut être un moyen assez efficace pour pouvoir à la fois simuler de manière très simplifiée l'opération de mélangeage et suivre le devenir d'une charge en milieu dilué ou concentré [SEY 99, AST 01, COL 05, ROU 07]. La rhéo-optique permet non seulement d'observer des mécanismes de dispersion mais aussi de déterminer les contraintes macroscopiques auxquelles ces mécanismes sont observés connaissant le taux cisaillement imposé et la viscosité de la matrice.

Cette thèse fait suite principalement à deux travaux antérieurs réalisés sur le même outil contra-rotatif et sur deux types de charges : le noir de carbone [COL 05] et la silice amorphe de précipitation Z1115MP sous forme de microperle [ROU 07].

III. Objectifs et démarche

L'objectif de cette thèse est d'aider à comprendre les premiers stades de dispersion de la microperle de silice dans l'élastomère à partir d'une géométrie d'écoulement simple. De cette compréhension va découler l'identification des paramètres pilotant la dispersion de la silice dans le mélange. Ces paramètres sont non seulement intrinsèques à la charge de silice concernées, mais aussi aux interactions charge-matrice et aux conditions hydrodynamiques imposées.

L'étude des charges, qui ont fait l'objet des travaux précédents, a également été approfondie afin de comparer sous différents aspects le comportement de ces charges avec celui de la Z1165MP et d'en déduire les paramètres susceptibles de jouer en dispersion. Pour cela, nous avons étudié la dispersion de la Z1115MP pour des tailles de microperles correspondant à la taille moyenne des silices industrielles. L'étude de Roux s'était en effet focalisée sur des microperles de Z1115MP de plus petite taille pour des raisons expérimentales. Nous avons complété l'étude sur le noir de carbone en caractérisant un noir dont la surface spécifique est proche de celle de la Z1165MP.

Le premier chapitre de ce manuscrit est dédié à une bibliographie générale sur le pneumatique, sa préparation et sa mise en forme, ceci afin de mieux appréhender la place qu'occupent les charges de renforcement dans l'ensemble complexe qu'est le pneumatique. Le même chapitre traite des milieux granulaires et de leur caractérisation, et de la silice et du noir de carbone en particulier. Comprendre leur structure et les différentes étapes de leur préparation est essentiel dans l'étude que nous présentons ici. Le chapitre résume les connaissances actuelles relatives à la dispersion de charges dans des matrices polymères au cours des opérations de mélangeage et fait un point sur les paramètres qui influencent la

dispersion des charges. La bibliographie sur la dispersion des charges permet aussi de mieux comprendre la différence entre les systèmes étudiés dans la littérature et ceux de cette étude.

Le chapitre II présente les caractéristiques des différents matériaux utilisés dans ce travail ainsi que du matériel et des techniques expérimentales. Une attention particulière est portée sur le système contra-rotatif et à la rhéo-optique qui est la technique principale de ce travail.

Le chapitre III porte sur le comportement rhéologique du SBR, matrice élastomère de l'étude. Le calcul des contraintes auxquelles sont soumises les charges pendant le cisaillement implique de connaître le comportement rhéologique de la matrice SBR. Le système contra-rotatif n'étant pas équipé pour des mesures de rhéologie en parallèle des observations rhéo-optiques, la caractérisation rhéologique du SBR a été réalisée indépendamment sur des rhéomètres. La première partie du chapitre concerne ces mesures.

A la température des essais de dispersion, le SBR est très visqueux et très élastique. Connaissant le comportement rhéologique, nous avons calculé l'auto-échauffement généré par l'écoulement du SBR dans la cellule de cisaillement contra-rotative. Nous montrons que dans les conditions des essais, l'auto-échauffement peut être négligé.

Dans un dernier temps, nous utilisons un modèle Maxwell multi-mode pour rendre compte du caractère visco-élastique de la matrice et estimer les contraintes auxquelles sont soumises les charges dans l'écoulement. Ce calcul repose sur l'hypothèse d'un champ de vitesse identique à celui dans une matrice newtonienne. L'idée est de déterminer la correction à apporter à la contrainte macroscopique pour tenir compte du caractère viscoélastique sur les contraintes locales autour de la charge et avoir des critères de dispersion basés sur la contrainte locale et non sur la contrainte macroscopique.

Le chapitre IV est consacré à la caractérisation des deux silices références de l'étude. Les silices ont été caractérisés avec trois approches différentes : des observations par microscopie électronique à balayage, des essais d'infiltration des silices par des matrices polymères, des essais de compression à sec des silices. La microscopie électronique à balayage et les essais d'infiltration ont pour objectif de mieux appréhender l'organisation interne des silices. Les essais de compression vont permettre de déterminer la réponse mécanique des deux silices sous l'action d'un champ de compression. Dans tous les cas, les caractéristiques des micropertes individuelles sont

Les chapitres V et VI se focalisent sur les résultats en dispersion des charges.

Le chapitre V débute par un rappel des différents mécanismes de dispersion des charges connus dans la littérature et des paramètres clés qui pilotent la dispersion. Il est ensuite consacré à l'étude du comportement en dispersion des deux silices Z1165MP et Z1115MP dans une matrice SBR sous l'action d'un champ de cisaillement. Les mécanismes de dispersion sont décrits et des critères de dispersion établis. Les mécanismes sont étudiés en milieu dilué et validés en milieu concentré modèle dans ce chapitre. L'objectif est de voir si les mécanismes et critères de dispersion reflètent le comportement observé en mélangeur interne. Les résultats servent de base de comparaison pour le chapitre VI et l'étude des silices modifiées par Rhodia.

Les silices modifiées sur la base de la Z1165MP préparées par Rhodia sont étudiées au chapitre VI. L'objectif de l'étude est de voir si la modification physico-chimique des silices permet de jouer sur la cohésion des silices et donc sur leur dispersibilité et dans l'affirmative d'émettre des hypothèses sur les paramètres physico-chimiques clés. Le comportement en dispersion des silices est caractérisé par rhéo-optique.

Le chapitre se termine par un complément d'étude sur le noir de carbone en rhéo-optique. Deux noirs de carbone (N234 et N160) dont l'écart en surface spécifique est du même ordre de grandeur que celui entre la Z1115MP et la Z1165MP ont été sélectionnés. Cette étude a pour objectif de voir si les paramètres intrinsèques de la charge ont le même rôle sur le comportement en dispersion de la silice et du noir de carbone.

Le chapitre VII est consacré à la discussion sur les modèles physiques pouvant rendre compte du comportement en dispersion de la silice et du noir de carbone. Les modèles choisis sont inspirés des critères de dispersion et des informations sur la structure de ces deux charges.

CHAPITRE I

Bibliographie générale

Le premier chapitre de ce manuscrit est dédié à une bibliographie générale sur le pneumatique, sa préparation et sa mise en forme, ceci afin de mieux appréhender la place qu'occupent les charges de renforcement dans l'ensemble complexe qu'est le pneumatique. Le même chapitre traite des milieux granulaires et de leur caractérisation, et de la silice et du noir de carbone en particulier. Comprendre leur structure et les différentes étapes de leur préparation est essentiel dans l'étude que nous présentons ici. Le chapitre résume les connaissances actuelles relatives à la dispersion de charges dans des matrices polymères au cours des opérations de mélangeage et fait un point sur les paramètres qui influencent la dispersion des charges. La bibliographie sur la dispersion des charges permet aussi de mieux comprendre la différence entre les systèmes étudiés dans la littérature et ceux de cette étude.

I. Le pneumatique

Depuis son invention au 19^{ème} siècle, la structure du pneumatique s'est beaucoup complexifiée, combinant aujourd'hui pas moins de 200 composants [MIC 02].

Il est constitué d'une enveloppe, d'une jante et d'un disque. L'enveloppe comprend une carcasse interne, une ceinture métallique, une bande de roulement, un accrochage, des flancs et un élément intérieur d'étanchéité à l'air.

- La carcasse : C'est une armature de fils métalliques parallèles. Elle relie la ceinture à la zone d'accrochage à la jante. C'est le squelette du pneumatique. Dans le pneu radial, la carcasse est disposée en arceaux droit (de façon radiale).
- La ceinture : elle est faite de nappes de câbles métalliques et enrobés dans le caoutchouc. Les nappes sont croisées obliquement. La ceinture est le support sur lequel s'appuie la bande de roulement. Les fils des nappes forment avec ceux de la carcasse métallique des triangles indéformables qui assurent la rigidité du sommet.
- La bande de roulement : C'est la partie du pneumatique en contact avec le sol. Elle est sculptée de manière à pouvoir évacuer l'eau et permettre un bon contact avec le sol. Elle doit être juste assez massive pour tenir à l'usure sans générer des forces centrifuges trop importantes au roulement à grande vitesse. Elle est constituée d'un mélange de polymère renforcé et étudié pour résister à l'abrasion, aux déchirures et au vieillissement.
- La zone d'accrochage ou talon : elle assure la liaison entre la jante et le pneumatique. Elle contient des tringles qui sont des câbles en acier et doit résister aux frottements permanents de la jante.
- Les flancs : C'est la partie latérale en caoutchouc. Ils protègent le pneu contre les frottements sur le trottoir et contre les attaques chimiques à l'ozone de l'air. Ils doivent résister aux déformations répétées.
- La couche d'étanchéité : Elle remplace la chambre à air dans les pneus tubeless. Elle est faite d'une mince couche de caoutchouc renforcé de manière à la rendre imperméable à l'air.



Figure I.1 : Schéma d'un pneumatique radial. Extrait de www.infovisual.info

Dans notre étude, nous nous intéressons à la bande de roulement qui bénéficie dans le pneu vert d'une formulation de mélange à base de silice destinée à réduire son auto-échauffement

en roulement. Le choix des éléments constitutifs du mélange et de leur rapport de quantité dépend de la catégorie à laquelle le pneu est destiné : poids lourd, véhicule de sport ou avion. Les mélanges sont toujours composés essentiellement d'élastomères (près de 80% en masse) dont les coupages (proportions dans les combinaisons d'élastomères) sont choisis là aussi en fonction du type de véhicules mais aussi de la zone du pneumatique concernée. Les coupages permettent d'avoir entre autre, la classique gamme de T_g [-75°C, 50°C] correspondant au compromis entre la résistance à l'usure et la tenue de route.

II. Etapes de préparation du pneumatique : Le mélange interne

L'étape de mélangeage est déterminante pour le pneumatique. Elle a deux fonctions : disperser les granules des charges jusqu'à leur taille la plus petite possible et distribuer tous les ingrédients du mélange de façon homogène. Ces deux opérations s'effectuent dans des mélangeurs internes. Un mélangeur interne est une chambre close munie d'un obturateur à piston. Le piston obturateur permet de tasser le mélange qui au début du mélangeage contient encore un volume d'air à chasser et de maintenir la matière dans le champ des rotors (Fig I.2).

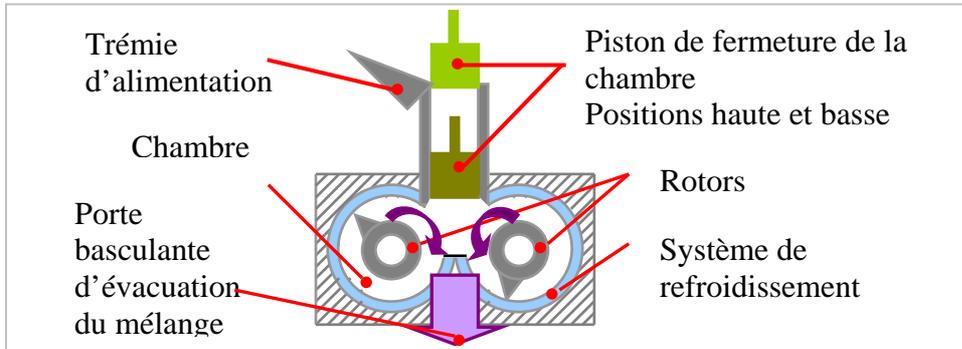


Fig I.2 : Schéma de principe d'un mélangeur interne extrait de [COL 04]

Un système de chauffage électrique et de refroidissement par circulation de fluide permet de contrôler la température.

La complexité de l'écoulement dans le mélangeur assure l'homogénéité de la distribution des ingrédients du mélange. On l'associe en général au passage au large entre la cuve et les rotors. La forme des rotors est donc un paramètre clé pour une distribution efficace.

La dispersion en mélangeur interne dépend : de la viscosité de la matrice, du type de charge, du type d'élastomère, de l'interaction charge/matrice, de la vitesse des rotors, de la température, de la concentration en charge, du coefficient de remplissage. Elle se produit au passage au fin entre les rotors. Notons que la vitesse des rotors est limitée par le fait qu'une trop grande augmentation de celle-ci entraînerait une augmentation trop importante de la température due à l'auto-échauffement du mélange qui pourrait dégrader l'élastomère, faire évoluer la liaison charge/matrice, déclencher de manière inopportune la réticulation dans le cas où le soufre est déjà présent dans le mélange (grillage du mélange) [CAN 96]. La géométrie des rotors là aussi est un facteur très important. Dans les zones mortes, le travail de mélangeage est amoindri.

Le mélangeage comporte trois étapes [CAN 96] :

- La plastification : elle a pour but de réduire la viscosité de la matrice et d'augmenter la mobilité des chaînes macromoléculaires. Pour le cas du caoutchouc naturel (NR), la

plastification permet aussi d'éviter la cristallisation sous traction, phénomène défavorable au mouillage des charges.

- L'introduction des ingrédients : elle se fait en plusieurs phases. Dans le cas de la silice qui présente un volume d'air 10 fois supérieur à celui qu'il occupe après mouillage par la matrice, il convient de fractionner la charge totale à incorporer d'une part et, à l'introduire en même temps que les agents de couplage d'autre part car ceux-ci améliorent la dispersion en favorisant les interactions charge/matrice. Le tableau I.1 donne un exemple de cycle en mélangeur interne pour un mélange renforcé par la silice.

Phases	Temps d'introduction (min)	Vitesse des rotors (tr/min)	Température (°C)
Incorporation du polymère	0	65	
Plastification		60	60
Introduction de 2/3 de silice et du silane	1		
Malaxage		60	
Introduction de 1/3 de silice et des autres produits de mélange	2		
Malaxage		65	150
Tombée	4		

Tableau I.1 : Exemple de cycle en mélangeur interne pour un mélange renforcé silice selon [GUY 05].

- La finition des mélanges : la suite de l'opération d'homogénéisation et de dispersion est effectuée sur des mélangeurs ouverts ou mélangeurs à cylindre.

III. Les mélanges pour les pneumatiques : relation formulation/propriétés mécaniques [MIC 05, IFO 87]

La réalisation d'un pneumatique répond à un cahier des charges exigeant. Il s'agit toujours d'un compromis entre différentes propriétés mécaniques car, favoriser une propriété précise peut en défavoriser une autre. Par exemple, pour réduire au maximum la consommation des véhicules, il faudrait augmenter la dureté des mélanges utilisés pour les flancs. Mais cela baisserait en même temps le confort et l'efficacité du freinage. La formulation est donc spécifique à l'application visée.

Dans tous les cas, les élastomères seuls ne peuvent répondre aux qualités recherchées.

La formulation vise à :

- Améliorer les propriétés d'usage comme l'adhérence, la résistance à l'usure, la diminution de l'auto-échauffement: Des charges renforçantes sont alors incorporées dans l'élastomère pendant le mélangeage afin d'augmenter la résistance à la rupture et de baisser l'hystérèse des mélanges. Le renforcement est optimisé lorsque la dispersion des charges dans le mélange est maximale. En effet, plus la charge est dispersée et plus l'interface qu'elle offre à l'élastomère est grande. On choisit donc des charges de grande surface spécifique telle que le noir de carbone et la silice. Dans le cas de la silice qui, à cause de son caractère hydrophile ne présente aucune affinité naturelle avec l'élastomère, on ajoute des agents de couplage pour établir la liaison entre la surface de la silice et les macromolécules de l'élastomère.

- Empêcher l'écoulement de l'élastomère : Pendant la dernière étape de la mise en œuvre, des agents de vulcanisation sont ajoutés au mélange afin de réticuler l'élastomère et ainsi permettre la mise en forme du pneumatique. Il s'agit précisément du soufre, d'activateurs, d'accélérateurs, d'adjuvants...
- Protéger l'élastomère contre l'oxydation : des agents de protection sont utilisés surtout pour les mélanges destinés aux flancs des pneumatiques. On fait souvent appel aux amines qui en outre donnent de la résistance aux flexions répétées de cette zone du pneumatique.
- Faciliter la mise en œuvre : Il est important de contrebalancer l'effet durcissant des charges de renforcement pendant la mise en œuvre. Pour cela, des huiles sont ajoutées au mélange comme agents plastifiants.

IV. Les constituants principaux des mélanges

IV.1. Les élastomères, propriétés générales

Les élastomères sont des polymères dont la température de transition vitreuse (T_g) est proche de l'ambiante. Leurs longues chaînes macromoléculaires sont typiquement reliées entre elles par des enchevêtrements, des nœuds de réticulation ou des liaisons polaires avec des charges minérales. Elles forment un réseau. Une fois réticulés, les élastomères se caractérisent par leur très grande déformabilité. Ils peuvent subir de grandes déformations réversibles avant rupture (jusqu'à 1000%). De plus, ils restent élastiques sur une gamme beaucoup plus étalée de température (-50°C à 150°C, voir même plus) comparée à celle des polymères thermoplastiques.

Les élastomères les plus utilisés dans le domaine du pneumatique sont les suivants :

- Le caoutchouc naturel (NR) ou polyisoprène cis 1-4 : Il présente de très bonnes propriétés mécaniques, une bonne tenue aux basses températures, une bonne compatibilité avec la plupart des autres polymères, une relative perméabilité aux gaz, une durée de vie assez limitée, un mauvais comportement vis-à-vis des huiles et solvants usuels [IFO 87].
Le NR est utilisé en coupage avec le copolymère styrène-butadiène (SBR) dans la bande de roulement des pneus sport.
Sa proportion dans les flancs et la bande de roulement des pneumatiques poids lourds, de génie civil et d'avion est plus importante pour sa haute résistance et son faible échauffement sous l'action conjointe du poids et de la vitesse [MIC 05, IFO 87]. Il est aussi utilisé pour les mélanges de la carcasse pour ses propriétés collantes.
Les élastomères qui suivent sont des polymères de synthèse.
- Le polybutadiène ou BR : Il a une très bonne résistance à la fatigue, à l'usure et au dérapage. Il est toujours utilisé en association avec le SBR dans les bandes de roulement des pneumatiques en raison de son mauvais comportement sur sol mouillé [IFO 87, CAN 07].
- Le terpolymère éthylène-propylène-diène (EPDM) est utilisé dans la zone de flanc pour sa résistance à l'oxydation.
- Le nitrile-butadiène ou NBR, copolymère statique butadiène-acrylonitrile est utilisé dans la zone intérieure pour sa faible perméabilité aux gaz.
- Le polyisobutylène ou isobutylène-isopropène (IIR) est utilisé exclusivement dans la zone intérieure pour ses propriétés d'imperméabilité aux gaz. On lui préfère les chloro et bromo butyl dans les pneumatiques tubeless car, ceux-ci sont plus compatibles avec le SBR et le NR.

- Le styrène-butadiène (SBR) est un copolymère branché styrène-butadiène. Son taux de styrène varie généralement entre 16 et 40%. Il est fixé en fonction de la T_g que l'on souhaite obtenir selon la règle de Fox :
$$\frac{1}{T_g(K)} = \frac{\%BR}{T_g(BR)} + \frac{\%Styrène}{T_g(styrène)}$$

Le SBR est le composant majoritaire dans les bandes de roulement des pneus sport. Il est très résistant à l'abrasion grâce à sa partie styrénique. Il est souvent mélangé à des huiles minérales, aux hydrocarbures aromatiques ou halogénés. Les grades de SBR utilisés en pneumatiques sont ceux issus d'une polymérisation radicalaire anionique dans le cyclohexane. Ils offrent une faible résistance au roulement. C'est la matrice dans laquelle nous avons effectué nos essais de dispersion de charge. Ses caractéristiques rhéologiques sont présentées au chapitre suivant.

IV.2. La silice : synthèse et mise en forme

IV.2.1. présentation de la silice amorphe de précipitation

La silice amorphe de précipitation est un matériau granulaire, présentant une structure quadruple. A l'échelle du nanomètre, elle est composée de particules élémentaires dont les dimensions varient entre 5 et 40nm. Ces particules coalescent et forment des agrégats qui sont des objets indestructibles par broyage ou par dispersion dans une matrice. Leur taille varie entre 50 et 500nm. Les agrégats à leur tour s'agglomèrent pour donner des amas d'agrégats de taille allant de 0,2 à 30 μ m [BOM 96]. Dans la littérature, ces amas d'agrégats sont nommés agglomérats. Cependant, dans l'industrie du caoutchouc, les agglomérats sont les amas d'agrégats mal dispersés en fin de mélangeage avec la matrice [CAN 96]. Nous garderons par la suite, le terme d'amas d'agrégats pour rester en phase avec le monde de la mise en forme du caoutchouc. Ces amas de particules forment eux-mêmes des objets macroscopiques, dont la taille peut atteindre le millimètre : les granules. C'est sous cette forme d'objets macroscopiques que la silice est introduite dans l'élastomère. Les granules et les amas d'agrégats vont être cassés au cours de l'opération de mélangeage sous l'effet des forces hydrodynamiques, des collisions... jusqu'à atteindre l'échelle de l'agrégat.

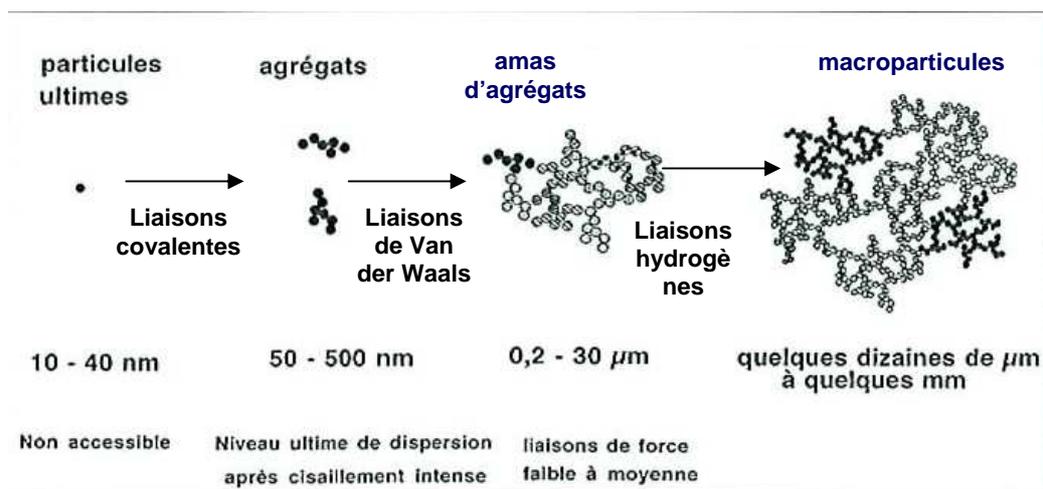


Figure I.3 : Différentes échelles des particules constituant la silice de précipitation selon [BOM 96]

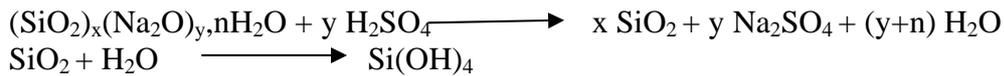
Les types de liaisons engagées entre les particules de silice à différentes échelles conditionnent ses propriétés physiques. A l'échelle de l'agrégat, les particules élémentaires

sont unies par des liaisons chimiques alors qu'à l'échelle de l'amas d'agrégats, ce sont les forces de Van der Waals qui réunissent les agrégats [ILE 79]. A l'échelle des macroparticules, les liaisons de Van der Waals deviennent trop faibles. La surface de la silice est couverte de groupements silanols Si-OH en grande majorité [ILE 79]. Des liaisons hydrogènes mais aussi des ponts capillaires et cristallins [SOU 07] pourraient être à l'origine de la cohésion des amas d'agrégats pour donner des macroparticules. Le traitement de la surface de la silice lors de la mise en forme des pneumatiques va consister à réduire l'intensité des liaisons entre amas pour favoriser la désagglomération et la liaison polymère- silice [PLU 91].

IV.2.2. Synthèse et mise en forme de la silice amorphe de précipitation [BOM 96]

La silice de précipitation est obtenue par une réaction de neutralisation de silicates de sodium par un acide. Les différentes étapes de la synthèse sont les suivantes [CHE 90]:

- préparation des silicates à partir du sable naturel : le silicate est préparé soit par fusion alcaline du sable naturel avec le carbonate de sodium (Na_2CO_3) à 1050-1100 °C, soit par attaque à 180-220°C du sable par la soude,
- précipitation de la solution de silicate par réaction de neutralisation avec un acide minéral (par exemple, l'acide sulfurique).



Lorsque la concentration de $\text{Si}(\text{OH})_4$ dans la suspension atteint une valeur critique dépendant de la température, la polycondensation de celle-ci s'amorce conduisant à la précipitation de la silice. La phase de précipitation est déterminante pour les propriétés des particules formées.

Si l'on travaille à $\text{pH} > 7$, les particules sont chargées négativement et se repoussent. Pour minimiser leur énergie de surface, les plus petites disparaissent alors que les plus grosses continuent à grossir. La taille finale dépend de la température.

En présence de sel (de sodium par exemple) et pour $7 < \text{pH} < 10,5$, la répulsion des particules est réduite et l'agrégation apparaît [ILE 79]. Au cours de la précipitation, la taille des agrégats et des amas d'agrégats dépend de l'équilibre entre les forces de capture par ponts liquides dépendant de la nature des liants qui forment des liaisons liquides à la surface des particules (l'eau est le liant par excellence, du fait de sa tension superficielle élevée et de son angle de mouillage nul avec de nombreux matériaux) et des forces de rupture dues aux chocs répétés dans le réacteur agité [CAS 95]. Ainsi, augmenter la vitesse d'agitation, revient à diminuer la taille des amas et à augmenter leur nombre. Notons que les simulations numériques ont montré dans les cas où la croissance se fait par ajout de particules élémentaires sur des amas déjà existant ou par coalescence d'amas, que la dimension fractale et donc la compacité des objets obtenus dépend de l'étape limitante qui sera l'étape la plus lente. Il s'agit de la diffusion des particules ou de la réaction de collage entre particules. Si l'étape limitante est la réaction, les particules en contact ont le temps de s'interpénétrer et donnent des structures plus compactes [PHA 04].

Le précipité est ensuite filtré, le gâteau obtenu est lavé pour enlever le sulfate de sodium, séché, broyé et vendu sous forme de poudre (de 10 à 100µm de taille de particules) ou compacté et vendu sous forme de granulés dont la taille des particules est de quelques millimètres.

Une autre technique de mise en forme consiste en un procédé de séchage par atomisation. Ce mode de séchage implique de pulvériser une suspension de silice des buses dans une chambre chauffée par des jets d'air. Cette étape nécessite la mise en œuvre d'une suspension

pulvérisable à partir du gâteau de filtration. Le gâteau est liquéfié par ajout de sels d'aluminate. Les aluminates permettent de garder le pH du gâteau de filtration proche de la neutralité (la neutralité des silices est recherchée pour l'usage en pneumatique) tout en assurant sa fluidité [JAS 82]. Ce procédé, permet un séchage rapide des particules. La force de cohésion se retrouve réduite car les particules n'ont pas le temps de se réorganiser. On obtient alors des microperles de forme arrondie et de taille d'environ 300 μm . Cette technique a été une innovation dans la mise en forme de la silice car elle a permis la fabrication de silices hautement dispersibles [BOM 96].

IV.3. Le noir de carbone : synthèse mise en forme et structure [DON 93, ICB 04]

Il existe deux voies de production du noir de carbone : La combustion incomplète et la décomposition thermique d'hydrocarbures. Le procédé « fournaise » est le plus utilisé de tous. Dans ce procédé, une huile ou un gaz hydrocarbure (le feedstock) est injecté avec un excès d'air dans un réacteur fermé à température et pression minutieusement contrôlées. Une fois les matières premières introduites, elles sont vaporisées et pyrolysées. La température atteint 1400 à 2000°C. Des particules nanométriques de carbone se forment et s'agglomèrent entre elles. La réaction dure 1/100 à 1/10 de seconde selon le type de noir. La vitesse de réaction et la taille des agglomérats sont maîtrisées en refroidissant rapidement les gaz de combustion, contenant le noir de carbone, par pulvérisation d'eau. Le mélange après passage dans des échangeurs de chaleur est filtré. Le noir de carbone obtenu est ensuite acheminé vers l'unité de granulation. La granulation se fait à l'eau ou avec un liant suivie d'un séchage dans un sécheur rotatif.

Dans le réacteur, les premières particules de noir de carbone à apparaître ont une taille qui varie entre 5 et 350 nm. La taille de ces particules élémentaires ou nodules dépend du procédé utilisé pour la préparation. Comme il apparaît sur la figure I.4, les modèles de structure basés sur la diffraction des rayons X montrent que les atomes de carbone dans le nodule sont disposés dans des plans graphitiques orientés de façon aléatoire. Ces nodules forment très rapidement des agrégats (1 à 100 μm de diamètre hydrodynamique). Les agrégats de noir de carbone tout comme pour la silice sont des structures de base indivisibles. Tenues entre eux par des forces de Van der Waals, les agrégats donnent à leur tour des agglomérats de noir de carbone dont la taille varie entre 1 à 100 μm . Le noir de carbone est commercialisé sous forme de granules de taille variant entre 0,1 et 1mm.

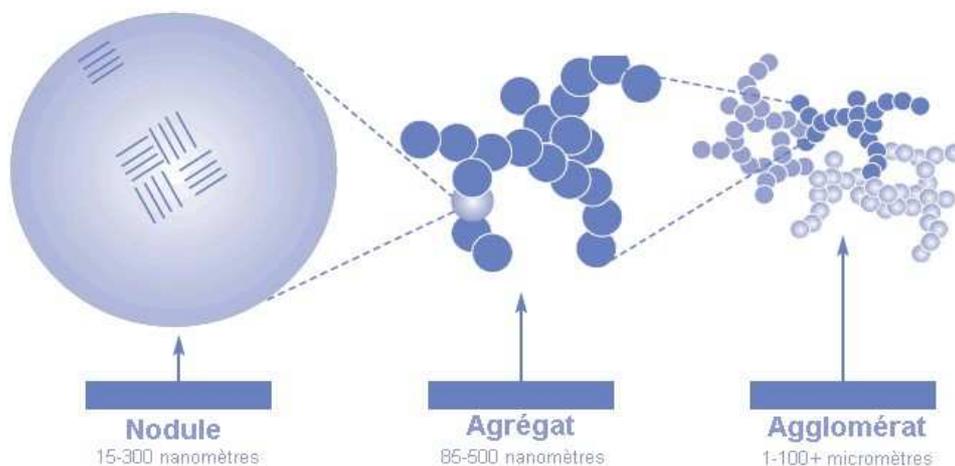


Figure I.4 : Structure du noir de carbone extrait de [ICB 04], adapté par CSST-service du repertoire toxicologique.

La surface du noir de carbone comporte quelques autres éléments chimiques présents dans la matière première utilisée pour la préparation du noir de carbone, dans les traitements ultérieurs ou pendant le stockage: oxygène, hydrogène, sulfures, chlorures. L'oxygène (3 à 8%) et l'hydrogène (moins de 1%) sont ceux qui influencent le plus sa chimie de surface.

V. Paramètres caractéristiques des charges et méthodes de mesure.

Dans cette partie, nous traitons des caractéristiques des charges et des techniques qui permettent de les déterminer en nous focalisant sur la silice qui est la charge principale de notre étude. Cependant, les mêmes méthodes de caractérisation sont valables pour tous les matériaux granulaires donc aussi pour le noir de carbone qui est notre deuxième charge d'étude.

Les charges granulaires sont caractérisées par des paramètres dimensionnels, morphologiques structurels et leur chimie de surface. En effet, la cohésion des charges dépend non seulement de leur chimie mais aussi de leur taille, de la taille des entités élémentaires qui les composent et de la manière dont ces entités élémentaires sont organisées. Une fois dispersées au sein de la matrice, la taille et la structure de ces entités deviennent également importantes dans le renforcement également.

V.1. Paramètres dimensionnels :

Il s'agit de la taille des granules, des agrégats, des particules élémentaires, de la morphologie des granules et des agrégats et de la surface spécifique des agrégats.

V.1.1. Taille des particules : granulométrie [ALL 88a]

La granulométrie est la mesure de la taille des particules d'un matériau granuleux. Pour notre cas, il s'agit de la mesure de la taille des particules macroscopiques : granulés ou microperles, mais aussi de la taille des agrégats. Notons que dans la littérature, la taille des particules est aussi appelée finesse. Il a été observé que les mécanismes de dispersion de la silice et du noir de carbone étudiés jusqu'ici dans une matrice élastomère dépendent de la taille des particules [COL 04, COL 05]. Par ailleurs, le renforcement dépend de la taille des agrégats. Il est donc important de mesurer la taille des particules.

De nombreuses méthodes existent pour déterminer la taille des particules. Chacune de ces méthodes mesure une dimension de la particule différente. Par exemple, la microscopie optique et électronique mesure le diamètre de la surface projetée des particules par analyse d'images ou, le diamètre de Ferret, qui est la distance entre deux tangentes sur les côtés opposés de la particule par observation « directe ». La méthode de sédimentation gravitationnelle ou centrifuge (décrite ci-dessous) mesure le diamètre de Stokes qui est le diamètre de chute libre d'une particule assimilée à une sphère dans un fluide de viscosité connue. Il apparaît donc clairement la nécessité de préciser la méthode utilisée dans la mesure chaque fois que l'on donne les résultats d'une granulométrie, ainsi que la distribution à laquelle elle se rattache car, une taille moyenne déterminée à partir d'une distribution en masse ne sera pas égale à celle obtenue à partir d'une distribution en nombre.

Un des paramètres important dans la caractérisation de charges est la taille de l'agrégat qui est l'organisation structurale ultime que l'on peut obtenir par dispersion au cours d'une opération de mélangeage avec l'élastomère. Sa détermination nécessite une étape préparatoire particulière qui consiste à désagglomérer par ultrasons, les amas d'agrégats dans de l'eau. On ajoute des surfactants pour faciliter leur rupture. La suspension est ensuite soumise à une centrifugation pour forcer les particules à sédimenter. La mesure de leur vitesse de sédimentation donne accès à leur taille selon l'équation de Stokes :

$$\left(\frac{d_v}{d_d}\right)^3 = \frac{18\eta_f v}{(\rho_p - \rho_f)g_c} \text{ où } \rho_p \text{ et } \rho_f \text{ sont respectivement la masse volumique apparente de la}$$

particule et la masse volumique du fluide, v la vitesse des particules dans le fluide, η_f la viscosité du fluide, g_c l'accélération centrifuge, d_v le diamètre volumique et d_d le diamètre de

traînée de la particule. La relation $\left(\frac{d_v}{d_d}\right)^{\frac{1}{2}}$ donne le diamètre de Stokes des particules, c'est

celui qu'on mesure.

Cette méthode suppose que l'agrégat est le dernier maillon de la chaîne structurale qu'on peut obtenir dans le mélangeur industriel. Rien n'empêche que des objets de taille plus petite que les agrégats obtenus dans le malaxeur industriel soient obtenus en augmentant la puissance fournie pour la désagglomération. De plus, on ne peut l'appliquer sur une charge inconnue car la puissance nécessaire pour disperser jusqu'à l'étape de l'agrégat n'est pas connue d'avance.

Les méthodes de caractérisation granulométrique peuvent être classées de la manière suivante :

- méthodes utilisant le principe de diffusion et de diffraction d'une onde électromagnétique par le milieu à caractériser. Parmi ces méthodes, on peut citer la diffraction des rayons X, la diffusion de lumière, la corrélation des photons [CHA 96],
- méthodes acoustiques ou électro-acoustiques où l'on remonte à la distribution en taille des particules à partir des spectres d'atténuation des ultrasons,
- méthodes séparatives comme la sédimentation, la centrifugation et la chromatographie hydrodynamique [CAU 96],
- compteurs à variation de résistance (compteur Coulter, compteur à mesure de temps de vol...)
- méthodes de visualisation couplées à des algorithmes d'analyse d'image (microscopie optique et électronique).

Dans toutes ces méthodes, les particules sont supposées sphériques ce qui introduit une erreur inévitable dans la mesure.

Parmi toutes ces techniques d'analyse, la plus ancienne et la plus utilisée car la plus simple est la granulométrie par tamisage.

L'échantillon est placé au dessus d'un empilement de tamis de tailles de mailles décroissantes et fixées. Les tamis sont animés d'un mouvement vibratoire. Les particules dont deux dimensions sont inférieures aux dimensions des mailles passent. Les autres sont stoppées. Le tamisage est arrêté lorsque la masse des particules qui passe en 5min est inférieure ou égale à 0,2% de la masse initiale (norme AFNOR X 11-507). On pèse ensuite les masses retenues par chacun des tamis puis on trace la distribution en masse. Connaissant la masse volumique des particules, on peut remonter à la distribution en nombre en calculant le nombre de particules contenues dans chaque classe granulométrique.

Cette méthode fragmente les particules fragiles à cause des vibrations imposées pour permettre aux petites particules de se faufiler à travers les grosses. En plus, la forme des mailles peut avoir une influence sur les résultats ainsi que le temps de fin de mesure qui lui peut dépendre de nombreux paramètres comme : la coulabilité du matériau, le taux de particules fines et le fait que des particules peuvent boucher les mailles des tamis.

V.1.2. Surface spécifique des particules

La surface spécifique d'un solide est le rapport de sa surface totale, rugosité et pores ouverts compris, sur la masse de la particule. Elle s'exprime en m^2/g . C'est un paramètre important car très influent sur le degré de renforcement du caoutchouc qui dépend en effet entre autres paramètres, de la quantité d'interface entre l'élastomère et les agrégats de la charge. Il intervient aussi dans la dispersibilité d'une charge. Plus la surface spécifique des granules ou microperles est grande, plus l'énergie nécessaire pour les casser est élevée [DON 93].

Sachant que le nombre N de particules sphériques non poreuses par gramme de matière, de densité absolue $\rho(g/cm^3)$ et de diamètre $d(nm)$ pour remplir un volume V , est donné par :

$$N = \frac{6 \cdot 10^{21}}{\pi \rho d^3} \text{ et que la surface d'une de ces particules est } s = \frac{4 \cdot 10^{-18}}{4} \pi d^2, \text{ la surface spécifique}$$

s'écrit alors

$$S_s = N \cdot s = \frac{6000}{\rho d^3} .$$

On voit sur cet exemple très simple que la surface spécifique croît avec l'inverse du volume des particules. D'où la nécessité de disperser au maximum possible les amas d'agrégats pour un meilleur renforcement.

La surface spécifique est mesurée par adsorption de molécules d'encombrement connu sur la surface du solide. L'adsorption ou physisorption est le fait que des molécules de gaz ou de liquide (appelé adsorbat) soient retenues de façon réversible à la surface d'un solide (adsorbant) [GAT 07].

Adsorption en phase gazeuse : L'équation BET [ROU 96]

En phase gazeuse, le nombre de moles n^a de gaz adsorbé ne dépend que de l'étendue de l'interface, de la température et de la pression d'équilibre. A une température donnée, le gaz est en équilibre avec sa phase adsorbée tant que sa pression P est inférieure à sa pression de vapeur saturante P_0 (au-delà, il se liquéfie). La courbe donnant l'ensemble de ces états d'équilibre $n^a = f(P/P_0)$ est appelée isotherme d'adsorption. La mesure va donc consister à relever la quantité de gaz adsorbée à la surface du solide en fonction des pressions relatives d'équilibre P/P_0 et son allure dépend de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat.

La quantité de gaz adsorbé est calculée en mesurant la pression de gaz introduite P_i , la pression d'équilibre P pour chaque point de la courbe et le volume V occupé par le gaz dans l'enceinte appelé volume mort (volume de l'enceinte + volume des pores ouverts et accessibles au gaz – volume occupé par la matière) : $n^a = \frac{\Delta PV}{RT}$ (Equation des gaz parfaits),

$\Delta P = P_i - P$, R est la constante des gaz parfaits et T , la température. Ce volume lui-même est déterminé par détente d'une quantité connue d'hélium dans l'enceinte contenant déjà l'adsorbant sous vide. On suppose que l'hélium ne s'adsorbe pas sur l'échantillon ni à la température ambiante, ni à la température où l'on effectuera la mesure.

Si l'adsorption est multimoléculaire (plusieurs couches d'adsorbats se forment simultanément), on obtient une isotherme dont l'allure est donnée par la figure I.5. La partie linéaire d'une telle courbe pour les échantillons non microporeux et non mésoporeux est décrite par l'équation transformée BET proposée par Branauer, Emmett et Teller :

$$\frac{p/p_0}{n^a(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m^a C} + \left[\frac{C-1}{n_m^a C}\right] \left(\frac{p}{p_0}\right).$$

Cette équation permet de calculer la quantité n_m^a d'adsorbat nécessaire pour la formation d'une monocouche et donne du même coup la valeur de la constante $C = \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{RT}\right)$ liée à

l'énergie d'adsorption E_1 de la première couche et de liquéfaction E_2 de l'adsorbat, en prenant la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite (BE) de la figure. Le domaine 0A correspond à l'adsorption sur les sites les plus actifs (impuretés, défauts...), AB au remplissage des micropores lorsqu'ils existent, BC à l'adsorption monomoléculaire et à partir du point D, commence l'adsorption multimoléculaire. E n'est qu'une extrapolation de la droite (BC). En pratique, il existe des tests permettant de vérifier la cohérence des valeurs de C obtenues par cette méthode.

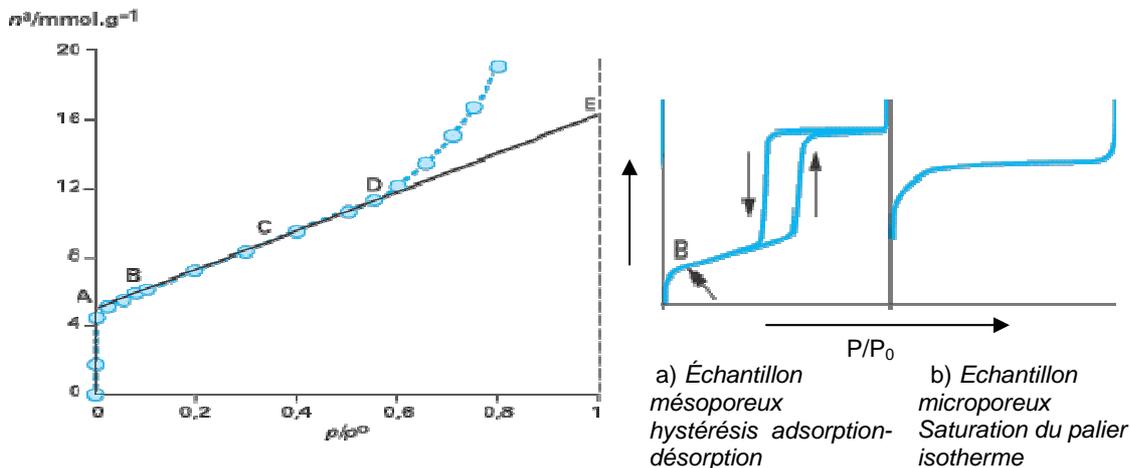


Fig I.5 : Exemple d'isotherme d'adsorption pour un échantillon non mésoporeux et non microporeux

Fig I.6.: Exemple d'isotherme pour un échantillon mésoporeux (a) et pour un échantillon microporeux (b) échantillon mésoporeux et microporeux

La surface spécifique s'écrit alors $S_s = \left(\frac{n_m^a}{m_s}\right) N_A \sigma_m$, où m_s est la masse de l'adsorbant, N_A la

constante d'Avogadro et σ_m l'aire occupée par une molécule adsorbée.

Cette méthode a été recommandée par l'IUPAC et a fait l'objet de la norme Française NF X 11-621. L'adsorbat utilisé est l'azote à sa température de liquéfaction (77K). Il forme à la surface des adsorbants non polaires, des arrangements hexagonaux tels que son $\sigma_m = 0,16 \text{ nm}^2$. L'équation BET n'est utilisable que pour $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,3$ et ne devrait pas être utilisée pour des échantillons microporeux et mésoporeux reconnaissables par l'allure de la courbe isotherme qu'on obtient (figure I.6). Elle admet l'hypothèse de Langmuir selon laquelle tous les sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant sont identiques. Or, on sait que l'énergie de surface varie avec le rayon de courbure de l'élément de surface considéré (rugosité). Le quadripôle permanent de la molécule d'azote assure une monocouche bien définie avec la plupart des solides sauf sur des surfaces comportant des groupes hydroxyles. Or la surface de

la silice présente justement ces groupements très polaires. Les résultats peuvent varier en fonction du critère qu'on se fixe pour la pression d'équilibre. Pour l'azote, on estime que la précision de l'analyse est correcte lorsqu'on a mesuré 10m^2 de surface totale [GAT 07]. Les remarques précédentes soulèvent de nombreuses questions sur les résultats des mesures BET pour la silice. Toutefois, les résultats de ces mesures peuvent servir à comparer deux silices différentes.

Signalons que la quantité de gaz adsorbée peut aussi être mesurée par gravimétrie. On suit en permanence par cette méthode l'évolution de la masse de l'adsorbant en fonction de la pression d'équilibre.

Adsorption en phase liquide

Dans le cas de la silice, on utilise aussi le bromure de céthylméthylammonium (CTAB) comme adsorbat. On verse la silice dans une quantité connue de CTAB. Une partie du liquide s'adsorbe à la surface de la silice. Le dosage de la quantité de CTAB non adsorbée, permet de déterminer celle adsorbée et donc de déterminer la surface spécifique de la silice connaissant l'encombrement de sa molécule et en supposant qu'il ne se forme qu'une monocouche de CTAB à la surface de la silice. La surface spécifique mesurée est alors plus petite que celle mesurée par adsorption d'azote car, la molécule de CTAB est plus grosse que celle de diazote et ne s'infiltré donc pas dans les pores autant que le diazote. Une comparaison des surfaces spécifiques obtenues avec les deux adsorbats donne une idée sur la porosité de la silice considérée [DON 04]. De plus, la surface spécifique mesurée par CTAB est plus proche de celle accessible par les élastomères.

V.2. Paramètres structurels

La structure des charges influe sur leur compacité et donc sur leur cohésion. La structure est la manière dont les particules s'agencent pour former l'agrégat ou l'amas d'agrégats. Plus l'empilement est irrégulier, ramifié, plus il y a des vides et plus la charge est facile à disperser. On parle alors de haute structure. Plus la structure est compacte, et plus les liaisons entre particules sont fortes et moins la charge se prête à la dispersion. C'est la basse structure. La figure I.7 illustre cette notion de structure.

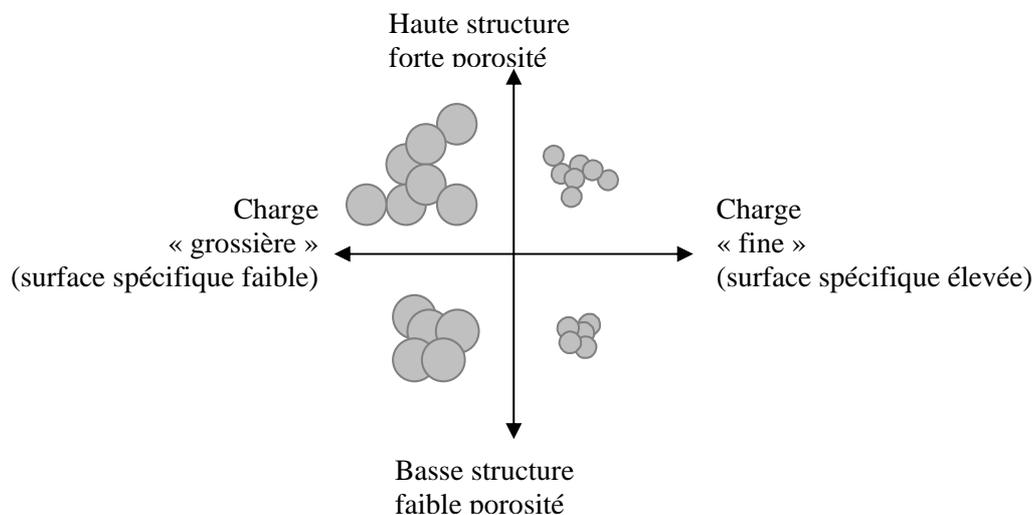


Figure I.7: *Illustration de la notion de structure*

La structure est évaluée par une mesure de porosité et de dimension fractale. Notons que dans une mesure d'indice de structure, ni la porosité fermée, ni la porosité de lit qui correspond à la manière dont sont entassées les particules macroscopiques ne sont prises en compte.

La structure est mesurée par les méthodes suivantes :

V.2.1. Porosité

Dans une particule, on appelle pore, une cavité plus profonde que large. Les pores qui débouchent à la surface de la particule sont qualifiés d'ouverts. La particule peut aussi contenir des bulles d'air à l'intérieur. On parle alors de pores fermés. Selon la taille des pores, on distingue :

- les micropores dont la largeur est inférieure à 2 nm
- les mésopores dont la largeur est comprise entre 2 et 50 nm
- les macropores dont la largeur est supérieure à 50nm. [ROU 96]

La porosité ε désigne le rapport du volume total des vides V_v sur le volume total V du granulé ou de la microperle. $\varepsilon = V_v / V$.

La porosité est mesurée par infiltration des fluides comme le mercure et le dibutylphtalate (DBP)

Infiltration du dibutylphtalate (DBP) :

Le DPB est introduit progressivement dans une masse fixée de charge dans laquelle plonge un rotor tournant à vitesse constante. Lorsque la charge est totalement infiltrée par l'huile (DBP), on observe une augmentation du couple nécessaire au mouvement du rotor. On relève à ce moment la quantité de DBP introduite. Le rapport du volume introduit de DBP sur la masse de la charge donne l'indice de structure des amas d'agrégats, qui est exprimé en ml/100g. Cette technique a l'inconvénient de prendre en compte la contribution des pores entre les amas d'agrégats.

Pour réduire le taux de ces pores, on écrase le matériau de manière à se rapprocher le plus près possible de la taille des amas d'agrégats avant l'infiltration. C'est la méthode du « Crushed DBP ». Le volume poreux mesuré est quasiment celui des mésopores (pores entre agrégats). Signalons que le DBP ne s'infiltré pas dans les micropores et ne peut donc pas donner une idée de la structure des agrégats [BLO 87].

Porosimétrie au mercure [LEG 98]:

Le mercure est un liquide non mouillant pour la plupart des solides. Il ne peut donc pas s'infiltrer par capillarité. Son intrusion nécessite une pression dont la valeur est liée à la taille

des pores par : $R_p = \frac{2\gamma \cos \theta}{\Delta P}$, où γ est la tension superficielle, θ l'angle de contact au

croisement des trois phases liquide, gazeux et solide et ΔP la différence de pression imposée. Le matériau est préalablement mis sous vide. A faible pression, les pores les plus larges se remplissent. Dans les hypothèses du principe de la mesure, on suppose une distribution des tailles de pores cylindriques allant des plus larges aux moins larges à mesure qu'on s'approche de centre de la particule. La mesure donne pour chaque valeur de la pression P , le volume injecté dans le matériau. L'intrusion de mercure permet donc de connaître le volume total des pores ouverts dans le granulé ou la microperle. Mais la distribution des tailles de pores obtenue par cette méthode est discutable car on suppose qu'il n'y a pas de pores en

bouteille (pores qui s'élargissent à l'intérieur de la particule). Remarquons que les deux méthodes de mesure de porosimétrie précitées ne donnent pas accès à la porosité fermée.

V.2.2. La dimension fractale

La charge de silice ou de noir de carbone avec sa structure autosimilaire par dilatation d'échelle peut être décrite par la théorie des fractales. Pour tout objet fractal, le nombre N de particules primaires à l'échelle R de l'objet est donné par la relation :

$$N(R) = \left(\frac{R}{r}\right)^{D_f}$$
 où R est la taille de l'objet, r celle de la particule primaire et D_f est la dimension fractale avec $1 \leq D_f \leq 3$. La densité en nombre de particules de l'objet s'écrit alors $d = N(R)/R^3$ est proportionnelle à $(R/r)^{D_f-3}$. De même, la masse volumique varie comme $(R/r)^{D_f-3}$, elle diminue quand l'échelle d'observation R augmente. Pour les grandes échelles d'observation, le matériau perd son caractère fractal et sa masse volumique correspond à la masse volumique apparente et devient constante. Il existe donc une échelle de corrélation au-delà de laquelle l'objet ne peut plus être considéré comme fractal. Cette échelle est déterminée soit en suivant l'évolution de la masse en fonction de la taille des objets (microscopie à effet tunnel ou à force atomique), soit en suivant l'évolution du nombre des particules en fonction de leur taille à différentes échelles (diffusion de la lumière). La dimension fractale peut être mesurée outre par les deux méthodes précitées, par adsorption de gaz (BET) car la surface de la particule est aussi proportionnelle à $(R/r^2)^{2-D_f}$. r^2 apparaît ici comme étant la surface de la molécule qui s'adsorbe [LEG 98]. La dimension fractale renseigne sur la compacité des objets et a été utilisée pour simuler les modèles d'agrégation des particules.

V.2.3. La densité

Pour les charges granulaires, il existe trois niveaux de densité : la densité de la particule élémentaire, la densité du granule et la densité de tassement de la charge.

La densité de la particule élémentaire peut être mesurée par pycnométrie à l'hélium. Cette technique consiste à déterminer le volume d'hélium que déplace une masse donnée d'échantillon granulaire dans un ballon. L'hélium est un gaz qui ne s'adsorbe pas. En raison de son faible diamètre moléculaire, il peut s'infiltrer jusque dans les porosités ouvertes les plus petites de la charge. Le volume réel qu'occupe la charge est déduit de la différence entre le volume du ballon et le volume d'hélium dans le ballon. Le volume V d'hélium est calculé connaissant la pression P d'hélium à partir de l'équation de gaz parfaits : $PV = nRT$ où R est la constante des gaz parfaits et T , la température.

La densité du granule peut être calculée en mesurant le volume de liquide non pénétrant comme le mercure que déplace une masse donnée de la charge.

La densité de tassement est la densité de lit. Elle est liée à la coulabilité de la charge. Elle est déduite à partir du volume qu'occupe une masse donnée de charge tassée.

VI. La dispersion des charges

Si beaucoup de travaux dans la littérature font état de la dispersion des charges, très peu ont basé leur étude sur des observations *in situ*. La plupart du temps, les auteurs ont eu recours à la rhéologie ou à l'exploitation des images de microscopie optique ou électronique des mélanges pour valider leurs hypothèses sur la dispersion des charges.

VI.1. Dispersion en mélangeur interne

De nombreux travaux visant à étudier le problème de la dispersion des charges poreuses dans des polymères ont été menées dans le passé [DIZ 76, TOK 73, BOO 73, COT 84, COT 85a, COT 85b...]. Les toutes premières études ont consisté à estimer l'état de dispersion des charges après malaxage dans un mélangeur interne à partir de la courbe d'évolution de la puissance fournie au mélange, des observations microscopiques et des mesures de conductivité électrique pour le noir de carbone. Il a été suggéré compte tenu des mesures de densité du noir à différents stades de mélangeage, que le temps nécessaire pour l'incorporation totale du noir de carbone dans un mélangeur interne pouvait s'obtenir en mesurant le temps mis pour atteindre le second pic de puissance. Ce temps a été nommé BIT (Black Incorporation Time) (Figure I.8).

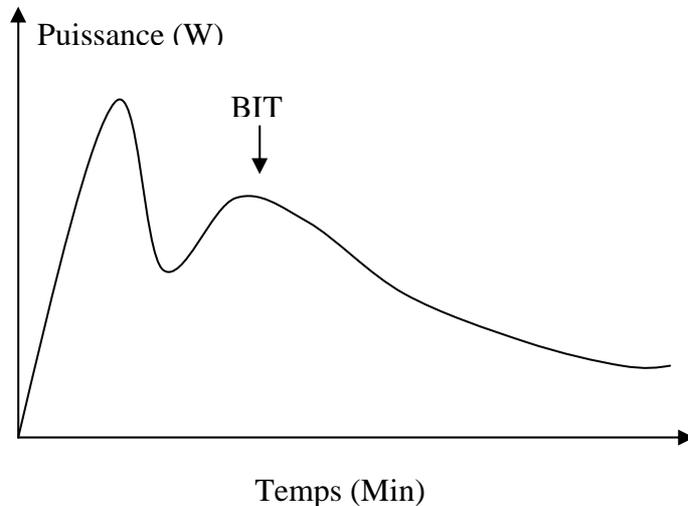


Figure I.8 : Allure de la courbe de puissance dans un mélange polymère/noir de carbone

A partir du second pic de puissance, la dispersion du noir de carbone commence, la viscosité du mélange diminue, la résistivité du mélange augmente et la puissance chute. Cependant, dans la littérature les avis divergent sur la phase de dispersion que certains situent à partir du BIT [COT 84], d'autres bien au-delà du minimum de puissance [TOK 73]. La phase de décroissance de puissance correspondrait aussi à la dégradation du polymère. La température dans cette phase est la plus élevée et donc la viscosité de la matrice, la plus basse. En outre, suivant les élastomères, il arrive que d'autres pics de puissance apparaissent après celui qui est généralement associé au BIT et parfois même qu'aucun pic bien détachable ne soit observé (cas du NR) [CAN 96]. Le deuxième pic peut aussi bien être lié à une chute de puissance due au glissement à la paroi. Ce glissement diminuant avec la température, la

puissance retrouve son évolution normale laissant apparaître sur la courbe un pic qu'on pourrait attribuer à tort au BIT.

Le premier pic de puissance correspond au premier broyage et mouillage des charges.

L'interprétation de la courbe de puissance pour suivre l'état de dispersion n'est donc pas simple.

VI.2. Dispersion en rhéo-optique :

VI.2.1. Mécanismes de dispersion

Le mélangeur interne n'offrant pas la possibilité d'observer les charges en écoulement, une nouvelle approche a été adoptée. Elle a consisté à simplifier le problème en soumettant les charges à un cisaillement simple dans une matrice polymère puis à suivre leur évolution au cours du cisaillement par l'intermédiaire d'un microscope et d'une caméra couplés à la cellule de cisaillement. C'est la rhéo-optique. Cette technique a permis de grandes avancées dans le domaine de la dispersion des charges, allant de la compréhension des mécanismes de dispersion jusqu'à leur modélisation.

Les observations de charges de noir de carbone dispersées dans les polymères en sortie des mélangeurs internes ont conduit des auteurs comme Bolen et Colwell [BOL 58], Shiga et Futura [SHI 85] à proposer deux mécanismes de dispersion : la rupture et l'érosion. Ces deux mécanismes ont été observés dans des matrices newtoniennes par la suite [RWE 90, RWE 91]. La rupture est un mécanisme de dispersion au cours duquel le granule sous l'effet des forces hydrodynamiques rompt brutalement en plusieurs gros fragments. L'érosion est un mécanisme de dispersion graduel et lent. Il se caractérise par des arrachements progressifs de petits fragments de la surface du granule.

Astruc [AST 01] puis Collin [COL 04, COL 05] ont identifié ces deux mêmes mécanismes sur du noir de carbone dans des matrices élastomères. Sur la silice, l'identification des mécanismes de dispersion a commencé avec les travaux de Bohin et al. [BOH 96]. Il s'agissait d'observations de dispersion dans une matrice newtonienne sur des granules de silice reconstitués, préparés par compaction. Le dispositif, un rhéomètre cône-plan transparent, a permis d'observer une dispersion par rupture sur de la silice.

Plus récemment Roux [ROU 08] a identifié deux autres modes de dispersion sur des granules de silice industrielle Z1115MP dans une matrice SBR : la désintégration et le délitage. La désintégration intervient sur la silice Z1115MP non infiltrée. Dans ce mode de dispersion, le granule explose littéralement en plusieurs petits fragments de taille inférieure à 10 μ m. Le délitage est observé sur la silice Z1115MP totalement infiltrée. Il commence par une déformation du granule infiltré dans l'écoulement. Le granule infiltré dont la cohésion est assurée par le polymère, s'étire, se délite en plusieurs fragments et est petit à petit dispersé. Ce mécanisme rappelle la rupture des gouttes dans les mélanges de polymères. Aucune érosion n'a été observée sur la silice industrielle Z1115MP.

VI.2.2. Modélisation de la dispersion

L'idée principale dans la modélisation de la dispersion des charges est que celle-ci intervient lorsque les forces hydrodynamiques F_H sont supérieures à la force de cohésion F_c du granule.

$$\frac{F_H}{F_c} \geq 1 \Rightarrow \text{Dispersion}$$

A partir de là, le travail consiste à trouver les expressions des forces hydrodynamiques et de cohésion qui rendent compte le mieux possible des observations et des mesures faites sur les charges en dispersion.

La modélisation fine de la dispersion des charges a commencé avec l'analyse fondamentale de l'interaction hydrodynamique entre deux sphères dans un écoulement linéaire avec Bachelor [BAT 72]. La plupart des modèles traite le problème de façon très simplifiée. Ils assimilent les granules à des empilements uniformes de sphère. Ces approches négligent les différentes échelles de structure que peuvent présenter les charges réelles [BOL 58, MAN 89]. En outre, les ruptures sont souvent supposées planaires, divisant le granule en deux à partir d'un seul plan de fracturation, ce qui est très loin des observations expérimentales.

Quelques modèles un peu plus complexes ont suivi. Il s'agit par exemple de l'analyse de S. Horwatt et al. [HOR 92a, b] où la contribution des défauts dans la structure des granules est prise en compte et celui de Stonntag et Russel [STO 87] qui propose une modélisation du granule avec une dépendance de la structure à la position sur le rayon de la sphère granulaire. Scurati et al. [SCU 02] ont développé un modèle de cinétique d'érosion de charges fractales en cisaillement continu et dynamique. Thornton et Liu [THO 04] ont essayé de reproduire numériquement les mécanismes de dispersion de granules en prenant en compte entre autres paramètres, la structure des granules. Ils montrent ainsi en simulant des essais d'impact que la façon dont une charge casse dépend de la manière dont les particules qui la composent sont organisées en son sein. Zacone et al. [ZAC 09] se sont penchés également sur la question en proposant une loi d'évolution des contraintes limites de rupture avec la taille des charges déduite d'une combinaison de lois de la mécanique de la rupture des milieux continus et de structure fractale. Harada et al. [HAR 06] trouvent par un calcul numérique que, pour des granules à structure fractale, le comportement en dispersion est fortement dépendant de la dimension fractale et qu'en plus de la contrainte, le taux de déformation est aussi un paramètre à prendre en compte dans la dispersion car, les granules sous l'effet de la déformation, peuvent subir un réarrangement. Dans le même ordre d'idée et toujours par simulation numérique, Becker et Briesen [BEC 10] ont calculé la frontière de transition entre le régime « rotatif simple » et le régime de restructuration de granules à structure fractale. Ils considèrent que, dans un cisaillement, les granules de petite taille sont difficiles à casser et tournent tout simplement, ceux de taille moyenne peuvent subir une restructuration alors que les plus gros se rompent sous l'effet du cisaillement pour un taux de cisaillement donné.

De nombreuses études de dispersion de charges se sont aussi focalisées sur la dispersion des charges infiltrées. Ces études se justifient d'autant plus qu'il a été observé dans le cas des mélanges avec des polymères visco-élastiques que la cinétique d'infiltration des charges s'accélérait avec le taux de cisaillement [COL 05]. On peut donc très bien imaginer que dans un mélange industriel, une infiltration partielle voir totale ait lieu sur les charges avant qu'elles ne soient complètement dispersées. Ainsi, Roux [ROU 08] a observé sur la silice commerciale Z1115MP un changement dans le comportement en dispersion aussi bien du point de vue du mécanisme de dispersion que des contraintes de rupture lorsque celle-ci est complètement infiltrée. De même, Boyle et al. [BOY 05] montrent que les charges de silice totalement infiltrées par le PDMS s'érodent moins vite que les charges de silice non infiltrées. Ce phénomène serait dû au fait que la matrice PDMS forme des ponts liquides entre les particules de silice. Il a aussi émis l'hypothèse que dans le cas d'une infiltration totale, les granules devraient se déformer avant de rompre. Cette hypothèse est confirmée dans les expériences menées par Roux avec la silice dans du SBR [ROU 08]. La silice partiellement infiltrée serait toujours selon Bohin plus facile à disperser que la silice non infiltrée. Yamada et al. [YAM 97] montrent sur du noir de carbone infiltré avec du PDMS que la vitesse

d'érosion dépend du niveau d'infiltration relativement à la distance sur laquelle le cisaillement est ressenti dans le granule.

Les travaux cités précédemment hormis ceux de notre équipe ont été réalisés sur des granules reconstitués à partir de poudres compactées et parfois taillés à la main pour leur donner des propriétés morphologiques voulues. De telles manipulations sont susceptibles de modifier les propriétés de cohésion des charges et de donner des charges avec des propriétés différentes des charges commerciales qui elles sont mises en forme différemment. D'autres auteurs ont travaillé en cisaillement dynamique et les résultats en dispersion dans ces conditions sont différents de ceux obtenus en cisaillement continu même si les conditions hydrodynamiques sont identiques. Le type de sollicitation est aussi un facteur à prendre en compte comme Feke [FEK 07] le fait remarquer. Cette dernière remarque s'applique surtout pour des mécanismes de dispersion où la déformation peut être un facteur non négligeable comme les granules de silice reconstitués utilisés dans les travaux de Feke et ses collaborateurs.

Dans la quasi-totalité des études antérieures, les contraintes hydrodynamiques ont été calculées à partir du modèle de Bagster et Tomi [BAG 74] qui ne s'applique qu'à des écoulements de fluides newtoniens.

Nous rediscuterons plus amplement, dans les chapitres relatifs à la dispersion des charges, les différents modèles et mécanismes de dispersion de charges décrits dans la littérature et les confronterons à nos propres résultats.

VII. Paramètres de la dispersion

La dispersion est pilotée par les paramètres hydrodynamiques, les paramètres de cohésion de la charge, les interactions charge/charge et les interactions charge/matrice.

VII.1. Les paramètres hydrodynamiques :

Les paramètres hydrodynamiques importants pour la dispersion d'une charge sont:

- le type de sollicitation : Selon que la charge est soumise à un écoulement élongationnel ou de cisaillement, l'énergie nécessaire pour atteindre un même état de dispersion n'est pas la même. Ainsi, Erwin [ERW 78] montre qu'un écoulement élongationnel est plus efficace dans la dispersion des charges car celui-ci peut générer des contraintes beaucoup plus élevées que celles que l'on peut atteindre dans un écoulement de cisaillement. C'est la raison pour laquelle l'optimisation de l'opération de dispersion des charges passe aussi par celle de la géométrie des mélangeurs internes.
- la contrainte subie par les charges : La contrainte qui s'applique sur les charges est une fonction de la viscosité de la matrice et de son comportement rhéologique.
- la quantité de déformation totale de la charge dans l'écoulement : Dans les mécanismes de dispersion comme l'érosion et le délitage, la quantité de déformation joue un rôle important. En effet, la dispersion dans ces cas présente un aspect cinétique qui dépend du temps et donc du taux de déformation. Ce facteur n'a a priori aucune influence sur les mécanismes de rupture et de désintégration.

VII.2. La cohésion de la charge

La cohésion de la charge dépend des paramètres intrinsèques et de mise en forme des charges. Les paramètres les plus influents sont : la porosité, la surface spécifique, la chimie de surface de la charge, la structure et la taille des granules [DIZ 76]. Nous reviendrons plus en détail sur l'influence de chacun de ces paramètres sur la dispersibilité des charges au chapitre V.

VII.3. Les interactions charge/charge

En mélange concentré, la dispersion est d'autant plus facilitée que la concentration en charge dans le mélange est élevée [COT 84, LAP 99]. Cela résulte non seulement d'une augmentation de viscosité dans le mélange comme prédit dans les modèles comme celui que propose Krieger et Dougherty [KRI 59], mais aussi du fait que localement, la proximité d'autres granules dans l'écoulement génère des contraintes locales sur le granule plus élevées que celle prenant en compte une simple augmentation de la viscosité liée à la fraction volumique en charges, qui en fait moyenne les effets de friction autour des particules dans l'écoulement [LAU 08]. Nous montrons au chapitre VI que les « collisions » dans un mélange silice-billes de verre sont susceptibles d'éroder la silice alors qu'un tel mécanisme de dispersion n'a jamais été observé sur de la silice en milieu dilué.

VII.4. Les interactions charge/matrice

Les interactions charge/matrice sont un des paramètres qui entrent en jeu dans la dispersion des charges. Ces interactions dépendent de la chimie de la surface de la charge et de la chimie du polymère. Ces interactions sont responsables de l'adsorption de chaînes polymères à la surface de la charge (caoutchouc lié) et de l'infiltration du polymère au sein de la charge.

VII.4.1. Le caoutchouc lié (bound rubber)

Pendant le mélangeage, les chaînes de polymère peuvent se lier à la surface de la charge par des liaisons chimiques et physiques. Les chaînes polymères liées à la charge ont une mobilité réduite comparée aux chaînes libres. Elles forment une coquille (couche de polymère vitreux) autour des granules de la charge. L'épaisseur de cette coquille dépend de la surface spécifique de la charge et de son affinité avec la matrice polymère. Les facteurs qui jouent sur le taux de caoutchouc lié (bound rubber) sont [MEI 74, BER 02]:

- pour la charge : la concentration, la surface spécifique, la structure, la composition chimique, l'activité superficielle, le traitement thermique, le traitement de surface,
- pour l'élastomère : la nature, la composition chimique, l'insaturation, la stabilité,
- les additifs,
- l'énergie de mélange (temps et température) et la méthode expérimentale de mélangeage [CHU 94].

Il existe trois types d'interactions entre la silice et les élastomères :

- les interactions acido-basiques : elles ont lieu à la surface de la silice entre les silanols et les groupements fonctionnels des élastomères. Le taux d'élastomère lié

par pont acido-basique diminue ainsi avec la taille de la macromolécule qui s'adsorbe. Car, celle-ci peut rendre inaccessible certains sites réactifs de la silice [MEI 74].

- les enchevêtrements : les macromolécules libres peuvent s'enchevêtrer avec celles liées à la surface de la silice conduisant à un gradient de mobilité des chaînes autour du granule.
- les forces de dissipation : Elles conduisent à une simple augmentation de la viscosité du mélange à cause de la friction de la matrice polymère sur les charges. Il s'agit d'une interaction hydrodynamique.

Cependant, l'interaction dominante entre les charges de silice sans agent de couplage et le SBR est plutôt du type hydrodynamique [BOK 05, BOK 01]. La silice a tendance à former un solide réseau silice-silice à cause d'un mauvais mouillage par la matrice polymère.

Fröhlich et al. [FRO 01] montrent par des mesures sur RPA (Rubber Processing Analyser) de l'effet Payne que le réseau de charge formé par la silice dans le SBR est beaucoup plus solide que celui formé avec du noir de carbone. Cela pourrait s'expliquer par le fait que les interactions mises en jeu dans le cas de la silice (liaisons hydrogènes) sont beaucoup plus importantes que dans le cas du noir de carbone [FRE 97].

VII.4.2. L'infiltration de la charge par la matrice

Sous l'effet des pressions capillaires et des pressions liées à l'écoulement, la matrice élastomère peut s'infiltrer sur des épaisseurs conséquentes à l'intérieur des agglomérats. L'infiltration des charges par des fluides polymères a été largement étudiée dans la littérature. Bohin et al. ont proposé un modèle décrivant l'infiltration d'un granulaire sphérique par une matrice newtonienne [BOH 96]. Les paramètres influant sur l'infiltration des charges sont la tension superficielle, la viscosité de la matrice qui retarde l'infiltration et la géométrie des pores.

Ainsi, la cinétique d'infiltration et le degré de saturation de la matrice dans le granule dépendent de l'équilibre entre les forces capillaires, la viscosité de la matrice et la pression de l'air piégé à l'intérieur des pores. Certains auteurs cependant précisent d'après les modèles utilisés que la vitesse d'infiltration est malgré tout plus rapide dans les grands pores que dans les petits [BRI 07, WAS 21, POM 03a, b]. Par exemple, dans le cas simple où l'on modélise l'écoulement par un poiseuille où la force motrice serait la pression capillaire, la vitesse d'infiltration apparaît plus rapide dans les grands pores.

Le caoutchouc lié ou infiltré a par la suite une influence sur la rhéologie des mélanges et sur la dispersibilité des charges [BOH 94, BOY 05, VIN 10b, GOP 05].

VIII. Conclusions

Ce chapitre présente brièvement les différents aspects relatifs à la problématique de préparation de pneumatiques et établit une connexion entre les différentes études réalisées dans le passé et le travail qui a fait l'objet de cette thèse. En particulier, il a permis de situer ce travail de thèse dans la suite des études en dispersion de charges poreuses dans des matrices polymères, un domaine où beaucoup d'éléments restent à comprendre.

Nous avons aussi dans ce chapitre introduit les paramètres pertinents dans la dispersion des charges et sur lesquels nous nous appuyons pour l'interprétation des résultats de notre travail.

Dans les chapitres qui suivent, nous reviendrons un peu plus en détail sur les différents aspects des problèmes déjà évoqués dans cette étude bibliographique afin de réunir plus d'informations pouvant aider aux discussions sur les résultats du travail de cette thèse.

CHAPITRE II

Matériaux et techniques expérimentales

Ce chapitre est dédié aux caractéristiques des produits qui ont fait l'objet de notre étude à savoir : les charges de silice et de noir de carbone, l'élastomère ainsi qu'à la description des techniques expérimentales et des outils qui ont été utilisés. Nous nous bornerons dans ce chapitre à ne donner que les caractéristiques physico-chimiques des charges, les méthodes de caractérisation ayant été décrites au chapitre I. La description de l'outil rhéo-optique occupe ici une place importante car, il constitue l'outil principal utilisé dans ce travail. Il sied donc de bien comprendre les conditions dans lesquelles les mesures et observations aussi bien de dispersion que d'infiltration des charges ont été effectuées.

I. Matériaux de l'étude

I.1. Les charges de silice

Plusieurs types de charges de silice ont été étudiés. Ils sont repartis en deux lots :

- le premier lot concerne deux grades de silice commerciale directement issus du procédé industriel. Il s'agit des charges de silice amorphe de précipitation de type ZEOZIL fournies par Rhodia : la Z1115MP et la Z1165MP.
- le deuxième lot regroupe des charges de silice de base Z1165MP, mises en forme par un procédé pilote de chez Rhodia.

I.1.1. Silices industrielles

Les deux types de silice industrielle Z1115MP et Z1165MP sont celles actuellement utilisées dans l'industrie pneumatique. Ces silices sont hautement dispersibles comparées aux silices traditionnelles. Elles se présentent sous forme de billes et sont appelées « microperles ». La figure II.1. présente des images de ces deux silices prises au microscope électronique à balayage (MEB).

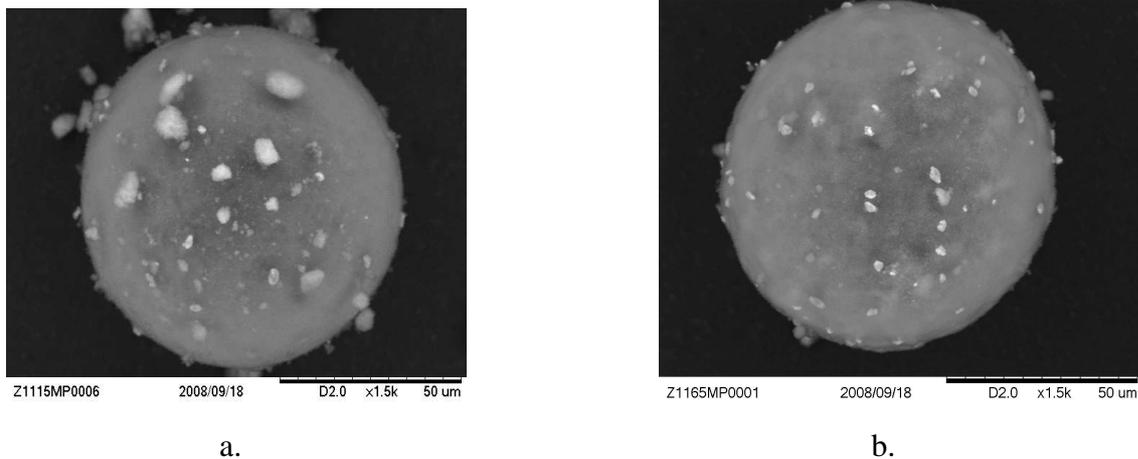


Figure II.1 : Images MEB des microperles de silice industrielle
a. Z1115MP, b. Z1165MP

La taille de ces microperles de silice est de l'ordre de 250µm de diamètre (figure II.2). Les tailles inférieures à 10µm ont pour la plupart des formes irrégulières. Elles proviennent de la rupture des plus grosses microperles lors du transport. Ce sont les « fines ».

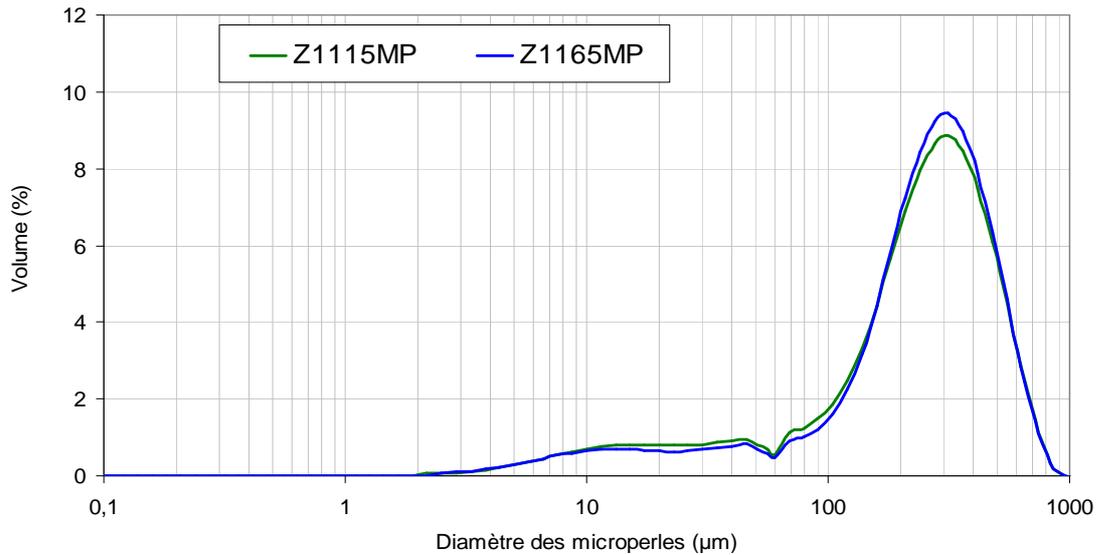


Figure II.2: Distribution granulométrique des silices industrielles Z1115MP et Z1165MP. Cette mesure a été réalisée par Rhodia.

Comme le montre le tableau II.1, la différence essentielle entre la Z1115MP et la Z1165MP se trouve au niveau de leur surface spécifique et leur taille moyenne de pores.

Technique	Mesure	Z1115MP	Z1165MP
Granulométrie humide	Diamètre médian D_{50} (μm)	283±2	279±2
BET	Surface spécifique (m^2/g)	111	153
CTAB	Surface spécifique (m^2/g)	107	150
Porosimétrie Hg	Diamètre moyen des pores (nm)	48	29
Pycnométrie He	Masse volumique de la particule élémentaire (g/cm^3)	2,175±0,005	2,19±0,004
SAXS	Diamètre moyen des particules élémentaires (nm)	25	20
XDC (X-ray disc centrifuge) après desagglomération ultrasonique en milieu aqueux	Diamètre moyen des agrégats (nm)	75	50
ATG	Humidité-2h/105°C (%)	6,5	7,6
Porosimétrie DBP	IS ($\text{cm}^3/100\text{g}$)	113	94
Porosimétrie Hg	IS2 ($\text{cm}^3/100\text{g}$)	197	194
	Nombre de OH par nm^2	8-10	6-8

Tableau II.1 : Caractéristiques physiques des silices industrielles Z1115MP et Z1165MP. Mesures réalisées par le LPMG, Rhodia et Michelin

La Z1115MP présente une distribution plus étalée des tailles de pores (figure II.3).

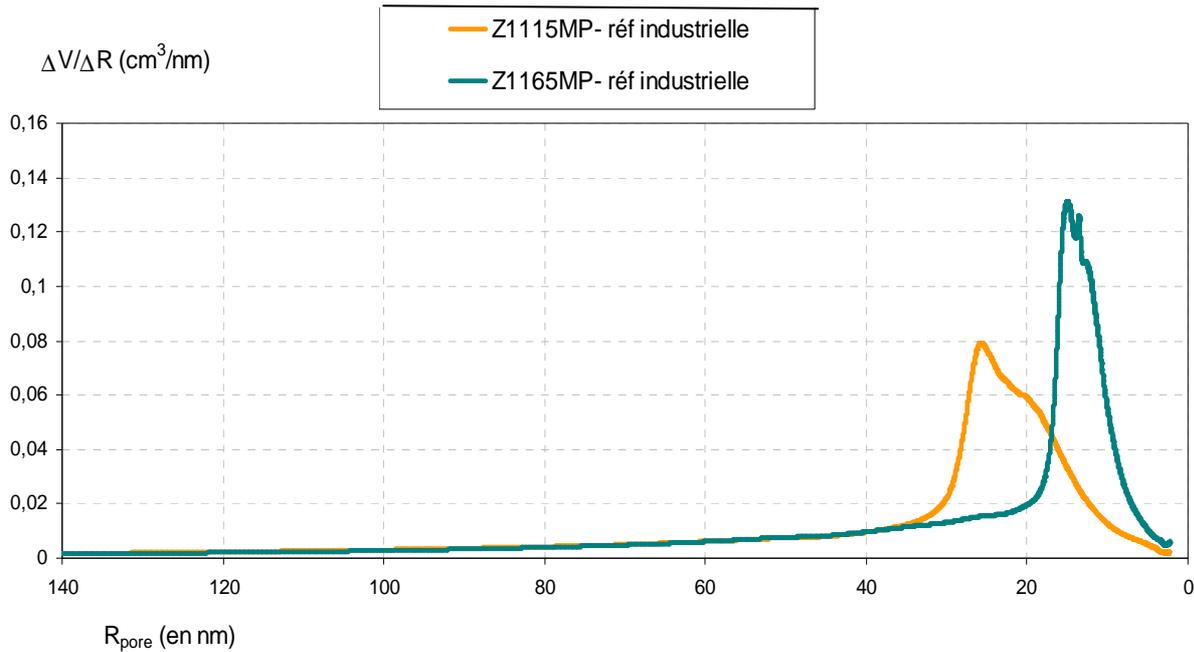


Figure II.3: Distributions des tailles de pores mesurées par porosimétrie mercure pour les deux silices industrielles Z1115MP et Z1165MP, mesures réalisées par Michelin

Les deux silices sont caractérisées non seulement par une taille moyenne de pores différente mais aussi par une distribution de tailles de pores différente. La Z1165MP est caractérisée par des pores de diamètre plus petit et surtout une distribution de tailles de pores étroite en comparaison de la Z1115MP.

La porosité ε d'un granule se calcule à partir de la masse volumique de la particule élémentaire ρ_p et de la masse volumique apparente ρ_a du granule.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_p}$$

La masse volumique apparente est parfois prise égale à la masse volumique du lit des charges par certains auteurs [WEI 10], négligeant le volume des vides inter-granules.

D'autres auteurs la calculent à partir de l'indice de structure IS2 mesurée par porosimétrie mercure [COL 04]. Ils posent alors :

$$\rho_a = \left(\frac{IS2}{100} + \frac{1}{\rho_p} \right).$$

Le calcul de la porosité pour les deux silices avec cette formule donne des porosités de 80% pour les deux silices.

Cependant, comme le montre la figure II.3, le mercure s'infiltré dans les macropores (de l'ordre de la centaine de nanomètres) sans pression extérieure. L'IS2 ne prend donc pas en compte la porosité entre amas d'agrégats. La masse volumique des granules de silice reste donc un paramètre encore indéterminé.

I.1.2. Silices issues du pilote Rhodia

Le deuxième lot de charges de silice qui a fait l'objet de cette étude comprend des charges de base Z1165MP pour lesquelles certains paramètres de mise en forme ont été modifiés.

L'objectif a été d'améliorer la dispersibilité de la Z1165MP tout en conservant sa surface spécifique et la structure de ses agrégats pour s'approcher de la dispersibilité de la silice Z1115MP. La Z1165MP est en effet une charge qui de par sa grande surface spécifique présente de meilleures propriétés en renforcement et en tenue à l'attrition que la Z115MP mais qui malheureusement est relativement plus difficile à disperser.

Rhodia a préparé différentes silices en modifiant la physico-chimie de surface des silices. Les traitements de surface sont effectués lors de l'étape de liquéfaction du gâteau de filtration par ajout d'additifs non organiques. Ces additifs minéraux peuvent être des acides ou des sels métalliques. L'ajout de ces additifs permet non seulement de fluidifier la suspension pour l'étape d'atomisation mais surtout constitue un traitement de surface des silices. L'idée est d'arriver à jouer sur la cohésion des silices en modifiant la physico-chimie de surface des silices. Ces silices sont toutes issues du même gâteau de filtration issu du procédé de la Z1165MP. Elles sont donc constituées par les mêmes entités élémentaires (mêmes agrégats). Pour plus de versatilité sur la production de ces silices, Rhodia a choisi d'utiliser une ligne pilote d'atomisation.

Les conditions d'atomisation du procédé pilote sont proches du procédé industriel et sont identiques pour toutes les charges du second lot de façon à s'affranchir d'un effet des paramètres de séchage sur les la cohésion des silices.

Cinq lots de silice ont été mis en forme. Ces silices sont nommées Sil 1 à 5. La silice Sil 1 correspond à la silice témoin à l'échelle pilote. Les premières campagnes d'essais ont consisté à valider la mise en forme des silices à l'échelle pilote en s'assurant que la silice témoin issu du pilote a des caractéristiques semblables à la Z1165MP y compris en terme de dispersion (Chapitre VI). Les silices Sil 2 à 5 correspondent à quatre traitements différents en jouant sur trois additifs (Tableau II.2).

Lot de silice pilote :	Additifs de l'étape de liquéfaction :
Sil 1 : silice témoin	Témoin, conditions de la Z1165MP
Sil 2	Apport des additifs 1 et 3
Sil 3	Apport de l'additif 1 Proportion d'additif 1 dans Sil 3 > Sil 2 > Sil 1
Sil 4	Apport des additifs 2 et 3
Sil 5	Apport de l'additif 2

Tableau II.2 : Additifs utilisés lors de l'étape de liquéfaction du gâteau de filtration de la préparation des différents lots de silice issus de la ligne pilote.

Les caractéristiques de ces silices sont résumées dans le tableau II.3.

	Z1165MP	Sil 1	Sil 2	Sil 3	Sil 4	Sil 5
Diamètre médian des microperles D_{50} (μm)	279	239	237	278	232	261
BET Surface spécifique (m^2/g)	153	163	168	177	153	170
CTAB surface spécifique (m^2/g)	150	153	149	156	151	152
Diamètre moyen des pores (nm)	29	26	27	28	30	29
Nombre de OH/nm ²	6-8	6-8	6-8	6-8	6,8	6,8

Tableau II.3: *Caractéristiques physiques des silices pilotes. Mesures réalisées par le LPMG, Michelin et Rhodia*

Les silices obtenues sur la ligne pilote présentent des caractéristiques similaires à celles de la silice Z1165MP issue de la ligne industrielle. Les silices issues du pilote seront étudiées en dispersion au chapitre VI.

Les images de la microscopie électronique à balayage révèlent sur toutes les charges de silice issues du procédé de mise en forme pilote la présence de cheminées dues au séchage en pilote (figure II.4)

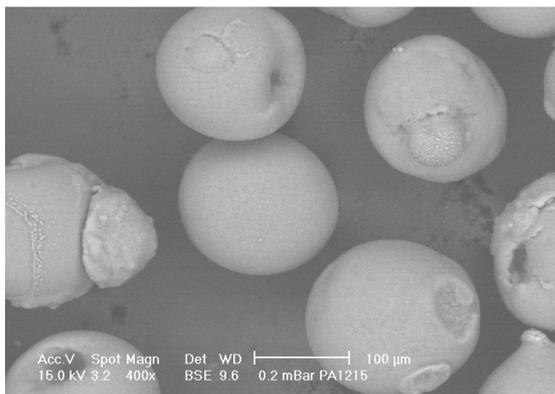


Figure II.4 : *Image MEB d'une silice issue du procédé de mise en forme pilote : silice Sil 3*

I.2. Les charges de noir de carbone

Afin de mieux cerner les paramètres influents dans les modes et les critères de dispersion de la silice, deux grades de noir de carbone ont été utilisés dans nos travaux. Le noir de carbone a comme la silice une structure à quadruple échelle. La différence entre la silice et le noir de carbone réside principalement dans le type et la force des liaisons que les particules engagent entre elles et dans leur structure aussi bien à l'échelle de l'agrégat qu'à celle du granule. Cela est dû au fait que leur chimie de surface et leur procédé de mise en forme sont différents.

Les deux grades de charge de noir de carbone ont été choisis de manière à avoir une surface spécifique proche de la Z1115MP pour l'un et de la Z1165MP pour l'autre. Il s'agit des noirs N234 et N160 dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau II.4. Les caractéristiques des deux silices industrielles sont rappelées à titre comparatif.

	N234	Z1115MP	N160	Z1165MP
BET Surface spécifique (m ² /g)	126	111	166	153
CTAB Surface spécifique (m ² /g)	119	107	153	150
Diamètre moyen des particules élémentaires Dp (nm)	62	25	50	20
Indice de structure IS	125	113	61	94
Masse volumique de la particule élémentaire (g/cm ³)	1,95	2,15	1,95	2,15

Tableau II.3 *Caractéristiques physiques des noirs de carbone comparées à celles des silices. Données de Michelin et Rhodia*

Les granules de noir de carbone ont une forme beaucoup plus irrégulière que celle des microperles de silice (figure II.5).

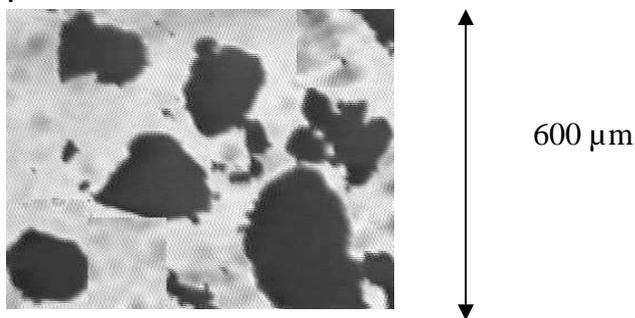


Figure II.5 : *Image de microscopie optique des granules de noir de carbone N234 [COL 04]*

I.3. Les billes de verre

Nous avons utilisé des billes de verre pour charger la matrice polymère dans l'approche en rhéo-optique de la dispersion en concentré. Les billes de verre ont l'avantage d'être transparentes et donc de permettre le suivi de la charge dans la cellule contra-rotative. En outre, elles ne s'érodent pas et donc permettent de garder la concentration volumique du milieu constante afin de faciliter les interprétations. Les billes de verre que nous avons choisies ont une distribution de taille étroite. Elles sont fournies par Potters Europe. Le tableau II.4 donne les diamètres pour les deux lots qui nous ont été utilisés.

Type	Diamètre moyen (μm)
2530	56-70
5000	3,5-7

Tableau II.4 : *Diamètre moyen des billes de verre.*

I.4. Les matrices

I.4.1. La matrice Styrène- Butadiene (SBR)

Pour tous les essais de dispersion des charges, le SBR a été utilisé comme matrice. Il a été fourni par Michelin sous l'appellation SBR 25E et comporte :

- 25% de styrène étoilé
- 58% de butadiène trans1-2
- 17% de butadiene trans1-4

Sa formule semi développée est la suivante (Figure II.6):

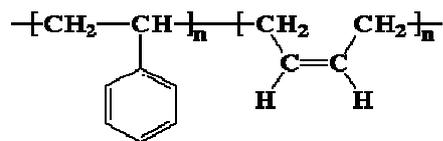


Figure II.6: *Formule semi-développée du SBR*

Sa température de transition vitreuse est de -30°C .

Ce copolymère styrène-butadiène est celui qui est présent en plus grande quantité dans la bande de roulement des pneus de voiture.

Son indice de réfraction est de 1,53 et sa tension de surface est de $35,7\text{N/m}$ [KRE 90].

La caractérisation rhéologique du SBR est traitée dans le chapitre III.

I.4.2. Le PDMS et le PIB

Deux autres polymères de viscosité plus basse et d'affinité différente avec la silice ont été utilisés dans notre étude, précisément dans les mesures de cinétiques d'infiltration de

polymères dans la silice. Il s'agit du polydiméthylsiloxane (PDMS 47V200000 de Rhône Poulenc) et du polyisobutylène (PIB parapol 1300 d'Exxon).

Le tableau II.5 regroupe quelques caractéristiques de ces deux polymères

Matrice	Viscosité (Pa.s)	γ_{lv} (mN :m)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	$I_p = \frac{M_w}{M_n}$
PDMS 47V200000	200	21,4 [WU 82]	21 500	157 400	7
PIB Parapol 1300	180	27 [KRE 90]	1 620	3 200	2

Tableau II.5: *Caractéristiques des deux polymères : viscosité newtonienne à température ambiante, tension de surface et masses molaires. Les masses molaires ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique chez Rhône Poulenc pour le PIB et service GPC du CNRS pour le PDMS.*

II. Matériel et Techniques expérimentales

II.1. La cellule de cisaillement contra-rotative

II.1.1. Présentation de l'appareil, Géométrie d'écoulement et paramètre de la géométrie.

Présentation de l'appareil

L'essentiel de notre travail a été réalisé avec une cellule de cisaillement contrarotative développée en interne sur la base d'un rhéomètre Instron 3250. Le dispositif est constitué de deux plateaux parallèles de 20 mm de rayon tournant en sens inverse et entraînés par deux moteurs indépendants. Les deux plateaux sont en verre poli. Le statif du rhéomètre permet un déplacement horizontal du plateau inférieur dans deux directions perpendiculaires et aussi un pivot autour d'une hémisphère. Ces degrés de liberté sont nécessaires pour les réglages de concentricité et de co-linéarité des axes de rotation des plateaux sans lesquels aucun écoulement stable n'est possible dans la cellule. La cellule comporte un système de chauffage électrique permettant de travailler jusqu'à une température de 180°C. Elle est chauffée via une résistance électrique dans la partie métallique sous le plateau inférieur et deux demi-fours posés autour de la cellule et couvrant en partie le plateau supérieur (voir fig. II.6)

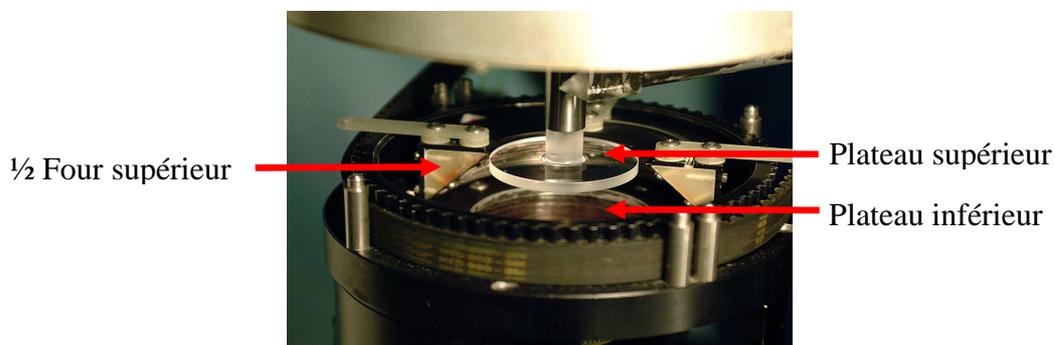


Figure II.6 Image de la cellule contra-rotative

Le système est muni d'un dispositif de microscopie optique en transmission Metalux qui permet de visualiser à travers une fenêtre dans la partie métallique sur laquelle repose le plateau inférieur, les charges en écoulement (voir fig.II.7).

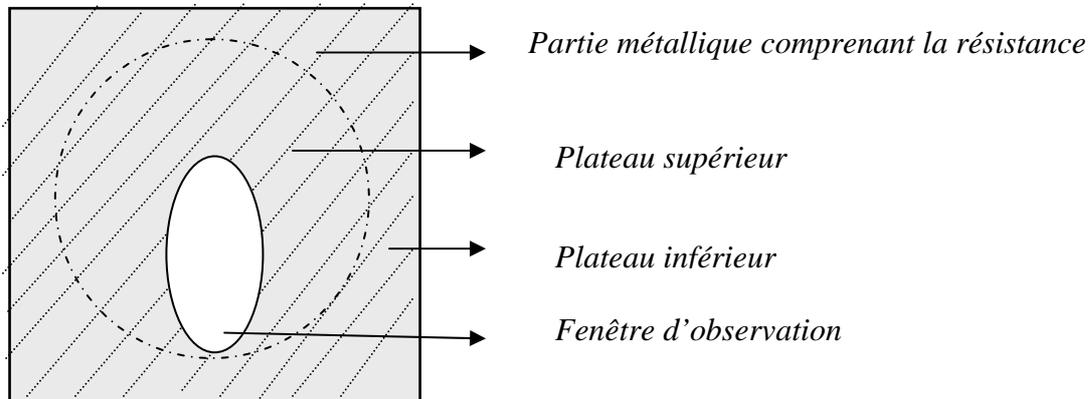


Figure II.7 : Vue du dessous du plateau inférieur

Le dispositif optique comporte : une source de lumière, un prisme qui redirige le faisceau lumineux vers la cellule, une partie de microscope optique et une caméra numérique progressive scan noir et blanc de résolution 768/780 pixels, 50 images par seconde.

Les deux plateaux sont pilotés manuellement par l'expérimentateur. Des capteurs de déplacement permettent de connaître à chaque instant la position d'observation sur le rayon de la cellule et l'entrefer. L'image observée, les vitesses des plateaux, l'entrefer, la position sur le rayon au point d'observation et le taux de cisaillement sont affichés sur un écran d'ordinateur et enregistrés en temps réel sur un disque dur. Un ordinateur affiche et enregistre en temps réel,

La figure II.8 schématise l'ensemble du dispositif contrarotatif.

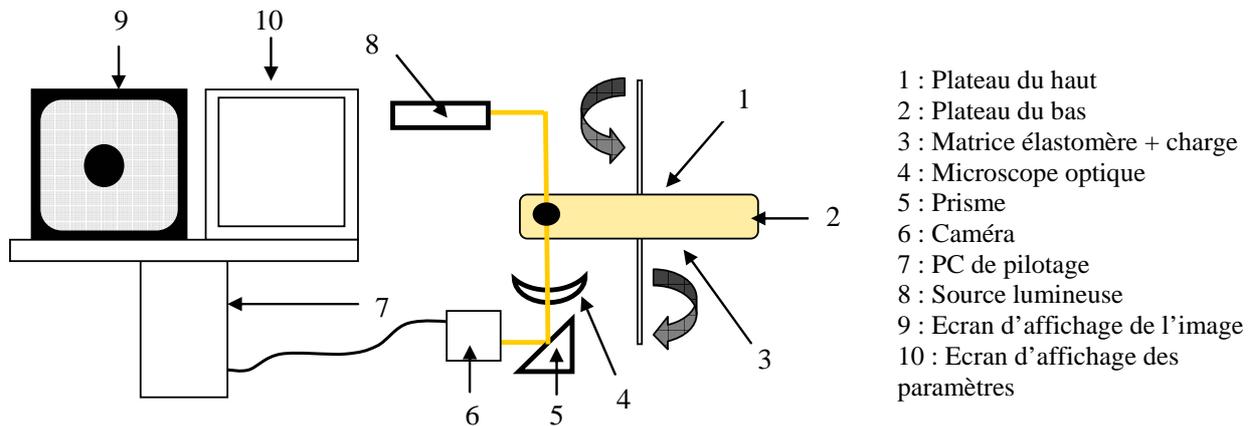


Figure II.8 : Schéma du dispositif contra-rotatif

Une bague métallique concentrique aux deux plateaux confine la matrice fluide (Figure II.9) et empêche le développement rapide d'instabilités et l'éjection de matière hors de la cellule au cours du cisaillement. En effet une microperte de silice en suspension dans la matrice SBR peut résister jusqu'à des taux de cisaillement de $200s^{-1}$ sans pour autant se rompre. Dans ces conditions de cisaillement, sans bague de confinement, des instabilités apparaissent à la

périphérie de la cellule et progressent rapidement vers le centre. La validité des essais en présence de la bague a été discutée dans l'article [BOU 11a].

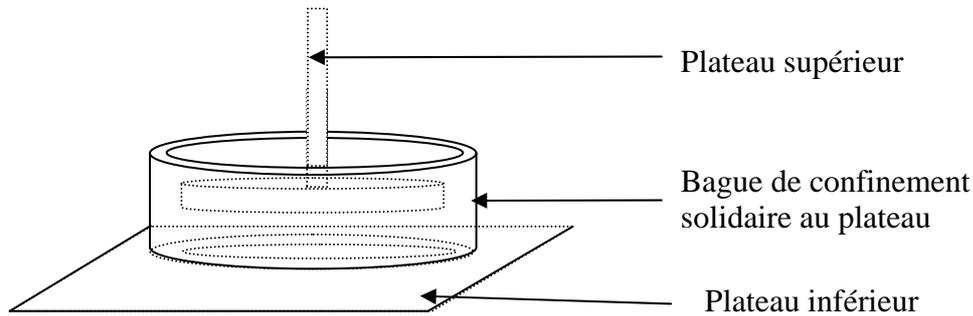


Fig. II.9 : Schéma de la cellule contra-rotative équipée de la bague de confinement

Géométrie d'écoulement

L'écoulement dans la cellule contra-rotative est de type cisaillement simple. Bien que chacun des deux plateaux parallèles soit mobile dans les deux sens pour des raisons pratiques, le grand intérêt du système réside dans le fait qu'en contra-rotatif, selon le rapport des vitesses des deux plateaux, il existe toujours un plan où le champ de vitesse s'annule puis s'inverse (figure II.10.b). Dans ce plan, la vitesse d'entraînement d'une particule dans le référentiel du laboratoire est nulle. Sous l'effet du gradient de vitesse dans l'entrefer, la particule reste toutefois animée d'un mouvement de spin dont la période de rotation est une fonction du gradient de cisaillement dans l'écoulement, du niveau de visco-élasticité de la matrice et de la proximité aux parois de la particule [JEF 22, AST 03, BIK 06, SNI 09].

La stabilisation de la particule dans le référentiel du laboratoire permet de suivre son devenir dans le temps ou lorsque l'expérimentateur fait croître progressivement le taux de cisaillement. La figure II.10 illustre la géométrie d'écoulement dans la cellule de cisaillement contra-rotative.

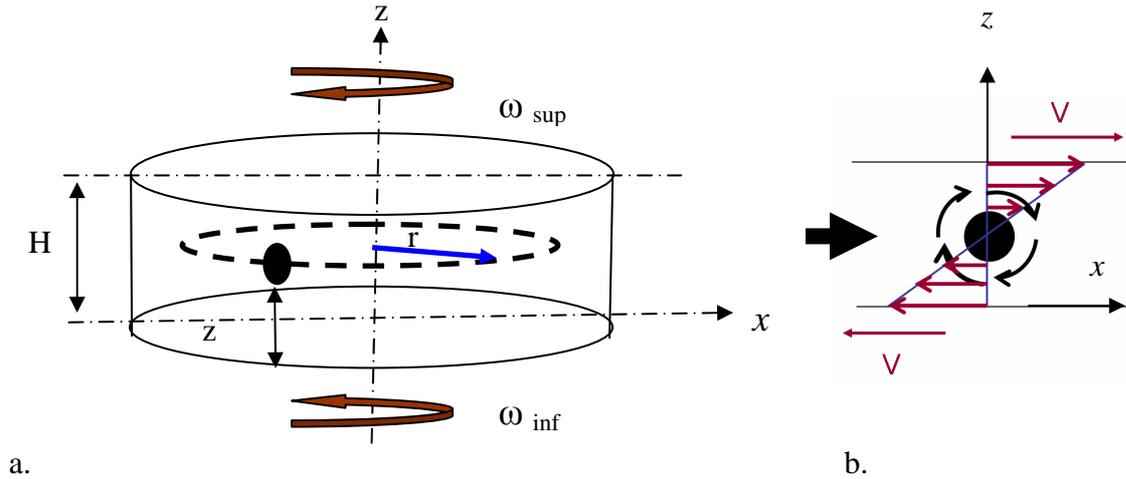


Figure II.10 : Géométrie d'écoulement dans le contra-rotatif
 a. Définition des paramètres, b. Mouvement de spin d'une particule

ω_{inf} et ω_{sup} sont respectivement les vitesses de rotation des plateaux inférieur et supérieur prises en valeur absolue
 r est la position de la particule par rapport au centre de rotation.
 H est la distance entre les deux plateaux (de l'entrefer).
 z est la distance de la particule au plateau inférieur.

Paramètres de la géométrie

Dans cette géométrie contra-rotative, le champ de vitesse s'écrit en coordonnées cylindriques dans les conditions d'écoulement laminaire :

$$V_{\theta}(r, z) = \left[\omega_{sup} z + \omega_{inf} (z - H) \right] \frac{r}{H} \quad \text{II.1}$$

$$V_r = 0 ; V_z = 0$$

Le taux de cisaillement est donné par :

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial V_{\theta}(r, z)}{\partial z} = \left(\frac{\omega_{sup} + \omega_{inf}}{H} \right) r \quad \text{II.2}$$

Lorsque la particule suivie est fixe dans le référentiel du laboratoire, sa vitesse de translation est nulle. En posant $V_{\theta}(r, z) = 0$, on obtient la relation donnant la cote z de la particule dans l'entrefer :

$$z = \left(\frac{\omega_{inf}}{\omega_{sup} + \omega_{inf}} \right) H \quad \text{II.3}$$

II.1.2. Incertitudes sur les mesures :

Les mesures dans le contra-rotatif sont essentiellement des mesures de taux de cisaillement. Les contraintes sont calculées à partir de la viscosité de la matrice qui elle est mesurée par rhéométrie.

Les incertitudes qui viennent du système contra-rotatif lui-même portent donc sur les trois grandeurs qui apparaissent dans l'expression du taux de cisaillement :

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{\omega_{\text{sup}} + \omega_{\text{inf}}}{H} \right) R \Rightarrow \left(\frac{\Delta \dot{\gamma}}{\dot{\gamma}} \right) = \left(\frac{\Delta \omega_{\text{inf}} + \Delta \omega_{\text{sup}}}{\omega_{\text{inf}} + \omega_{\text{sup}}} \right) + \left(\frac{\Delta R}{R} \right) + \left(\frac{\Delta H}{H} \right) \quad \text{II.4}$$

Avant d'évaluer les erreurs sur les mesures, nous avons vérifié la bonne correspondance entre les valeurs des paramètres affichées par le contra-rotatif et les valeurs réelles (vitesses, rayon et entrefer).

L'erreur sur les vitesses correspond à l'amplitude des fluctuations sur les valeurs des vitesses qu'affiche le contra-rotatif. Après étalonnage par rapport aux valeurs réelles, cette erreur est de 0,001rad/s soit 0,002 pour les deux plateaux.

L'erreur sur le rayon est liée au fait que le champ du microscope pour l'objectif utilisé couvre une distance de 400µm. Dans toute cette zone, la particule observée est considérée à un rayon fixe. ΔR vaut donc 400µm.

Quant à l'erreur sur l'entrefer, elle peut venir du fait que le réglage du zéro de l'entrefer peut être effectué en écrasant une lame d'acier d'épaisseur connue (100µm) entre les deux plateaux. La force de serrage peut varier d'un expérimentateur à l'autre. Pour un même expérimentateur, il est possible d'évaluer cette erreur en notant la variation maximale du zéro de l'entrefer qu'on observe lorsqu'on refait plusieurs fois le zéro. Cette erreur a été évaluée dans notre cas à 20µm.

Le tableau II.6 donne l'évolution de l'incertitude relative en fonction du taux de cisaillement. L'incertitude sur le taux de cisaillement est donc négligeable pour les taux de cisaillement auxquels interviennent les dispersions de charges dans le contra-rotatif.

$\dot{\gamma}$ (1/s)	0,01	0,1	0,5	1	2	4	10	16	25	30	40	80	100	120
$\frac{\Delta \dot{\gamma}}{\dot{\gamma}}$ (%)	62	26	10	8	7	6,5	6,2	6,1	6	6	6	6	6	6

Tableau II.6 : Evolution de l'incertitude relative en fonction du taux de cisaillement

II.1.3. Contrôle du zéro de l'entrefer et de l'entrefer

Contrôle du zéro de l'entrefer

Afin de réduire l'incertitude sur le zéro du gap, nous avons opté pour une méthode optique beaucoup plus précise. Elle consiste à contrôler le contact des deux plateaux en jouant sur la netteté d'un point de feutre couleur fait sur une lame de verre d'épaisseur connue. La lame de verre évite de mettre les deux plateaux en contact (cela évite de les casser). Cette méthode nous a d'ailleurs permis de mesurer la dilatation des outils lors de la mise en température en mesurant l'écart du zéro optique de l'entrefer à température ambiante et à 120°C. Cette dilatation est faible et est au maximum de 25 µm. La dilatation de la lame de verre a été déterminée sur le rhéomètre Ares en faisant la différence entre l'épaisseur à température ambiante et à 120°C.

Contrôle de l'entrefer

Nous avons utilisé la mesure de la période de rotation des billes de verre dans une matrice newtonienne pour vérifier que les valeurs de l'entrefer affichées étaient correctes.

La période de rotation d'une particule sphérique soumise à un écoulement de cisaillement simple est donnée par la formule de Jeffery [JEF 22].

$$T = \frac{4\pi}{\dot{\gamma}} \quad \text{II.5}$$

Une erreur sur l'entrefer impacte directement sur le taux de cisaillement appliqué et donc sur la période de rotation des particules que l'on mesure.

Soit $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement réellement appliqué sur la particule dans la cellule de cisaillement contra-rotatif, s'il y a un décalage dans l'entrefer affiché, le taux de cisaillement affiché sur le contra-rotatif $\dot{\gamma}'$ est erroné. De même, il existera un écart entre la période réelle T (celle que nous mesurons directement à l'écran d'observation) et la période théorique T' donnée par la formule de Jeffery et correspondant au taux de cisaillement $\dot{\gamma}'$:

$$\dot{\gamma}' = \frac{C}{H + \Delta H} \quad \text{II.6}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{C}{H} = \dot{\gamma}' \left(1 + \frac{\Delta H}{H}\right)$$

avec $C = (\omega_{\text{inf}} + \omega_{\text{sup}})R$, H l'entrefer réel et ΔH l'erreur sur l'entrefer.

$$\text{Or } T = \frac{a}{\dot{\gamma}} = \frac{a}{\dot{\gamma}' \left(1 + \frac{\Delta H}{H}\right)} \approx a \left(1 - \frac{\Delta H}{H} + \left(\frac{\Delta H}{H}\right)^2\right)$$

On a donc :

$$\Delta a = a \left(\frac{\Delta H}{H} + \left(\frac{\Delta H}{H}\right)^2\right) \quad \text{II.7}$$

au deuxième ordre du développement limité.

Δa représente l'écart de pente attendu entre la pente de la courbe de période de rotation en fonction du temps de cisaillement mesurée expérimentalement lorsqu'il y a une erreur sur l'entrefer et la pente théorique donnée par la formule de Jeffery.

Nous avons procédé à des mesures de période de rotation de billes de verre dans le PDMS en fixant volontairement le zéro de l'entrefer à une hauteur de 63 μm au dessus du zéro déterminé par contact optique. La pente de la courbe de période de rotation des billes de verre dans le PDMS en fonction de l'inverse du taux de cisaillement dans le cas où le zéro de l'entrefer est réalisé par contact optique donne une pente de 13,47 au lieu de 4π car, le PDMS est faiblement visco-élastique [BOU 11a].

La formule (II.7) donne pour $\Delta H = 63 \mu\text{m}$ et $H = 1000 \mu\text{m}$, un décalage de pente Δa de 0,84.

La figure II.11 donne les périodes de rotation de deux billes de verre mesurées en fonction de l'inverse du taux de cisaillement $\dot{\gamma}'$ pour le décalage d'entrefer de 63 μm .

On trouve une pente en moyenne de 14,3 soit $\Delta a = 14,3 - 13,47 = 0,83$ comme prédite dans la formule (II.7).

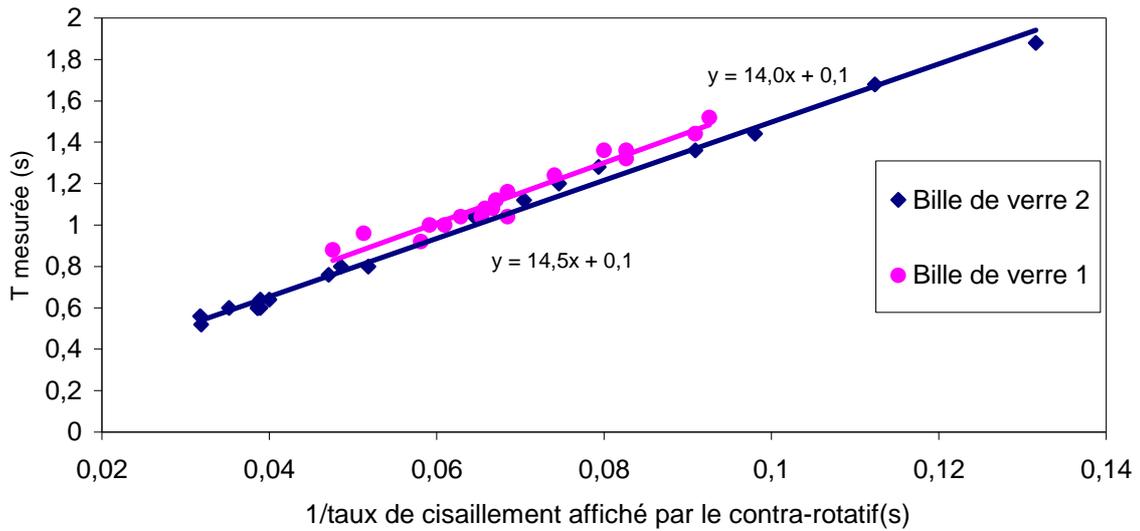


Figure II.11 : Périodes de rotation mesurées sur deux billes de verre en suspension dans du PDMS en fonction de l'inverse du taux de cisaillement affiché sur le contra-rotatif pour un décalage du zéro de l'entrefer ΔH de $63\mu\text{m}$ par rapport au zéro réalisé par contact optique.

Une mesure de la période de rotation de billes de verre peut donc renseigner sur un éventuel décalage du zéro de l'entrefer par rapport à une référence donnée.

II.1.4. Validité des mesures

La viscosité de la matrice et le taux de cisaillement appliqué mis à part, plusieurs autres facteurs sont susceptibles de jouer sur les contraintes que subissent les charges en écoulement. Parmi eux : les collisions entre granules, l'irrégularité de l'écoulement, la proximité des parois. Les cas de collisions sont invalidés par simple observation. Cependant, il a fallu trouver des critères à respecter pour s'assurer que les parois de la cellule de cisaillement n'ont pas d'influence sur les contraintes que subissent les charges.

Influence de la proximité des plateaux.

La contrainte macroscopique en cisaillement simple dans le cas newtonien s'écrit :

$$\sigma(r) = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma}(r)$$

où $\eta(\dot{\gamma})$ est la viscosité de la matrice.

Une particule en suspension dans une matrice newtonienne soumise à un champ de cisaillement tourne autour d'elle-même avec la période T (Equation II.5). Elle est soumise alternativement à de la compression et de la traction. Dans ce cas, la contrainte maximale sur la particule en newtonien s'écrit :

$$\sigma(r) = \frac{5}{2} \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma}(r) \tag{II.8}$$

Ces expressions ne sont cependant valables que dans le cas d'un milieu infini, c'est-à-dire lorsque les dimensions de la cellule sont très grandes devant celles des objets observés et lorsqu'on est loin des parois.

Dans le cas où la condition de milieu infini n'est plus respectée, des études numériques sur CIMlib réalisées au laboratoire ont montré que dans une matrice newtonienne, la proximité des parois modifie la période de rotation des particules ainsi que le champ de contraintes autour de la particule [BIK 06, ZAR 07, LAU 08, VER 11].

Comme on peut le voir sur la figure II.13, alors que les contraintes normales autour de la particule située loin des parois et dont le rapport R/z (R étant le rayon de la particule et z la distance entre le centre de particule et un des plateaux) est de 0,1 sont symétriques, celles autour de la particule plus proche d'une paroi et dont le rapport R/z est de 0,5 sont dissymétriques et sont plus élevées du côté de la paroi. La période de rotation de la particule augmente (ralentissement de la vitesse de rotation dans ce cas) [ZAR 07, LAU 08].

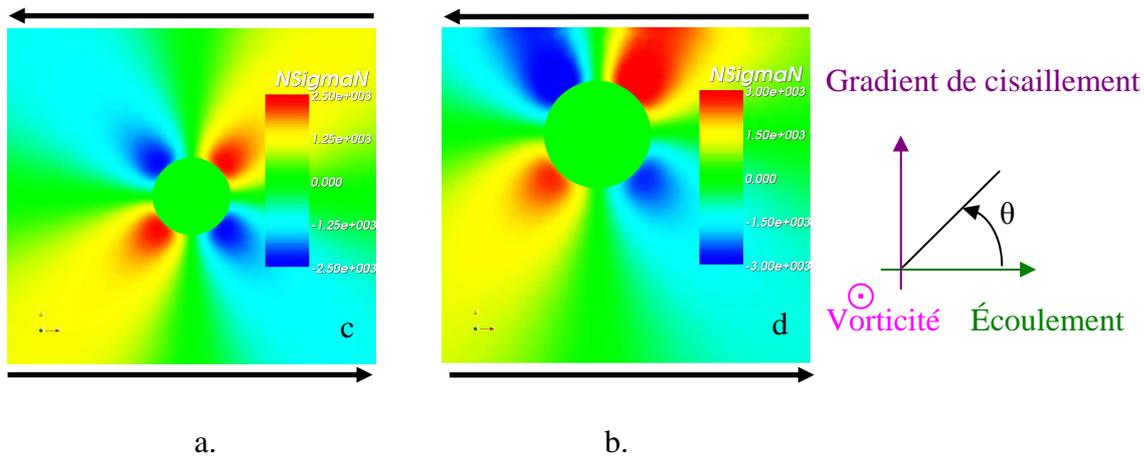


Figure II.12 Contraintes normales autour d'une sphère en cisaillement simple dans une matrice newtonienne. Extrait de [ZAR 07]

a. $R/z=0,1$, b. $R/z=0,5$

Cette étude confirme que dans le cas d'un fluide newtonien, les contraintes normales autour d'une sphère sont maximales pour des valeurs d'angle θ égales à $\frac{\pi}{4} + k\pi$; $k \in Z$ [BAG 74] et montre que les contraintes normales si la particule est proche des parois ne sont plus proportionnelles à la contrainte de cisaillement macroscopique. Elle a permis en particulier d'établir un critère utile dans la pratique : **lorsque $R/z < 0,2$, le champ des contraintes autour de la particule n'est pas affecté par les parois** [ZAR 07]. En effet, la période de rotation de la particule coïncide avec la période théorique prédite par Jeffery (Equation II.5).

Dans le même esprit, Bikard et al. [BIK 06] avaient montré précédemment que les grosses particules subissaient des contraintes plus élevées dans un écoulement newtonien. **L'écart au cas newtonien devenait plus important lorsque le rapport D/H dépassait 0,5**. D étant le diamètre de la particule et H l'entrefer de la cellule.

Dans notre cas, comme nous le montrons au chapitre III, la matrice est visco-élastique. Nous supposons cependant que les résultats trouvés dans une matrice newtonienne, restent valables. Nous retenons les critères suivants pour la validité des mesures de contraintes de dispersion :

- $R/z < 0,2$
- $D/H < 0,5$

Ces deux conditions nous assurent que les plateaux n'ont pas d'effet sur les contraintes qui s'appliquent sur les charges dans l'écoulement.

Influence de la bague de confinement

Pour confiner la matière dans l'entrefer, une bague a été ajoutée autour de la cellule de cisaillement contra-rotative. Elle empêche l'éjection de matière au cours du cisaillement et le développement des instabilités. Ces instabilités en géométrie d'écoulement plan-plan sont bien connues et décrites dans la littérature [LEB 96, OZT 93]. Dans un fluide visco-élastique, il existe une vitesse de cisaillement critique où elles apparaissent. Elles forment des rouleaux provoquant des ruptures au sein du matériau cisailé et conduisent à l'éjection du matériau hors de la cellule de cisaillement. Ces instabilités s'amplifient avec le taux de cisaillement et se propagent radialement de la périphérie vers le centre de cisaillement.

Dans le cas du SBR, elles apparaissent déjà à des taux de cisaillement de l'ordre de 10s^{-1} , rendant l'écoulement irrégulier, perturbé et la stabilisation des particules impossible. En présence de la bague de confinement, même si ces instabilités sont toujours présentes, elles sont cependant moins importantes et restent limitées à la couronne extérieure. La figure II.13 est une illustration de la cellule contra-rotative après développement d'instabilités d'écoulement.

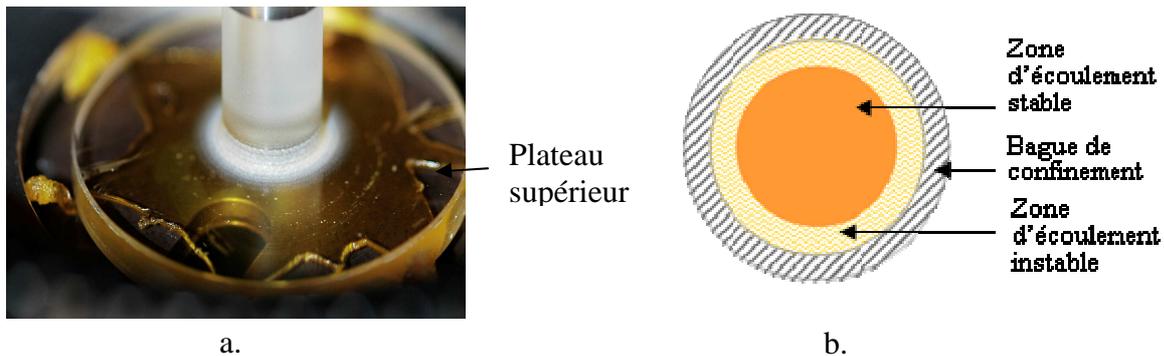


Figure II.13 : *Illustration de cellule contra-rotative après développement des instabilités.*

a. Vue de dessus de la cellule contra-rotative (en l'absence de bague de confinement) après développement d'instabilités d'écoulement dans le SBR cisailé. b. Bande d'écoulement instable sur la périphérie de la cellule de cisaillement contra-rotative en présence de la bague de confinement. Extrait de [BOU 11a].

Dans la zone d'écoulement non perturbé, l'écoulement est stable et peut être considéré laminaire [BOU 11a].

La largeur de la zone d'écoulement perturbé (instabilités) évolue avec le taux de cisaillement. L'adaptation à la cellule de cisaillement d'une bague de confinement permet de garder une zone non perturbée de 13mm de rayon jusqu'à un taux de cisaillement de 150s^{-1} . Cependant pour des raisons d'éclairage, la zone située entre 0 et 7 mm à partir du centre de la cellule ne peut être observée à cause de l'ombre que projette le pied du plateau supérieur. Les observations sont donc possibles entre 7 et 12mm à partir du centre de la cellule.

Notons que d'autres auteurs dans la littérature ont eu recours à la bague de confinement pour des mesures de rhéologie [RAV 08].

Glissement du SBR sur les plateaux.

Nous nous sommes posés la question d'un éventuel glissement du SBR à la paroi dans la cellule de cisaillement contra-rotative. Pour répondre à cette question, nous avons mesuré les vitesses de translation de billes de verre dans le SBR en mettant un seul plateau en rotation.

La vitesse de translation de la particule à la côte z dans l'entrefer est donnée par :

$$V = \frac{\omega_{\text{inf}} R}{H} z \quad \text{II.9}$$

La vitesse de glissement est donnée par la différence entre la vitesse imposée à la particule et la vitesse mesurée :

$$V_g = V_{\text{imposée}} - V = \alpha V_{\text{imposée}} \quad \text{II.10}$$

où V est la vitesse mesurée, $V_{\text{imposée}}$ est celle imposée à la côte z et α est le coefficient de glissement.

La position z dans l'entrefer est déterminée en appliquant la formule II.3 après avoir relevé les vitesses des plateaux pour lesquelles la bille de verre observée peut être stabilisée dans le référentiel du laboratoire. Il faut signaler que la vitesse de sédimentation des billes de verre de par leur petite taille $40\mu\text{m}$ environ est très faible.

La figure II.14 donne l'évolution de la vitesse de glissement en fonction de la vitesse imposée sur le plateau inférieur.

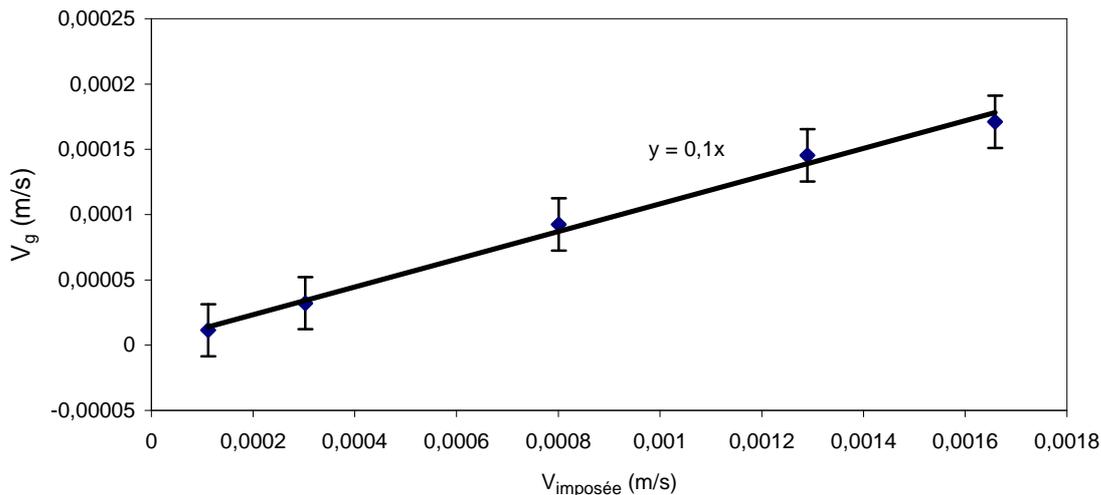


Figure II.14 : Vitesse de glissement du SBR en fonction de la vitesse imposée sur le plateau inférieur.

On voit que le coefficient de glissement est faible, de l'ordre de 10%. Cependant cette mesure n'a pas pu être étendue à des vitesses supérieures à $0,002 \text{ m/s}$ ($\dot{\gamma} > 2 \text{ s}^{-1}$), la vitesse des billes de verre devenant trop grande à l'écran. Compte-tenu de l'ordre de grandeur de l'incertitude sur le taux de cisaillement pour ces faibles taux de cisaillement ($\frac{\Delta\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}} > 7\%$), nous avons considéré

par la suite que le glissement était négligeable.

La présentation sur la cellule de cisaillement contra-rotatif a permis :

- de déterminer les conditions de mesure,
- de montrer que l'incertitude des mesures sur le contra-rotatif est négligeable dans la gamme de taux de cisaillement où nous observons les dispersions des charges (supérieur à 6 s^{-1}),

- de montrer que le glissement est négligeable dans nos essais de dispersion.

II.2. Le microscope électronique à balayage (MEB).

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique qui exploite le principe des interactions entre les électrons et la matière. Contrairement au microscope optique dont la résolution est limitée par la longueur d'onde de la lumière visible et ne peut donner des détails inférieurs au micron, le MEB permet de produire des images en haute résolution (jusqu'à la dizaine de nanomètres) de la surface d'un échantillon.

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé le microscope de marque TM100 de la société Hitachi et le MEB FEG (Microscope à effet de champ, Field Emission Gun) JSM 7000F du CHREA (Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications) afin d'observer la structure de la surface et de l'intérieur principalement pour les deux charges Z1115MP et Z1165MP. Le MEB FEG donne des meilleures images grâce à la meilleure brillance qu'il offre. En effet, la source d'électrons dans ce cas est une pointe d'environ 1 μ m où les électrons sont extraits par effet de champ et le faisceau est alors très fin, contrairement au MEB traditionnel où la source est un filament de tungstène porté à haute température.

II.3. Les rhéomètres

Afin de déterminer les caractéristiques rhéologiques de la matrice SBR nécessaires au calcul des contraintes de dispersion, nous avons effectué des mesures de rhéologie du SBR dans la gamme de taux de cisaillement et de température imposés dans le contra-rotatif au cours de nos essais. Deux types de mesures ont été réalisées : des mesures de rhéométrie oscillatoire plan-plan avec le rhéomètre ARES et des mesures de rhéométrie capillaire avec le Rhéoplast®.

II.3.1. Le rhéomètre ARES

Les essais de rhéologie en oscillatoire ont été effectués sur le rhéomètre ARES de chez TA. Ce rhéomètre autorise de travailler soit à entrefer constant, soit à force normale constante. Les mesures sur le SBR ont été réalisées à force normale constante. L'ARES utilisant une force normale de 0,1N environ pour déterminer le zéro de l'entrefer, les mesures ont été effectuées avec une force normale de 1N pour assurer un contact effectif entre le SBR et les plateaux.

Les plateaux que nous avons utilisés ont un diamètre de 25mm et ne sont pas rainurés.

Le capteur de température est en contact avec le plateau inférieur et les fluctuations de température ne dépassent pas le dixième de degré.

II.3.2. Le Rhéoplast ®

Les essais de rhéométrie capillaire ont été réalisés sur le Rhéoplast ®.

Trois filières de rapport longueur sur diamètre égal à 0; 4 et 8 ont été utilisées. Pour le SBR, à partir d'un rapport de filière longueur sur diamètre égal à 16, la pression devient trop importante et l'essai est irréalisable.

II.4. Le mélangeur interne

Pour préparer les échantillons de SBR contenant des billes de verre avec lesquels nous avons mené les essais de dispersion en milieu modèle concentré de billes de verre, nous avons réalisé les mélanges SBR/billes de verre dans le mélangeur interne HAAKE RHEOMIX 600. La capacité de la chambre est de 60cm^3 .

II.5. Les logiciels d'analyse d'image

Aussi bien pour la détermination des tailles des granules initiaux en dispersion que pour le suivi des cinétiques d'infiltration des granules par des polymères, nous avons eu recours aux logiciels d'analyse d'image.

Nous avons utilisé le logiciel Ellix pour l'analyse des acquisitions et le logiciel Replay pour les acquisitions d'images d'infiltration. Ce dernier peut être programmé pour prendre des images à intervalle de temps régulier pendant une durée illimitée.

Les deux logiciels sont développés par Microvision Instrument.

II.6. Le micro-indenteur

Dans le but de connaître les propriétés mécaniques de la silice pouvant nous aider à élaborer des modèles physiques en dispersion et de tenter d'expliquer les différences entre les deux silices Z1165MP et Z1115MP, nous avons réalisé des tests de compression des microperles de silice à l'aide d'un micro-indenteur à tête cylindrique dont la base qui sert de zone de contact a exactement la taille de nos microperles soit $200\mu\text{m}$.

La machine est composée d'une partie inférieure mobile en rotation, sur laquelle le support contenant l'échantillon est fixé, et d'une partie supérieure mobile en translation verticale qui contient la tête de compression (figure II.16). La partie inférieure est également munie d'un capteur inductif ayant une course de $500\mu\text{m}$, pour mesurer la position de cette tête de compression au cours de l'essai. La force maximale supportée par le capteur de force est de 10N. Sa sensibilité est de 0,01N. La machine est aussi équipée d'un microscope optique pour permettre de repérer la position des microperles à indenter et d'observer l'état des objets indentés pour une analyse ultérieure. Le logiciel LabView permet de coordonner l'objectif du microscope avec la position de l'indenteur afin que ce dernier indente exactement à l'endroit souhaité.

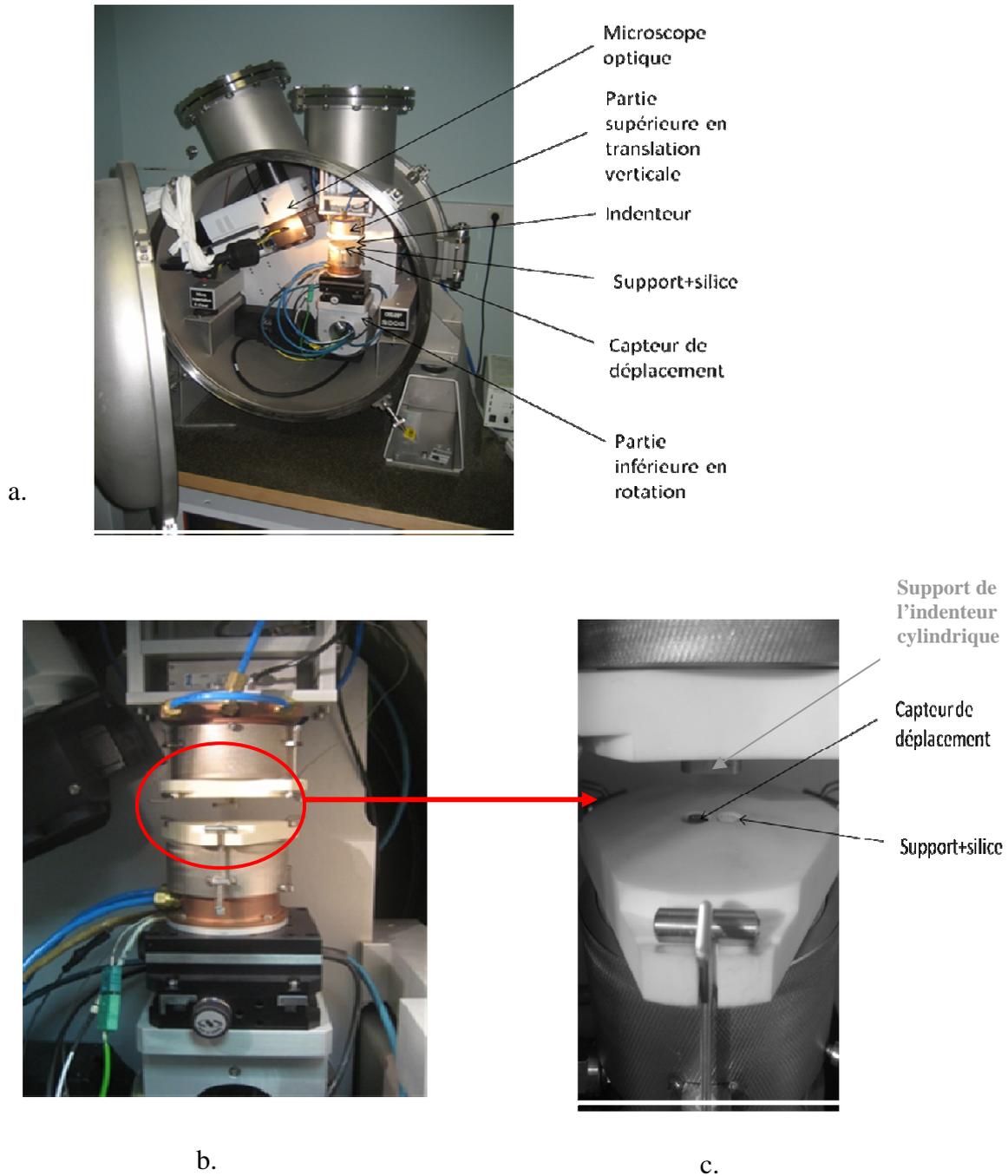


Figure II.16 : Images du micro-indenteur à tête cylindrique
a. Vue d'ensemble, b. Zone du porte-échantillon, c. Agrandissement de la zone du porte-échantillon

CHAPITRE III

Rhéologie du SBR

Dans ce chapitre, nous traitons du comportement rhéologique du SBR.

Dans une première partie, nous nous intéressons à la réalisation de mesures rhéométriques sur ce matériau. Le SBR étant fortement visqueux et fortement élastique, nous nous sommes posés deux questions :

- 1) de part le comportement rhéologique du SBR, quel est l'auto-échauffement dans la cellule de cisaillement rhéo-optique ?
- 2) nous connaissons les contraintes locales autour d'une particule dans un fluide newtonien, le caractère viscoélastique modifie-t-il ces contraintes et dans quelle proportion ?

Une deuxième partie de ce chapitre concerne donc le calcul de l'auto-échauffement dans la cellule de cisaillement et dans la 3^{ème} partie nous nous intéressons au calcul des contraintes locales autour d'une particule dans un fluide viscoélastique en cisaillement simple. L'objectif est de déterminer l'effet de la viscoélasticité sur les contraintes par rapport à un fluide newtonien ou pseudoplastique.

I. Mesures rhéologique

I.1. Préparation des échantillons

L'étape de préparation d'échantillons pour les mesures rhéologiques du SBR varie selon que l'on veut faire de la rhéométrie oscillatoire ou de la rhéométrie capillaire.

Pour la rhéométrie oscillatoire, les premières étapes sont identiques à celles qui seront utilisées pour la préparation des échantillons destinés à l'étude rhéo-optique :

- 20g sont prélevés sur un pain de SBR non étuvé. Dans l'étude précédente [ROU 08], les échantillons de SBR (issus d'un lot différent) étaient systématiquement étuvés pendant 48h sous vide, pour éliminer des bulles d'air. Les bulles d'air perturbent l'écoulement. Le lot de SBR de cette étude ne présente pas de bulles d'air et un essai d'étuvage dans les conditions définies précédemment [ROU 08] conduit sur ce lot à la réticulation du SBR. Le SBR dans cette étude a donc été utilisé tel que.
- Les 20g de SBR sont découpés en petites tranches puis placés entre deux feuilles de téflon.
- Le tout est placé entre les deux plateaux d'une presse hydraulique (DARAGON pour notre cas) chauffés à 110°C sans pression pendant 30 min. Cette étape permet de ramollir le SBR afin de l'écouler.
- Au bout des 30 min de maintien en température, une pression de 150 bar est imposée toujours à la température de 110°C pendant 3h.
- Après 3h, on ramène la pression à zéro et on garde la température à 110°C pendant 30mn. Cette étape permet de relaxer les contraintes internes accumulées dans le matériau. On verra plus loin que la rhéologie du SBR même dans ces conditions est dépendante de la pression imposée dans la presse. L'échantillon est ensuite refroidi à l'air et se présente sous la forme d'un film de 1mm d'épaisseur d'où l'on prélève avec un emporte pièce des échantillons destinés à des mesures de rhéologie sur l'Ares ou à une mesure de dispersion sur le contra-rotatif. La figure III.1 résume ces différentes étapes.

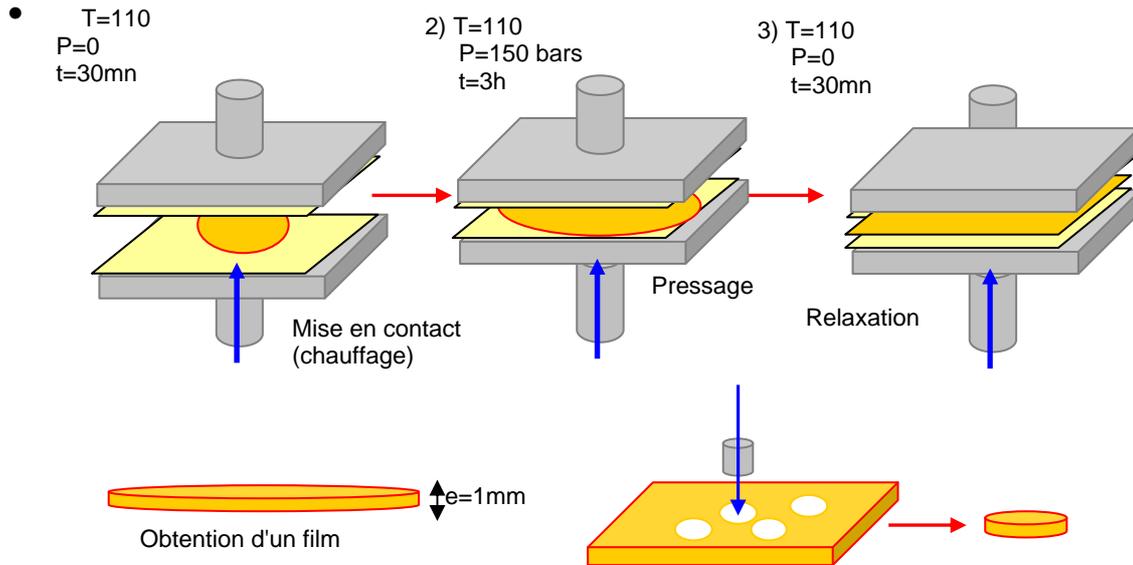


Figure III.1 : Résumé des différentes étapes de préparation des échantillons destinés aux mesures de rhéométrie oscillatoire ou aux mesures de dispersion.

Pour les mesures en rhéométrie capillaire, la part de SBR prélevée est simplement découpée en petits morceaux pour permettre son introduction dans le fourreau du rhéomètre.

I.2. Rhéométrie oscillatoire

I.2.1. Mode opératoire

La mise en place de l'échantillon dans l'appareil implique différentes étapes :

- L'appareil est mis en en chauffe. L'Ares atteint la température de consigne (110°-140°C) en 10mn. A partir de ce moment, on fixe le zéro de l'entrefer.
- On place ensuite l'échantillon entre les plateaux du rhéomètre et on l'écrase jusqu'à atteindre une force normale de 5N pour s'assurer du parfait contact entre l'échantillon et les plateaux. On nettoie le bord de la cellule de cisaillement et on s'assure que rien ne dépasse.
- Une fois la cellule refermée, on laisse l'échantillon se stabiliser thermiquement et relaxer. Cette étape dure environ 4 à 6h selon la température de l'essai. Pendant ce temps, la force normale décroît et se stabilise également à cause de la relaxation progressive de l'échantillon. Notons que lorsque l'échantillon est sollicité aussitôt après l'écrasement, la stabilisation de la force normale est beaucoup plus rapide.
- On ramène alors la force normale à 1N et on démarre l'essai à force normale imposée.

Ce protocole expérimental a été établi sur la base des premiers essais qui visaient à étudier la stabilité thermique et le domaine de déformation linéaire. Comme on peut le voir sur la figure III.2, à une pulsation de 5rad/s, le balayage en déformation laisse apparaître un domaine linéaire relativement large. Nous avons décidé de fixer le taux de déformation dans nos essais à 2% afin de rester totalement dans la zone de déformation réversible.

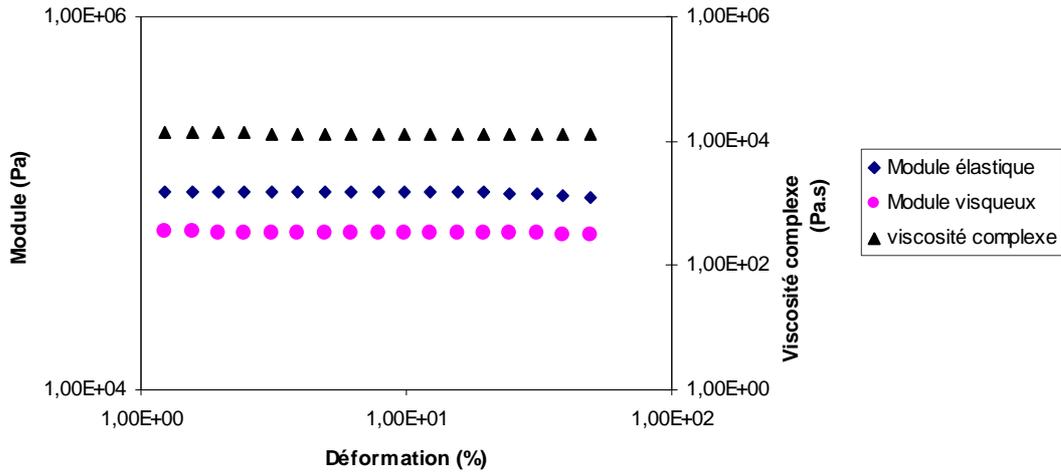


Figure III.2: *Domaine linéaire du SBR. Fréquence de sollicitation : 5rad/s. T = 110°C.*

Sur la figure III.3, sont représentés les modules de conservation G' et de perte G'' en fonction du temps pour une sollicitation à 10 rad/s, 2% de déformation, une température de 140°C, pendant 24h. 140°C est la température la plus élevée que nous avons utilisée au cours de tous nos essais. Dans cet essai, la mesure commence 20min après la mise en place de l'échantillon (le temps que la température s'homogénéise) dans le rhéomètre.

On voit qu'à partir de 4h de sollicitation en dynamique, les modules se stabilisent et restent constants pendant les 24h de l'essai. Nous avons ainsi choisi le délai de 6-8h de maintien en température avant de lancer nos mesures de rhéologie.

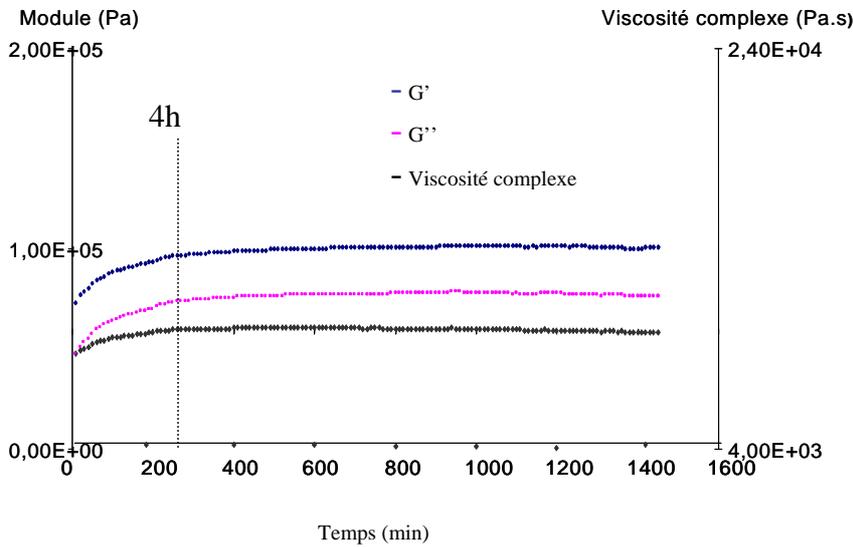


Figure III.3.: *Stabilité thermique du SBR. Fréquence de sollicitation de 5rad/s, 2% de déformation, T = 140°C.*

I.2.2. Balayage en fréquence.

La figure III.4 donne l'allure des modules de conservation et de perte du SBR en fonction de la pulsation à la température de 110°C. On voit que le SBR a un comportement viscoélastique

fortement marqué. En effet, son module de conservation est largement supérieur à son module de perte dans toute la gamme de pulsation que nous avons explorée. Le tracé en échelle logarithmique en zone terminale (Fig. III.4) ne donne pas les valeurs attendues pour les polymères linéaires. On s'attendrait à une pente de 2 pour G' et 1 pour G'' . Cela vient du fait qu'à la température de l'essai et pour la gamme de pulsations étudiée, le SBR est loin du comportement newtonien.

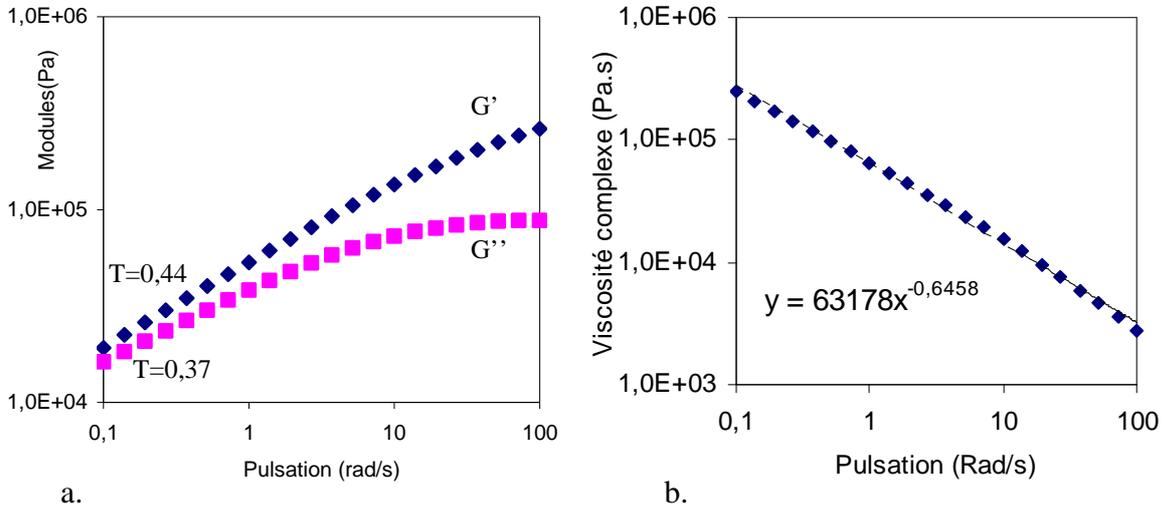


Figure III.4 Evolution des modules et de la viscosité complexe en fonction de la pulsation. $T = 110^{\circ}\text{C}$, 2% de déformation.

a. Modules de conservation et de perte, b. Viscosité complexe

Sur la figure III.4 on voit aussi que le SBR a un comportement pseudoplastique et qu'il obéit à une loi puissance simple.

I.2.3. Balayage en température.

Dans une sollicitation périodique, à haute pulsation, certaines chaînes polymères n'ont pas le temps d'accommoder la déformation à cause des temps de relaxation dus à la viscoélasticité. Les modules élastique et visqueux augmentent car le polymère se rigidifie. La situation devient alors identique à une sollicitation à basse température où les chaînes polymères manquent d'énergie pour pouvoir réaliser les changements de conformation nécessaires pour accommoder la déformation. Déformer un polymère à grande vitesse revient finalement à le déformer à basse température. L'augmentation de la température diminue les temps de relaxation. C'est le principe de l'équivalence temps-température. Il permet d'extrapoler le comportement du matériau sur une gamme de vitesses de déformation au-delà de celle que l'on peut obtenir dans un rhéomètre pour l'établissement des courbes rhéologiques du polymère.

Pour ce faire, il suffit de faire glisser les courbes à différentes températures sur une courbe de référence.

$$b_T G'(\omega, T) = G'(a_T \omega, T_{ref}) \tag{III.1}$$

$$b_T G''(\omega, T) = G''(a_T \omega, T_{ref}) \tag{III.2}$$

$$b_T \eta^*(\omega, T) = a_T \eta^*(a_T \omega, T_{ref}) \tag{III.3}$$

b_T et a_T sont les coefficients de glissement. b_T est souvent proche de 1.

La viscosité varie avec la température dans une loi du type Arrhenius, on a:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad \text{III.4}$$

où E est l'énergie d'activation et R la constante des gaz parfaits. Cette loi n'est applicable que loin de la température de transition vitreuse ($T_g+100^\circ\text{C}$ au moins).

Dans notre cas, le SBR est rhéofluidifiant sur toute la gamme de pulsation [0,1-100rad/s], les températures sur lesquelles nous avons réalisés les balayages temps-températures [100-140°C] sont largement au dessus de $T_g+100^\circ\text{C}$.

La figure III.5.a représente l'évolution de la viscosité complexe à différentes températures en fonction de la pulsation et la figure III.5.b est une courbe maîtresse de la viscosité complexe à la température de référence de 110°C.

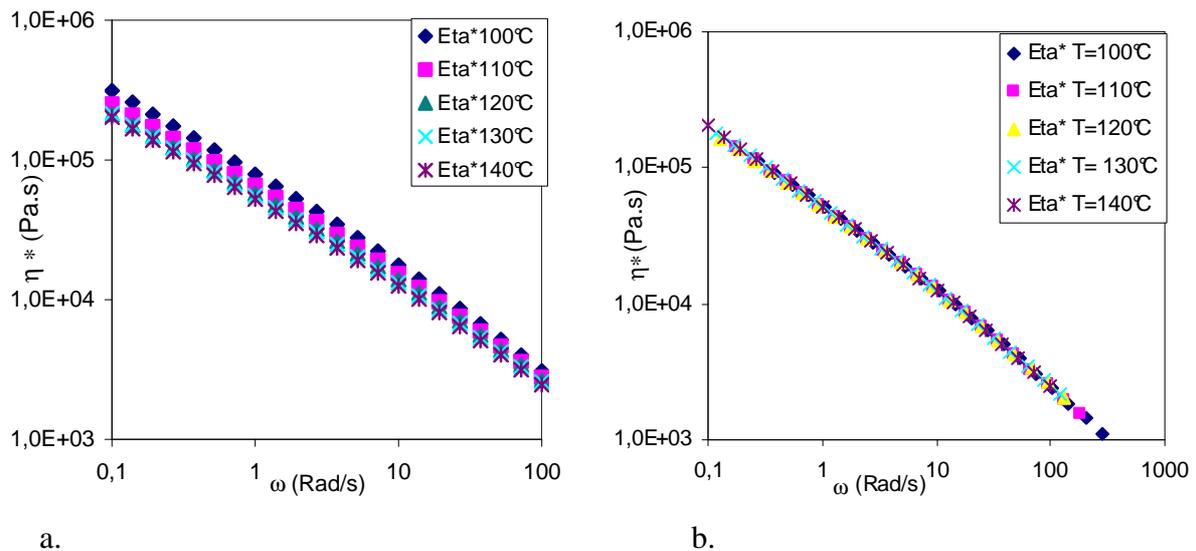


Figure III.5 : Viscosité complexe du SBR

a. Viscosité complexe à différentes températures b. Courbe maîtresse à 110°C

La figure III.5.a montre que la dépendance à la température du SBR est plus marquée pour les faibles pulsations. La superposition temps-température s'applique très bien pour le SBR. La loi d'Arrhénius appliquée au SBR donne une énergie d'activation de 31,8 kJ/mol.K.

Toutes ces courbes ont été obtenues dans les conditions de préparation d'échantillons et de mesures décrites plus haut.

Les conditions de préparation des échantillons [VIN 10a] et le temps qui s'écoule entre la préparation des échantillons et les mesures influencent le comportement rhéologique du SBR. La figure III.6 compare les niveaux de viscosité complexe pour un échantillon préparé dans les conditions du I.1 avec un autre échantillon préparé dans les mêmes conditions mais dont la mesure de viscosité a été réalisée sept mois après, les conditions de mesure étant les mêmes.

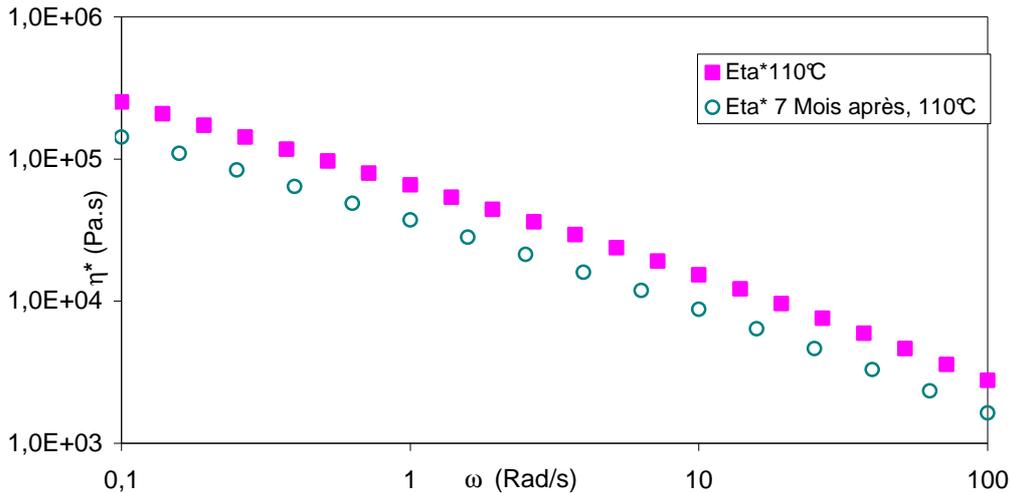


Figure III.6 : influence de la durée entre la préparation des échantillons et la mesure de viscosité du SBR :

On voit que selon que les échantillons ont plus ou moins le temps de relaxer ou sont plus ou moins contraints, le niveau de viscosité n'est pas le même. Cela suggère que le SBR a des temps de relaxation qui sont assez élevés. Sa rhéologie est donc dépendante de son histoire et les conditions de préparation des échantillons ont un impact sur les modules et la viscosité que l'on mesure. Par la suite, seules les mesures effectuées peu de temps après la préparation des échantillons sont considérées en rhéologie et lors des essais de dispersion.

I.3. Rhéométrie capillaire

I.3.1. Mode opératoire

Nous avons également tenu compte du délai de stabilisation thermique en rhéométrie capillaire. La séquence de manipulation comporte une phase d'alimentation, une phase de précisaillement (pour homogénéiser la matière) à la vitesse de 100 tr/min, une phase de relaxation de 600min, puis une phase d'injection à différentes vitesses.

La figure III.7 donne l'allure de la viscosité capillaire du SBR en fonction du taux de cisaillement, superposée avec la viscosité complexe en fonction de la pulsation à 110°C. On retrouve à nouveau le comportement pseudoplastique. La pseudoplasticité ici est un comportement qui trouve son origine dans le changement conformationnel des chaînes polymères sous l'effet d'un écoulement continu lorsqu'elles n'ont plus le temps de se relaxer, elles s'orientent dans la direction de l'écoulement. La friction diminue et la viscosité baisse. Les deux courbes de viscosité s'alignent assez bien. Le SBR vérifie donc la règle de Cox-Merz. [COX 58]:

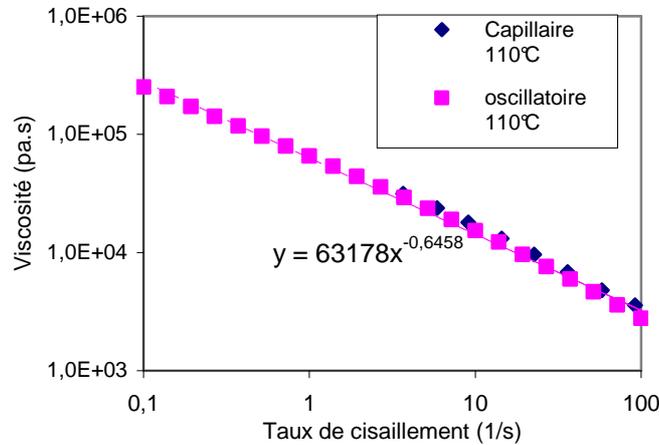
$$|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma}) \quad \text{III.5}$$

avec $\eta^*(\omega)$ la viscosité complexe et $\eta(\dot{\gamma})$ la viscosité mesurée en capillaire.

Il s'agit d'une règle empirique qui marche souvent avec des polymères qui ont un domaine linéaire assez étendu et qui sont chimiquement stables pendant les mesures de rhéologie.

Venkatraman et al. [VEN 90] explique cette règle en considérant que la viscosité apparente mesurée en rhéologie capillaire est une viscosité non corrigée qui prend en compte les effets

d'entrée qui comportent à la fois une composante visqueuse et une composante élastique. Remarquant que l'origine de la pseudoplasticité en rhéométrie n'a pas la même origine microstructurale qu'en rhéométrie dynamique, Khanna [KHA 91] parle de coïncidence. En effet, la viscosité complexe est mesurée en dynamique à partir d'une mesure de rigidité G^* et n'a rien à voir avec les changements au niveau de la microstructure qui ont lieu en cisaillement continu.



Figures III.7: *Superposition de la viscosité en rhéométrie capillaire avec la viscosité en rhéométrie oscillatoire du SBR à 110°C*

La règle de Cox-Merz nous permet de déduire l'évolution de la viscosité avec le taux de cisaillement à partir des mesures en oscillatoire. Le SBR a un comportement rhéofluidifiant bien décrit par une loi puissance :

$$\eta(\dot{\gamma}) = K \dot{\gamma}^{-0,68} \quad \text{III.6}$$

Nous utiliserons cette loi et la dépendance de la viscosité avec la loi d'Arrhénius pour faire le calcul d'auto-échauffement dans la cellule contra-rotative.

II. Auto-échauffement dans la cellule de cisaillement contra-rotative

La maîtrise de la température est un point essentiel dans notre étude. La viscosité du SBR étant dépendante de la température, les contraintes qu'induit l'écoulement sur les charges varient avec la température. Même si la température de consigne reste fixe, le cisaillement du SBR à des taux de cisaillement élevés de l'ordre de 100s^{-1} pourrait conduire à une augmentation de la température à cause de son aspect dissipatif. Il faut souligner en outre que l'appareil n'est pas doté de système de refroidissement (par circulation de fluide réfrigérant par exemple). La régulation se fait par transfert de la chaleur à l'air ambiant. Dans ces conditions, si la dissipation thermique devient plus importante que la diffusion de la chaleur vers l'extérieur de la cellule, la température peut s'élever considérablement avant d'atteindre l'équilibre.

Le contra-rotatif étant un système avec deux plateaux mobiles, il n'est quasiment pas possible d'y installer des thermocouples pour la mesure de la température au cours du cisaillement. Nous avons donc été amenés à estimer l'auto-échauffement de la matrice SBR en cours de cisaillement par calcul et avons confronté les résultats à des mesures de température immédiatement après un cisaillement. Sachant qu'il s'écoule au minimum 30s entre l'instant où l'on arrête le cisaillement et l'instant où l'on réalise la mesure de température puisqu'il

faut descendre le plateau inférieur. Le but des mesures était de voir si les ordres de grandeur sont respectés entre l'auto-échauffement calculé et celui déduit des mesures.

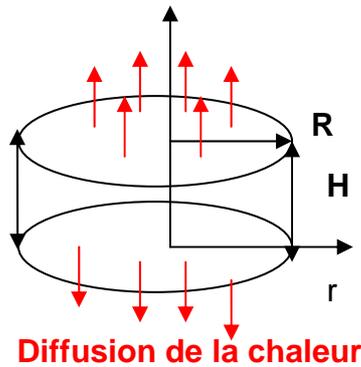


Figure III.8: Interface de diffusion thermique

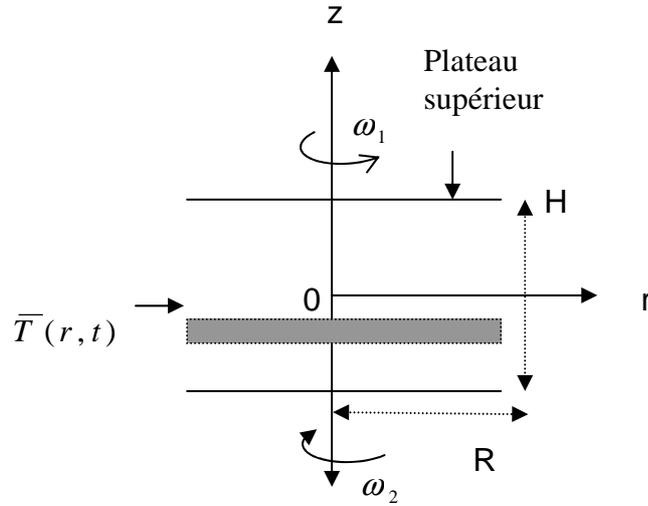


Figure III.9: Tranche d'isotherme

Pour le calcul, nous faisons les hypothèses suivantes :

- Nous omettons volontairement la phase de transition qui va porter le taux de cisaillement à la valeur de l'essai.
- H étant très petit devant R, on néglige le flux de chaleur à l'interface entre la bague de confinement et la matrice. La diffusion ne se fait qu'à l'interface polymère-plateau en verre (Figure III.8).
- L'écoulement est supposé laminaire sur tout le rayon (on néglige les perturbations).
- On considère une température moyenne $\bar{T}(r, t)$ sur une tranche d'épaisseur dz (Figure III.9).
- La matrice suit une loi puissance :

$$\eta(\dot{\gamma}) = K \dot{\gamma}^{m-1} \quad \text{III.7}$$
- La masse volumique est supposée indépendante de la température.
- A la limite temporelle $t = 0$, $\bar{T}(r, t) = \bar{T}_p$; avec \bar{T}_p la température imposée par les fours sur les plateaux.

Le champ de vitesse s'écrit :

$$\vec{V} = V_\theta(r) \vec{e}_\theta$$

et le taux de cisaillement est donné par la formule II.2 : $\dot{\gamma} = \frac{\partial V_\theta(z, r)}{\partial z} = \left(\frac{\omega_{\text{sup}} + \omega_{\text{inf}}}{H} \right) r$

Le tenseur des vitesses de déformation s'écrit :

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{2} (\text{grad} \vec{V} + \text{grad}^T \vec{V}) \Rightarrow \dot{\epsilon} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\dot{\gamma}}{2} \\ 0 & \frac{\dot{\gamma}}{2} & 0 \end{bmatrix} \quad \text{III.8}$$

L'équation de la chaleur s'écrit:

$$\rho c \left(\frac{\delta \bar{T}}{\delta t} + \vec{V} \text{grad } \bar{T} \right) = \sigma : \dot{\epsilon} + \text{div} q \quad \text{III.9}$$

ρ est la masse volumique de la matrice ; c est la capacité calorifique massique et σ est le tenseur des contraintes :

$$\sigma = -P \delta_{ij} + S_{ij} \quad \text{III.10}$$

où P est la pression hydrostatique, δ_{ij} le tenseur identité et S_{ij} le tenseur déviateur de contraintes.

Le terme de dissipation s'écrit donc : $\sigma : \dot{\epsilon} = (-p \delta_{ij} + S_{ij}) : \dot{\epsilon}_{ij} = S_{ij} : \dot{\epsilon}_{ij}$

$$S_{ij} = 2\eta \dot{\epsilon}_{ij} \Rightarrow \sigma : \dot{\epsilon} = 2\eta \epsilon_{ij}^2 ; \epsilon_{ij}^2 = \frac{1}{2} \dot{\gamma}^2$$

$$\text{par conséquent, } \sigma : \dot{\epsilon} = \eta \dot{\gamma}^2 \quad \text{III.11}$$

Le terme de convection $\vec{V} \cdot \text{grad } \bar{T}$ est nul car, $\text{grad } \bar{T}$ est perpendiculaire à \vec{V} .

L'équation III.9 s'écrit alors :

$$\rho c \frac{\delta \bar{T}}{\delta t} = \frac{1}{2} \frac{\omega^2 r^2}{H^2} + \text{div} q$$

où $\omega = \omega_{\text{sup}} + \omega_{\text{inf}}$

Sous une forme intégrale on a alors :

$$\rho c \int_{\text{volume}} \frac{\delta \bar{T}}{\delta t} r dr d\theta dz = \frac{1}{2} \int_{\text{volume}} \frac{\omega^2 r^2}{H^2} r dr d\theta dz + \int_{\text{volume}} \text{div}(q) r dr d\theta dz \quad \text{III.12}$$

Le dernier terme de cette égalité peut s'écrire :

$$\int_{\text{volume}} \text{div} q r dr d\theta dz = \int_{\text{surface}} q \vec{n} \cdot d\vec{s}, \text{ théorème de la divergence.} \quad \text{III.13}$$

$$\text{Soit } \int_{\text{volume}} \text{div} q r dr d\theta dz = \int_{S_{\text{latérale}}} q \vec{n} \cdot d\vec{s} + \int_{S_{\text{base}}} q \vec{n} \cdot d\vec{s}$$

$$\text{Par hypothèse, } \int_{S_{\text{latérale}}} q \vec{n} \cdot d\vec{s} = 0$$

$$\text{et comme } q = -k \text{grad } \bar{T} = -k \left(\frac{\bar{T} - T_p}{H} \right) \quad \text{III.14}$$

où k est la conductivité thermique de la matrice (Loi de Fourier),

l'équation (III.12) s'écrit alors :

$$2\pi \rho c H \int \frac{d\bar{T}}{dt} r dr = 4\pi \int \frac{4\eta \omega^2 r^2 r}{H} dr - 4\pi \int \frac{k}{H} (\bar{T} - T_p) r dr$$

$$\text{Soit } \frac{d\bar{T}}{dt} = \frac{\eta \omega^2 r^2}{H \rho c} - \frac{2k}{H \rho c} (\bar{T} - T_p) \quad \text{III.15}$$

équation différentielle linéaire du premier ordre avec second membre.

La solution en posant $\bar{T} = T_p$ à $t=0$ et $\frac{k}{\rho c} = a$ est :

$$\bar{T} = \frac{\eta \dot{\gamma}^2 H^2}{2k} \left(1 - \exp\left(-\frac{2at}{H^2}\right) \right) + T_p \quad \text{III.16}$$

Dans cette démarche, on a gardé la viscosité η indépendante du temps et donc indépendante de la température. Sa dépendance à la température est prise en compte par la suite à travers la loi d'Arrhénius et la loi de Cox -Merz :

$$\eta(\omega, T) = a_T \eta_{ref}(a_T \omega, T_{ref}) \quad \text{III.17}$$

$$a_T = \exp \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad \text{III.18}$$

où les a_T sont les coefficients de glissement des courbes à différentes températures sur la courbe maîtresse.

$$|\eta^*(T, \omega)| = \eta(T, \dot{\gamma}) \quad \text{III.19}$$

Le calcul commence par l'équation III.16. La température de sortie $\bar{T}(t = \Delta t)$ est ensuite injectée dans l'équation III.18 qui elle donne le coefficient de glissement actualisé compte tenu de la variation de la température. Ce coefficient de glissement permet ensuite de calculer la nouvelle viscosité avec l'équation III.19 et la boucle reprend avec le calcul de la température $\bar{T}(t = 2\Delta t)$ avec une viscosité $\eta(t = \Delta t)$ et ainsi de suite jusqu'à l'équilibre.

Le calcul est réalisé sur Scilab avec les valeurs expérimentales suivantes :

$$\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1} ; r=0,013\text{m}, k=0,17 ; h= 0,001\text{m} ; a= 8,510^{-8} ; T_{ref} = 383 \text{ K} ; T_p=110^\circ\text{C} ;$$

$E/R=3209\text{K}$ et $m=-0,36$.

On trouve l'allure de courbe de température suivante (Figure III.10):

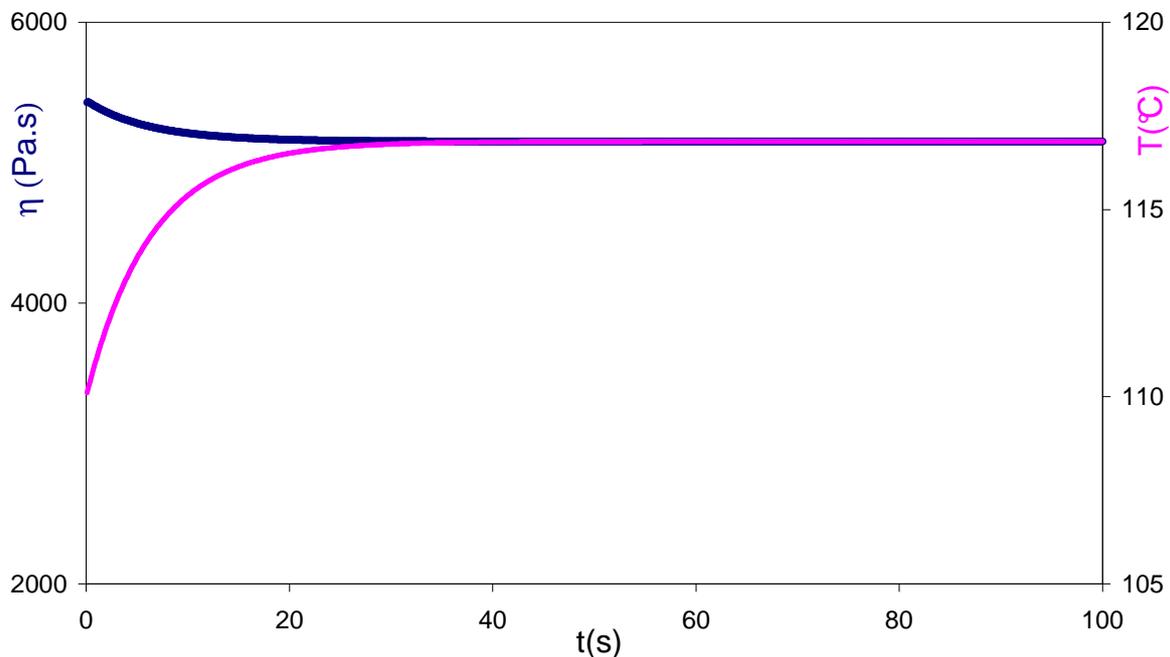


Figure III.10 : Etablissement de la température et de la viscosité de la matrice dans la cellule contra-rotative pour un taux de cisaillement de 50s^{-1} et une température de four de 110°C .

Le système se stabilise au bout de 20s. L'auto-échauffement n'est que d'environ 7°C et la variation de viscosité d'à peu près 300Pa.s . La mesure directe de cette température, en ouvrant rapidement la cellule et en plongeant rapidement un thermocouple dans la matière après 30min de cisaillement, a donné une valeur de 4 à 7°C selon la position sur le rayon où

l'on plaçait le thermocouple. La faible valeur de cet auto-échauffement peut s'expliquer par le fait que le volume de matière dans le contra-rotatif est insignifiant comparé aux volumes de matière dans les mélangeurs internes par exemple.

III. Calcul des contraintes hydrodynamiques dans la cellule de cisaillement contra-rotative

III.1. Les lois d'écoulement

Connaître la loi de comportement qui représente le mieux le comportement rhéologique de la matrice SBR est essentiel pour le calcul des contraintes qu'elle génère dans l'écoulement autour de la particule. Nous rappelons par la suite les lois pseudoplastiques et viscoélastiques. Le SBR est rhéofluidifiant et viscoélastique.

III.1.1. Les lois de pseudoplasticité

Elles dérivent toutes de la loi puissance:

$\eta(\dot{\gamma}) = K \dot{\gamma}^{m-1}$ où K est la consistance du matériau, m est l'indice de pseudoplasticité ou la sensibilité à la vitesse de déformation.

Cette loi permet de rendre compte du caractère rhéofluidifiant du matériau.

Puisque m est compris entre 0 et 1, la viscosité tend vers l'infini pour des petites valeurs du taux de cisaillement. Or, expérimentalement, on sait que la plupart des polymères voient leur viscosité tendre vers un plateau newtonien pour des faibles valeurs du taux de cisaillement.

Cross a introduit un paramètre supplémentaire afin de rendre compte de cet effet [CRO 65].

La loi de Cross s'écrit :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 (1 + \lambda \dot{\gamma})^{m-1} \quad \text{III.21}$$

où η_0 est la viscosité au plateau newtonien et λ et m sont des paramètres du matériau, m est toujours compris entre 0 et 1. Dans cette loi, la dépendance à la température n'est plus explicite. Cette loi a subi plusieurs modifications dont celle proposée par Isayev et al. [ISA 97] où les paramètres η_0 et λ deviennent des fonctions de la température. Ils ont proposé l'écriture :

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = \eta_0(T) \left(1 + \frac{\eta_0(T) \dot{\gamma}}{\tau}\right)^{m-1} \quad \text{III.22}$$

où τ (Pa) est un paramètre additionnel qui permet de retrouver la dimension du temps caractéristique λ ($\lambda = \frac{\eta_0(T)}{\tau}$) qui apparaît dans la loi de Cross.

Outre le fait que la dépendance à la température n'apparaît pas dans la loi de Cross, cette loi implique un changement brutal de pente entre la zone pseudoplastique et la zone newtonienne. Pour palier à cet inconvénient, Carreau a modifié cette loi sans ajouter de paramètres supplémentaires [CAR 72]. La loi de Carreau s'écrit :

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = \eta_0(T) \left(1 + (\lambda \dot{\gamma})^2\right)^{\frac{m-1}{2}} \quad \text{III.23}$$

Yasuda en introduisant un paramètre supplémentaire réussit à adoucir davantage la transition entre la zone newtonienne et la zone en loi puissance. C'est la loi de Carreau-Yasuda [YAS 79]

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = \eta_0(T) \left((1 + (\lambda \dot{\gamma})^a)^{\frac{m-1}{a}} \right) \quad \text{III.24}$$

On voit que pour $a=2$ on retrouve la loi de Carreau et pour $a=1$, la loi de Cross.

Enfin, certains auteurs utilisent des lois pseudoplastiques purement empiriques pour lisser les courbes de rhéologie. C'est le cas de Bowers qui, pour simuler le remplissage de moules par des élastomères, utilise une loi parabolique de la forme [BOW 86]:

$$\ln(\eta(\dot{\gamma}, T)) = A + B \ln(\dot{\gamma}) + CT + D \ln(\dot{\gamma})^2 + E T \ln(\dot{\gamma}) + FT^2$$

A, B, C, D, E, et F sont des paramètres d'ajustement.

Le tenseur de contraintes macroscopiques dans le cas d'un fluide obéissant à une loi pseudoplastique s'écrit en cisaillement simple comme pour un fluide newtonien :

$$\sigma = -IP + 2\eta \dot{\epsilon} \quad \text{III.25}$$

où I est le tenseur identité, P la pression hydrostatique et $\dot{\epsilon}$ le tenseur des vitesses de déformation.

Ce tenseur des contraintes ne fait apparaître aucune extra-contrainte. La contribution de l'élasticité est totalement ignorée.

Nous utiliserons par la suite la loi puissance pour l'estimation des contraintes critiques de dispersion pour faire des comparaisons simples des données entre elles (Chapitres V et VI). Nous ne nous encombrons pas avec les modifications de cette loi qui ont toutes visé à retrouver le plateau newtonien car celui-ci n'est pas mesuré dans les conditions de mesure du SBR.

Pour le calcul des contraintes avec le modèle pseudoplastique, nous considérerons que le champ de vitesse autour de la particule est le même que dans un fluide newtonien et que la contrainte locale maximale est celle donnée déduite par Bagster et Tomi [BAG 74] :

$$\sigma = \frac{5}{2} \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad \text{III.26}$$

avec $\eta(\dot{\gamma}) = K \dot{\gamma}^{m-1}$

Cette contrainte est en fait la limite supérieure de la contrainte locale que l'on peut obtenir en pseudoplasticité car le champ de déformation consid er e (du fait du champ de vitesse newtonien) ne tient pas compte de la rhéofluidification.

Pour l'établissement des modèles de dispersion (Chapitre VII), il nous a paru préférable de recourir à une loi de comportement viscoélastique. Les modèles viscoélastiques ont l'avantage de rendre compte des phénomenes dépendant du temps et de l'apparition des contraintes normales.

III.1. 2. Les lois de viscoélasticité

La loi de Maxwell.

C'est la plus simple des lois viscoélastiques. Dans cette loi le polymère est assimil e à l'assemblage en série d'un ressort de module élastique G et à un amortisseur de viscosité η .

La contrainte obéit à l'équation différentielle :

$$\sigma + \lambda \frac{d\sigma}{dt} = \eta \frac{d\epsilon}{dt} \quad \text{III.27}$$

où λ est le temps de relaxation et $\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i\omega t}$ est la déformation sinusoïdale de fréquence ω . Le temps de relaxation est lié à la longueur de la chaîne macromoléculaire, aux enchevêtrements qu'elle peut connaître dans son environnement et à la température [AGA 96].

On définit en viscoélasticité linéaire le module complexe :

$$G^* = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} = G' + iG'' \quad \text{III.28}$$

G' est la composante élastique et G'' la composante visqueuse. Ces deux modules sont déterminés par des mesures de rhéologie oscillatoire telles que présentées au I.2.b.

On peut définir également une viscosité complexe:

$$\eta^* = \frac{\sigma(t)}{\dot{\varepsilon}(t)} = \eta' - i\eta'' \quad \text{III.29}$$

G^* et η^* sont liés par les relations :

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} ; \eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad \text{III.30}$$

On a aussi les relations :

$$G' = \eta\lambda \frac{\omega^2}{1 + \omega^2\lambda^2} \text{ et } G'' = \eta \frac{\omega}{1 + \omega^2\lambda^2} \quad \text{III.31}$$

En réalité, dans un polymère il y a toujours une distribution de masses molaires des macromolécules. Un polymère à un seul temps de relaxation n'est donc que fictif. Le modèle a été généralisé pour être applicable à des polymères. Dans le modèle de Maxwell généralisé ou Maxwell multi-mode, les modules prennent la forme :

$$G' = \sum_i \eta_i \lambda_i \frac{\omega^2}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} \text{ et } G'' = \sum_i \eta_i \frac{\omega}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} \quad \text{III.32}$$

C'est le principe de superposition de Boltzmann qui s'applique dans le domaine linéaire: les modules élastiques et visqueux sont les sommes des contributions de chaque groupe de chaînes qui relaxent avec un temps λ_i et une viscosité η_i . Les couples $\{\eta_i, \lambda_i\}$ constituent un spectre discret de relaxation et permettent de retrouver la réponse du polymère à n'importe quelle fréquence donnée dans la limite du domaine linéaire.

Pour déterminer les couples $\{\eta_i, \lambda_i\}$, on choisit le nombre de modes de relaxation et on ajuste les valeurs de λ_i et η_i de manière à retrouver les courbes expérimentales de G' et G'' . La solution au problème n'est pas unique. Le choix du nombre de mode de relaxation est arbitraire. L'important est d'être le plus proche possible des mesures expérimentales dans la reconstitution des modules G' et G'' à partir des valeurs des couples $\{\eta_i, \lambda_i\}$ trouvées dans les formules (III.31).

En pratique, on réalise une déconvolution des expressions G' et G'' par régression linéaire [LAU 78] ou non linéaire [HON 93] (une autre méthode existe [ELS 91]). On cherche à minimiser l'écart :

$$\Delta = \frac{1}{M} \sum_1^M \left(\left[1 - \frac{G'(\omega_k)}{\tilde{G}'(\omega_k)} \right]^2 + \left[1 - \frac{G''(\omega_k)}{\tilde{G}''(\omega_k)} \right]^2 \right) \quad \text{III.33}$$

où M est le nombre de points de mesures expérimentales et \tilde{G}' et \tilde{G}'' sont les valeurs expérimentales des modules pour chaque point de la mesure.

Un outil numérique est intégré au logiciel RHIOS qui accompagne les rhéomètres de chez TA. Cependant, celui-ci ne considère qu'un seul des modules, G' ou G'' dans ses calculs.

Nous avons utilisé un programme Matlab développé en interne pour la détermination du spectre de relaxation de notre élastomère [BOU 11b].

Dans le modèle de Maxwell tel que présenté sur la formule (III.27), si la dérivée $\frac{d\sigma}{dt}$ est donnée comme une dérivée particulaire, la plus intuitive:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{\delta\sigma}{\delta t} + v \text{grad } \sigma \quad \text{III.34}$$

on aboutit à un tenseur d'extra-contrainte nul. Le tenseur d'extra-contrainte est le tenseur de contrainte défini à une pression arbitraire près. Cette dérivation ne tient donc pas compte de l'existence d'une différence de contraintes normales lors du cisaillement d'un fluide viscoélastique.

Pour le calcul des contraintes, nous avons utilisé le modèle de maxwell convecté supérieur modifié. Ce modèle à l'origine décrit le comportement d'un fluide à un seul temps de relaxation avec une viscosité constante :

$$\tau + \lambda \frac{\delta\tau}{\delta t} = 2\eta\dot{\epsilon}(v) \quad \text{III.35}$$

avec τ le tenseur des extra-contraintes, v le champ de vitesses de déformation et $\frac{\delta\tau}{\delta t}$ la dérivée doublement contra-variante du tenseur des extra-contraintes définie par :

$$\frac{\delta\tau}{\delta t} = \frac{d\tau}{dt} - (\text{grad } v)\tau - \tau(\text{grad } v)^t \quad \text{III.36}$$

C'est la dérivée convective d'Oldroyd.

Le modèle a été étendu aux polymères avec plusieurs temps de relaxation qu'on identifie dans le domaine des déformations linéaires. Un paramètre 'a' a en outre été introduit afin de pondérer la non affinité de la déformation du réseau macromoléculaire dans le domaine des grandes déformations. Il permet d'engendrer un comportement pseudoplastique [LAR 88, JOH 77].

$$\begin{cases} \sigma = -pI + \tau \\ \tau = \sum \tau_i \\ \tau_i + \lambda_i \left(\left(1 - \frac{a}{2}\right) \frac{\delta\tau_i}{\delta t} + \frac{a}{2} \frac{D\tau_i}{Dt} \right) = 2\eta\dot{\epsilon}(v) \end{cases} \quad \text{III.37}$$

La dérivée doublement covariante est définie par :

$$\frac{D\tau}{Dt} = \frac{d\tau}{dt} + \tau(\text{grad } v) + (\text{grad } v)^t \tau \quad \text{III.38}$$

C'est la dérivée convective de Rivlin.

Les deux dérivées convectives d'Oldroyd et de Rivlin sont non nulles en cisaillement simple et font apparaître des extra-contraintes [AGA 96].

La viscosité équivalente construite avec le modèle de Maxwell multi-mode s'écrit :

$$\bar{\eta} = \sum_i \frac{\eta_i}{1 + a(2-a)(\lambda_i \dot{\gamma})^2} \quad \text{III.39}$$

$\dot{\gamma}$ correspond au taux de cisaillement au plateau newtonien.

Le paramètre 'a' est obtenu en minimisant l'écart entre la viscosité expérimentale et la viscosité donnée par la formule III.39.

Autres lois viscoélastiques :

Plusieurs autres lois ont été élaborées pour rendre compte du comportement viscoélastique des polymères.

Citons par exemple la loi de Witt [WIT 55] :

$$\tau + \lambda \frac{D\tau}{Dt} = 2\eta\dot{\epsilon}(v) \quad \text{III.40}$$

Dans cette loi, la contrainte de cisaillement est modifiée par l'élasticité :

$$\tau(\dot{\gamma}) = \frac{\eta\dot{\gamma}}{1 + \lambda^2\dot{\gamma}^2} \quad \text{III.41}$$

La loi d'Oldroyd [OLD 58] :

$$\sigma' + \lambda \frac{\delta\sigma'}{\delta t} = 2\eta\dot{\epsilon} + \mu \frac{\delta\dot{\epsilon}}{\delta t} \quad \text{III.42}$$

μ est un paramètre d'ajustement.

La loi de Phan-Thien et Tanner [PHA 77]

$$\tau \left[\exp \frac{\epsilon\lambda}{\eta} \text{tr} \lambda \right] + \lambda \left(\left(1 - \frac{a}{2}\right) \frac{\delta\tau}{\delta t} + \frac{a}{2} \frac{D\tau}{Dt} \right) = 2\eta\dot{\epsilon}(v) \quad \text{III.43}$$

Comme pour la loi de Maxwell généralisée et modifiée du III.33, le paramètre 'a' permet de générer un comportement newtonien. Le paramètre ϵ a été introduit pour donner du poids aux phénomènes élongationnels car il permet de faire intervenir la trace de τ .

Dans tous les modèles viscoélastiques que nous venons de présenter, le modèle de Maxwell multi-mode III.37 nous paraît être à la fois le plus simple d'utilisation et le plus complet.

III.2. Calcul des contraintes locales autour d'une particule dans un champ de cisaillement.

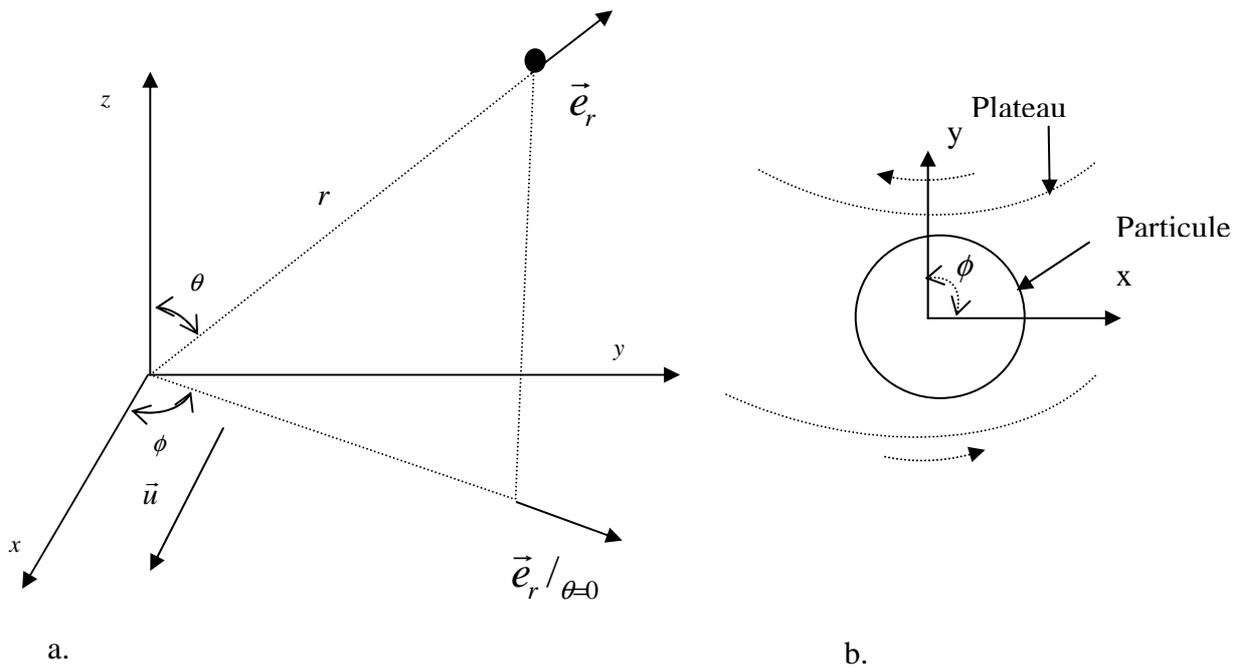
On considère un écoulement de cisaillement simple s'effectuant dans le plan (O,X,Y) (figure III.11), lorsque le champ de vitesse loin de la particule est donné par:

$$\vec{u} = (\dot{\gamma}y, 0, 0) = \vec{u}_x(y)$$

Le champ de vitesse et de pression autour d'une particule sphérique s'écrit en coordonnées cartésiennes, [BAT 72]:

$$\left\{ \begin{array}{l} u_x = \dot{\gamma} \frac{x^2 y}{r^2} A - \frac{\dot{\gamma}}{2} y \left(\frac{R}{r} \right)^5 + \dot{\gamma} y \\ u_y = \dot{\gamma} \frac{xy^2}{r^2} A - \frac{\dot{\gamma}}{2} x \left(\frac{R}{r} \right)^5 \\ u_z = \dot{\gamma} \frac{xyz}{r^2} A \\ P = P_0 \eta \dot{\gamma} \frac{xy}{r^2} \left(\frac{R}{r} \right)^3 \end{array} \right. \quad \text{III.44}$$

avec $A = -\frac{5}{2} \left(\frac{R}{r} \right)^3 + \frac{5}{2} \left(\frac{R}{r} \right)^5$ où R est le rayon de la sphère.



\vec{e}_r est le vecteur radial unitaire de la base sphérique

Figure III.11 : Géométrie d'écoulement
a. dans la base sphérique, b. dans la base cartésienne

En coordonnées sphériques et donc dans le repère associé à la sphère dans l'écoulement, les champs s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} u_r = R\dot{\gamma} \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi \left[\frac{r}{R} - \frac{5}{2} \left(\frac{R}{r} \right)^2 + \frac{3}{2} \left(\frac{R}{r} \right)^4 \right] \\ u_\theta = R\dot{\gamma} \sin \theta \cos \theta \sin \phi \cos \phi \left[\frac{r}{R} - \left(\frac{R}{r} \right)^4 \right] \\ u_\phi = R\dot{\gamma} \sin \theta \left[-\frac{r}{R} - \frac{1}{2} \left(\frac{R}{r} \right)^4 + \cos^2 \phi \left(\frac{r}{R} - \left(\frac{R}{r} \right)^4 \right) \right] \\ P = P_0 - 5\eta\dot{\gamma} \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi \left(\frac{R}{r} \right)^3 \end{array} \right. \quad \text{III.45}$$

Dans le plan de cisaillement et sur la sphère, on a : $\theta = \frac{\pi}{2}$ et $r=R$.

Le calcul du gradient du champ de vitesse en coordonnées sphériques, dans le plan de cisaillement et sur la sphère donne :

$$\text{grad } \bar{u} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\dot{\gamma}}{2} \\ \frac{1}{2} \dot{\gamma}(-3 + 5 \cos^2 \phi) & -\frac{\dot{\gamma}}{2} \end{bmatrix} \quad \text{III.46}$$

On trouve alors pour le tenseur des vitesses de déformation :

$$\dot{\epsilon}(\bar{u}) = \frac{1}{2}(\text{grad } \bar{u} + \text{grad } ' \bar{u}) = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\dot{\gamma}}{2} \left[-\frac{5}{2} + 5 \cos^2 \phi \right] \\ \frac{\dot{\gamma}}{2} \left[-\frac{5}{2} + 5 \cos^2 \phi \right] & -\frac{\dot{\gamma}}{2} \end{bmatrix} \quad \text{III.47}$$

III.2.1. Cas newtonien

Dans le cas newtonien, si l'on néglige la pression extérieure P_0 , le tenseur des contraintes est donné par la relation :

$$\sigma = -PI + \eta \epsilon(\bar{u}) \quad \text{III.48}$$

$$\sigma = \begin{bmatrix} \frac{5}{2} \eta \dot{\gamma} \sin 2\phi & \frac{\dot{\gamma}}{2} \left[-\frac{5}{2} + 5 \cos^2 \phi \right] \\ \frac{\dot{\gamma}}{2} \left[-\frac{5}{2} + 5 \cos^2 \phi \right] & -\frac{\dot{\gamma}}{2} \eta + \frac{5}{2} \eta \dot{\gamma} \sin 2\phi \end{bmatrix} \quad \text{III.49}$$

On voit alors que la contrainte normale $\sigma_{rr} = \frac{5}{2} \eta \dot{\gamma} \sin 2\phi$ est maximale en $\sin 2\phi = \pm 1$;

c'est-à-dire en $\phi = \frac{\pi}{4} + \frac{k\pi}{2}$; $k \in Z$ (figure III.12),

tandis que la contrainte tangentielle est maximale lorsque $\sigma_{r\phi} = \frac{\dot{\gamma}}{2} \left[-\frac{5}{2} + 5 \cos^2 \phi \right]$ est

maximale c'est-à-dire en $\phi = \frac{k\pi}{2}$; $k \in Z$

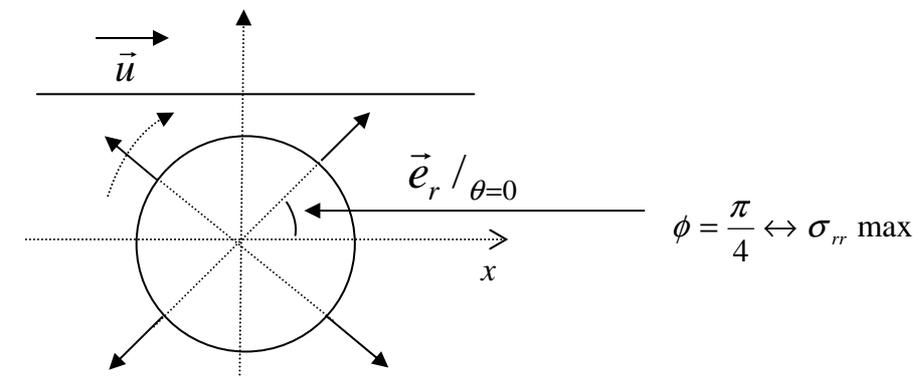


Figure III.12 : Directions de la contrainte normale maximale autour d'une sphère dans le cas newtonien

III.2.2. Cas viscoélastique : application au SBR

Dans le cas viscoélastique, nous faisons les hypothèses suivantes :

- Les effets mémoires dans la déformation des chaînes polymère sont négligeables. Nous faisons le calcul dans le régime permanent. En effet, le modèle de Maxwell que nous utilisons est un modèle différentiel et ne rend donc pas compte de la contribution des déformations subies par les chaînes polymères avant l'instant de la mesure.
- Le champ de vitesse et de pression autour d'une particule sphérique dans le cas newtonien ne change pas en viscoélasticité linéaire. Cette hypothèse devrait conduire à des contraintes plus faibles que celles qu'un calcul, tenant compte du champ de vitesse induit par l'écoulement d'un fluide viscoélastique, pourrait donner. Numériquement, il est possible de calculer un champ de contraintes viscoélastiques avec prise en compte du champ de vitesse induit par la viscoélasticité. Cependant, la convergence du calcul n'a été testée que pour des faibles valeurs des temps de relaxation [SNI 11]

Malgré ces hypothèses simplificatrices, le calcul des contraintes reste assez lourd. Nous avons utilisé Maple 10 pour obtenir les expressions analytiques des différents composants du tenseur des contraintes à partir du champ de vitesse de la formule III.45 et du spectre de relaxation du SBR. La détermination du spectre de relaxation pour le SBR a donné le tableau suivant (tableau III.1):

Modes	Mode 1	Mode 2	Mode 3	Mode 4	Mode 5	Mode 6
λ_i (s)	44,278	4,959	0,903	0,179	0,03	0,006
G_i (Pa)	16085	19734	36711	67329	95670	140260

Tableau III.1 : Spectre de relaxation du SBR à 110°C avec $G_i = \frac{\eta_i}{\lambda_i}$

Les courbes de G' et G'' théoriques superposées avec celles des mesures expérimentales sont données sur la figure III.13. Les courbes théoriques sont une reconstitution des modules G' et G'' à partir du spectre de relaxation du tableau III.1.

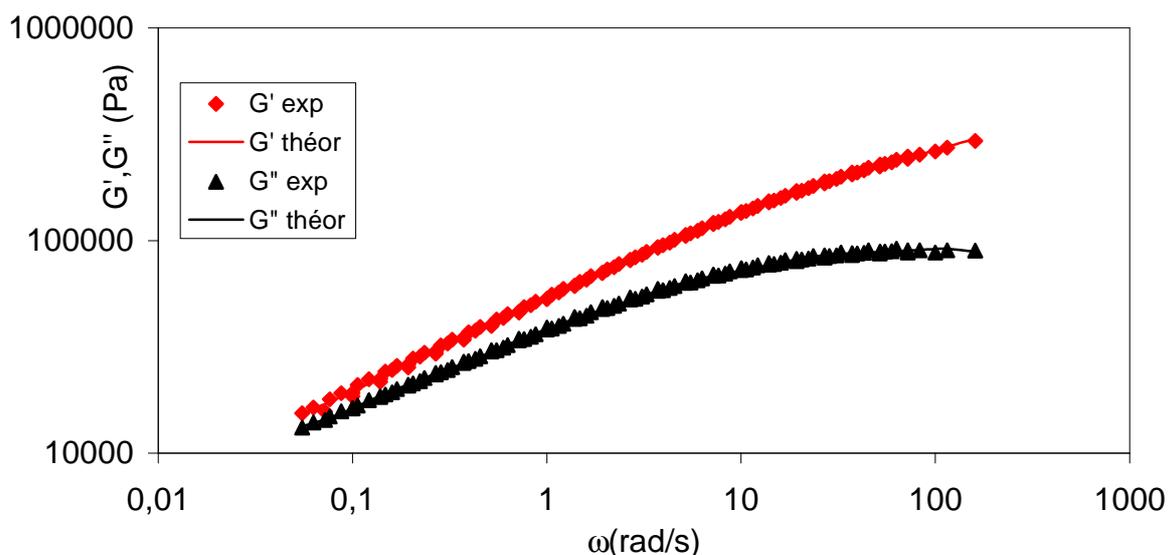


Figure III.13 : Modules élastiques et visqueux théoriques du SBR en utilisant le modèle de Maxwell, comparaison avec les mesures expérimentales.

L'expression III.39 donne dans notre cas $a=0,063$. L'estimation du paramètre a , se fait en minimisant l'écart entre la viscosité expérimentale et la viscosité théorique. Dans le plan de cisaillement ($\theta = \frac{\pi}{2}$ et $r=R$), l'expression III.37 conduit alors au tenseur des contraintes :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{rr} & \sigma_{r\phi} \\ \sigma_{r\phi} & \sigma_{\phi\phi} \end{bmatrix} \quad \text{III.50}$$

tel que :

$$\sigma_{rr} = -PI + \sum_i \tau_{rr}^i \quad \text{III.51}$$

$$\sigma_{r\phi} = \sum_i \tau_{r\phi}^i \quad \text{III.52}$$

$$\sigma_{\phi\phi} = -PI + \sum_i \tau_{\phi\phi}^i \quad \text{III.53}$$

Le modèle de Maxwell ne reste applicable en pratique que pour des taux de cisaillement tels que $\frac{1}{\dot{\gamma}} > \lambda$. Lorsque les macromolécules du polymère ne peuvent plus accommoder la déformation, le polymère se rigidifie et les contraintes divergent dans le modèle. Il existe dans la littérature des modifications apportées au modèle de Maxwell afin de parer à cet inconvénient et de retrouver un comportement rhéofluidifiant pour les grandes valeurs du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ [MAR 86, LAR 88]. Nous ne retiendrons pour des raisons de simplicité d'utilisation que celle apportée par McLeish [MCL 98] où, le tenseur des conformations C est normalisé par sa trace.

Sachant que le tenseur des conformations C est lié au tenseur des extra-contraintes τ par la relation [DOI 86, LAR 88]:

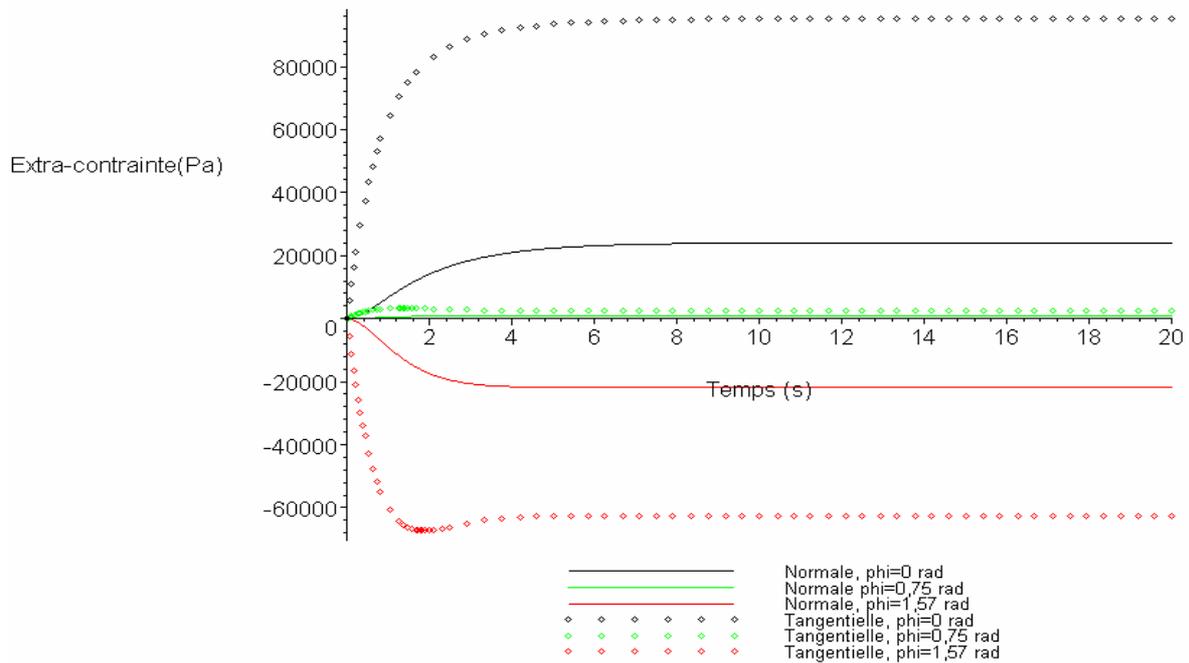
$$\tau = 3G(C - \frac{1}{3}I) \quad \text{III.54}$$

où G est le module élastique et I le tenseur identité, normaliser C par $\text{tr}(C)$ revient à normaliser τ par $\frac{\text{tr}(\tau) + 3G}{3G}$. La contrainte est alors donnée par :

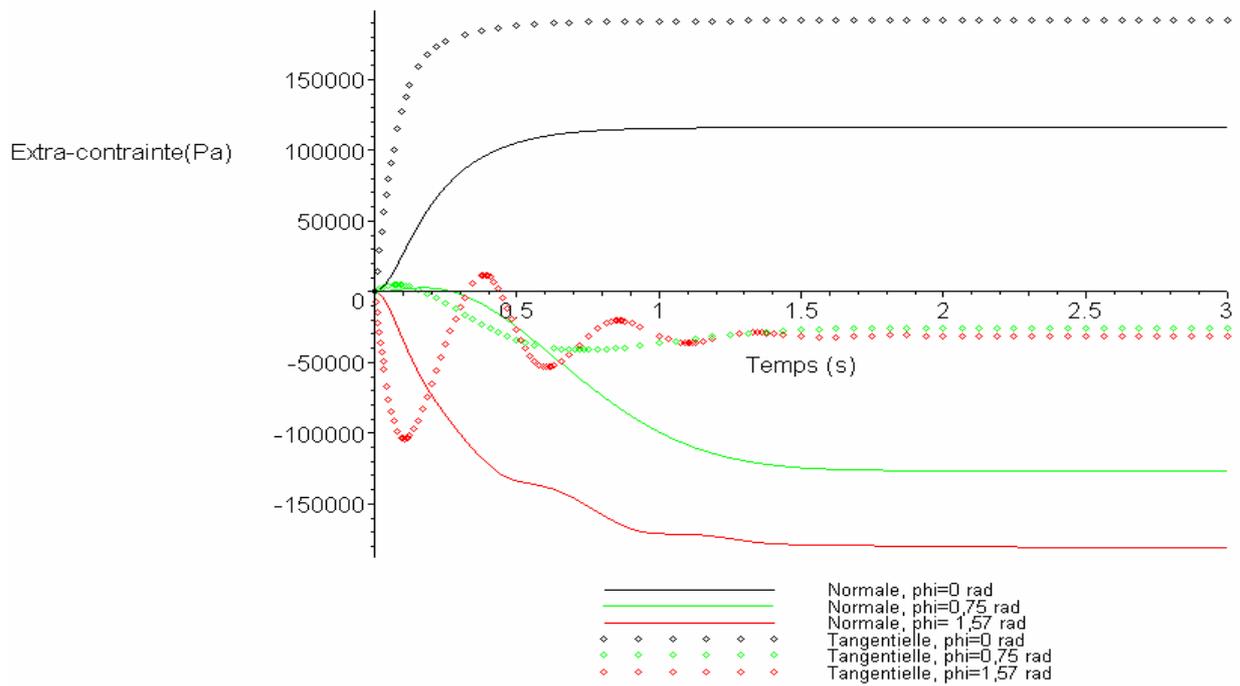
$$\sigma = -PI + \sum_i 3G_i \frac{\tau^i}{\text{trace } \tau + 3G_i} \quad \text{III.55}$$

Le calcul analytique des expressions de $\tau_{rr}^i, \tau_{r\phi}^i$ et $\tau_{\phi\phi}^i$, $\text{trace } \tau$ et $\bar{\eta}$ sur Maple 10 permet de vérifier que pour $\lambda_i = 0$, on retrouve bien les expressions du III.49 et donc les résultats du cas newtonien.

Les figure III.14 donnent l'évolution des extra-contraintes normales et tangentielles en fonction du temps pour les angles $\phi = 0, 45^\circ$ et 90° , à $\dot{\gamma} = 50 s^{-1}$ et pour les deux temps de relaxation extrêmes du spectre du SBR ($\lambda = 0,006s$, $\lambda = 44, 278s$). Il est à noter que le cas $\dot{\gamma} = 50 s^{-1}$ et $\lambda = 44, 278s$ correspond à un nombre de Deborah de 2000. Ces conditions sont imposées par la comportement rhéologique du SBR et la gamme de taux de cisaillement utilisée lors des essais de dispersion. Nous sommes très loin des conditions idéales de calculs possibles en simulation numérique avec l'écoulement d'un fluide viscoléastique autour d'une sphère [SNI 11].



a.



b.

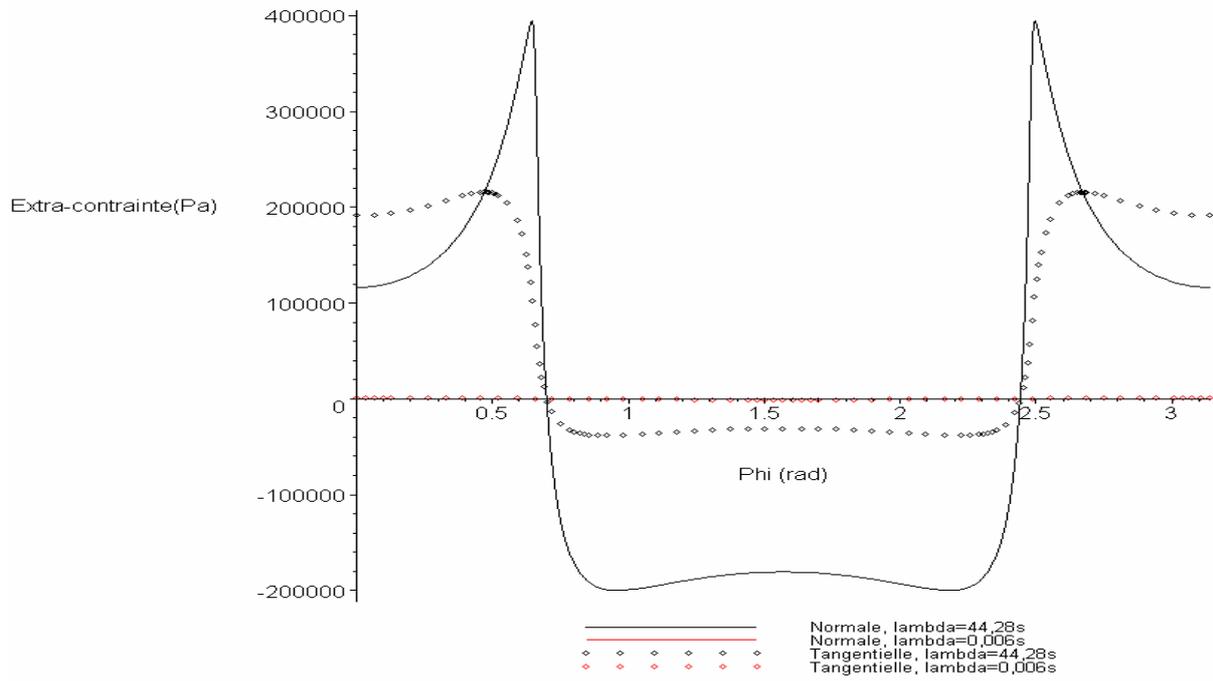
Figure III.14: Evolution des extra-contraintes normales et tangentielles en fonction du temps pour les angles $\phi = 0, 45$ et 90° et $\dot{\gamma} = 50 s^{-1}$

a. $\lambda = 0,006s$, b. $\lambda = 44, 278s$

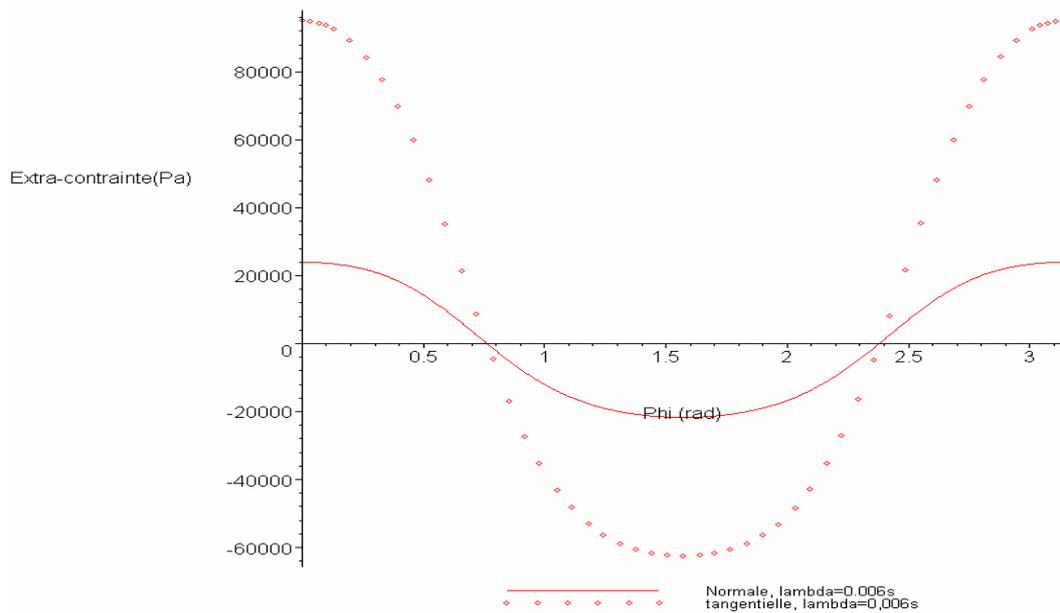
On remarque que dans les deux cas des temps de relaxation extrêmes du SBR, le temps de stabilisation des extra-contraintes ne dépasse pas 4s. Par la suite, nous prenons $t = 10s$ pour le calcul des contraintes et considérons les contraintes en régime permanent.

On voit aussi apparaître des instabilités sur les extra-contraintes dans le régime transitoire. Ce problème est inhérent au modèle de Johnson-Segalman (Equation III.37) [JOH 77] et a été discuté dans la littérature [OLM 00, YUA 99].

La figure III.15 compare les extra-contraintes normales et tangentielles tracées en fonction de l'angle ϕ pour $t = 10s$, $\dot{\gamma} = 50 s^{-1}$ et pour les deux modes de relaxation extrêmes du SBR.



a.



b.

Figure III.15 : Evolution des contraintes normales et tangentielles en fonction de l'angle ϕ pour $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$, $t = 10 \text{ s}$, pour les temps de relaxation

a. $\lambda = 44,28 \text{ s}$ b. $\lambda = 0,006 \text{ s}$

La figure III.15 montre qu'en valeur absolue, l'extra-contrainte normale est plus élevée que l'extra-contrainte tangentielle pour le mode de relaxation $\lambda = 44,28s$. Il en est de même pour les autres modes de relaxation mis à part le mode ($\lambda = 0,006s$). La contribution aux extra-contraintes pour le mode de relaxation proche du newtonien ($\lambda = 0,006s$) est négligeable. Par la suite, nous ne considérerons que les extra-contraintes normales dans le calcul des contraintes.

La figure III.16 compare la pression et l'extra-contrainte normale autour de la particule pour les deux modes extrêmes de relaxation du SBR. On remarque que la pression est prépondérante par rapport aux extra-contraintes et que le maximum de contrainte correspondant à la pression se situe à $0,785\text{rad}$ soit 45° . Cependant, la prise en compte de la contribution des extra-contraintes des différents modes de relaxation du SBR fait basculer le maximum de la contrainte normale autour de la particule à un angle de $0,6\text{rad}$ soit 37° .

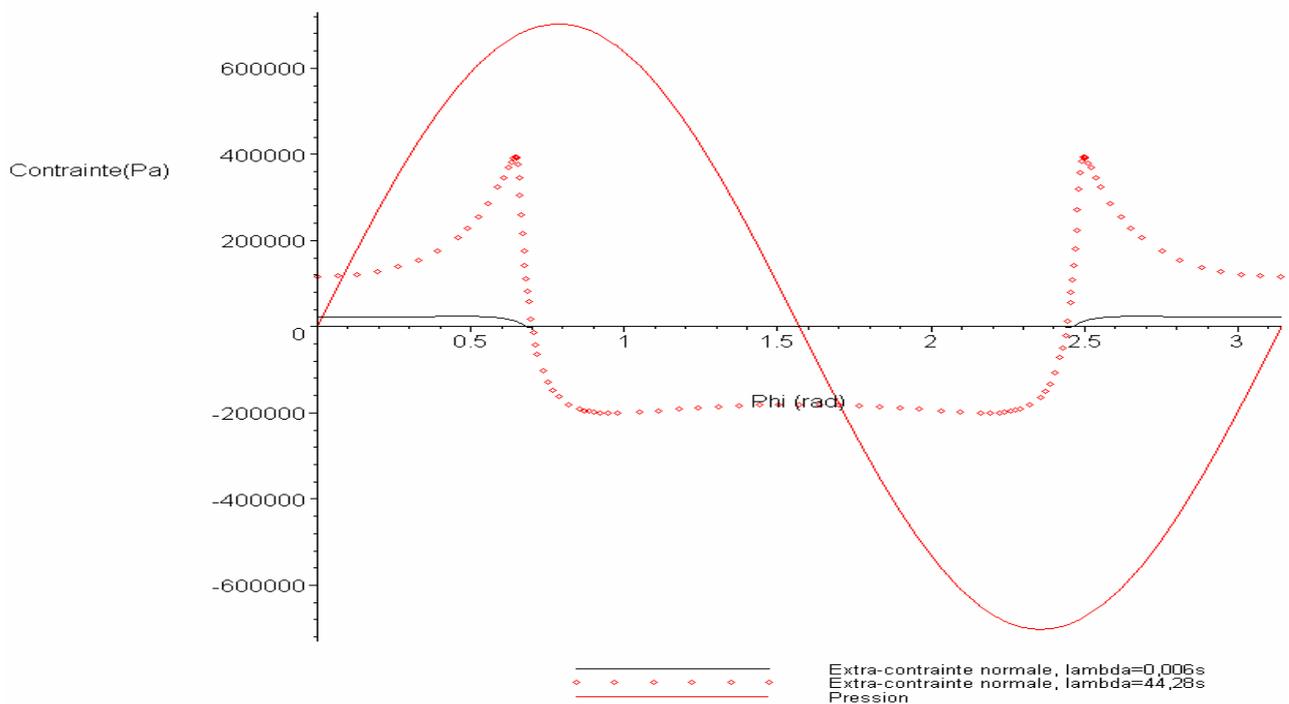


Figure III.16 : Comparaison du niveau de la pression et des extra-contraintes normales autour de la particule en fonction de l'angle ϕ pour $\dot{\gamma} = 50\text{ s}^{-1}$, $t = 10s$, et pour les temps de relaxation $\lambda = 0,006s$ et $\lambda = 44,28s$

La courbe de la figure III.17 donne l'évolution de la contrainte normale en fonction du taux de cisaillement à l'angle ϕ fixé à $0,6$ rad (37°) pour un temps t de $10s$. Cette contrainte normale tient compte de la pression et de la contribution des extra-contraintes normales des 6 modes de relaxation.

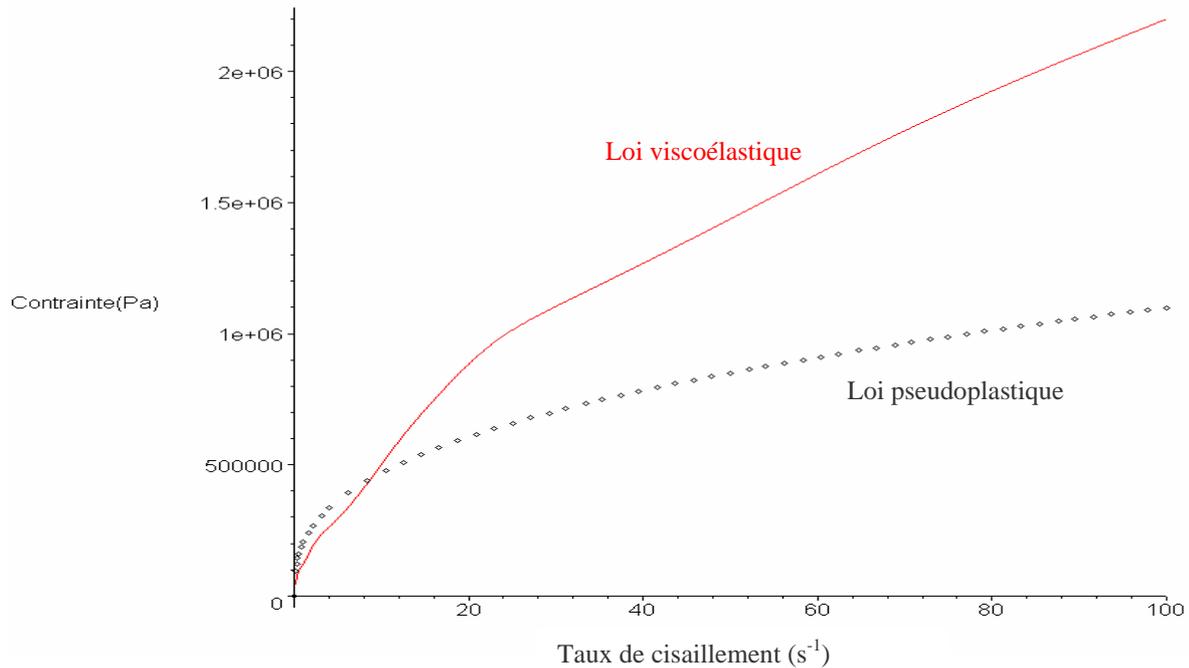


Figure 17: Contraintes normales autour d'une particule en fonction du taux de cisaillement dans le SBR comparaison avec la loi pseudoplastique

Au-delà de 10s^{-1} , la contrainte normale donnée par la loi viscoélastique devient supérieure à la contrainte donnée par la loi pseudoplastique.

IV. Conclusion

La rhéologie du SBR dans la gamme de températures et de taux de cisaillement appliqués dans la cellule de cisaillement contra-rotative est un préalable au travail sur la dispersion des charges. L'étude sur la rhéologie du SBR a permis de déterminer la loi de comportement donnant la variation de la viscosité avec le taux de cisaillement appliqué dans la gamme de températures de nos essais. Le SBR suit un caractère rhéofluidifiant et fortement viscoélastique.

Grâce à la connaissance du comportement rhéologique du SBR, nous avons pu montrer qu'en première approximation, l'auto-échauffement peut être négligé dans la cellule de cisaillement rhéo-optique.

Le SBR a un comportement pseudoplastique. Nous utiliserons une loi en puissance pour calculer et comparer les contraintes critiques de dispersion aux chapitres V et VI. Ce calcul fait l'hypothèse que le champ de vitesse en pseudoplastique est identique à celui en newtonien. Les contraintes calculées constitueront une borne supérieure des contraintes locales.

Le SBR a un comportement fortement viscoélastique avec des temps de relaxation très élevés. Nous avons estimé la contribution viscoélastique aux contraintes locales autour de la particule. Le calcul repose sur 3 hypothèses simplificatrices importantes :

- le champ de cisaillement est identique à celui en newtonien,
- les contraintes sont calculés en régime permanent,
- afin d'éviter la divergence du modèle de Maxwell multi-mode lorsque le nombre de Deborah est supérieur à 1, nous avons normalisé le tenseur d'extra-contraintes par sa trace. Sans cette astuce, le terme d'extra-contrainte diverge.

Dans ces conditions, il a été possible d'estimer la contribution viscoélastique sur le tenseur des contraintes locales avec les données rhéologiques du SBR et des taux de cisaillement élevés, correspondant aux conditions de dispersion. Ces contraintes devraient constituer une borne inférieure des contraintes autour de la particule.

Nous utiliserons le calcul présenté ci-dessus pour prendre en compte le caractère viscoélastique au chapitre VII pour nous approcher des contraintes locales autour des microperles de silice et des granules de noir de carbone pour l'établissement des critères de dispersion et la discussion sur les modèle de dispersion des charges.

CHAPITRE IV

Caractérisation des charges de silice

Les premiers essais de caractérisation des charges de silice ont consisté en des observations au microscope électronique à balaye de la Z1115MP et de la Z1165MP. Ces observations avaient pour but de se faire une idée visuelle de la structure de ces deux charges et de noter les éventuelles différences apparentes entre ces deux charges puis sur les charges issues du procédé pilote.

Nous avons également réalisé des essais d'infiltration des microperles de Z1115MP et Z1165MP par des matrices polymères afin d'approcher leur structure ou organisation interne via la cinétique d'infiltration.

Enfin, des tests de compression des microperles sur un indenteur à tête cylindrique ont permis de caractériser le comportement mécanique de la silice dans une sollicitation uniaxiale et de comparer les deux charges Z1115MP et Z1165MP. Ce comportement sera comparé par la suite avec celui des charges lors des essais de dispersion dans l'élastomère.

I. Caractérisation des silices en Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

I.1. Protocole expérimental :

Les observations ont été réalisées sur des microperles dans la gamme de taille de 200 μ m de diamètre. Les échantillons ont été tamisés ou agités violemment avant les observations. Cette préparation visait à casser les microperles afin de pouvoir observer à la fois l'intérieur et l'extérieur des microperles. Nous avons travaillé avec la gamme des tailles supérieures ou égales à 200 μ m de diamètre. Cette gamme de taille est celle qui constitue la moyenne de taille dans les distributions granulométriques des microperles de silice fournies par Rhodia et est donc celle qui a fait l'objet de l'étude en dispersion de charges dans le travail de cette thèse.

Le niveau de vide a été fixé entre 0,2 et 0,4 mbar et la tension d'accélération d'électrons à 15kV au MEB. Malgré tous les efforts de réglage, il ne nous a pas été possible d'avoir des images nettes au delà du grossissement x50 000 sur les échantillons non métallisés à cause de l'accumulation de charges à la surface des microperles car la surface de la silice est non conductrice.

Nous avons essayé de métalliser les échantillons avec une fine couche d'or. Malheureusement, les particules d'or se regroupent entre elles et forment des agrégats d'or plutôt que de s'étaler uniformément à la surface de la silice. La figure IV.1 est un exemple du mauvais recouvrement de l'or à la surface de la silice.

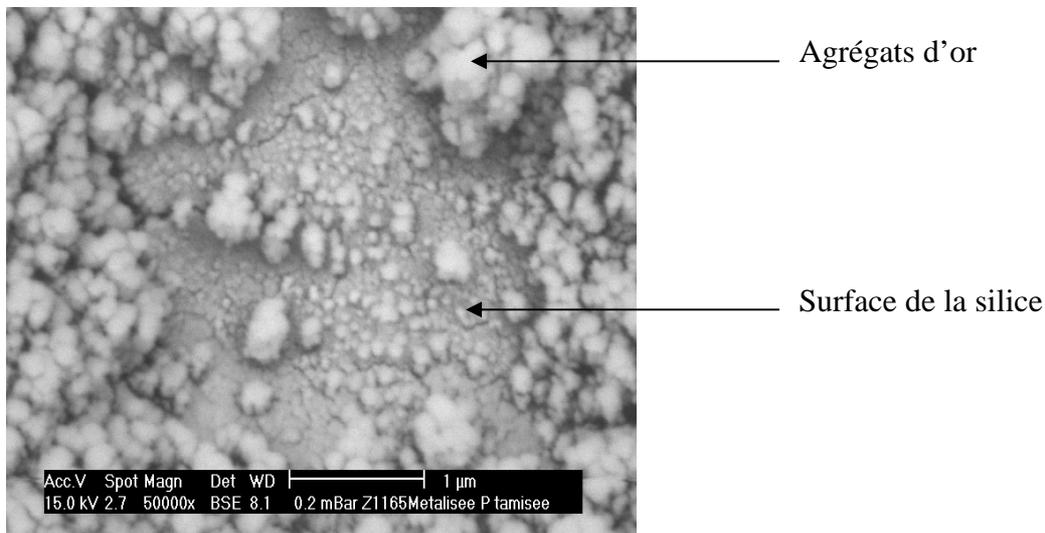


Figure IV.1 : Particules d'or à la surface de la silice pour une durée de métallisation de 15min à une tension de 12.000V

Lorsque l'on augmente le temps de métallisation, les agrégats d'or recouvrent toute la surface de la silice. Il n'est pas possible dans ces conditions de faire des observations sur des échantillons métallisés.

Dans toutes les observations, les microperles de silice sont collées sur un film de carbone lui-même collé au porte échantillon.

I.2. Images MEB et structure de la silice

La surface des microperles de silice vue au MEB se révèle être lisse (figure IV.2). A un grandissement plus élevé, on note une différence dans la taille des entités constituant la surface des deux silices (figure IV.3). Les entités constituant la surface des silices sont de l'ordre de grandeur de la taille des particules élémentaires pour chaque silice (tableau II.1 du chapitre II). Il semble donc qu'on observe des agrégats individualisés (l'agrégat est composé de quelques particules élémentaires) à la surface des microperles de silice

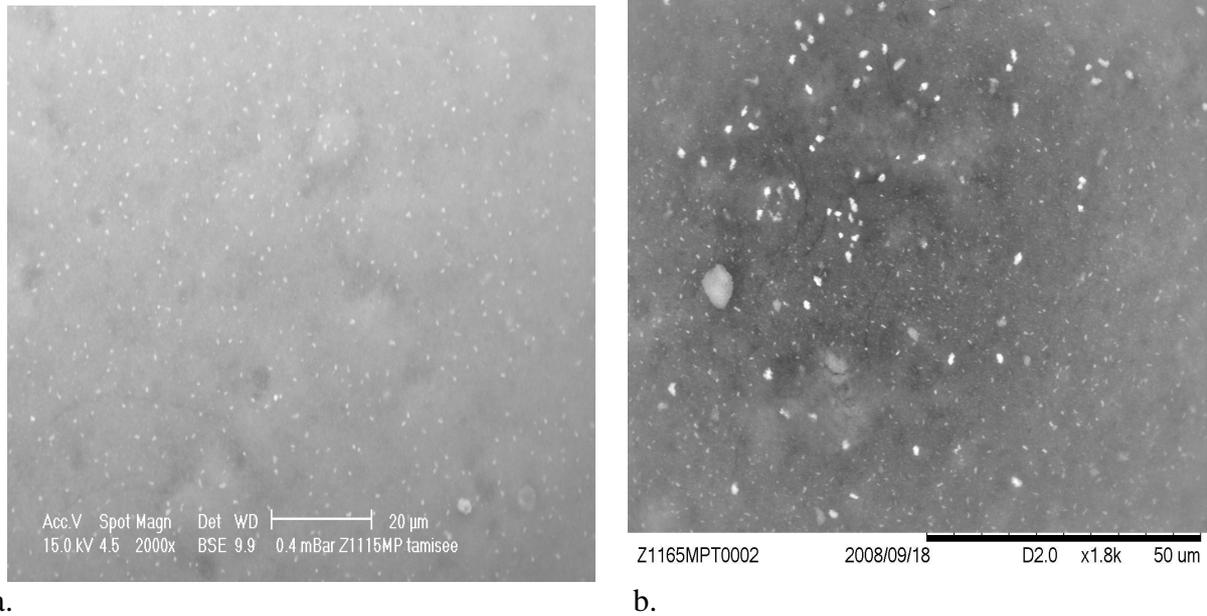
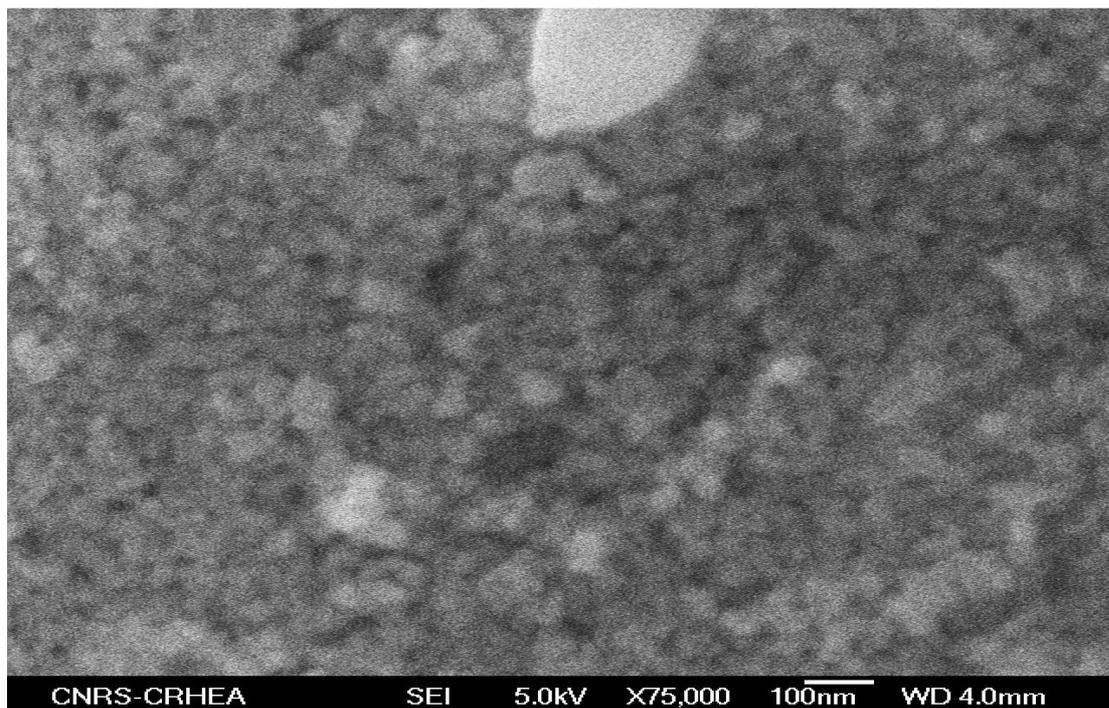
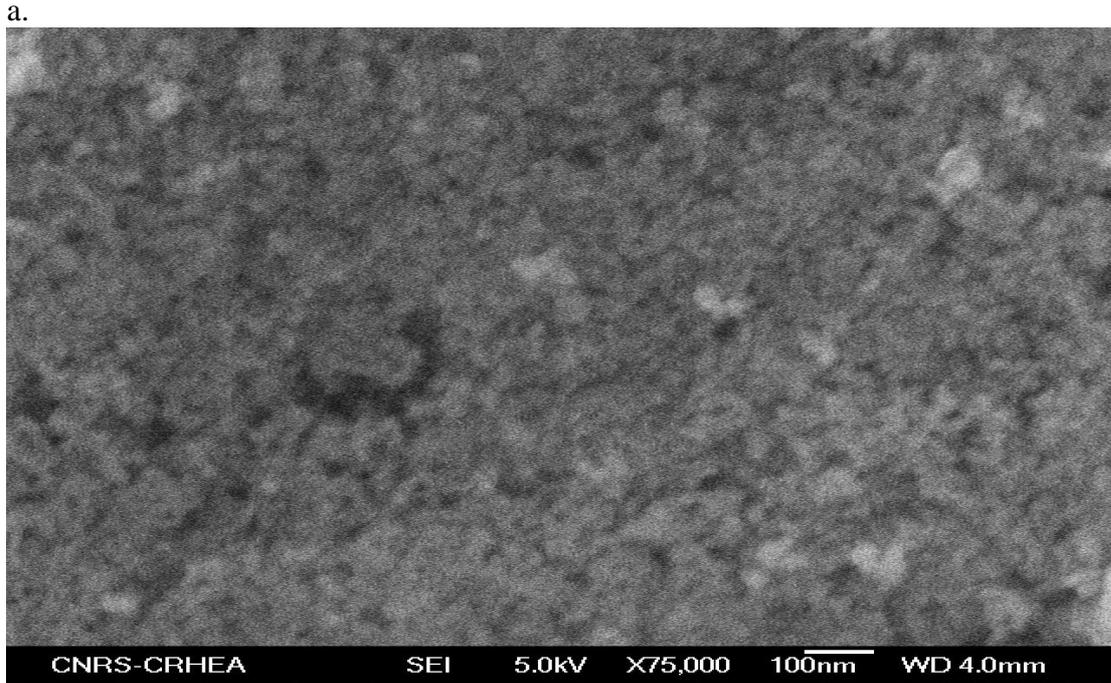


Figure IV.2 : Image MEB de la surface d'une microperle de silice
a. Z1115MP b. Z1165MP



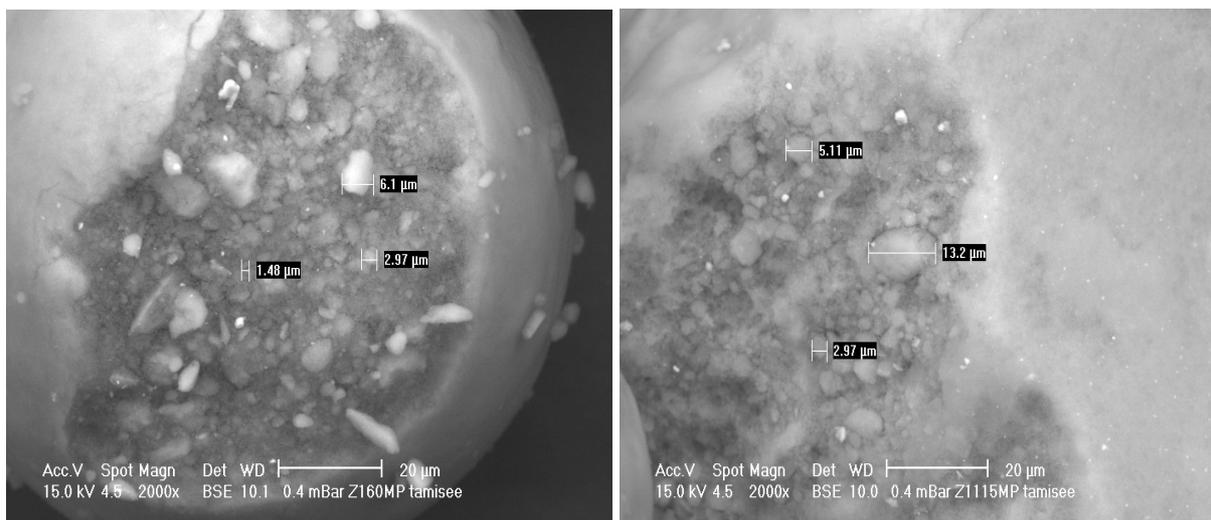


b.

Figure IV.3 : Image agrandie de la surface des microperles

a. Z1115MP b. Z1165MP

Sur les deux silices Z1115MP et Z1165MP, les images MEB révèlent une structure interne beaucoup moins dense que la surface des microperles (figure IV.4). C'est un empilement d'amas d'agrégats dont les tailles ne dépassent pas 10 μ m. Cette taille d'amas correspond à la taille des fragments résultant de la dispersion d'une microperle de Z1115MP en rhéo-optique (Chapitre V).



a.

b.

Figure IV.4 : Image MEB d'une microperle cassée de

a. Z1115MP, b. Z1165MP

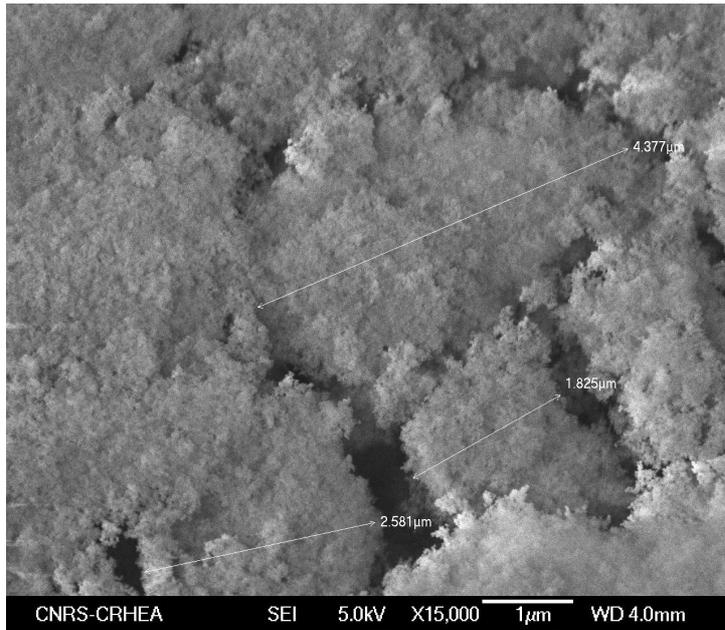


Figure IV.5 : Agrandissement de l'image de l'intérieur d'une microperle Z1115MP

Cette différence « visuelle » de structure entre l'intérieur et l'extérieur des charges de silice Z1115MP et Z1165MP a été également observée sur les charges issues du procédé pilote.

Les observations MEB semblent indiquer que les charges de silice mises en forme par atomisation ont une structure cœur-peau. Cette peau bien que ne présentant pas toujours un contour régulier, a une épaisseur qui ne dépasse pas $5\mu\text{m}$ sur les charges de Z1115MP et Z1165MP issues des procédés industriel et pilote.

A partir de ces observations MEB, il est difficile de conclure sur la cohésion de la peau d'une microperle par rapport à celle du cœur. Néanmoins la peau étant plus compacte (plus de contacts inter-agrégats), on s'attend à une peau plus difficile à casser que l'intérieur. Cette hypothèse est confortée par certaines observations sur des microperles cassées où la peau semble moins émiettée que l'intérieur (Figure IV.6).

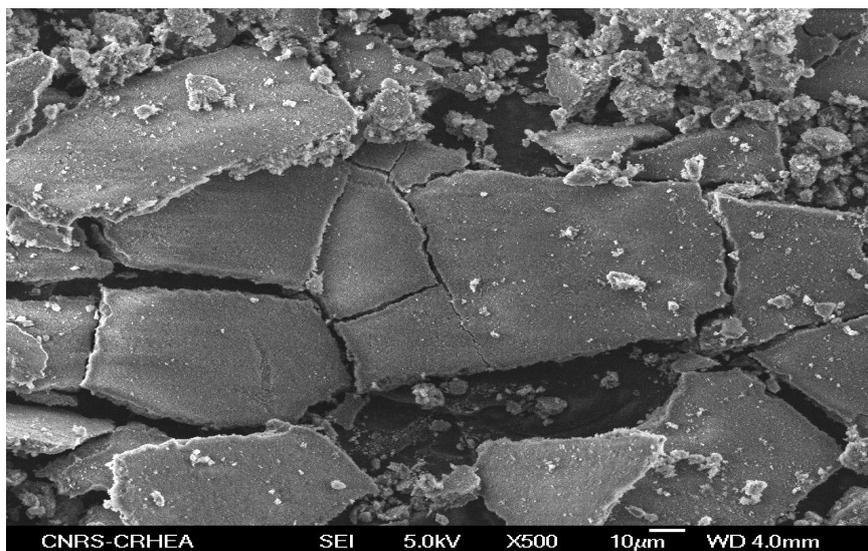


Figure IV.6 : Image MEB d'une microperle de Z1165MP cassée

Cette densification de la surface extérieure doit provenir du processus de séchage par atomisation. Mezhericher et al. [MEZ 08] propose un séchage en deux étapes. Pendant la première étape, la phase liquide (composée essentiellement d'eau) de la goutte formée lors de l'atomisation diffuse à la surface puis s'évapore. Durant cette étape, le volume de la goutte se réduit. Lorsqu'un certain taux d'humidité est atteint dans la goutte, une croûte se forme à la surface. La goutte devient une bille avec une peau sèche à l'extérieur et un intérieur humide. Son volume cesse de décroître.

Pendant la deuxième étape de séchage, la phase liquide va diffuser à travers les pores de la croûte solide pour s'évaporer à la surface. Ce processus se produisant à volume constant, le volume qu'occupait la phase liquide à l'intérieur de la bille reste donc vide. Le tout résulte en une peau et un intérieur de densité différente.

Les sels contenus dans le gâteau de filtration et dissous dans l'eau migrent à la surface de la microperle en formation. La présence de ces sels en plus grande concentration à la surface des microperles est susceptible d'induire des ponts cristallins pouvant renforcer la cohésion de la peau des microperles [SAL 09, FLE 10, LOR 80]. Une analyse EDX des points blancs que l'on voit à la surface des microperles dans les images de la figure IV.2 a révélé une forte concentration en sulfate de sodium par rapport à celle que l'on trouve aux autres endroits de la microperle.

A travers les images MEB, nous découvrons donc que la structure des charges de silice mises en forme par atomisation n'est pas simple. Une peau dense et lisse recouvre une structure interne beaucoup plus poreuse. Dans la plupart des modèles de dispersion et d'infiltration de charges granulaires par des matrices fluides, des hypothèses simplificatrices sont faites parmi elles, l'homogénéité de la structure. Nous montrons dans ce chapitre que cette hypothèse est loin d'être vérifiée pour les charges de silice atomisées. Nous reviendrons sur ce point par la suite dans ce chapitre et au chapitre VII.

II. Infiltration des charges de silice par des matrices polymères

L'infiltration est un phénomène lié à l'existence des forces capillaires tendant à équilibrer l'énergie de surface des trois phases solide, liquide et gazeuse en contact lorsqu'une charge granulaire est immergée dans un fluide. La matrice fluide pénètre dans les pores du granule, chassant progressivement l'air qui y était contenu. La différence d'indice optique entre l'air et la matrice fluide permet de suivre le front d'avancement de l'infiltration.

Un granule de silice initialement rempli d'air en suspension dans une matrice fluide apparaît noir en microscopie optique en transmission. Au fur et à mesure que l'infiltration de la matrice au sein du granule progresse, il devient transparent (figures IV.8, IV.10 et IV.14). On peut alors suivre la progression du front de matière, mesurer par analyse d'image un rayon non infiltré et son évolution en fonction du temps.

Les essais d'infiltration des charges de silice par des matrices polymères ont été réalisés sur les deux charges industrielles : la Z1115MP et la Z1165MP. Nous avons utilisé les matrices SBR, PDMS et PIB dont les caractéristiques sont données au I.4 du chapitre II. Le SBR est la matrice de l'étude dispersion. Le PIB et le PDMS sont des fluides newtoniens à température ambiante. Ils sont caractérisés par des viscosités du même ordre de grandeur mais avec des masses molaires et distributions de masses différentes et des interactions silice/matrice différentes.

L'objectif a été de faire une comparaison qualitative et quantitative de la cinétique d'infiltration des deux charges afin d'essayer d'approcher leur organisation interne. La cinétique d'infiltration est en effet une image des paramètres intrinsèques des granules comme le montre les quelques modèles d'infiltration présentés ci-dessous.

II.1. Analyse théorique du processus d'infiltration des charges en statique

II.1.1. Le modèle de Bohin et al.

Le modèle le plus utilisé dans la littérature en infiltration de charges granulaires sphériques est le modèle de Bohin [BOH 94]. Il est basé sur l'infiltration d'un fluide newtonien et incompressible et propose une simplification du processus d'infiltration en assimilant le granule à un empilement homogène de particules sphériques. Il permet la détermination d'un temps caractéristique d'infiltration appelé t_{max} (dans la publication initiale de Bohin).

Expérimentalement, sur des polymères visqueux ou visco-élastiques, il existe un délai pendant lequel aucune infiltration n'est observée en microscopie optique lorsque la charge est mise en contact avec la matrice. Le modèle de Bohin ne prévoit pas ce retard à l'infiltration et ce délai avant infiltration n'apparaît pas dans les résultats expérimentaux publiés par Bohin. S. Patlazhan [PAT 04] a formalisé ce délai en utilisant un modèle de diffusion de chaînes polymères. Dans ce modèle, le retard à l'infiltration est attribué au temps nécessaire au fluide pour former un ménisque à l'entrée de chaque pore et ce temps est inversement proportionnel au coefficient de diffusion de chaînes macromoléculaires.

Collin [COL 05] a montré que, le retard à l'infiltration est proportionnel à la viscosité de la matrice, ce qui indiquerait qu'il est bien lié à la diffusion des chaînes macromoléculaires à la surface du granule puisque le coefficient de diffusion dans un polymère fondu est inversement proportionnel à la viscosité. Ce temps caractéristique est appelé temps de retard. Ce ménisque serait indispensable à la création d'une pression capillaire qui est le moteur de l'infiltration.

Le modèle de Bohin dérive de la loi de Darcy [GRE 83] qui relie le rayon infiltré, la pression capillaire, la viscosité de la matrice et la perméabilité effective du granule. On peut montrer que la loi de Darcy conduit à la relation suivante [YAM 98] :

$$\frac{R_0^2}{6} \left[2 \left(\frac{R(t)}{R_0} \right)^3 - 3 \left(\frac{R(t)}{R_0} \right)^2 + 1 \right] = \frac{k_w}{\eta} P_c t \quad \text{IV.1}$$

où k_w est la perméabilité effective du granule dans la matrice, η est la viscosité de la matrice, P_c est la pression capillaire à l'instant t et à la position $R(t)$.

Dans l'hypothèse où tout l'air dans les pores est chassé vers l'extérieur du granule pendant l'infiltration de la matrice, la perméabilité effective est donnée par [BIR 06]:

$$k_w = \frac{36 D_p \varepsilon^2 \gamma_{lv} \cos \theta}{150 \eta R_0^2 (1 - \varepsilon)} \quad \text{IV.2}$$

où D_p est le diamètre des particules qui composent le granule, γ_{lv} la tension de surface de la matrice, θ l'angle de mouillage, ε la porosité du granule, η la viscosité de la matrice.

La pression capillaire s'écrit :

$$P_c = \frac{\gamma_{lv} \cos(\theta)}{R_h} \quad \text{IV.3}$$

avec

$$R_h = \frac{\varepsilon D_p}{6(1-\varepsilon)} \quad \text{IV.4}$$

est le rayon hydraulique.

L'équation (IV.1) conduit à la relation de Bohin :

$$F(X) = X^{\frac{3}{2}} - 3X + 1 = \frac{36 D_p \varepsilon^2 \gamma_{lv} \cos \theta}{150 \eta R_0^2 (1-\varepsilon)} t = \Gamma t \quad \text{IV.5}$$

$$X = \left(\frac{R(t)}{R_0} \right)^2,$$

$$\Gamma = \frac{1}{t_{\max}} = \frac{36 D_p \varepsilon^2 \gamma_{lv} \cos \theta}{150 \eta R_0^2 (1-\varepsilon)} \quad \text{IV.6}$$

$$\frac{t_{\max}}{R_0^2} = \frac{150 \eta (1-\varepsilon)}{36 D_p \varepsilon^2 \gamma_{lv} \cos \theta} \text{ ne dépend pas de la taille des granules} \quad \text{IV.7}$$

La pente Γ ne dépend que des propriétés physico-chimiques et morphologiques de la charge pour une même matrice. Bohin obtient ainsi des courbes qui présentent une évolution linéaire de $F(X)$ en fonction du temps sur une silice infiltrée par le PDMS.

La pente de la fonction $F(X)$ est donnée par :

L'évolution du rayon non infiltré (via le paramètre X) et de la fonction $F(X)$ en fonction du temps suivant le modèle de Bohin sont représentés sur la figure IV.7.

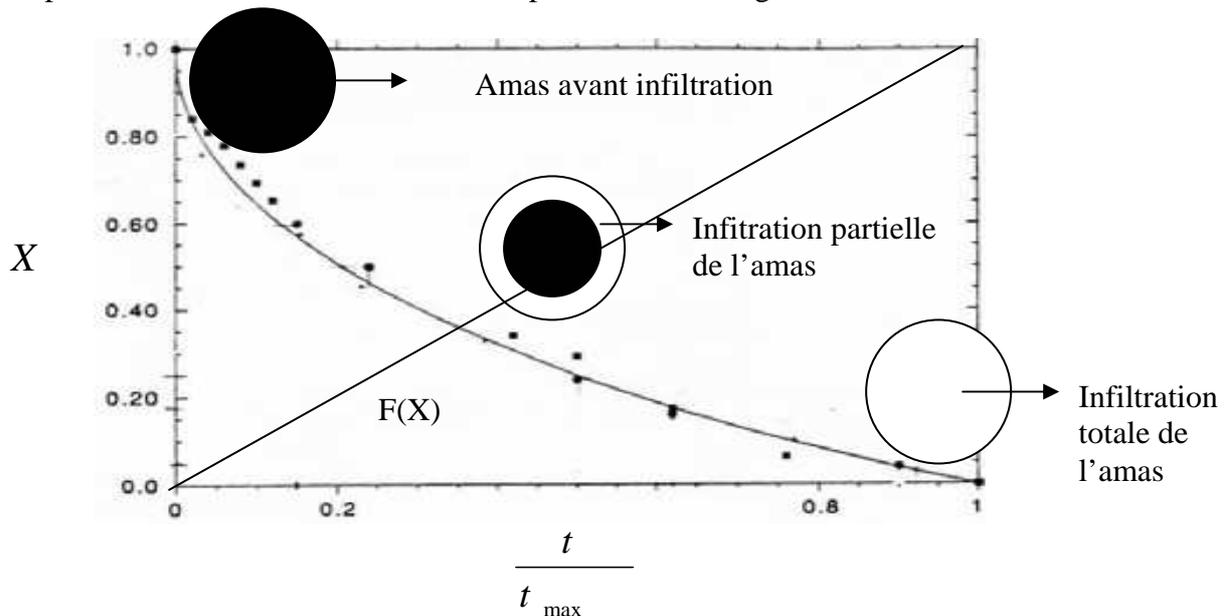


Figure IV.7 : Cinétique d'infiltration du PDMS dans un granule de silice, d'après [BOH 94]

II.1.2. Effet du degré de saturation du granule infiltré: Modèle de Yamada et al.

Dans le cas où de l'air reste piégé à l'intérieur des pores, la perméabilité du granule devient une fonction du degré de saturation de la matrice dans le granule.

Allen et al. [ALL 88] ont trouvé une loi empirique entre la perméabilité effective et la perméabilité de saturation du fluide dans le granule :

$$k_w = k_{sat} s^n \quad \text{IV.8}$$

où k_{sat} est la perméabilité correspondant à la saturation totale du fluide dans le granule et S est le degré de saturation. L'exposant n varie entre 2 et 3 [GRE 83].

La pression capillaire quant à elle est donnée par la relation [YAM 98]:

$$P_c = \frac{\gamma_{lv} \cos \theta}{\sqrt{\frac{k_{sat}}{\varepsilon}}} Y(s) \quad \text{IV.9}$$

$Y(s)$ englobe la distribution des pores remplis et non remplis du granule. Néanmoins pour de très faibles degrés de saturation, $Y(s)$ ne dépend pas beaucoup de S .

La combinaison des relations IV.1, IV.2.IV.8 et IV.9 donne :

$$\Gamma = 6 \frac{\sqrt{k_{sat} \varepsilon} \gamma_{lv} \cos(\theta)}{R_0^2 \eta} S^n Y(S) \quad \text{IV.10}$$

La cinétique d'infiltration dépend donc aussi du degré de saturation de la matrice fluide dans le granule. Ollala et al. [OLA 11] ont utilisé cette notion de degré de saturation pour expliquer une infiltration plus rapide de granules d'oxyde de magnésium avec une matrice très visqueuse par rapport à une matrice très peu visqueuse en faisant remarquer que si la taille des chaînes qui s'infiltrent est très grande devant la taille des pores, certaines parties du granule ne seront pas infiltrées, ce qui peut conduire à une infiltration plus rapide.

II.1.3. Effet de la taille des pores

l'infiltration à travers les grands pores est plus rapide qu'à travers les petits pores ainsi que le suggère l'équation de Washburn [WAS 21] qui décrit l'infiltration dans un milieu poreux modélisé par un ensemble de capillaires parallèles (Figure IV.8).

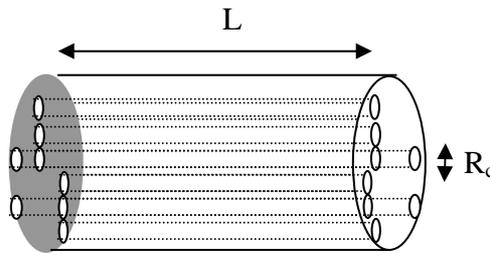


Figure IV.8 : Milieu poreux modélisé par un ensemble de capillaires parallèles

Le temps d'infiltration dans un milieu poreux constitué par un ensemble de capillaires parallèles et de même diamètre s'écrit :

$$t_{inf} = \frac{2\eta L^2 R_c}{\gamma_{lv} R_h^2} \quad \text{IV.11}$$

où t_{inf} est le temps total d'infiltration; L la longueur du capillaire, η la viscosité de la matrice, γ_{lv} la tension superficielle à l'interface liquide vapeur, R_c le rayon du capillaire et R_h le rayon hydraulique.

Le rayon hydraulique est le rapport du volume total des pores sur la surface totale mouillée. Pour un ensemble de capillaires de même taille, on a :

$$R_h = \frac{n\pi R_c^2 L}{n(2\pi R_c)L} = \frac{R_c}{2} \quad \text{ainsi} \quad t_{\text{inf}} \propto \frac{1}{R_c}.$$

On voit alors que le temps d'infiltration est d'autant plus court que le rayon du pore (ou capillaire) est grand.

II.1.4. Effet de la tortuosité

Staples et al. [STA 02] ont montré que la tortuosité des pores n'a pas d'impact sur la cinétique d'infiltration lorsque la longueur d'onde des variations du rayon des pores est négligeable devant la longueur totale sur laquelle se fait l'infiltration. Or, dans les microperles de silice, on peut estimer que ces longueurs d'onde sont de l'ordre de la taille des amas d'agrégats au maximum et peuvent donc atteindre la dizaine de microns. Les longueurs totales infiltrées correspondent au rayon des microperles soit environ 100µm. La tortuosité pourrait donc avoir un impact sur la cinétique d'infiltration. Les variations de diamètre des pores le long du chemin d'infiltration ont tendance à ralentir l'infiltration. Roux [ROU 07] a utilisé cet argument de tortuosité des pores dans la silice pour expliquer une inversion de temps d'infiltration entre les silices industrielles Z1165MP et Z1115MP. Les microperles de Z11165MP avaient une cinétique d'infiltration légèrement plus rapide que celle de la Z1115MP alors que la Z1115MP présentait un diamètre moyen de pores plus élevé que celui de la Z1115 MP, mais avec une distribution de tailles de pores très large pour la Z1115MP et relativement étroite pour la Z11565MP. Le ralentissement de la cinétique d'infiltration dû à la tortuosité a également été formalisé par Young [YOU 04] qui montre que le temps total d'infiltration est proportionnel à un facteur qui intègre les variations des tailles de pores.

II.2. Mesure de la cinétique d'infiltration.

Pour des questions de commodité lors de la mise en place de l'échantillon et de la recherche de la microperle, les essais d'infiltration ont été réalisés sur le contra-rotatif.

Pour l'infiltration du SBR, les charges de silice sont placées entre deux pastilles de SBR et le tout est porté à la température de 110°C dans la cellule de cisaillement, sans compression. Au bout de 30 minutes, on recherche une microperle suffisamment sphérique en imposant un très léger cisaillement afin de faire tourner la microperle sur elle-même et de vérifier sa sphéricité. On arrête ensuite le cisaillement et on enregistre les images de la microperle en cours d'infiltration à intervalles de temps régulier.

L'infiltration par le PDMS et le PIB a été réalisée à température ambiante. Ces deux matrices sont fluides à cette température. Le protocole expérimental reste identique à celui de l'infiltration par le SBR.

La vitesse de sédimentation des charges de silice dans la gamme de tailles des microperles que nous avons étudiée reste très faible devant le temps total d'infiltration en statique.

Dans notre cas, la cinétique d'infiltration de la silice est mesurée par analyse d'images issues de la microscopie optique des granules en cours d'infiltration. Concrètement, on mesure l'évolution du rayon infiltré en fonction du temps en statique. Il s'agit donc d'une analyse en 2 dimensions d'un phénomène se produisant en 3 dimensions (Figure IV.9).

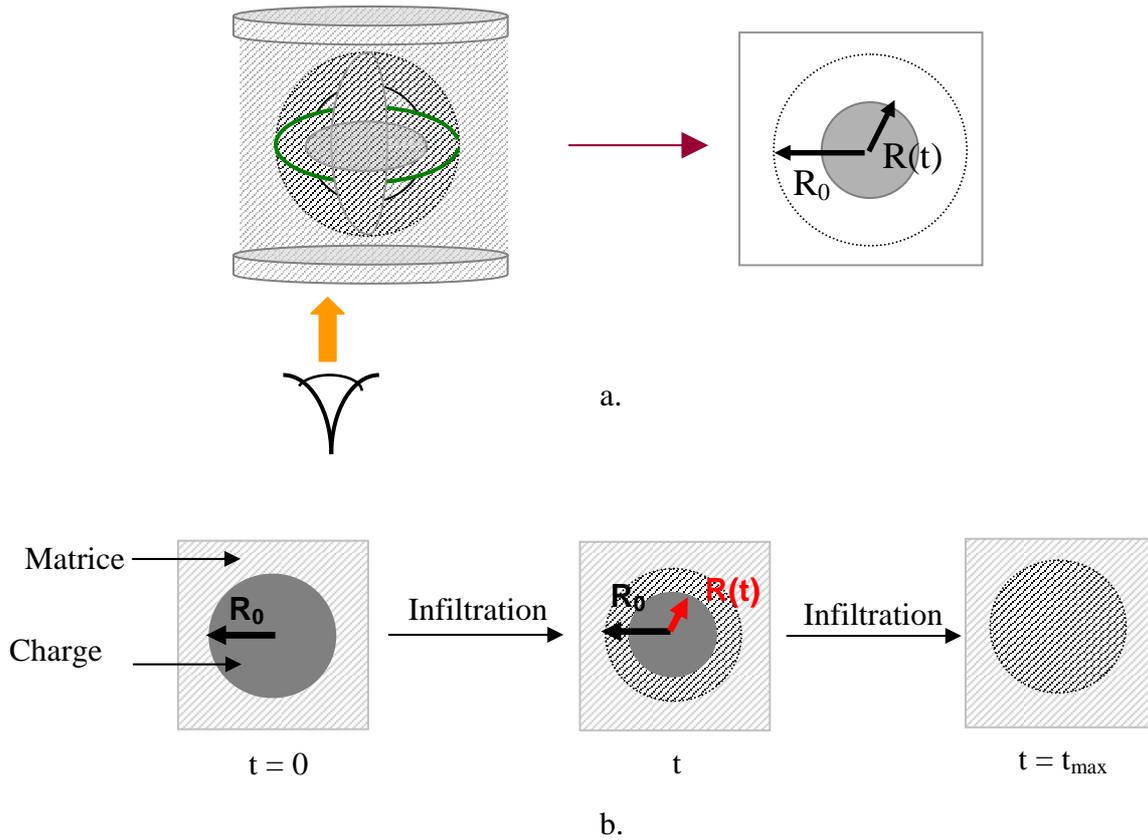


Figure IV.9: Représentation schématique de l'infiltration d'un granule
 a. Vue en 2D en microscopie optique de l'infiltration d'un granule se produisant en 3D,
 b. Evolution du rayon infiltré du granule au cours du temps tel qu'observée en microscopie optique.

II.2.1. Infiltration des silices Z115MP et Z1165MP par le SBR.

La courbe représentant l'évolution du carré du rayon infiltré normalisé $X = (R/R_0)^2$ et la fonction $F(X)$ (Formule IV.5) aussi bien pour la Z115MP que pour la Z1165MP a l'allure générale de la figure IV.10.

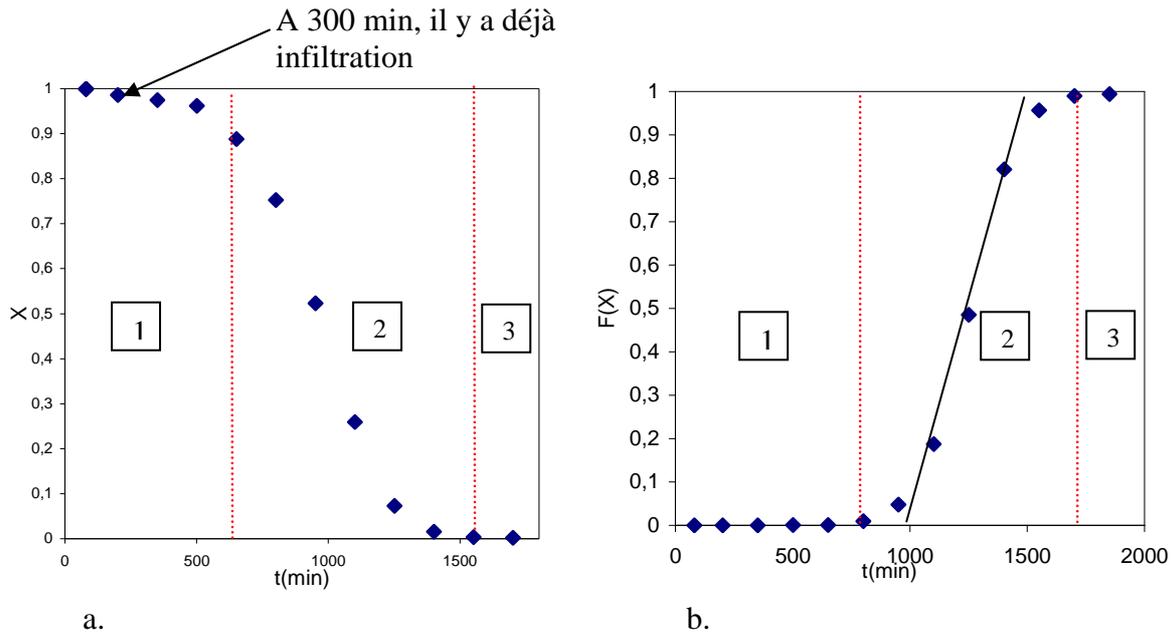


Figure IV.10 : Cinétique d'infiltration d'une microperle de Z1115MP dans une matrice SBR à 110°C.

a. Evolution du carré du rayon non infiltré normalisé, b. allure de la courbe $F(X)=f(t)$

L'allure des courbes est identique à celles déjà observées dans les études antérieures sur l'infiltration de charges de silice par le SBR [AST 04, COL 05, ROU 07].

Globalement on distingue trois phases d'infiltration (figure IV.10.b):

- Une première phase où rien ne semble se produire. La représentation en $F(X)$ indique un temps de retard de la droite $F(X) = f(t)$ de 10h sur la courbe de la figure IV.10b. Néanmoins, le détail de la courbe pour $F(X) < 0,1$ indiquerait une légère infiltration, infiltration visible sur la représentation en X (Figure IV.10.a). Aucune infiltration n'est détectée avant 100 min. Ce point sera étudié en détail dans l'infiltration par le PDMS et le PIB.
- Une seconde phase caractérisée par une infiltration rapide. L'infiltration dans cette phase suit parfaitement la loi de Bohin. La courbe $F(X)=f(t)$ est une droite.
- Une troisième phase au cours de laquelle l'infiltration ralentit à nouveau. C'est la fin de l'infiltration.

Sur les images en microscopie optique des silices en cours d'infiltration, on observe une irrégularité dans le front d'avancement de l'infiltration. Une illustration du front irrégulier d'infiltration est donnée à la figure IV.13 où on voit apparaître des zones transparentes au cœur de la zone non infiltrée, comme s'il y avait des chemins préférentiels pour la pénétration du polymère. Ce phénomène est le reflet de l'irrégularité de l'organisation interne des microperles de silice dans le sens où il existe une distribution de tailles de pores et que la matrice s'infiltré plus vite dans les grands pores.

Malgré cette irrégularité dans le front d'avancement de l'infiltration, les essais sont reproductibles et le calcul des $\frac{t_{\max}}{R_0^2}$ déterminés comme indiqué au II donne un résultat qui ne

dépend pas de la taille des granules comme prédit par le modèle de Bohin (Figure IV.11). t_{\max} est obtenu en prenant l'inverse de la pente de la courbe de la fonction $F(X)=f(t)$.

On note en outre un décalage entre la Z1115MP et la Z1165MP (Figure IV.11).

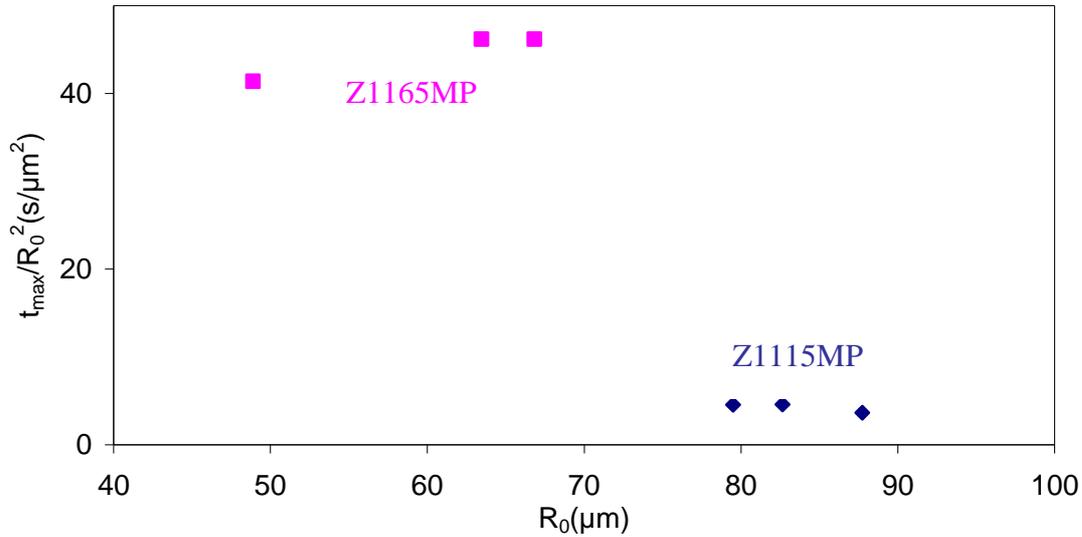


Figure IV.11 : Comparaison des $\frac{t_{\text{max}}}{R_0^2}$ entre la Z1115MP et la Z1165MP.

L'infiltration en statique du SBR dans les microperles de Z1115MP est plus rapide que dans les microperles de Z1165MP. Nous reviendrons sur ce résultat dans le sous chapitre qui suit.

II.2.2. Infiltration des silices Z1115MP et Z1165MP par le PDMS et le PIB.

Dans le cas du PDMS et du PIB, à cause de leur faible viscosité (200 Pa.s) comparé au SBR ($\geq 3,6 \cdot 10^5 \text{ Pa.s}$), on n'observe pas de temps de retard. Dans les faits, le temps de trouver une charge satisfaisant les conditions de sphéricité, l'infiltration a déjà commencé. Les allures générales des courbes de $F(X)=f(t)$ pour les deux matrices présentent cette fois clairement deux pentes d'infiltration (Figure IV.12). Le front d'avancement de la matrice sur la première pente est homogène (Figure IV.13) et devient irrégulier par la suite. La fin de la première pente d'infiltration se situe toujours à un rayon non infiltré tel que $R(t)/R_0=0,8$.

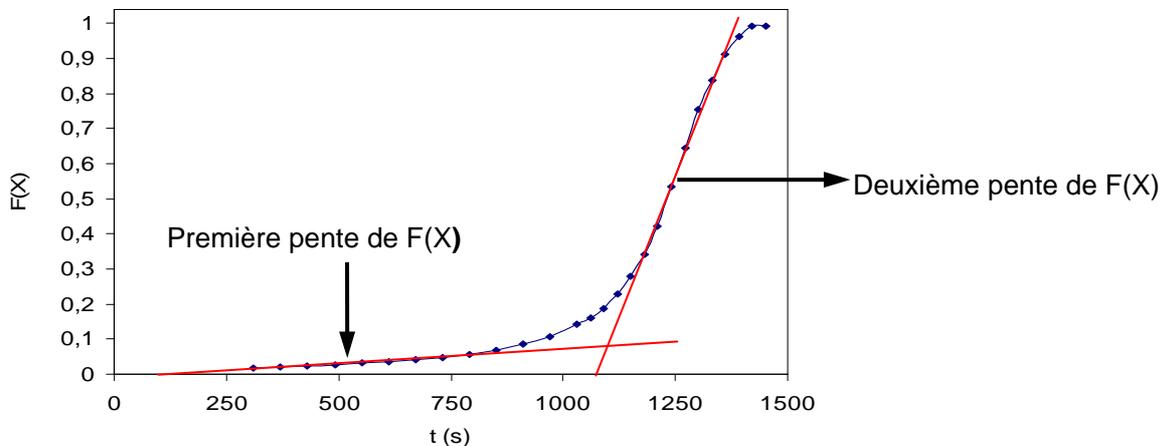


Figure IV.12 : Allure générale des courbes d'infiltration des charges microperles de silice par le PDMS et le PIB.

On peut à ce stade se demander à quoi est dû ce changement brutal de pente dans la cinétique d'infiltration.

On pourrait penser que la présence d'une structure dense à la surface des microperles avec des diamètres de pores plus petits ralentit l'infiltration dans la première phase. Or, l'incompressibilité de la matrice polymère implique la conservation du débit sur le rayon. Le débit serait limité par la coque autour des microperles et il n'y aurait pas de changement de pente de la fonction $F(X)=f(t)$. En outre, l'épaisseur infiltrée de la microperle au point de changement de pente (20% du rayon de la microperle pour la gamme de tailles de 200 μm de diamètre) est trop grande par rapport aux valeurs estimatives de l'épaisseur de la coque observée au MEB (Figure IV.6). Pour une charge de 100 μm de rayon par exemple, cette épaisseur infiltrée au point du changement de pente est de 20 μm . Sur toutes les images MEB des microperles cassées, l'épaisseur de la peau ne dépasse jamais 5 μm .

Les images de microscopie optique des microperles en cours d'infiltration montre que la progression du front d'infiltration devient irrégulière à la fin de la première pente d'infiltration. Cette irrégularité (bien que moins marquée dans le cas du PIB) a été observée aussi bien sur le SBR, le PDMS que sur le PIB.

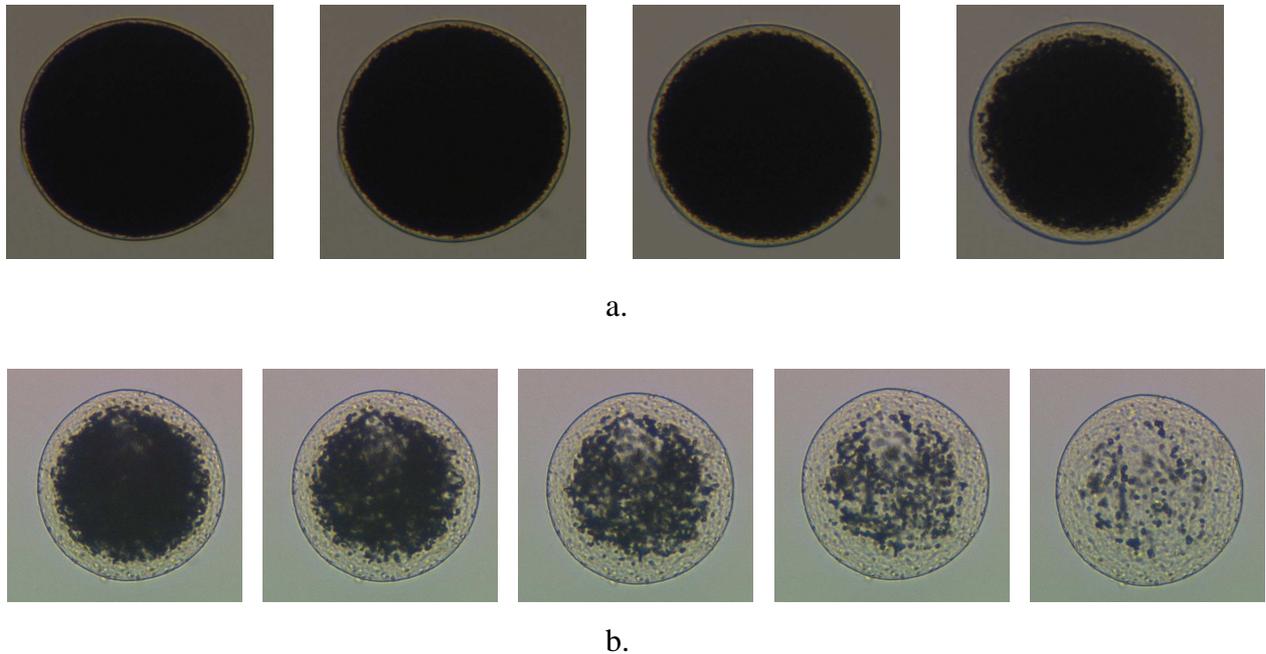


Figure IV.13 : Images de microscopie optique de l'infiltration d'une microperle de silice Z1115MP dans le PDMS (diamètre : 300 μm).

a. première phase d'infiltration avec infiltration de type régulière, b. deuxième phase d'infiltration avec infiltration irrégulière.

Cette dernière observation laisse fortement suggérer qu'il s'agit d'un artefact de mesure.

En effet, en microscopie optique en transmission, nous n'observons un point transparent sur la microperle que lorsqu'un faisceau lumineux parvient à traverser toute l'épaisseur de la microperle dans la direction de propagation du faisceau sans être totalement absorbé. Puisqu'il existe une distribution de taille des pores dans les microperles, les grands pores sont infiltrés plus vite que les petits. Seulement, tant qu'il n'existe pas de chemin de percolation parallèle au faisceau lumineux, les points infiltrés à travers les grands pores restent opaques.

Ainsi lors de la 1^{ère} phase d'infiltration, nous suivons le front de propagation de la matrice dans les pores de petit diamètre. Ce sont eux qui limitent l'avancée du front de matière tel que nous l'observons. Pendant ce temps, les pores de diamètre plus important sont complètement infiltrés et ont percolé, ce qui se traduit par la présence de points transparents un peu partout dans la microperle (Figure IV.14). Cet artefact vient donc du fait que nous observons en 2D un phénomène se produisant en volume.

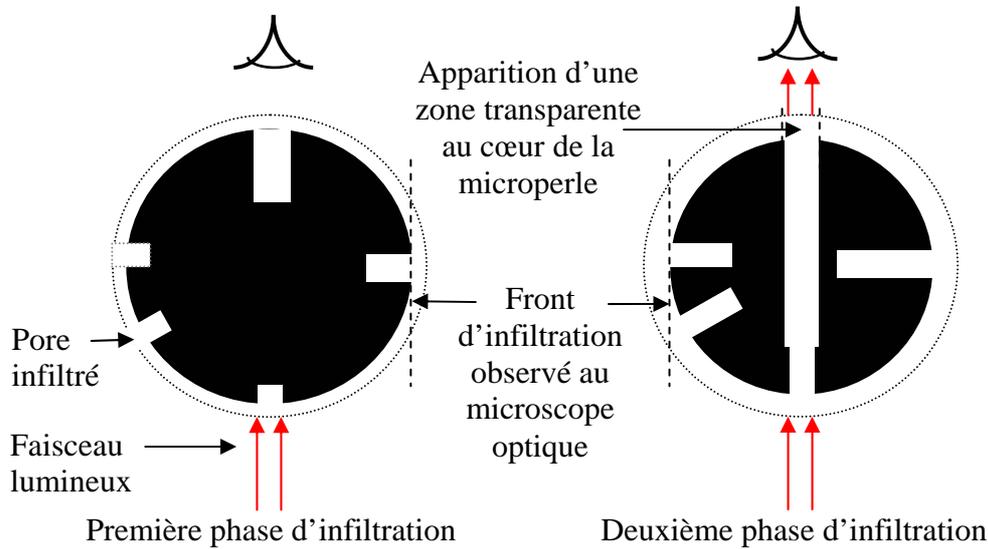


Figure IV.14 : Illustration de l'infiltration en deux phases des microperles de silice telle qu'observée au microscope optique

La dernière phase d'infiltration (zone 3 figure IV.12) est de très courte durée. Il s'agit en général de l'infiltration des zones de défaut des microperles.

Les $\frac{t_{\max}}{R_0^2}$ au niveau des deux pentes de $F(X)$ dans le cas du PDMS et du PIB sont donnés dans

le tableau IV.1 pour la Z1115MP et la Z1165MP.

	Matrice	PDMS		PIB	
	Type de silice	Z1115MP	Z1165MP	Z1115MP	Z1165MP
Phase 1	t_{\max}/R_0^2 (s. μm^{-2})	16,5	9,32	1,54	2,56
	Écart type %	54	49	2	14
Phase 2	t_{\max}/R_0^2 (s. μm^{-2})	0,074	0,075	0,074	0,113
	Écart type %	11	10	15	6
	Nombre d'essais	8	8	5	7
Phase 2 (Roux)	t_{\max}/R_0^2 (s. μm^{-2})	0,122	0,079	-	-
	Nombre d'essais	4	4	-	-

Tableau IV.1 : Temps d'infiltration moyens t_{\max}/R_0^2 calculés pour chaque phase d'infiltration pour les matrices PDMS et PIB et les charges Z1115MP et Z1165MP. Les valeurs

déterminées par Roux avec le PDMS (même lot que le lot de l'étude) sur deux grades identiques de silice mais provenant de 2 lots différents sont aussi indiquées à titre de comparaison (valeurs extraites de [ROU 08]).

En ce qui concerne les produits de l'étude, l'infiltration du PDMS se fait avec la même cinétique dans les deux grades de silice. Cependant, avec le PIB, on trouve que la microperle Z1115MP s'infiltré plus vite que la Z1165MP (temps d'infiltration plus court), tendance aussi observée avec le SBR. Ces constats sont valables tant pour les temps d'infiltration issus de la première phase d'infiltration que de la deuxième phase. La comparaison des temps d'infiltration des deux phases montre que l'infiltration lors de la première phase est beaucoup plus lente (t_{\max}/R_0^2 plus grand) que lors de la deuxième phase.

La comparaison avec les mesures de Roux [ROU 08] montre des temps d'infiltration très semblables dans la silice Z1165MP et différents pour la Z1115MP. Pour mieux comprendre ces différences, nous avons comparé les distributions de tailles de pores (Figure IV.15).

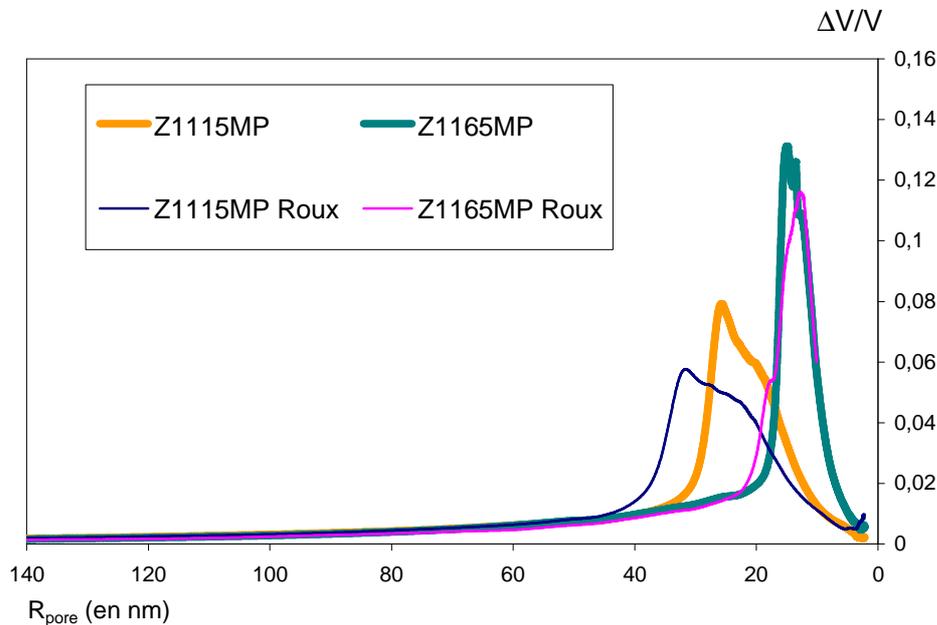


Figure IV.15 : Distributions des tailles de pores mesurées par porosimétrie mercure pour les lots de silices industrielles Z1115MP et Z1165MP des deux études

Les distributions de tailles de pores pour les deux lots de Z1165MP sont quasi-identiques avec une distribution de tailles de pores très étroite et un diamètre moyen de 29 nm. Nous voyons que dans ce cas, les temps d'infiltration déterminés pour la phase 2 de l'infiltration (seule partie étudiée chez Roux) sont identiques. Ce résultat laisse penser que les mesures ont été effectuées dans des conditions similaires en absence de pression externe, artefact qui, s'il était présent, conduirait à une infiltration plus rapide [SEY 99].

Les distributions de tailles de pores des lots de silice Z1115MP sont en revanche différents avec une distribution de tailles de pores plus étalée dans le cas du lot étudié par Roux, ce qui se traduit par un diamètre moyen des pores de 55 nm contre 48 nm pour le lot de l'étude. La différence de tailles de pores ne permet pas d'expliquer la différence de temps d'infiltration. Des pores de diamètre plus grands devraient conduire à des temps d'infiltration plus petits, ce qui ne correspond pas au résultat. Si cette largeur de distribution des pores est représentative

d'une tortuosité des pores, la plus grande tortuosité (différence entre les pores les grands et les petits) du lot étudié par Roux pourrait expliquer le temps d'infiltration plus long dans son cas.

Afin d'essayer de comprendre le sens de variation des mesures (en se concentrant sur les mesures effectuées dans le cadre de cette étude), nous avons comparé les temps d'infiltration des deux silices dans une même matrice pour les deux phases d'infiltration. Dans ce cas, la viscosité étant la même, la porosité entre les charges étant identique, le rapport des temps d'infiltration doit être égal à l'inverse des diamètre des pores caractérisant les silices si la saturation est totale:

$$\frac{t_{\max}(\text{silice1})}{t_{\max}(\text{silice2})} = \frac{D_p(\text{silice2})}{D_p(\text{silice1})} = \frac{D_{\text{pores}}(\text{silice2})}{D_{\text{pores}}(\text{silice1})} \quad \text{IV.13}$$

Le tableau IV.2 récapitule ces différents rapports.

		$\frac{t_{\max}(\text{Z1165MP})}{t_{\max}(\text{Z1115MP})}$	$\frac{D_p(\text{Z1115MP})}{D_p(\text{Z1165MP})}$
PIB	Phase 1	1,7	1,7
	Phase 2	1,5	
PDMS	Phase 1	0,6	
	Phase 2	1	

Tableau IV.2 : Comparaison du rapport des temps d'infiltration entre les deux silices $\frac{t_{\max}(\text{Z1165MP})}{t_{\max}(\text{Z1115MP})}$ dans chaque phase d'infiltration et pour chaque matrice et de l'inverse du

rapport des diamètres des pores $\frac{D_p(\text{Z1115MP})}{D_p(\text{Z1165MP})}$.

La comparaison des temps d'infiltration entre les silices Z1115MP et Z1165MP dans le PIB montre que le rapport des temps d'infiltration est directement lié à l'inverse du rapport des diamètres moyens des pores des silices respectives (Tableau IV.2). Cette égalité est vérifiée lors des deux étapes d'infiltration. Cela tend à montrer que le PIB suit bien le modèle de Bohin lors de ces deux étapes et que le degré de saturation est proche de 1. Le PIB est caractérisé par de petites masses molaires et une distribution relativement étroite. L'ensemble des chaînes infiltre bien les deux charges.

Néanmoins le rapport des temps d'infiltration entre les deux phases du processus (Tableau IV.1) montre que le temps d'infiltration dans la phase 1 pour le PIB dans les deux silices est de l'ordre de 20 fois plus long que dans la phase 2. Cette accélération est à mettre en parallèle avec l'artefact optique lié à l'existence de chemins d'infiltration préférentiels.

Le comportement du PDMS est différent avec une infiltration plus rapide lors de la première phase d'infiltration dans la silice Z1165MP et une infiltration similaire dans les deux charges lors de la deuxième phase (Tableau IV.2). Le PDMS de l'étude est caractérisé par une masse molaire élevée en comparaison du PIB et une distribution de masse molaire très large. La première phase étant déterminée par les pores de petite taille et la Z1165MP étant caractérisée par des pores de diamètre globalement plus petits que la Z1115MP, on peut supposer que seules les chaînes de petite masse pénètrent dans les pores de Z1165MP aux temps courts d'infiltration. Ce fait peut être interprété en considérant soit une viscosité plus faible que la

viscosité globale (viscosité comprenant l'ensemble des chaînes), soit un degré de saturation plus faible dans la Z1165MP, ce qui peut aussi expliquer un temps d'infiltration plus faible. Lors de la deuxième phase, malgré la différence de taille de pores, le temps d'infiltration du PDMS est similaire dans les deux silices (Tableau IV.2).

La phase 1 d'infiltration ne semblant pas présenter d'artefact, nous avons essayé de voir s'il était possible de déterminer un angle de mouillage à partir des mesures des temps d'infiltration. Nous avons calculé cet angle pour le PIB qui suit la loi de Bohin. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.3.

Matrice	Viscosité (Pa.s)	γ_{iv}^* (mN/m)	Silice	ε (%)	D_p (nm)	$\frac{t_{max}(\text{Phase 1})}{R_0^2}$	θ (°)
						(s/ μm^2)	
PIB	180	24	Z1165MP	80	17	1,69	76
			Z1115MP	80	24	1,53	73

Tableau IV.3 : Données caractérisant la matrice PIB et les silices, calcul de l'angle de mouillage à partir du temps d'infiltration lors de la phase 1.

Le temps d'infiltration déterminé dans la première phase d'infiltration permet de déterminer un angle de mouillage. Les temps d'infiltration de la deuxième phase donnent lieu à des $\cos \theta > 1$.

L'angle trouvé pour le PIB correspond bien à un mauvais mouillage de la matrice, ce Des mouillages similaires sont déterminés pour les deux silices, ce qui semble cohérent avec leur chimie de surface très proche.

Nous n'avons pas réalisé d'essais d'infiltration sur des charges issues du procédé pilote pour la simple raison qu'elles ont des formes très irrégulières, ce qui modifie les temps d'infiltration.

III. Compression des micropertes de silice

Les tests de compression des micropertes de silice avaient pour but non seulement de se faire une idée du comportement mécanique de la silice à sec mais aussi de pouvoir comparer les contraintes limites de rupture ou de plasticité de la Z1115MP et de la Z1165MP. Les termes que nous utiliserons dans ce sous-chapitre ne sont pas très appropriés pour un milieu granulaire. Cependant, nous supposons comme dans beaucoup de cas dans la littérature qu'il s'agit d'un milieu continu et nous traiterons les résultats comme tel.

La compression des micropertes de silice est assez difficile à réaliser à cause de leur petite taille et de leur fragilité. L'une des plus grandes difficultés à surmonter est de pouvoir fixer une microperte sur le support de compression.

La tête d'indentation doit aussi être bien choisie car, une pointe de taille plus petite que la microperte s'enfoncerait dans celle-ci et la casserait pour des forces appliquées moindres que celles qui correspondent aux contraintes limites de rupture en compression normale. Pour tenir compte de cet aspect, nous avons remplacé la pointe d'indentation du micro-indenteur par une tête à base cylindrique dont le diamètre de la base est de l'ordre du diamètre des micropertes de Z1115MP et de Z1165MP que nous avons étudiées (200 μm).

III.1. Protocole expérimental

La machine est pilotée en vitesse de déplacement. Dans cette étude, nous fixons toujours la vitesse à 0.01mm/s.

Les microperles sont choisies les plus sphériques possible.

Avant tout essai, il est nécessaire de s'assurer que :

- le capteur de déplacement suit le déplacement de la tête d'indentation dans la zone dans laquelle se trouve la microperle en choisissant la hauteur du support qui convient (Figure IV.16). En effet, ce capteur est un capteur inductif et n'est sensible que sur une distance de 500 μ m. Au delà de ces 500 μ m, il ne lit plus le déplacement de l'indenteur. Si le support est trop haut, la machine enregistre une force mais aucun déplacement. S'il est trop bas, il lira un déplacement mais aucune force puisque la tête d'indentation ne touchera pas la microperle.
- que l'indenteur indente bien au point correspondant aux coordonnées qui lui ont été fixées. Pour ce faire, avec un indenteur en pointe, on réalise un petit trou dans le support. On repère les coordonnées de ce trou (grâce à un microscope optique dont la position de l'objectif est repéré par le logiciel LabView qui pilote la machine et une caméra) après qu'on l'ait déplacé puis on demande à l'indenteur d'aller indenter dans ce trou en lui fournissant les nouvelles coordonnées. S'il indente à côté plutôt que dans le trou, on mesure le décalage et on implémente le décalage dans le logiciel.

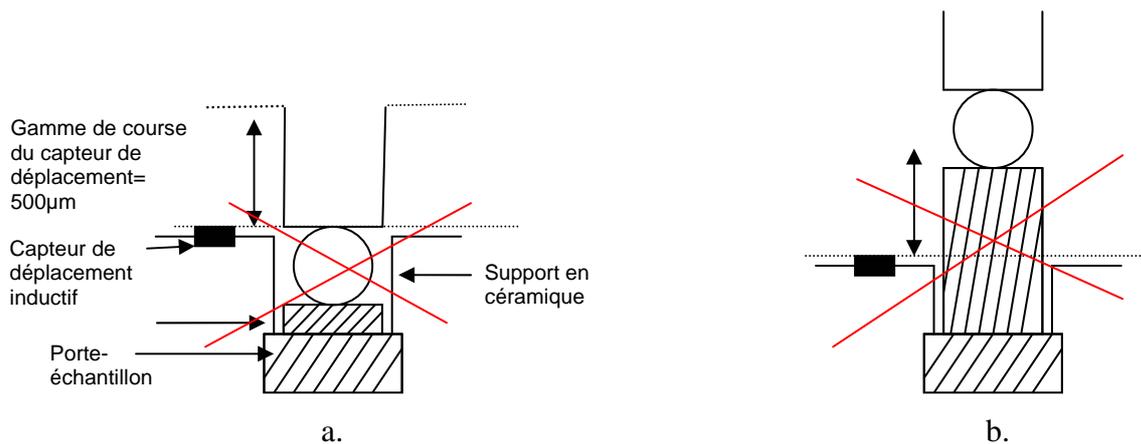


Figure IV.16 : Cellule de compression

a. Cas où le support est trop bas, b. Cas où le support est trop haut

Les microperles de silice sont collées sur du scotch double face de faible épaisseur (moins de 30 μ m) pour pouvoir les maintenir sur le porte-échantillon lors du basculement (Figure IV.17).

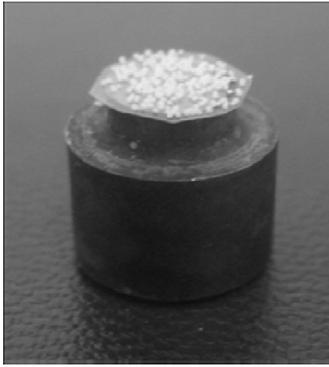


Figure IV.17 : *Microperles de silice collées sur le scotch double face lui-même collé au porte-échantillon*

L'essai se déroule de la manière suivante : On repère les positions de quelques microperles bien sphériques, on prend des images de chacune de ces microperles avant indentation. On fixe les paramètres d'indentation (vitesse et force maximale) et on demande à la machine de venir faire une indentation en chacune des coordonnées qui lui ont été fixées. A la fin de la compression, on revient sur les points d'indentation prendre des images des microperles cassées pour s'assurer que les consignes ont bien été respectées.

A la fin des essais, on récupère les images, et les courbes de force en fonction du déplacement de la tête d'indentation cylindrique.

III.2. Essais préliminaires

Avant de réaliser les tests de compression sur la silice, nous avons dans un premier temps évalué la contribution du support métallique afin de pouvoir éventuellement la retrancher dans les courbes de compression des silices.

La figure IV.18 représente les courbes d'évolution de la force d'indentation sur le support seul et sur le scotch posé sur le porte-échantillon. On voit sur la figure IV.18.a que le support est très rigide. Nous ne prendrons donc pas en compte sa contribution. Notons que le cépage de la machine n'est pas pris en compte dans les courbes car, le capteur de déplacement n'est pas un capteur de déformation mais, un capteur inductif

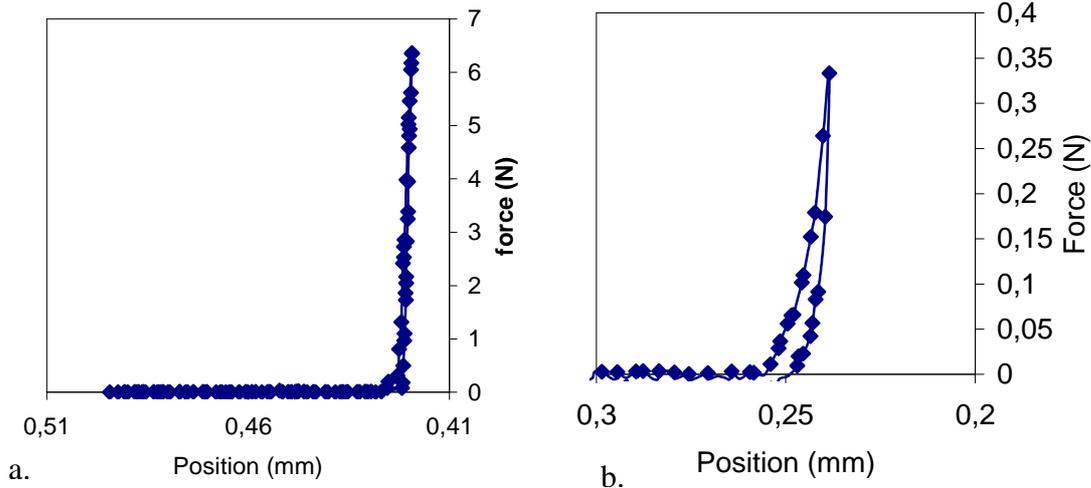


Figure IV.18 : Courbes d'indentations sur le support seul et sur le scotch+support
 a. support seul b.support+scotch

Dans le cas du support avec scotch (Figure IV.18.b), la pente est légèrement plus douce que dans le cas du support seul et on note un retour non élastique. Dans un premier temps, nous allons garder la contribution du scotch. Pour pouvoir l'évaluer, nous réalisons des tests de compression sur des billes de verre collées sur le scotch comme pour la silice. Les billes de verre ont une taille de $160\mu\text{m}$ (assez proche de la taille des silices de l'étude). Ces essais vont permettre de retrancher la contribution du scotch lors de la compression de la silice. En effet, nous montrons que lors de la compression des billes de verre collées sur du scotch, le scotch seul se déforme et il le fait sous l'effet des pressions ponctuelles (comme dans le cas où il est associé à la silice). La figure IV.19 donne l'allure de la force de compression en fonction du déplacement dans le cas d'une bille de verre maintenue avec du scotch

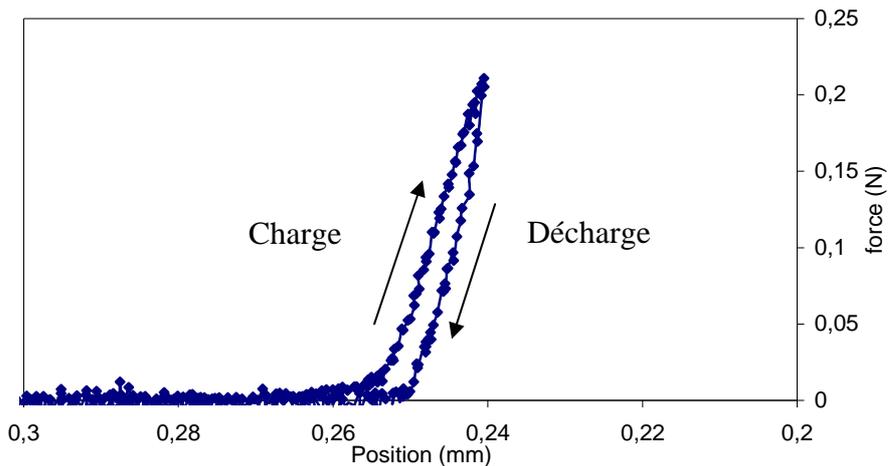


Figure IV.19: Allure de la courbe de compression d'une bille de verre de diamètre $163\mu\text{m}$ fixée avec du scotch sur le support

III.3. Résultats sur la compression des charges de silice.

Dans les tous premiers essais sur la compression des charges de silice, nous avons cherché à vérifier si le capteur de force était suffisamment sensible pour détecter la force nécessaire pour casser une microperle de silice en compression. Sur la figure IV.20.a, on voit que le pic de force caractérisant la rupture d'une microperle se détache très bien du bruit de fond du capteur de force. Après ce pic, la force chute car la microperle cassée ne présente plus de résistance à la compression jusqu'à ce que commence l'entassement et la compaction des fragments. Des allures similaires de courbe de compression/rupture ont été observées par Amans et al. sur des amas de NaCl [AMA 09]. L'image de la figure IV.20.b associée au graphe de la figure IV.20.a confirme que la compression a bien eu lieu sur la microperle choisie.

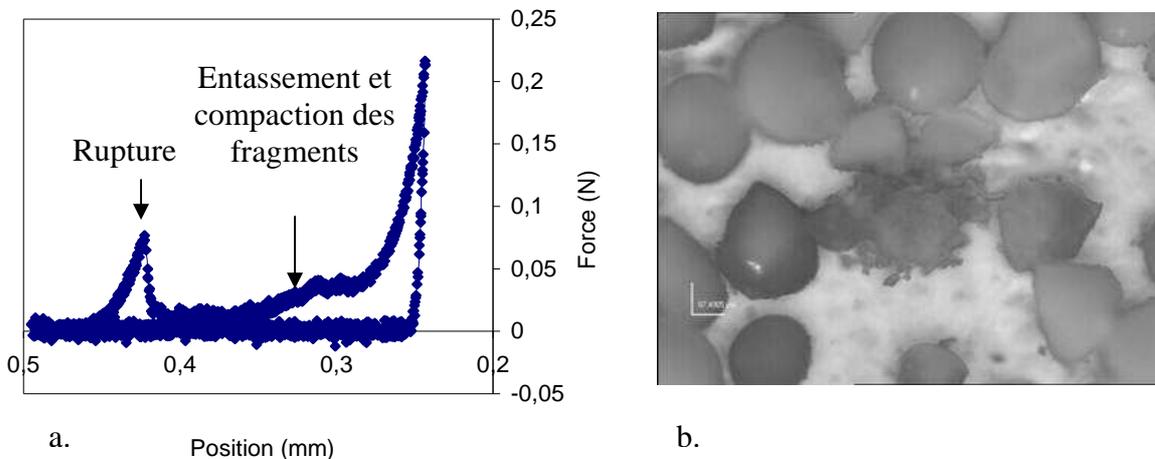


Figure IV 20 : Evolution de la force de compression d'une microperle.

a. Courbe de compression b. Microperle cassée après compression

L'augmentation de la force avant la rupture de la microperle qu'on observe sur la figure IV.20.a traduit un domaine de déformation élastique comme nous le montrons ci-dessous.

III.4. Interprétation des résultats sur la compression des charges

III.4.1. Test de retour élastique de la silice

Pour mettre en évidence un éventuel domaine de déformation élastique d'une microperle de silice, nous fixons la force seuil à environ la moitié de la force de rupture, déterminée à l'aide des courbes Force = f(déplacement). Puis, nous observons si la décharge emprunte le même chemin que la charge. Cela voudrait dire que la microperle reprend sa forme initiale et donc que le retour est bien élastique.

Plusieurs essais sur différentes tailles de silice ont été réalisés afin de confirmer la reproductibilité des essais. Les microperles ont toutes montré un comportement identique à celui présenté sur la figure IV.21. On remarque clairement que la courbe Force = f(déplacement) lors du retour (décharge) suit le même chemin que lors de la compression. La

tête de compression se sépare de la microperle au même endroit où il y a eu contact. Ceci signifie que la microperle est revenue à sa position initiale et donc qu'il existe bien un domaine élastique.

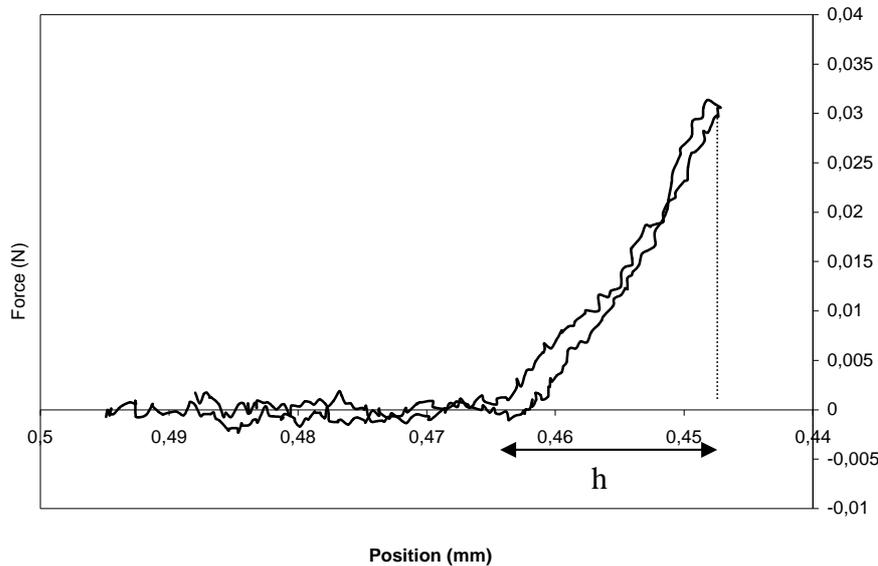


Figure IV.21 : courbe de retour élastique d'une microperle de silice

III.4.2. Le contact de Hertz [LOB 06]

Nous allons montrer que le contact entre la silice et le scotch suit bien la loi de Hertz, condition nécessaire pour l'utilisation du modèle de Hertz dans la détermination des modules de Young et des contraintes critiques de rupture pour la Z1115MP et la Z1165MP.

Le contact de Hertz est caractérisé par la modification de l'aire de contact avec la pression normal de contact (figure IV.22)

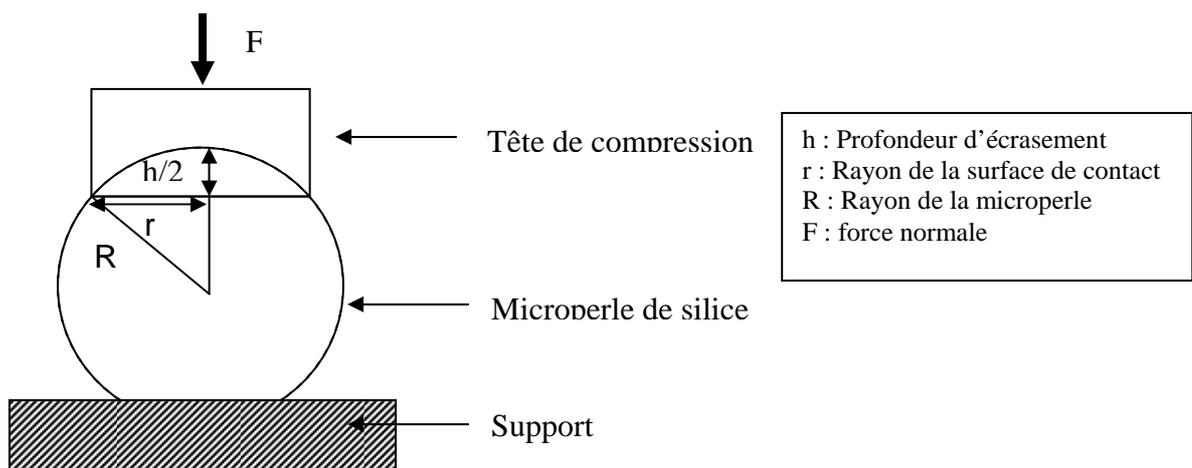


Figure IV.22 : Schéma représentant le contact entre la tête de compression et la silice

Dans la théorie de Hertz, valable pour des faibles écrasements, l'aire réelle de contact est donnée par la relation IV.11

$$a^2 = Rh \tag{IV.11}$$

La force normale est donnée par :

$$F = \frac{4}{3} E \sqrt{Rh}^{\frac{3}{2}} \tag{IV.12}$$

E est le module d'élasticité du matériau écrasé dans l'hypothèse où les supports sont rigides.

Pour vérifier si le contact entre la tête de compression et la microperle est bien un contact de Hertz, il suffit de tracer la courbe $F = f(h^{3/2})$ d'après l'équation IV.12 et d'observer si elle comporte une partie linéaire [SAM 05]. Si c'est le cas, le contact de Hertz est confirmé et le Module de Young peut être calculé par l'équation IV.13.

$$E = \frac{3F}{4\sqrt{Rh}^{\frac{3}{2}}} \tag{IV.13}$$

La figure IV.24 est tirée du graphe IV.23 et représente l'évolution de la force normale F en fonction de $h^{3/2}$ dans le domaine de déformation élastique. On observe que $F = f(h^{3/2})$ est une droite. Le contact de Hertz est donc validé dans le cas de l'écrasement d'une microperle de silice dans le domaine élastique.

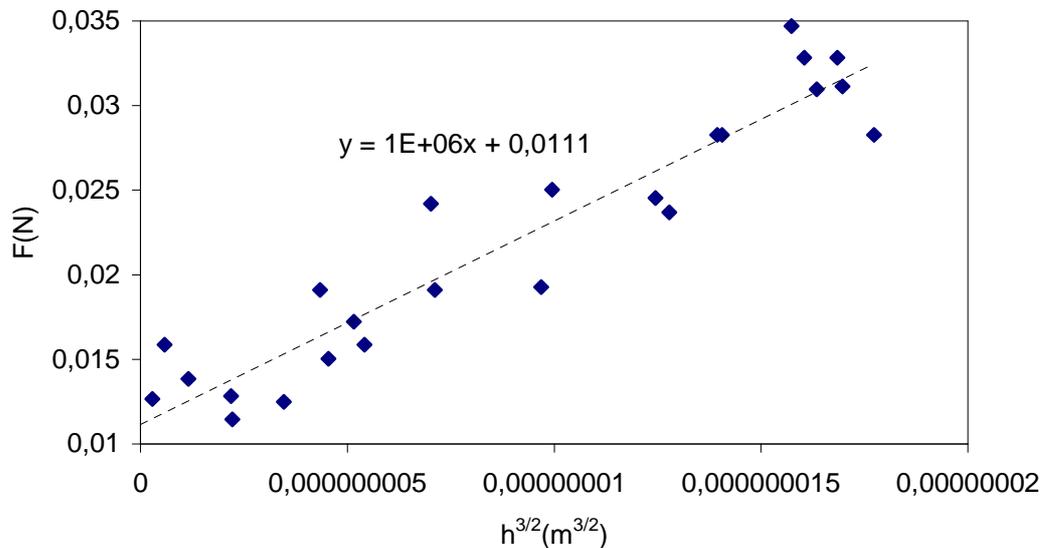


Figure IV.23 : Représentation de la force mesurée en fonction de la profondeur d'écrasement à la puissance 3/2

III.4.3. Influence du scotch

Dans l'équation IV.12, E représente en réalité un module de Young équivalent E*, qui prend en compte la contribution des deux solides en contact (soit le scotch et la microperle de silice dans le cas précédent). Le module de Young équivalent à deux objets en contact, déduit de la théorie de Hertz, s'exprime en fonction des modules d'Young et des coefficients de Poisson des deux objets :

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \quad \text{IV.14}$$

où, dans les cas précédents, E_1 et E_2 sont les modules respectifs de la bille de verre et du scotch ou de la microperle de silice et du scotch et ν_1, ν_2 leur coefficient de Poisson respectifs.

Le test de compression sur la bille de verre en présence du scotch (Figure IV.19) permet de déterminer le module équivalent du binôme. Connaissant le module et le coefficient de Poisson du verre (module : 70 GPa, coefficient de poisson : 0.25 [ASH 81, KUC 85], il est possible d'estimer la contribution du scotch. La mesure sur le binôme silice+scotch permet de déterminer la contribution de la silice. L'ensemble des valeurs est récapitulé dans le tableau IV.3. $1/E^*$ est déduit des courbes expérimentales de la force en fonction de l'écrasement.

De par les ordres de grandeur des termes du tableau IV.3 correspondant à la silice et au scotch, on peut conclure que le scotch se comporte comme un support rigide dans ces essais d'écrasement. Par conséquent, les modules mesurés sont ceux des microperles de silice.

Cas	$1/E^*$	$(1-\nu_1^2)/E_1$	$(1-\nu_2^2)/E_2$
Bille de verre (1) + scotch (2)	356.10^{-11}	1.10^{-11}	354.10^{-11}
Silice (1) + scotch (2)	7140.10^{-11}	6790.10^{-11}	354.10^{-11}

Tableau IV.3 : Comparaison des termes pour le calcul du module d'Young selon Hertz

III.4.4. Comparaison Z1115MP/Z1165MP en compression

Les microperles de silice Z1115MP et Z1165MP affichent un comportement identique en compression : Comportement élastique puis rupture. Les modules de Young calculés pour les deux charges sont identiques. Cependant la Z1115MP présente des contraintes limites de rupture plus faibles que celles de la Z1165MP (Tableau IV.4). La contrainte limite est calculée simplement en divisant la force à la rupture par l'aire réelle de contact donné par la théorie de Hertz (Equation IV.11). Les modules d'Young mesurés ici sont plus faibles que celui de la silice pure (proche de 107GPa pour la silice pure [ASH 81]) car il s'agit ici d'une silice granulaire.

	Module d'Young (MPa)	Contrainte de rupture (MPa)
Z1165MP	$14 \pm 0,7$	$3,0 \pm 0,1$
Z1115MP	$13 \pm 0,9$	$2,2 \pm 0,1$

Tableau IV.4 : Modules d'Young et contraintes de rupture des microperles de silice Z1115MP et Z1165MP de diamètre 200 μ m environ

Nous n'avons pas pu faire varier les tailles des microperles pour pouvoir étudier un éventuel effet de la taille. En effet, réduire la taille revient à réduire l'aire de contact et à réduire considérablement la force de rupture ce qui fait que le capteur de force n'est plus capable de distinguer le bruit de fond des forces de rupture.

L'observation des fragments de rupture (Figure IV.21) ne montre pas de différence entre les deux silices. Ce résultat est à prendre avec prudence car en fait les fragments issus de la première rupture sont à nouveau écrasés dans la suite de l'essai. Aucune conclusion sur le mécanisme de rupture ne peut donc être prise à partir de ces essais.

Ces essais de compression ont permis de montrer une élasticité équivalente des deux types de microperles de silice industriels et une contrainte de rupture en compression plus importante pour la Z1165MP que pour la Z1115MP.

IV. Conclusion

La caractérisation des deux silices industrielles Z1115MP et Z1165MP au moyen du MEB, des essais d'infiltration et des tests de compression a révélé des différences mais aussi des similitudes entre les deux charges.

Les deux silices présentent une structure poreuse avec une peau lisse et dense et un cœur beaucoup plus irrégulier et moins dense.

La cinétique d'infiltration du SBR dans les microperles de Z1115MP est beaucoup plus rapide que celle dans la Z1165MP à taille de microperle égale.

L'analyse des résultats des cinétiques d'infiltration des deux charges par des matrices de faible viscosité montre que le processus d'infiltration est assez complexe avec différentes phases d'infiltration, dont une première lente définie par l'infiltration des pores les plus petits, puis d'une phase où l'infiltration prend aussi en compte la présence de chemins préférentiels. La mesure du temps d'infiltration de cette première phase semble permettre de remonter à l'angle de mouillage de la charge par la matrice. Des angles de mouillage du même ordre de grandeur sont déterminés pour les silices Z1115MP et Z1165MP dans les deux matrices. Le PIB et le PDMS ayant des formules très différentes, des interactions silice/matrice différentes étaient attendues.

En compression, la Z1115MP et la Z1165MP affichent un comportement élastique avant rupture. La contrainte de rupture de la Z1165MP est plus élevée que celle de la Z1115MP.

CHAPITRE V

Mécanismes de dispersion des silices industrielles

Ce chapitre porte sur l'étude des mécanismes de dispersion des silices Z1115MP et Z1165MP issues du procédé industriel de fabrication. Ces deux silices servent de référence dans notre étude. La silice Z1115MP est dite plus facile à disperser. La Z1165MP, caractérisée par une surface spécifique plus élevée, s'avère plus difficile à disperser mais présente un caractère renforçant plus important que la Z1115MP. Il est donc important de voir si les mécanismes et critères de dispersion reflètent le comportement observé en mélangeur interne. Ces résultats serviront de base lors de la comparaison dans le chapitre suivant avec les silices mises en oeuvre sur le pilote de Rhodia.

Il s'agit dans un premier temps d'une identification des mécanismes élémentaires de dispersion des micropertes de silice par observation in-situ des charges dans un écoulement de cisaillement simple. Dans un deuxième temps, nous faisons une comparaison quantitative des contraintes macroscopiques critiques de dispersion des deux silices. Les mécanismes ont été caractérisés en milieu dilué dans la matrice SBR et en milieu concentré dans la matrice SBR chargée de billes de verre. Nous avons voulu par ces essais vérifier que les tendances observées en dispersion de charges isolées étaient respectées lorsque le milieu devenait concentré. Les comportements des silices en dispersion en rhéo-optique sont comparés aux résultats de dispersion en milieu aqueux par ultrasons, étude réalisée au LPMG et en mélangeur interne sur les mêmes produits, étude réalisée à l'IMP.

I. Littérature sur les mécanismes élémentaires de dispersion des charges et paramètres clés.

Les tous premiers mécanismes de dispersion de charges identifiés dans la littérature en rhéoptique ont porté sur des charges dispersées dans des matrices newtoniennes, peu visqueuses. Dans ces matrices, deux mécanismes de dispersion ont été observés: l'érosion et la rupture. Assez récemment, de nouveaux mécanismes de dispersion ont été observés dans des matrices élastomères [AST 01, COL 04, ROU 08]. Nous allons décrire ces différents mécanismes de dispersion des charges.

I.1. Dispersion dans des matrices peu visqueuses.

I.1.1. Mécanisme de dispersion par érosion

L'érosion correspond à un détachement de fines particules à la surface du granule principal (figure V.1). Il se produit à faible contrainte appliquée. C'est un mécanisme de dispersion graduel. Par opposition à un autre mécanisme d'érosion observé sur du noir de carbone dans des élastomères, l'érosion telle qu'observée dans les matrices peu visqueuses a d'abord été qualifiée d'érosion en pelage d'oignon. En réalité, ce terme vient de l'observation sur des photos des du noir de carbone dispersé en mélangeur interne [SHI 85].

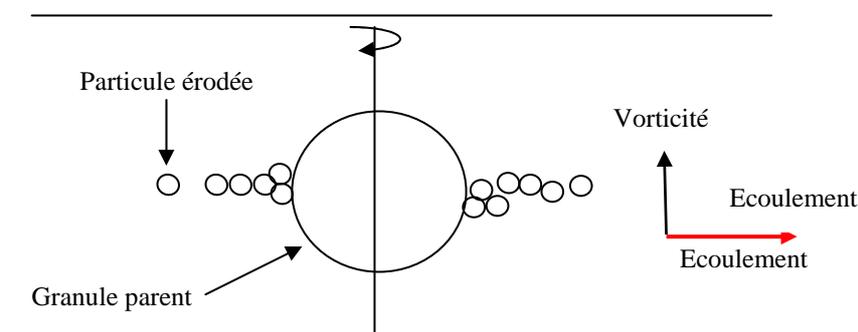


Figure V.1 : Illustration du mécanisme d'érosion

L'érosion des granules dans des matrices newtoniennes peu visqueuses a été beaucoup étudiée par Manas, Feke et leurs collaborateurs [LEE 93, POM 03b, SCU 05]. Dans la plupart des cas, ils ont travaillé sur des granules reconstitués par compaction. Les paramètres influant sur le mécanisme de dispersion par érosion sont :

- la densité des charges : Pomchaitaward et al. [POM 03b] et Li et al. [LI 95] ont montré pour le système noir de carbone/PDMS que plus les charges sont denses et moins elles s'érodent,
- la surface spécifique : Boyle et al. [BOY 04] ont mis en évidence un effet de la surface spécifique sur l'érosion de la silice dans du PDMS. La silice de grande surface spécifique présente une cinétique de dispersion plus lente. Ce résultat s'explique par le fait que les particules élémentaires de petite taille présentent un nombre de contact plus important à rompre pour détacher un fragment que celles de grande taille,
- la structure : les charges de basse structure s'érodent plus facilement que celle de haute structure [LI 97]. Les charges de haute structure présentent plus de ramifications

et donc d'interpénétrations entre agrégats que celles de basse structure. Cela résulte en un nombre de contact plus élevé et une plus grande cohésivité [BOY 04],

- la taille initiale des granules : sur les charges cohésives, l'épaisseur érodée par unité de temps est proportionnelle à la taille initiale des granules pour un taux de cisaillement donné. Le taux d'érosion (rapport de l'épaisseur érodée sur le rayon initial des charges) ne dépend donc que de la déformation subie par le granule dans l'écoulement [RWE 90, POW 82] :

$$\frac{R_0 - R(t)}{R_0} \propto \dot{\gamma} t$$

où R_0 est le rayon initial des charges, $R(t)$ le rayon à l'instant t et $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement,

- la contrainte : le taux d'érosion augmente avec la contrainte appliquée pour les charges cohésives [LEE 95, BOY 04],
- l'infiltration : dans la plupart des cas, l'érosion est accélérée si l'infiltration est faible et ralentie si l'infiltration est forte ou totale. Cette conclusion a été faite sur la base d'observations directes ou indirectes par : Lee et al. [LEE 93] sur des granules de TIO_2 dans du PDMS, Yamada et al. [YAM 97] et Li et al. [LI 95] sur du noir de carbone dans du PDMS, Boyle et al. [BOY 01] sur des granules de silice dans du PDMS, Bohin et al. [BOH 94, BOH 95, BOH 96] sur des granules de carbonate de calcium dans du PDMS, et Levresque et al. [LEV 02] sur des granules de carbonate de calcium dans de l'éthylène-propylène et le PDMS. L'infiltration peut non seulement modifier la transmission des contraintes dans le granule mais aussi induire un réarrangement des particules dans le granule et changer la cohésion de celui-ci [FEK 07]. Yamada et al. [YAM 98] ont proposé un modèle où le mécanisme d'érosion dépend de la balance entre l'épaisseur infiltrée et la profondeur à laquelle les contraintes sont ressenties. Si les contraintes sont transmises jusqu'à l'interface sec/infiltré, les forces capillaires qui soutiennent la structure de la zone infiltrée dépassent les forces cohésives de la zone non infiltrée et il y a scission à l'interface et détachement de fragments de la taille de l'épaisseur infiltrée, ce qui se traduit par une érosion rapide.. Si les contraintes ne sont pas transmises à l'interface, l'érosion est lente avec détachement de tout petits fragments de la surface du granule. Li et al. [LI 97] font cependant remarquer que l'érosion peut se révéler plus rapide dans des granules totalement infiltrés (cas de granules de phtalocyanine de cuivre dans le PDMS) lorsque le degré de saturation de la matrice dans le granule est proche de 1. La tension de surface à l'interface air/matrice serait donc responsable du ralentissement de l'infiltration dans les cas où l'air n'est pas totalement chassé du granule (degré de saturation petit devant 1).

I.1.2. Mécanisme de dispersion par rupture

La rupture est un mécanisme de dispersion qui apparaît soudainement. Il est rapide et conduit une dispersion du granule parent en plusieurs gros fragments (figure V.2). Les contraintes nécessaires pour ce mécanisme de dispersion sont toujours supérieures à celles qu'il faut appliquer pour obtenir l'érosion sur une charge donnée.

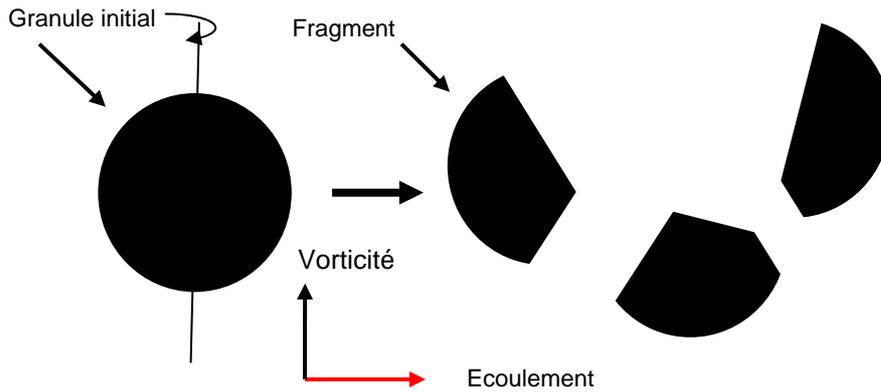


Figure V.2 Illustration du mécanisme de rupture

Rwei and al. [RWE 91] sont parmi les rares auteurs à avoir observé et étudié la rupture de charges dans une matrice newtonienne. Travaillant sur des suspensions de noir de carbone dans du PDMS avec un appareil rhéo-optique cône-plan, ils observent que la rupture apparaît une seconde après l'ajustement de la vitesse de cisaillement nécessaire pour que la contrainte imposée excède la contrainte de dispersion. Ils trouvent que la contrainte critique de rupture exprimée comme $\eta\dot{\gamma}$, lorsque les charges ne sont pas infiltrées, ne dépend que de la densité des charges. Ils ont observé une certaine dispersion dans la dépendance de la contrainte de cohésion des granules à leur densité et ont attribué ce résultat à des hétérogénéités de structure. Ainsi, les contraintes de dispersion mesurées correspondent en fait aux contraintes pour casser le granule aux endroits de plus faible densité. Les points de plus grande densité restent intacts.

En suivant ce raisonnement, la rupture paraît être un mécanisme lié aux défauts de structure dans les granules. Bohin et al. [BOH 96] rapportent n'avoir observé aucune rupture sur des charges de silice totalement infiltrées jusqu'à des taux de cisaillement de 128s^{-1} , maximum qu'ils pouvaient atteindre dans leur cellule de cisaillement. Très peu d'auteurs dans la littérature ont observé de la rupture sur des charges dans des matrices newtoniennes, ceci est certainement dû à la limite en contrainte imposée liée à la faible viscosité de la matrice et aux systèmes rhéo-optiques utilisés. Il y a donc très peu d'informations sur les paramètres clés pilotant ce mode de dispersion dans des matrices newtoniennes.

I.2. Dispersion dans les élastomères

Tous les travaux à notre connaissance sur la dispersion des charges dans des matrices élastomères ont été réalisés au CEMEF sur l'outil contra-rotatif présenté au II.1. du chapitre II. Les charges étudiées étaient toutes des charges commerciales (noir de carbone [AST 01, COL 04], silices [ROU 08], oxydes de magnésium [OLA 10]). L'étude de ces charges dont les granules ne sont pas préparés par compaction, dans une matrice polymère fortement visco-élastique a permis de mettre en évidence des mécanismes de dispersion observés dans les matrices newtoniennes mais aussi des mécanismes différents.

I.2.1. Mécanisme de dispersion par érosion

Il s'agit d'une érosion identique à celle observée dans les matrices newtoniennes. Elle a été observée et quantifiée par Collin [COL 05] sur le noir de carbone dans le SBR. Cependant, Collin montre que dans le SBR, l'érosion du noir de carbone suit une loi volumique. Le volume érodé est proportionnel à la déformation subie par le granule :

$$\frac{R_0^3 - R(t)^3}{R_0^3} = \gamma \dot{\gamma} t$$

où R_0 est le rayon initial des charges, $R(t)$ le rayon à l'instant t et $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement. Ce résultat indique que le volume de fragments détachés par unité de déformation est le même quelle que soit la taille initiale du granule considéré. Collin a également mis en évidence un effet de la surface spécifique sur l'érosion. Les noirs de faible surface spécifique s'érodent plus facilement que ceux de grande surface spécifique.

I.2.2. Mécanisme de dispersion par rupture

Ce mécanisme a été observé par Collin [COL 05] sur du noir de carbone dans le SBR. Les noirs de carbone étudiés par Collin n'ont pas montré d'effet de la surface spécifique sur les contraintes en rupture contrairement au mécanisme d'érosion. La taille initiale des granules s'est seule révélée influente sur les contraintes critiques de rupture. Les granules de petite taille cassaient à des contraintes plus élevées que ceux de grande taille.

I.2.3. Mécanisme de dispersion par décohésion de la matrice à la surface de la charge

Astruc [AST 01] a observé sur certaines matrices élastomères, au-delà d'une contrainte de cisaillement, la décohésion soudaine de la matrice de la surface du granule, phénomène se traduisant par l'apparition de vacuoles et ressemblant à de la cavitation. Ce soudain détachement apparent de la matrice peut conduire à la rupture de granules de noir de carbone en fonction de sa cohésion (figure V.3). Des mesures effectuées sur du noir de carbone et sur de la silice ont montré que la contrainte critique de décohésion ne dépend pas de la taille initiale des granules et que cette contrainte est la même pour le noir de carbone et la silice dans une même matrice. Les interactions noir/élastomère et silice/élastomère étant différentes, l'hypothèse d'une rupture interne au sein de la matrice au lieu d'une décohésion charge/matrice a été avancée.

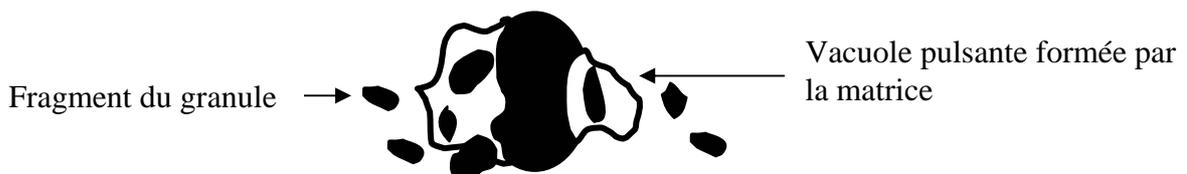


Figure V.3 Illustration du mécanisme de dispersion par décohésion de la matrice à la surface du granule, d'après [AST 01]

I.2.4. Mécanisme de dispersion par désintégration

Ce mécanisme de dispersion a été identifié pour la première fois par Roux [ROU 08] sur la silice Z1115MP dans le SBR pour des tailles de microperle inférieures à 100 μm de diamètre. Il s'agit d'une « explosion » de la microperle dans la matrice. Les fragments issus de ce mode de dispersion sont tous inférieurs à 10 μm et les contraintes critiques de désintégration diminuent avec la taille des microperles. Roux montre que le paramètre clé pour la désintégration est la contrainte de cisaillement imposée. La figure V.4 est une illustration du mécanisme de dispersion par désintégration.

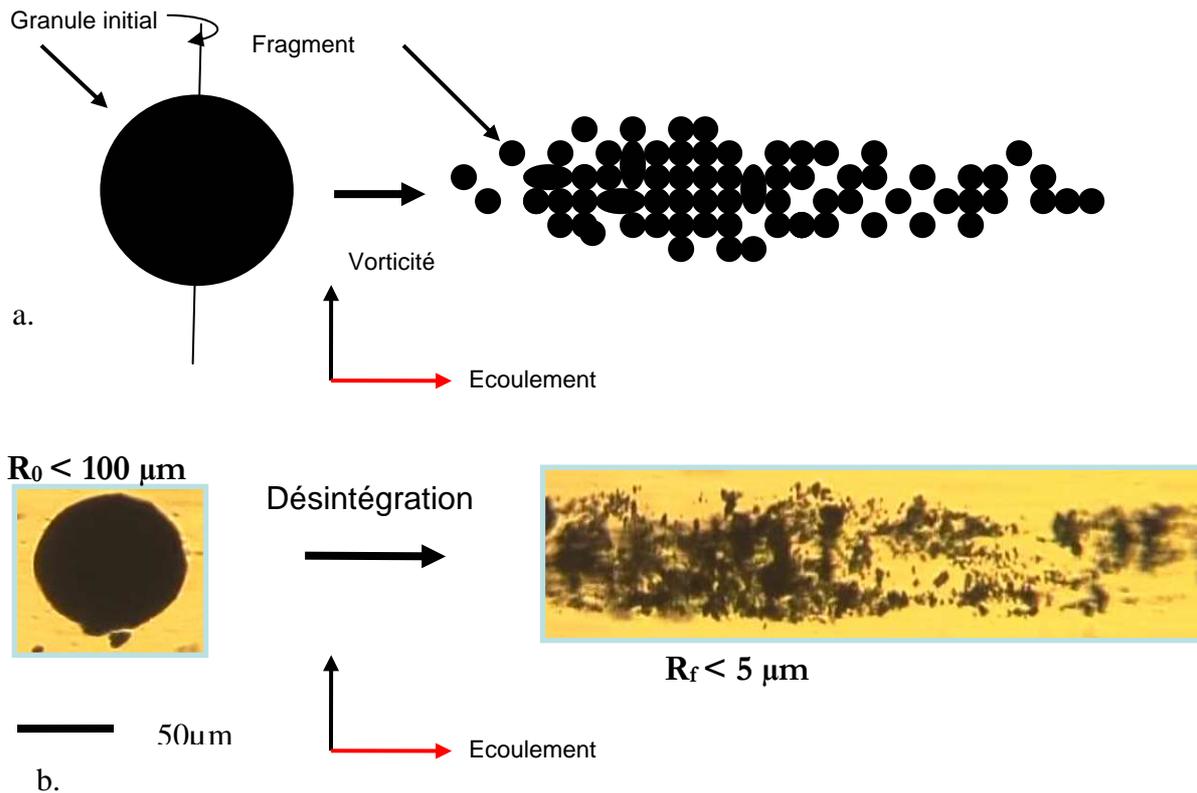


Figure V.4 Illustration du mécanisme de dispersion par désintégration d'une microperle de Z1115MP de taille $< 100\mu\text{m}$ de diamètre. a. représentation schématique, b. Image réelle.

I.2.5. Mécanisme de dispersion par délitement

Ce mode de dispersion a été observé sur la Z1115MP totalement infiltrée par le SBR [Roux 07]. Tant que la contrainte appliquée reste inférieure à une certaine valeur, la microperle reste sphérique et se contente de tourner sur elle-même comme le ferait un granule cohésif. A partir d'une certaine contrainte, on observe la déformation du granule et une ouverture s'effectue sur l'enveloppe externe (Figure V.5). La microperle infiltrée dont la cohésion est assurée par le polymère, s'étire, se délite en plusieurs fragments même si la contrainte est maintenue constante par la suite. Cette observation est vue par Roux comme cohérente avec l'existence d'une coque externe pour les microperles de silice. Cette coque assure la cohésion de la microperle et est le dernier rempart à vaincre pour que toute la structure de la microperle s'effondre. Le mécanisme de délitement nécessite des contraintes plus faibles que celui de désintégration. La Z1115MP totalement infiltrée est plus facile à disperser et cela d'autant

plus que les microperles sont de petite taille. Le fait que la silice totalement infiltrée soit plus facile à disperser est en contradiction avec les observations de Levresque et Li [LEV 02, Li 95] sur du noir de carbone et du carbonate de calcium dans une matrice peu visqueuse.



Figure V.5 : Séquences de délitement d'un agglomérat de silice Z1115MP totalement infiltré, ($R_0=35 \mu\text{m}$, $\dot{\gamma}=95 \text{ s}^{-1}$, $\tau_C^D=342 \text{ kPa}$) dans une matrice SBR, extrait de [ROU 08]

Un mécanisme à peu près similaire a été observé par Olalla [OLA 10] sur des granules d'oxyde de magnésium dans des matrices polymères polyéthylène-co-octène. Dans ce cas, les granules infiltrés s'étirent puis lorsque la contrainte critique est atteinte, ils se dispersent progressivement en plusieurs petits fragments.

I.3. Conclusion sur l'apport de la littérature sur les mécanismes de dispersion de charges dans une matrice polymère

On peut retenir de cette étude bibliographique que la façon et la facilité avec laquelle une charge casse dans une matrice polymère dépend non seulement des paramètres intrinsèques de la charge mais aussi de la nature de la matrice et de la manière dont elle interagit avec la charge. L'infiltration en particulier est un facteur très influent dans les mécanismes élémentaires de dispersion des charges.

Les quelques contradictions relevées dans la littérature prouvent qu'en dehors des artefacts de mesure, des charges de même nature peuvent présenter des tendances différentes en dispersion dans leur dépendance aux paramètres intrinsèques selon le procédé utilisé pour leur mise en forme. C'est ainsi que les conclusions faites sur des charges recomposées ne s'appliqueront pas forcément sur des charges issues de procédés industriels.

Très peu d'études ont été réalisées en dispersion dans des matrices élastomères. L'effet des différents paramètres n'est donc pas très bien connu et ce qui a été observé dans les matrices newtoniennes ne devrait pas être reporté sans précautions sur la dispersion dans les élastomères.

Les résultats obtenus par Collin [COL 05] sur l'érosion du noir de carbone dans le SBR suggère que l'érosion est un phénomène local. Il ne dépend que de l'intensité des liaisons interarticulaires dans le granule. En comparaison, la rupture semble se produire aux endroits de plus faible cohésion (défauts).

II. Dispersion des silices Z1115MP et Z1165MP

L'étude réalisée par Roux [ROU 08] sur la silice Z1115MP avait porté sur une gamme de taille inférieure à $100\mu\text{m}$ de diamètre. Pour des raisons techniques, il n'avait pas été possible d'aller au-delà de cette gamme de taille. En effet, la condition de non effet des parois de la cellule sur le comportement d'une particule en suspension, condition liée au rapport du rayon

des granules à la distance au plateau $R/z < 0,2$ (condition définie au point II.1.3 du chapitre II), oblige pour des diamètres de l'ordre de $200\mu\text{m}$ à utiliser des entrefers supérieurs au moins à 1mm . Or, l'écoulement du lot de SBR utilisé par Roux était chaotique pour des valeurs d'entrefer supérieur à $500\mu\text{m}$.

La gamme de taille majoritaire dans la distribution granulométrique des silices microperles fournies par Rhodia étant de $200\mu\text{m}$ environ de diamètre, il était donc nécessaire de réaliser une étude sur ces tailles de microperles. Les microperles de diamètre inférieur à $100\mu\text{m}$ pourraient n'être que des fragments issus de microperles initiales qui auraient cassé lors du transport.

Nous nous sommes donc employés dans cette étude à élargir la gamme de taille de microperles Z1115MP pouvant être étudiées en modifiant les paramètres de préparation des échantillons de manière à rendre régulier l'écoulement du SBR pour des valeurs d'entrefer allant jusqu'à $1,5\text{mm}$.

L'élargissement de l'entrefer a aussi permis l'étude de la silice Z1165MP industrielle, dont les petites tailles n'avaient pas pu être dispersées dans l'étude précédente [ROU 08], ainsi que la dispersion des silices issues du procédé pilote (Chapitre VI).

La même gamme de taille a été utilisée dans l'étude de la dispersion des silices industrielles Z1115MP et Z1165MP en milieu modèle concentré.

II.1. Dispersion en milieu dilué

II.1.1. Préparation des échantillons et déroulement des essais.

Préparation des échantillons :

- Afin d'éviter une trop grande dispersion des tailles des microperles à étudier, on procède à un tamisage doux sans vibration verticale de la silice. Le tamisage est l'une des étapes déterminantes dans la reproductibilité des essais (voir paragraphe II.1.2.d).
- Des films de SBR de 15cm de diamètre et de 1mm d'épaisseur sont préparés comme indiqué au III.1.1 du chapitre II. Sur ces films, on prélève des pastilles de $3,4\text{cm}$ de diamètre avec un emporte pièce.
- Sur l'une de ces pastilles, on saupoudre quelques microperles de silice en veillant à les répartir de manière homogène à la surface de la pastille. Une vingtaine de microperles suffit pour chaque expérience. Le tout est de ne pas en manquer dans la fenêtre d'observation et de ne pas en avoir trop au risque d'augmenter la probabilité de collisions entre elles. On superpose ensuite une autre pastille de sorte que la silice se trouve prise en sandwich entre les deux films de SBR.

Le sandwich de silice/pastilles de SBR constitue l'échantillon qui est ensuite placé dans la cellule de cisaillement contra-rotative.

Déroulement des essais :

- Une fois l'échantillon placé dans la cellule de cisaillement, on réduit lentement l'entrefer sans que le plateau supérieur ne touche l'échantillon. Cela permet d'éviter que la pression imposée par le plateau supérieur ne casse les microperles car, le SBR à température ambiante présente une certaine rigidité.

- On place ensuite les deux demi-fours latéraux, on installe le système optique puis on porte la cellule de cisaillement à la température de l'essai (110°C dans notre cas).
- Au bout de 30min de maintien en température, nous supposons que la température s'est homogénéisée dans la cellule et que le SBR est suffisamment fluide pour pouvoir s'écouler. On procède à ce moment au remplissage de la cellule avec la bague de confinement en réduisant davantage l'entrefer jusqu'à un gap de 1500µm. Notons qu'à cette étape, une pression statique d'environ 140kPa est imposée et sera maintenue tout au long de l'essai. Cette pression est indispensable à la régularité de l'écoulement du SBR et limite le développement des instabilités d'écoulement (Paragraphe II.1.3 du chapitre II).
- On recherche ensuite une microperle assez sphérique afin de s'affranchir de l'effet de forme sur les contraintes de dispersion. Cette recherche est effectuée en balayant l'échantillon dans la zone propice à l'observation, entre 10 et 13 mm à partir du centre de la cellule. Pour ce faire, on met le plateau inférieur en rotation à une vitesse très faible (environ 0,05rad/s) tout en déplaçant l'objectif du microscope sur le rayon de la cellule.
- Lorsqu'une microperle sphérique est trouvée, on impose un léger cisaillement de moins de $1s^{-1}$ afin de s'assurer que la microperle n'est pas déjà fissurée. En effet, lorsque les charges sont fissurées, elles se rompent au tout début du cisaillement à cause des contraintes liées au démarrage de l'écoulement. En réalité, selon le degré de fissuration, les microperles peuvent supporter les contraintes de démarrage de l'écoulement comme nous le montrons au paragraphe II.1.2.d de ce chapitre.
- Une fois que la microperle cible a été trouvée et qu'on s'est rassuré qu'elle garde son intégralité au cours du précisaillement (la durée du précisaillement est d'environ 30s), l'essai à proprement parler peut démarrer. On réinitialise le temps au niveau du logiciel et on lance l'enregistrement des images et des paramètres d'écoulement (taux de cisaillement, vitesse du plateau supérieur et inférieur, entrefer et position d'observation sur le rayon). Les deux enregistrements sont synchronisés.

Deux types d'essais sont possibles :

- le premier consiste à augmenter graduellement le taux de cisaillement jusqu'à ce que la microperle entame sa dispersion. On peut à ce moment-là soit garder le taux de cisaillement constant et observer la poursuite de la dispersion de la microperle ou alors se focaliser sur un fragment issu de la dispersion de la microperle et augmenter le taux de cisaillement jusqu'à ce qu'il se disperse à son tour,
- le deuxième consiste à fixer un taux de cisaillement constant et à suivre au cours du temps le devenir de la charge.

Dans les deux cas, nous lisons le taux de cisaillement et la contrainte est calculée à partir de la viscosité de la matrice au taux de cisaillement donné.

II.1. 2. Dispersion de la Z115MP en milieu dilué

Mécanisme de dispersion des grandes tailles : La désintégration successive

Le mécanisme de dispersion observé sur les grandes tailles des microperles de Z115MP (diamètre supérieur à 100µm) est légèrement différent du mécanisme de désintégration qui déjà avait été observé par Roux [ROU 08]. Plutôt que d'exploser d'un seul coup comme le font les microperles de petite taille, les silices Z115MP de grande taille subissent des

désintégrations successives. De gros fragments sont arrachés de la microperle principale. Ces fragments sont instantanément réduits en de petits fragments de taille inférieure à 10 μ m. Tout se passe comme si la microperle se creusait progressivement (Figure V.6). Les arrachements ne se font pas de manière continue mais par saccades. Ce phénomène se produit lorsque la contrainte atteint une valeur critique dépendant de la taille de la microperle et se poursuit à cisaillement constant jusqu'à la dispersion totale de la microperle. La contrainte critique est d'autant plus grande que la taille de la microperle est petite. La figure V.6 illustre ce mécanisme.

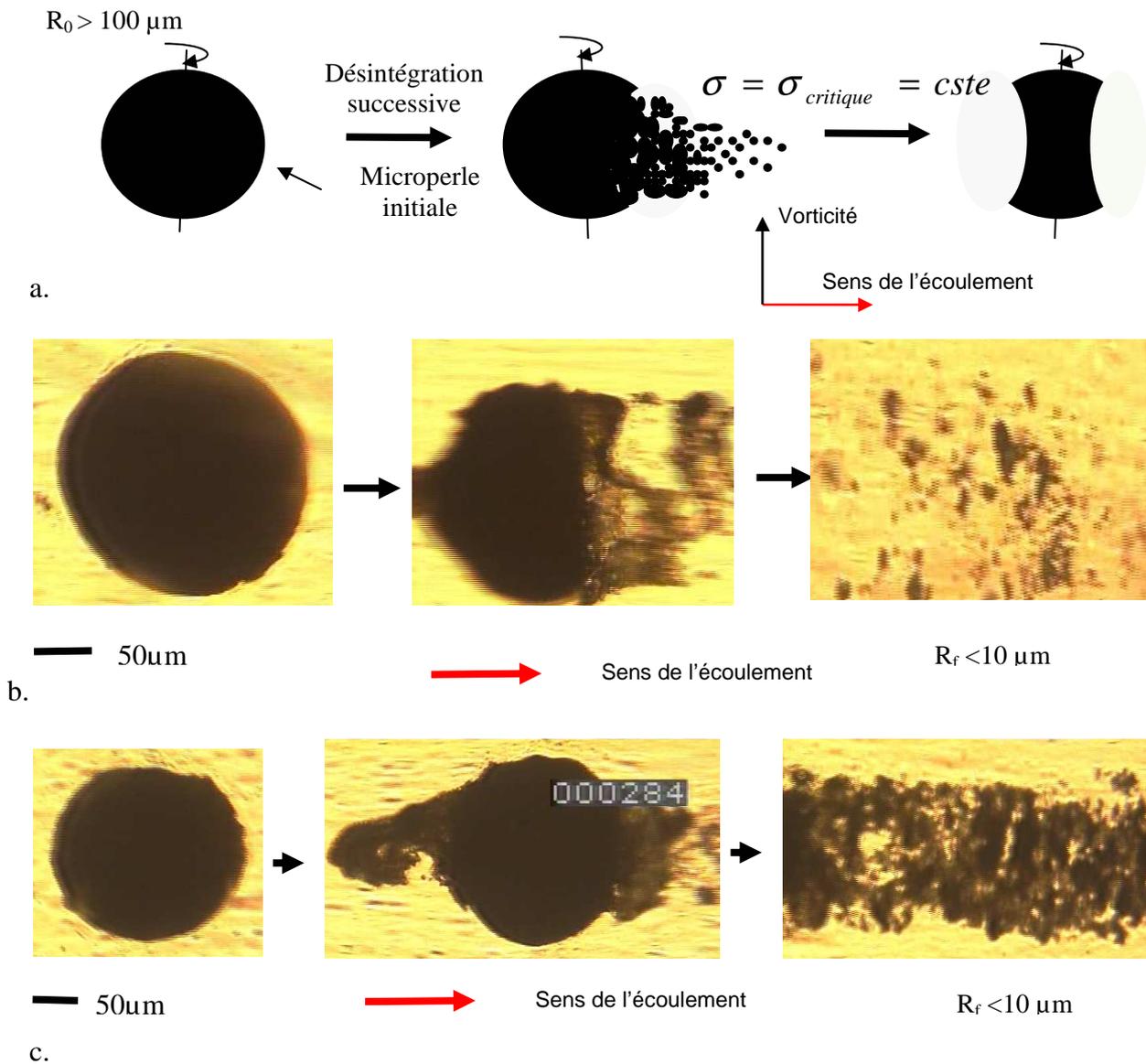


Figure V.6 : Illustration du mécanisme de dispersion par désintégration successive d'une microperle de Z1115MP

a. Illustration schématique, b. $R_0 = 117 \mu\text{m}$, $\dot{\gamma} = 21 \text{s}^{-1}$ c. $R_0 = 152 \mu\text{m}$, $\dot{\gamma} = 10 \text{s}^{-1}$

La fragmentation une fois initiée se produit à chaque période de rotation du granule et toujours du même côté où elle a commencé tant qu'on maintient le taux de cisaillement supérieur ou égal au taux de cisaillement critique.

La frontière entre les deux mécanisme de désintégration et désintégration successive en non infiltré n'est pas très nette. Cependant entre deux extrêmes : 250 μ m et 50 μ m de diamètre par exemple, la différence est très marquée.

Nos essais de dispersion dans la gamme de taille 200-300 μ m de diamètre ne dépassent jamais 5 min car, au-delà de ce temps, les microperles migrent vers le plateau inférieur. La vitesse de migration croit avec le taux de cisaillement imposé dans la cellule et avec la taille des microperles.

Choix de la terminologie :

La fragmentation désigne un mécanisme qui a lieu de manière brutale. Lorsqu'elle conduit à quelques gros fragments, c'est la rupture. Si les fragments sont nombreux et de petites tailles, on parle alors de désintégration [THO 04].

Dans le cas des grandes tailles de Z1115MP, il ne s'agit ni d'une désintégration ni d'une rupture à proprement parler. Car, la microperle parent reste bien identifiable. Il se produit des arrachements brutaux de « paquets » de fines particules par à coup. Nous avons choisi de parler de désintégration successive.

Discussion à propos du changement du mode de dispersion de la Z1115MP avec la taille

Nous avons vérifié par un simple calcul que la pression des 6% d'eau présente dans les microperles n'est pas responsable de leur désintégration. En effet, cette pression serait de l'ordre de 5MPa et ferait exploser les microperles en statique. L'eau doit donc diffuser dans l'élastomère pendant les essais de dispersion.

Le comportement de cette charge en dispersion renforce l'idée d'une enveloppe externe qui soutiendrait toute la structure interne de la microperle.

Si l'on part de la considération intuitive selon laquelle la dispersion intervient lorsque les contraintes hydrodynamiques deviennent supérieures ou égales aux forces de cohésion et sachant que la dispersion des petites tailles nécessite des contraintes plus élevées, on peut penser que le mécanisme de désintégration est lié au fait que les contraintes hydrodynamiques imposées sur la microperle dépassent largement celles que peut supporter le cœur de la microperle avant que la peau ne cède. Une fois que la peau a cédé, les contraintes se propagent jusqu'au cœur de la microperle. Le résultat est donc une « explosion » de la microperle dès que la contrainte de rupture de la coque est atteinte.

Pour les microperles de grande taille, même si l'enveloppe externe a cédé, il semblerait que les contraintes ne se propagent que jusqu'à une certaine profondeur. Seule la partie atteinte par les contraintes se désintègre. Il en résulte une désintégration successive à chaque rotation quand l'endroit endommagé est soumis à la même contrainte.

Contraintes critiques macroscopiques de dispersion

Les essais de dispersion de la silice microperle Z1115MP industrielle sont assez reproductibles.

Expérimentalement, nous commençons à suivre une microperle située dans la zone de rayon compris entre 13 et 10 mm à partir du centre de la cellule depuis le début de l'écoulement

jusqu'à sa dispersion. Une fois que la microperle cible a été dispersée, quasiment toutes les autres microperles dans cette zone ont elles aussi été dispersées. Cela s'explique par le fait que nous travaillons sur une distribution de tailles de microperle très étroite. Les microperles ayant à peu près à même taille, elles se dispersent toutes à la même contrainte.

La figure V.7 représente les contraintes critiques macroscopiques de dispersion de la Z1115MP en fonction de la taille des microperles. Nos mesures sont superposées avec celles de Roux [ROU 08]. On constate que les courbes se superposent assez bien avec une dépendance linéaire à la taille comme trouvé par Roux.

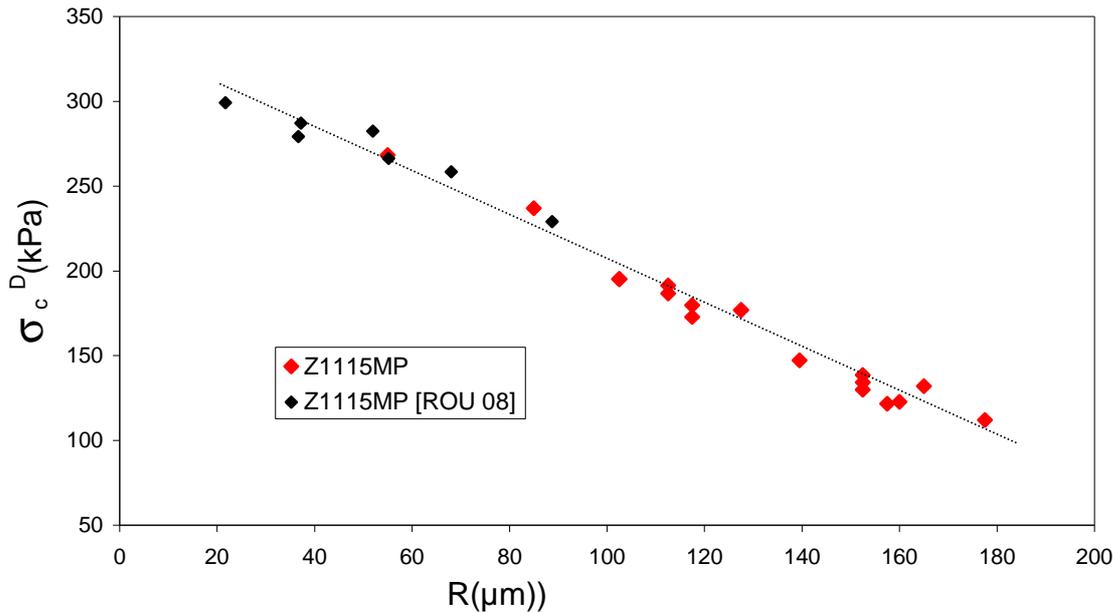


Figure V.7 Contraintes macroscopiques critiques de dispersion de la Z1115MP dans la matrice SBR.

Notons qu'il ne s'agit là que des contraintes macroscopiques calculées à partir de la loi pseudo-plastique représentant le comportement du SBR et pas forcément des contraintes locales autour des charges. De plus, pour des taux de cisaillement élevés, la visco-élasticité peut induire des contraintes supplémentaires (extra-contraintes). Nous reviendrons sur ce point au chapitre VII.

Néanmoins, cette courbe montre que les contraintes critiques de dispersion des microperles de grandes tailles de Z1115MP se superposent avec celles des petites tailles (mesures effectuées par Roux) malgré le changement dans le mécanisme de dispersion et le fait que les SBR utilisés dans les deux études proviennent de deux lots différents et ont un comportement rhéologique différent. Cela signifie que le critère de dispersion est bien en contrainte et non en taux de cisaillement ou en déformation (résultat montré par Roux) et que les deux mécanismes de dispersion ont la même origine.

Effet de l'infiltration

Nous avons remarqué qu'après une minute de cisaillement à plus de 50s^{-1} dans la zone 10-13 mm de rayon, les microperles, qui sont situées sur un rayon inférieur à 10mm et qui n'ont pas elles subi de contraintes suffisamment grandes pour être dispersées, devenaient difficiles voir

impossibles à disperser dans la gamme de taux de cisaillement accessible avec la cellule de cisaillement contra-rotative.

Cet effet est certainement lié à l'infiltration du SBR dans les microperles. En effet, Collin [COL 04] avait noté dans son travail que l'infiltration du SBR dans les microperles de silice s'accélérait avec le cisaillement. Bien qu'on ne distingue pas au microscope optique sur les images de zones infiltrées en surface de la microperle, il se pourrait que l'infiltration d'une fine couche de la microperle ou l'adsorption des chaînes polymères à la surface suffise pour la renforcer.

Sur les microperles de taille inférieure à $70\mu\text{m}$ de diamètre et qui peuvent donc rester longtemps dans l'écoulement sans migrer, nous avons pu observer un début d'infiltration au bout de 10min de cisaillement à 50s^{-1} , alors qu'en statique, ces tailles de microperles nécessitent au moins 12h avant que ne commencent à apparaître une épaisseur infiltrée visible au microscope optique. Il peut donc y avoir un début d'infiltration sur les microperles dans les temps et taux de cisaillement de nos essais de dispersion.

Effet du tamisage

L'impact du tamisage sur la dispersibilité de la silice microperle a été un des points essentiels à l'établissement du protocole expérimental. Le tamisage permet de sélectionner une gamme de taille précise des microperles à étudier. Les essais de dispersion sur les charges de silice Z1115MP tamisées énergiquement sur un tamiseur à vibrations verticales se sont révélés non-reproductibles (Figure V.8). Les images MEB de ces microperles montrent des fissures induites par le tamisage (Figure V.9).

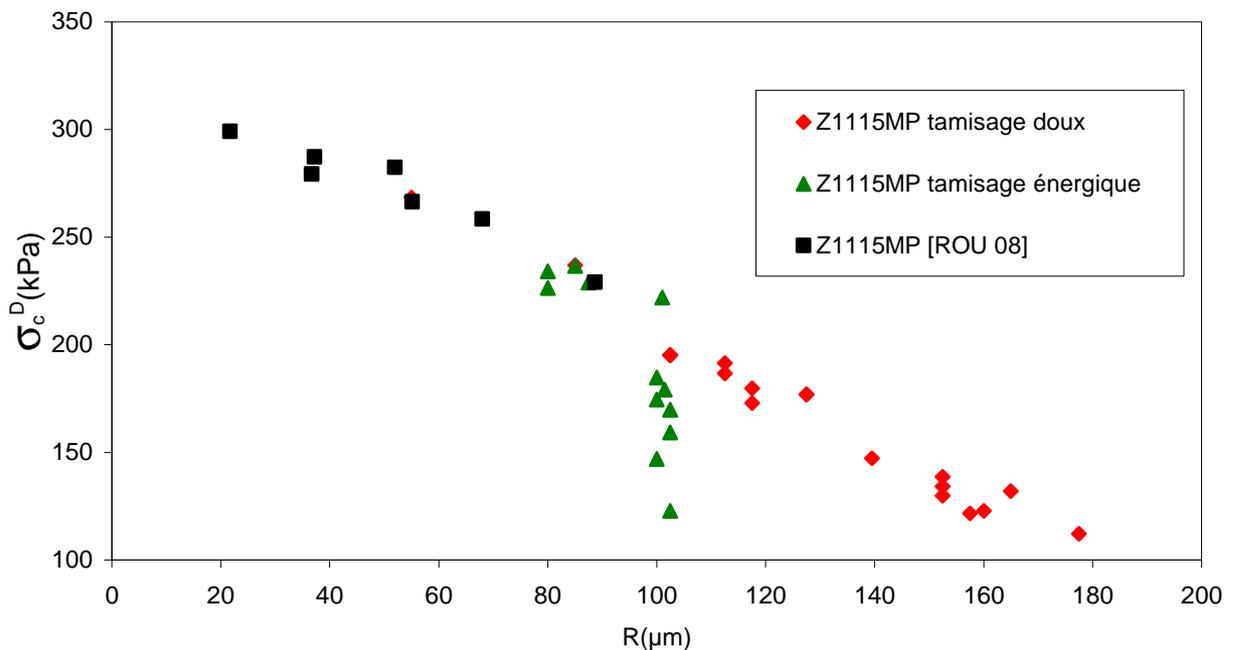


Figure V.8 : Contraintes critiques de dispersion mesurées sur des microperles de silice Z1115MP tamisée énergiquement et tamisée de manière douce. Les données sont comparées avec celles de Roux.

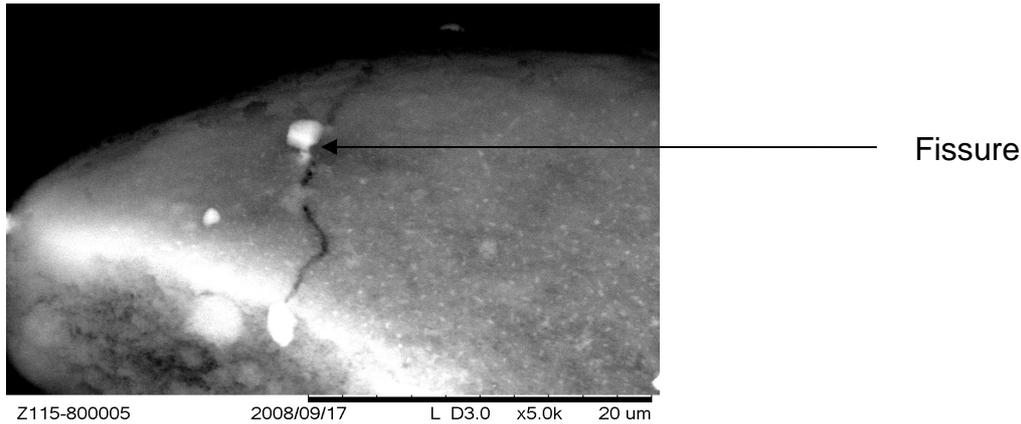


Figure V.9 : Fissure sur une micropere de Z1115MP tamisé énergiquement.

Cette fragilité de la silice Z1115MP pose le problème de sa tenue à l'attrition pendant le transport.

Par la suite nous avons adopté le tamisage doux comme mode opératoire même pour la Z1165MP.

II.1. 3. Dispersion de la Z1165MP en milieu dilué

L'étude en dispersion de la Z1165MP est limitée à la gamme de taille comprise entre 200 et 300µm de diamètre. Cette limite est cette fois imposée par le niveau de contrainte à imposer pour disperser la silice Z1165MP et la technique rhéo-optique qui nécessite de stabiliser manuellement une particule dans l'écoulement en jouant sur le rapport de vitesses des plateaux. La dispersion de la Z1165MP nécessite des niveaux de contraintes encore plus élevés que pour la Z1115MP et donc des taux cisaillements plus élevés. Au-delà d'un certain taux de cisaillement ($110s^{-1}$), il devient très difficile de stabiliser une particule en écoulement dans le champ de cisaillement. Dans tous les cas, même si cela avait été possible, deux autres limites se seraient imposées. D'une part le taux de cisaillement maximal que l'on peut atteindre pour 1mm d'entrefer est d'environ $200s^{-1}$. Or, déjà à $150s^{-1}$, le risque de casser les plateaux en verre devient très grand à cause de la contrainte normale qu'exerce le SBR sur les plateaux. D'autre part, la vitesse de migration croît avec le taux de cisaillement. Le temps d'atteindre la contrainte de cisaillement pour la dispersion des petites tailles de Z1165MP dans la cellule, toutes les micropertes se retrouveraient sur le plateau inférieur.

Mécanisme de dispersion : La rupture

La dispersion de la silice Z1165MP procède par un mécanisme classique de rupture. La rupture conduit à quelques gros fragments (3 à 4). Ces fragments peuvent supporter des contraintes assez élevées sans se rompre à leur tour. Leur contrainte de rupture reste inférieure à celle à laquelle se romprait une micropere de Z1165MP de même taille car, ils sont déjà fissurés.

Le plus souvent, la rupture est initiée en un endroit de la surface de la micropere par le décollement d'un petit fragment ou une ouverture. La figure V.10 montre deux illustrations des séquences de rupture de la Z1165MP industrielle.

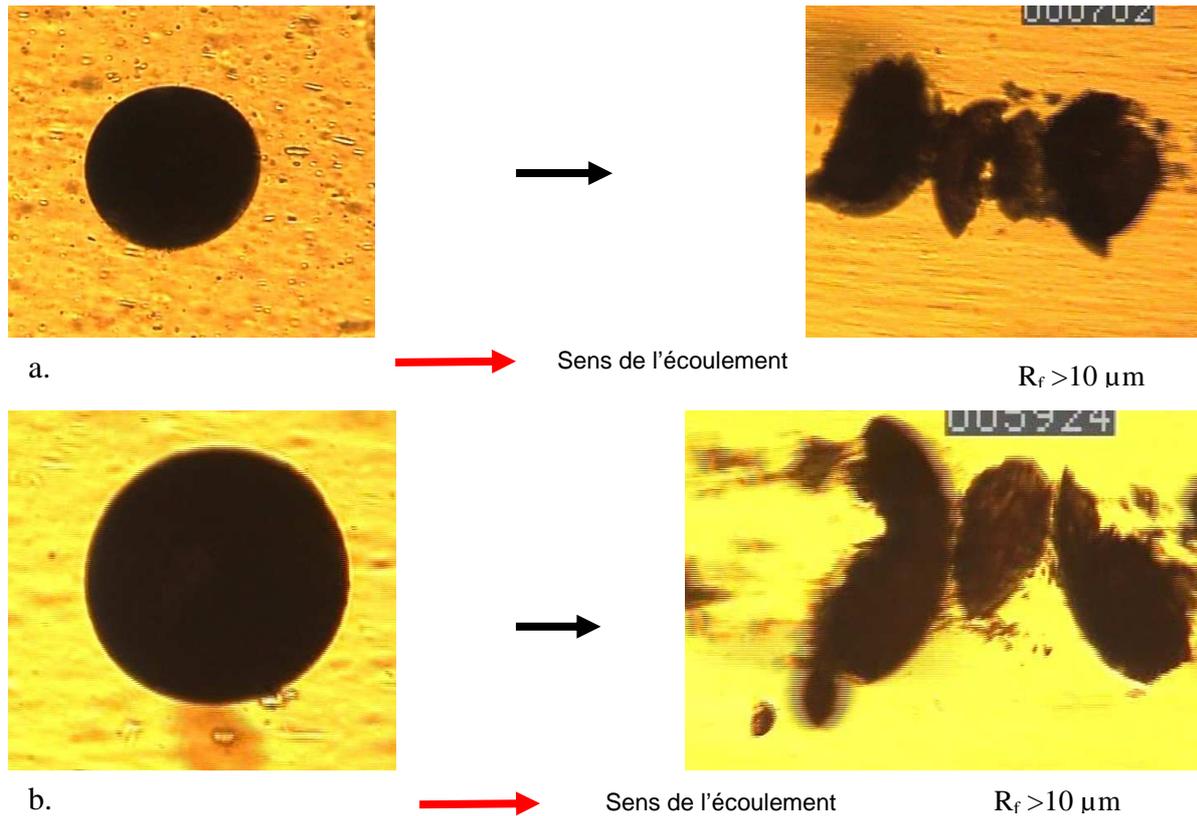


Figure V.10: Séquences de rupture de la Z1165MP. a. $R_0 = 115\mu\text{m}$, $\dot{\gamma} = 40\text{s}^{-1}$ b. $R_0 = 137,5\mu\text{m}$, $\dot{\gamma} = 27\text{s}^{-1}$

Ce mécanisme de dispersion par rupture de la Z1165MP avait été pressenti par Roux [ROU 08] lors d'essais en mélangeur interne sur des mélanges contenant 1 p.c.e. (masse de silice pour 100g d'élastomère) de silice dans du SBR. En comparant les distributions de tailles des mélanges Z1115MP+SBR et Z1165MP+SBR à la sortie du mélangeur interne, elle avait constaté que la distribution granulométrique des fragments après dispersion était étalée dans le cas de la Z1165MP et composé de petites tailles pour la Z1115MP. Puisqu'elle partait de coupes granulométriques identiques, il était logique de penser que la Z1165MP se rompait en produisant des fragments de tailles diverses contrairement à la Z1115MP qui se désintérait.

Il sied de signaler que cette différence de comportement entre la Z1115MP et la Z1165MP est intrinsèque aux charges et non liée à leur interaction avec la matrice SBR. En effet, les tests de désagglomération par ultrasons en voie humide réalisés au LPMG sur les mêmes lots de silice montrent que la population de microperles initialement centrée autour de $250\mu\text{m}$ de diamètre passe presque directement à un seul type de population centré autour de $10\text{-}20\mu\text{m}$ pour la Z1115MP, alors que pour une population initiale centrée autour de $250\mu\text{m}$ et pour le même temps de désagglomération et la même puissance d'ultrasons, on rencontre quasiment toutes les tailles de particules entre 250 et $1\mu\text{m}$ pour la Z1165MP (Figure V.11).

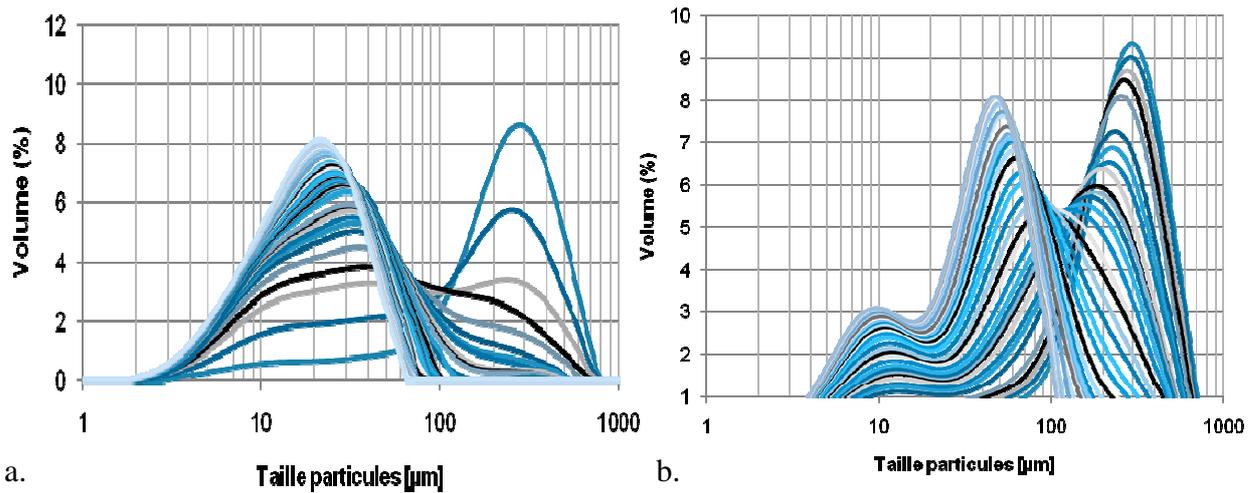


Figure V.11 : Courbes de désagglomération par ultrasons en voie humide. Puissance : 2,6W. Analyse par granulométrie laser toutes les 5s :
 a. Z1115MP, b. Z1165MP. Extrait de [DUM 11b]

Dans les expériences de dispersion des charges rapportées dans la littérature, il y a une constante : l'érosion des granules. Presque toutes les charges étudiées dans la littérature s'érodent dans l'écoulement. Cependant, nous n'avons observé aucune érosion sur les charges de silice micropertes. Si l'on ne se tient qu'à un effet de structure, la silice qui a une structure beaucoup moins dense que le noir de carbone devrait passer par une étape de dispersion par érosion avant de rompre complètement ainsi que cela a été rapporté dans la littérature. Cette particularité des silices micropertes est assurément liée à leur mise en forme par atomisation qui a tendance à densifier l'extérieur des micropertes la rendant en outre plus résistante à cause de la cristallisation des sels qui migrent à la surface [SOU 07].

Contraintes critiques de rupture, comparaison avec la Z1115MP

Les contraintes critiques de dispersion de la Z1165MP sont beaucoup plus élevées que celles de la Z1115MP (Figure V.12).

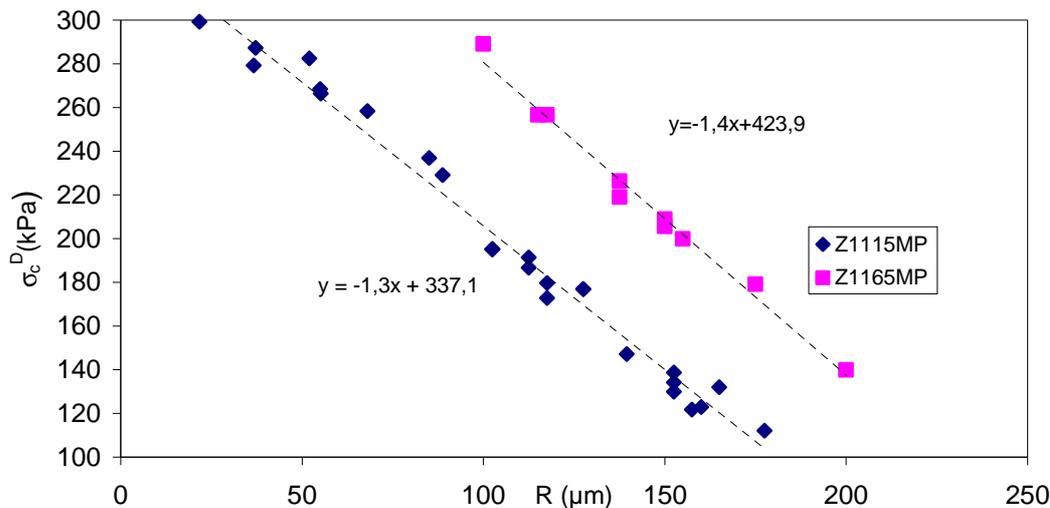


Figure V.12 : Contraintes macroscopiques critiques de dispersion des silices Z1165MP et Z1115MP en fonction de la taille des micropertes.

Le premier constat est que les deux critères ont une dépendance linéaire de la contrainte de dispersion avec la taille des micropertes. Le deuxième concerne le fait que les deux droites sont parallèles. Contre toute attente, même si les mécanismes de dispersion sont différents, les critères de dispersion sont identiques et simplement décalés d'un niveau de contrainte.

II.1.4. Discussions sur le comportement des deux silices industrielles en dispersion

La différence de comportement des silices en dispersion et la similitude des critères de dispersion nous amènent à penser que la dispersibilité des charges peut être décomposée en deux événements distincts:

- le niveau de contrainte à atteindre : critère de dispersion de la charge,
- et le mode de dispersion de la charge : le mécanisme de dispersion.

Discussion sur le critère de dispersion :

La différence de niveau de contrainte entre les deux silices montre qu'il existe un paramètre intrinsèque à la microperte qui pilote la dispersibilité de ces deux charges à cette échelle. Nous montrons au chapitre VI que ce paramètre n'est pas la surface spécifique. Il est évident que la surface spécifique doit avoir un effet sur les contraintes de dispersion à une échelle plus petite que celle de la microperte. Cependant, son effet n'est pas visible à l'échelle de la microperte. Il semble être indirect ou masqué par un autre paramètre.

La dépendance de la contrainte critique de dispersion avec la taille est souvent attribuée soit à des hétérogénéités de structure soit à l'organisation fractale de la charge.

Les hétérogénéités de structure :

Intuitivement, on comprend bien que dans un mécanisme de dispersion de type rupture par exemple, la fragmentation se fera le long de chemins privilégiés, chemins de plus faibles résistances [VAS 06]. Les défauts de structures jouent donc un rôle dans la dispersibilité des charges. Or, ces hétérogénéités de structure sont statistiquement plus nombreuses dans les granules de grande taille que dans ceux de petite taille. Il est donc plus facile de rompre un granule de grande taille que de rompre celui de petite taille [HOR 92a, b]. Ce raisonnement a besoin d'une hypothèse supplémentaire pour justifier la dépendance de la contrainte à la taille des granules : dans un granule de grande taille, le nombre d'hétérogénéités autour du fragment le plus faible est statistiquement plus élevé que dans un granule de petite taille et ce nombre d'hétérogénéités suit une progression qui correspond à la loi d'évolution des contraintes de dispersion en fonction de la taille.

Outre cette forte hypothèse, cet argument de dispersion par chemin préférentiel n'est pas le plus pertinent pour expliquer la désintégration.

L'organisation fractale :

De nombreux travaux dans la littérature traitent de la dispersion d'agrégats de particules à structure fractale. Becker et al. [BEC 10], Harada et al. [HAR 07] montrent par exemple par simulation numérique qu'à même taux de cisaillement, le comportement d'agrégats fractals dépend de leur taille. Les agrégats de petite taille se limitent à tourner sur eux-mêmes, ceux de taille moyenne subissent en plus de la rotation de spin, un changement de structure et ceux de grande taille peuvent aller jusqu'à se rompre. Théoriquement, cette dépendance à la taille

s'explique par le fait que la densité des agrégats fractals, qui conditionne le nombre de contacts entre particules dans l'agrégat, est une fonction de la taille de celui-ci.

En général à une échelle supérieure à celle de l'agrégat, les charges fractales perdent leur structure fractale et deviennent homogènes. A moins de supposer que les charges conservent une pseudo-fractalité, avec une rémanence à grande échelle du comportement fractal des plus petites échelles, il devient là aussi discutable d'expliquer la dépendance des contraintes de dispersion à la taille des granules avec cet argument.

Discussion sur les mécanismes de dispersion :

Les travaux qui font référence aux mécanismes de dispersion par désintégration ou rupture interprètent les mécanismes en terme de [[MIS 01, THO 99] répartition et de transmission des contraintes dans le solide. Lorsqu'un granule est dans un champ de contraintes, la transmission des contraintes à l'intérieur du granule (milieu granulaire solide) n'est pas uniforme. Elle se fait via un réseau de forces. A partir de simulations numériques d'impacts de granules sur un mur, Thornton et al. [THO 99, THO 04] et Mishra et al. [MIS 01] ont montré que, la propagation des contraintes, dans des granules de haute structure (du fait que les particules ont moins de contact les unes avec les autres), entraîne leur déplacement irréversible. Il en résulte une absorption d'énergie et une génération de fissures dans toute la structure. Dans ce cas, le granule a tendance à se désintégrer plutôt qu'à casser par rupture. De plus, si à cause de l'atténuation de la contrainte qui se propage, l'ensemble du granule n'est pas atteint, on imagine bien que la désintégration pourrait se faire successivement. Dans les granules de basse structure (systèmes denses), les particules ayant un grand nombre de contacts entre elles assurent une transmission de contrainte à l'ensemble du granule. Le champ de contraintes induit des discontinuités dans le champ de vitesses des particules à l'intérieur du granule. Ces discontinuités constituent des plans de rupture du granule lorsque les contraintes atteignent une valeur seuil (Figure V.13). Les auteurs n'ont pas testé l'effet de la surface spécifique.

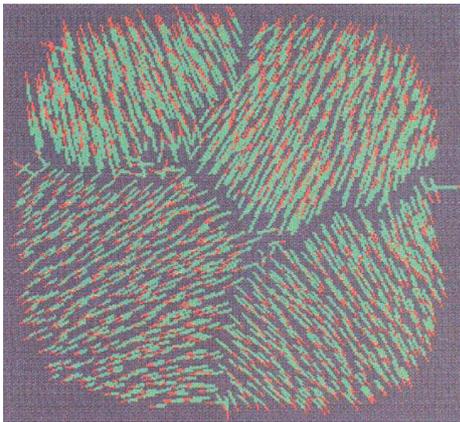


Figure V.13: *Champ de vitesses des particules dans un granule, simulation numérique d'un essai d'impact sur paroi. Extrait de [THO 04]*

Le mode de dispersion serait ainsi lié à l'organisation interne des granules.

II.2. Dispersion des silices en milieu concentré

Les essais de dispersion en milieu modèle concentré répondent à la question de savoir si les mécanismes élémentaires de dispersion observés en milieu dilué ainsi que les tendances sur les niveaux de contraintes de dispersion que présentent les silices Z1115MP et Z1165MP restent valides en milieu concentré. En effet, dans un mélangeur interne, la description de la dispersion des charges doit tenir compte de beaucoup d'autres paramètres que la contrainte purement hydrodynamique qu'exerce la matrice sur les granules. Disperser les charges dans un milieu modèle concentré est donc un moyen de valider les mécanismes de dispersion observés en dilué à un milieu concentré qui est le milieu qui correspond à la réalité des mélanges industriels.

Le milieu modèle concentré dans lequel nous avons réalisé nos essais était composé de billes de verre. Les billes de verre en suspension dans la matrice offrent deux avantages :

- elles sont transparentes dans le SBR, on peut donc voir à travers et suivre les microperles de silice en écoulement,
- leur taille reste constante tout au long de l'essai, la concentration volumique du milieu en billes de verre ne doit pas varier. Par conséquent, la viscosité de la matrice chargée ne doit pas évoluer dans le temps.

Nous avons réalisé deux types d'essais :

- Dans le premier type d'essais, la matrice SBR a été chargée à 15% en volume avec des billes de verre de taille 3 à 7 μm de diamètre. Ces billes de verre sont donc de petite taille comparée à la taille des microperles de silice que nous étudions (200 μm de diamètre). La manipulation a consisté à suivre le devenir des microperles de Z1115MP et de Z1165MP au cours d'une montée en taux de cisaillement. C'est en fait la même manipulation que dans les essais de dispersion en milieu dilué.
- Dans le deuxième type d'essais, des billes de verre de 140-170 μm de diamètre ont été utilisées pour charger la matrice SBR, toujours à 15% en volume. La taille de ces billes de verre est proche de celle des microperles de silice. Cette fois la manipulation a consisté à suivre le devenir d'une microperle dans le temps à taux de cisaillement fixé. Le taux de cisaillement était fixé à 15 s^{-1} . Ce taux de cisaillement n'est pas suffisant pour induire la dispersion d'une microperle de silice en milieu dilué. Par ailleurs, il s'agit d'une valeur de taux de cisaillement qui fait un bon compromis entre la régularité de l'écoulement, la migration des charges de silice due à la ségrégation entre les billes de verre et les microperles de silice et la vitesse de dispersion des microperles. Les billes de verre ont tendance à migrer vers le centre du plateau là où le taux de cisaillement est faible.

II.2.1. Dispersion de la silice Z1165MP dans un milieu concentré en petites billes de verre.

Ces essais font suite à des essais du même type réalisés par Roux [ROU 08] sur la Z1115MP où il a été montré que le mécanisme de dispersion dans ces conditions était le même qu'en milieu dilué et que les contraintes critiques de désintégration restaient inchangées par rapport à celles mesurées en milieu dilué.

Nous avons obtenu un résultat identique sur la silice Z1165MP avec une assez bonne reproductibilité des essais. C'est-à-dire que le mécanisme de dispersion dans le milieu concentré en petites billes de verre reste la rupture comme dans le milieu dilué.

Les contraintes critiques de dispersion macroscopiques s'alignent assez bien avec celles que nous avons mesurées en milieu dilué (figure V.14). Ces contraintes sont calculées à partir de la viscosité mesurée sur le SBR chargé en rhéométrie dynamique dans les mêmes conditions que celles décrites au chapitre III pour le SBR non chargé.

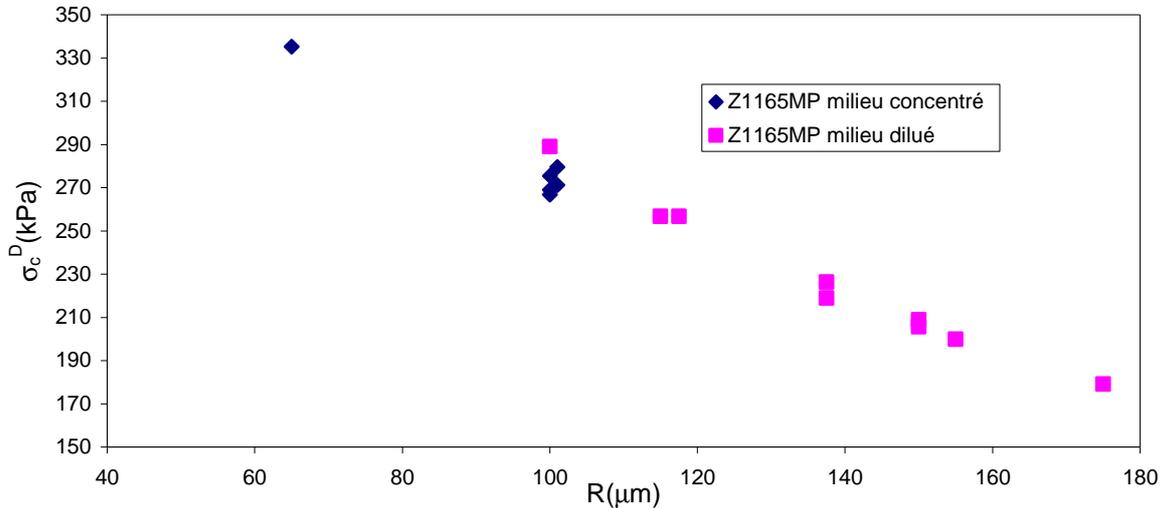


Figure V.14 : Contraintes critiques macroscopiques de dispersion de la Z1165MP en milieu SBR concentré en petite billes de verre, comparaison avec les contraintes critiques de dispersion en milieu dilué. Tailles des billes de verre : 3 à 7 μm de diamètre, fraction volumique : 15%.

Comme pour la Z1115MP, la concentration n'a pour effet que d'augmenter la viscosité de la matrice.

Toutefois, nous avons noté une faible érosion par « friction » entre les billes de verre et les microperles Z1165MP dans ces essais. Cette érosion est liée à une augmentation locale des contraintes hydrodynamiques dans la zone d'approche d'une bille de verre quand celle-ci passe à proximité de la microperle. Même s'il n'y a pas à proprement parlé collision entre les billes de verre et la microperle, la contrainte locale peut atteindre un niveau largement supérieur à celui lié à la viscosité de la matrice chargé [LAU 08].

II.2.2. Dispersion des silices dans un milieu concentré en grandes billes de verre

Les essais de dispersion dans le SBR chargé avec des grosses billes de verre ont mis en évidence l'augmentation de la contrainte locale lorsqu'une bille de verre passe à proximité d'une charge. Dans ce cas où la taille des billes de verre devient proche de la taille des microperles, la dispersion aussi bien de la Z1115MP que de la Z1165MP se fait à des taux de cisaillement bien inférieurs à ceux nécessaires pour les disperser dans le cas du milieu concentré en petites billes de verre et ce, à même fraction volumique.

Cette fois, le temps devient un facteur influant, preuve qu'il y a un effet de fatigue (par pic de contrainte locale répétée) dans la dispersion des charges. Le passage successif des grosses

billes de verre à proximité des microperles les fragilisent et conduit à leur dispersion, tout comme les chocs répétés lors du tamisage les fragilisent.

Comme pour les petites billes de verre, l'érosion par « friction » reste négligeable.

En ce qui concerne les mécanismes de dispersion, on assiste à un détachement par gros fragments suivi d'une désintégration instantanée pour la Z1115MP alors que la Z1165MP subit un faible détachement de fines particules puis des ruptures successives.

La figure V.15 représente les cinétiques de dispersion de la Z1115MP et de la Z1165MP. Ces cinétiques sont obtenues en suivant au cours du temps la réduction de taille d'une microperle cible. Les cinétiques de réduction de taille sont tracées à partir du moment où le taux de cisaillement atteint la valeur de 15s^{-1} .

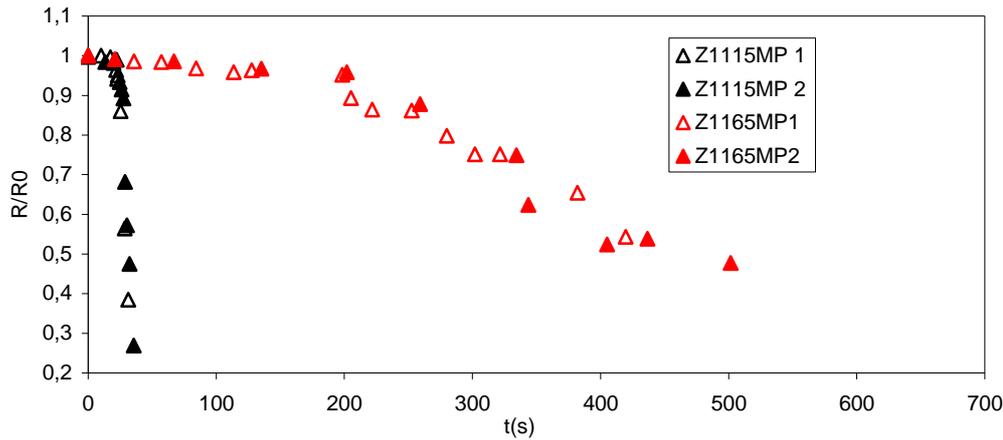


Figure V.15 : Cinétiques de dispersion des silices Z1115MP et Z1165MP dans une matrice SBR chargée avec des grosses billes de verre. Tailles des billes de verre : 60 à 100 μm de diamètre, concentration volumique : 15% par rapport au volume de SBR

On retrouve une fois de plus la tendance obtenue lors de la dispersion des deux charges en dilué. La Z1115MP se disperse plus facilement (ici, plus vite) que la Z1165MP. On note une cinétique en escalier pour la Z1165MP témoignant des ruptures successives et une réduction brutale de la taille pour les microperles de Z1115MP, preuve d'une dispersion par désintégration.

Une dispersion plus rapide de la silice Z1115MP lors des premières étapes de dispersion a aussi été mesurée en mélangeur interne. Vincent et al. [VIN 10] ont caractérisé les mélanges de silice/SBR après différents temps de mélange. Les mélanges sont caractérisés entre autre par rhéométrie dynamique en balayage en fréquence en température. Les mélanges chargés présentent un plateau à basse fréquence. Ce plateau secondaire caractérise la contribution élastique du réseau des charges dans le mélange et est donc une image de l'état de dispersion des charges. La valeur du module à ce plateau est appelée G_e . Vincent et al. montrent que le module G_e varie avec le temps de mélangeage et passe par un maximum en début de mélangeage qu'ils attribuent à la dispersion maximale des charges. Le module G_e dépend du nombre de contacts interparticulaires et de l'énergie correspondant aux interactions charge-charge. Pendant la dispersion, le module augmente car le nombre de particules augmente. Puis le module est gouverné par l'énergie liée aux contacts entre les silices. Cette énergie diminue dans un deuxième temps car l'adsorption du SBR à la charge tend à réduire les interactions charge-charge. La comparaison de l'évolution au cours du temps du module G_e dans le cas des silices Z1115MP et Z1165MP montre que le maximum de dispersion est plus vite atteint pour la Z1115MP que pour la Z1165MP (Figure V.16).

Ce constat prouve que même dans des conditions expérimentales proches des mélanges industriels, la Z1115MP se disperse plus rapidement que la Z1165MP toutes choses étant égales par ailleurs. Les tendances que nous observons restent donc valides dans les conditions industrielles.

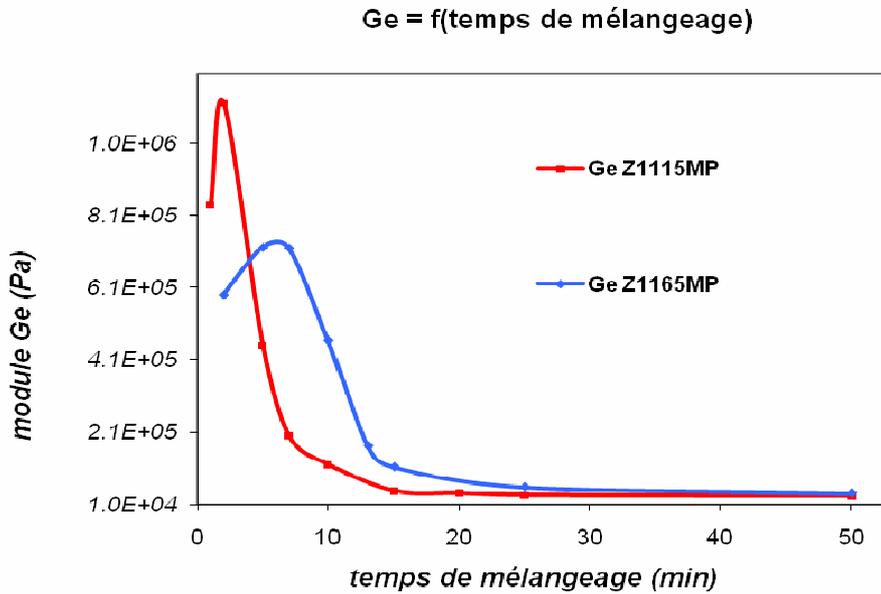


Figure V.16 : Evolution du module Ge en fonction du temps de mélangeage d'après Vincent [VIN 10]

III. Conclusions

L'étude des mécanismes de dispersion des microperles de silice industrielle Z1115MP et Z1165MP a été réalisée en rhéo-optique. Nous nous sommes attachés dans cette étude à travailler sur des microperles dont le diamètre est supérieur à $200 \mu\text{m}$, taille majoritaire des silices lors de leur mise en forme dans le procédé industriel de Rhodia par atomisation. Un protocole spécifique a été mis en place pour travailler sur cette gamme de taille de charge en rhéo-optique. Ces essais ont permis non seulement d'identifier les mécanismes de dispersion mis en jeu, mais aussi de quantifier les contraintes critiques de rupture via la mesure du taux de cisaillement.

Trois mécanismes de dispersion ont été observés en milieu dilué :

- un mécanisme de désintégration des microperles de plus petite taille Z1115MP,
- un mécanisme de fragmentation successive des microperles de silice Z1115MP de plus grande taille,
- et un mécanisme de rupture pour les microperles de silice Z1165MP de grande taille.

Ces trois mécanismes se produisent au-delà d'une contrainte critique de cisaillement. Les contraintes de dispersion calculées à partir du comportement pseudo-plastique du SBR montre, pour les trois mécanismes, une dépendance de la contrainte critique de dispersion avec la taille des microperles.

Il est intéressant de noter que les critères de désintégration et de fragmentation successive forment un seul critère. La dispersion de la silice Z1115MP est donc caractérisée par un seul critère.

Si l'on compare les contraintes critiques de dispersion des deux silices, la silice Z1115MP se disperse bien à une contrainte critique de dispersion plus faible que la silice Z1165MP.

Même si les critères de rupture et de désintégration apparaissent comme très différents visuellement avec une distribution de taille des fragments très différente. Les critères de dispersion par rupture ou désintégration suivent la même dépendance avec la taille initiale de la microperte et sont seulement décalés d'un certain niveau de contrainte.

Les mêmes mécanismes ont été observés en milieu concentré modèle (SBR chargé de billes de verre). La dispersion est plus rapide en milieu concentré car les contraintes locales sont augmentées lors du passage à proximité de deux charges.

La dispersion plus facile et plus rapide de la silice Z1115MP a aussi confirmée par des mesures de dispersion par ultrasons en milieu aqueux [DUM 11b] et en mélangeur interne [VIN 11].

Si l'on regarde le résultat des deux mécanismes de rupture et de désintégration en terme de taille des fragments après dispersion. Il est clair qu'une macrodispersion via un mécanisme de désintégration ou de fragmentation successive donne lieu à des fragments plus petits et de taille plus homogène que le mécanisme de rupture. Ces mécanismes qui ont lieu lors des premières étapes de la dispersion sont beaucoup plus efficaces en terme de réduction de tailles et donc de dispersion. L'hypothèse d'une organisation cœur-peau avec une peau plus dense que le reste de la microperte a été émise pour expliquer la désintégration de la silice Z1115MP.

L'étude des premières étapes de la dispersion des silices montre que la silice Z1115MP, qui se caractérise par une surface spécifique plus faible, se disperse à des contraintes plus faibles et plus rapidement que la silice Z1165MP. L'objectif du chapitre suivant va être de voir si une modification de la structure interne des silices en partant du même type d'agrégat (base Z1165MP) peut permettre de jouer sur le niveau de contrainte de dispersion et/ou de changer le mécanisme de dispersion. Il sera intéressant de voir s'il est possible de modifier les deux indépendamment.

CHAPITRE VI

Effet des paramètres intrinsèques des charges sur la dispersion des silices pilotes

Les mécanismes de dispersion des silices Z115MP et Z1165MP ont montré que la silice Z1115MP, caractérisée par une surface spécifique plus faible, se disperse par désintégration ou désintégration successive et la silice Z1165MP par un mécanisme de rupture avec une contrainte de dispersion plus élevée pour la Z1165MP.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier les différents paramètres intrinsèques de la charge pour essayer de déterminer si certains de ces paramètres peuvent servir de leviers pour modifier le mécanisme de dispersion et/ou le niveau de contrainte de dispersion. Différents paramètres ont été étudiés :

- la surface spécifique : les silices Z1115MP et Z1165MP se différencient principalement par leur surface spécifique. Or Collin a montré pour des noirs de carbone de plus petite surface spécifique que la surface spécifique ne joue pas sur le mécanisme de rupture [COL 04, COL 11]. Nous avons effectué des mesures de dispersion sur deux noirs de carbone de surface spécifique comparable avec les silices de l'étude pour voir si les comportements du noir de carbone et de la silice microperle en dispersion sont régis par les mêmes paramètres et si non pourquoi.
- les interactions interparticulaires au sein de la microperle : Rhodia a préparé différentes silices en modifiant la physico-chimie de surface des silices. Les traitements de surface par ajout d'additifs non organiques ont été effectués lors de l'étape de liquéfaction du gâteau industriel de la Z1165MP, après filtration. Ces silices ont été séchées par atomisation sous forme de microperles sur le pilote de Rhodia. Cela permet de conserver pour ces silices les mêmes unités élémentaires : particules élémentaires et agrégats. L'objectif était de voir si la modification de la physico-chimie de surfaces joue sur l'organisation interne et la cohésion des silices et de mesurer ce changement de cohésion via le mécanisme de dispersion et/ou le niveau de contrainte.
- les interactions charge/matrice : l'ajout d'un agent de couplage ou de recouvrement est dit faciliter la dispersion des charges. Dans un dernier temps, la physico-chimie de surface de la silice a été modifiée mais à l'état de microperle en effectuant un greffage des microperles de silice par un agent de recouvrement. Nous avons par la suite mesuré l'effet de ce traitement sur le comportement des charges en dispersion.

I. Effet de la surface spécifique

I.1. Dispersion du noir de carbone

Nous avons montré au chapitre V que les silices micropertes industrielles Z1115MP et Z1165MP présentaient des mécanismes et des niveaux de contraintes critiques de dispersion différents. La différence essentielle entre ces deux charges de silice est leur surface spécifique. Nous avons cherché à vérifier si la surface spécifique seule suffisait pour expliquer une différence dans le comportement en dispersion des charges granulaires. Pour ce faire, nous disposions déjà de résultats antérieurs de dispersion de charges de noir carbone avec différentes surfaces spécifiques dans le SBR. Collin [COL 04] avait montré que la surface spécifique du noir de carbone n'a pas d'impact sur le mécanisme et le niveau de contrainte critique de rupture des granules de noir de carbone. Cependant, les surfaces spécifiques des noirs de carbone de cette étude ne couvraient pas une gamme aussi large de surface qu'entre les deux silices Z1115MP et la Z1165MP. Nous avons donc réalisé des essais de dispersion des noirs de carbone N234 et N160 qui présentent des surfaces spécifiques proches des deux silices.

Le mécanisme de dispersion des deux grades de noir de carbone s'est révélé être identique malgré l'écart de surface spécifique. Les noirs se dispersent par rupture. Les niveaux de contraintes critiques de dispersion sont également du même ordre de grandeur (Figure VI.1).

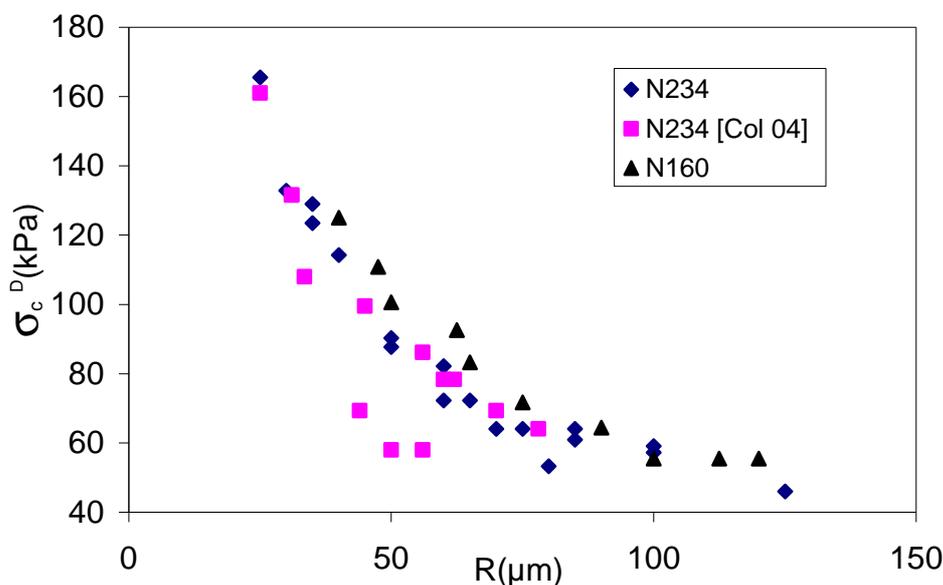


Figure VI.1 : Contraintes macroscopiques critiques de dispersion des noirs de carbone N234 et N160.

Les données sur le N234 se superposent avec les données de Collin. Les essais de dispersion du N234 issus des travaux précédents ont été réalisés sur un lot de SBR différent de celui de l'étude (même référence de SBR). Les niveaux de viscosité et d'élasticité des deux SBR sont différents. Cela se traduit par le fait que les essais de dispersion de Collin avaient été réalisés à 140°C et les essais actuels à 110°C. Néanmoins, comme le montre la figure VI.1, les trois courbes sont assez bien superposées. Ceci prouve une fois de plus que le critère de dispersion

des charges est un critère en contrainte. Les données ne se superposent pas en taux de cisaillement.

I.2. Discussion sur l'effet de la surface spécifique sur la dispersibilité des charges

La surface spécifique n'apparaît pas être un paramètre clé dans la rupture des granules de noir de carbone dans la gamme de surfaces spécifiques que nous avons explorée. Aucune dépendance de la structure sur la rupture des noirs n'a été observée non plus [COL 04].

Zaccone et al. [ZAC 09] ont montré dans le cas d'agrégats denses dont la dimension fractale est comprise entre 2,4 et 2,8 que le processus de fragmentation dépend de la taille des agrégats, ce qui n'est pas le cas pour des agrégats non-fractals. Or les noirs de carbone utilisés dans cette étude et la précédente ont des dimensions fractales en masse dans cette gamme : 2,42 pour le noir N234, 2,52 pour le noir N326 (données issues du livre de Donnet et al. [DON 93]). Nous n'avons pas trouvé de données sur le N160 qui est un grade de noir plus récent. Néanmoins, des grades comme le N121 et ou le N110 ont respectivement des dimensions fractales de 2,39 et 2,42 donc là encore très proches [DON 93]. Même si à l'échelle de l'amas d'agrégats ou du granule leur structure n'est plus fractale, il semblerait qu'il reste quand même une influence prépondérante de la dimension fractale sur le niveau de contraintes critiques de dispersion. Nous montrerons d'ailleurs au chapitre VII que le critère de rupture du noir de carbone reflète sa dimension fractale.

Les silices Z1115MP et Z1165MP sont aussi sensées avoir une dimension fractale à l'échelle des agrégats. Cependant, la structure hétérogène de la silice (peau dense et cœur plus poreux) due à la mise en forme par atomisation et la présence des sels comme agents de cohésion de la silice semblent masquer l'influence de la dimension fractale sur sa dispersibilité. La dispersibilité de la silice microperte semble dépendre de la tenue de son enveloppe externe. La tenue de cette enveloppe externe dépend surtout des interactions inter-agrégats ou inter-amas d'agrégats.

L'impact de la modification des interactions inter-agrégats lors de la mise en forme (point II.1) et après mise en forme (point II.2) sur la dispersion des micropertes fait l'objet des sous chapitres suivants.

II. Effet des interactions au sein de la microperte

II.1. Mise en forme des silices micropertes [JAS 82, CHE 98]

La préparation d'une silice précipitée se fait par l'addition d'un acide minéral (acide sulfurique par exemple) avec une base (silicate de sodium par exemple) à pH basique en solution dans l'eau. Pour obtenir un produit sec, plusieurs étapes aval sont nécessaires : filtration puis liquéfaction du gâteau filtré et enfin séchage du liquide contenant la silice. Lors de l'étape de séchage, le procédé d'atomisation permet d'obtenir une mise en forme sous forme de micropertes. Cette phase d'atomisation nécessite la mise en œuvre d'une suspension pulvérisable et donc présentant une viscosité réduite.

Différents procédés permettent de baisser la viscosité du gâteau de filtration [JAS 82] :

- diluer le gâteau de filtration mais cela conduirait à une grande consommation d'énergie au séchage en raison des dilutions,
- utiliser un système mécanique plus ou moins compliqué de liquéfaction, par exemple un système de broyage du gâteau. Un tel système aurait l'inconvénient de consommer trop d'énergie et ne serait pas intéressant d'un point de vue économique,
- acidifier le gâteau de filtration pour baisser le pH et modifier les interactions électrostatiques entre les particules,
- ajouter de l'aluminium sous forme d'aluminate de sodium dans la suspension. Cette dernière solution peut être utilisée dans le procédé industriel de liquéfaction. L'ajout des aluminates permet de fluidifier le gâteau tout en gardant le pH proche de la neutralité. En application caoutchouc, un pH neutre est en effet idéal.

Les deux dernières solutions peuvent être combinées. La viscosité peut être d'abord baissée par ajout d'acide puis le pH est remonté par la suite par ajout d'aluminate.

II.2. Effet d'un traitement de surface pendant la mise en forme : Dispersion des silices pilotes

Différents traitements chimiques de surface ont été réalisés par ajout d'additifs non organiques lors de l'étape de liquéfaction du gâteau de filtration issu du procédé industriel de la Z1165MP. Ces additifs minéraux peuvent être des acides ou des sels métalliques L'ajout de ces additifs permet non seulement de fluidifier la suspension pour l'étape d'atomisation mais surtout constitue un traitement de surface des silices. L'idée est d'arriver à jouer sur la cohésion des silices en modifiant la physico-chimie de surface des silices. Ces silices sont toutes issues du même gâteau de filtration issu du procédé de la Z1165MP. Elles sont donc constituées par les mêmes entités élémentaires (mêmes particules élémentaires et aussi mêmes agrégats de base).

Les références et traitements physico-chimiques utilisés pour les cinq lots de silice sont rappelés dans le Tableau V.1. La Sil 1 correspond à la silice témoin à l'échelle Pilote. Elle a été préparée dans des conditions identiques à la silice Z1165MP mais avec l'étape d'atomisation sur la ligne pilote. Les silices Sil 2 à 5 correspondent à quatre traitements différents en jouant sur trois additifs (Tableau V.1). Afin de dissocier l'effet des différents paramètres sur la cohésion des micropertes, les paramètres de séchage sont constants pour toutes les silices dans cette étude. Les additifs 1 et 3 sont utilisés dans la mise en forme de la silice Z1165MP industrielle.

Lot de silice pilote	Additifs lors de l'étape de délitage
Sil 1	Témoin, conditions de la Z1165MP
Sil 2	Apport des additifs 1 et 3
Sil 3	Apport de l'additif 1 : Proportion d'additif 1 dans Sil 3 > Sil 2 > Sil 1
Sil 4	Apport des additifs 2 et 3
Sil 5	Apport de l'additif 2

Tableau V.1 : Récapitulatif des références des silices issues du pilote et des traitements physico-chimiques de surface utilisés respectivement lors de l'étape de liquéfaction du gâteau de filtration. Toutes les silices sont issues du traitement du gâteau de filtration de la silice Z1165MP

Les premières caractérisations des silices issues du pilote (Tableau II.3) ont permis de valider que :

- les diamètres des agrégats sont similaires à ceux de la Z1165MP même les surfaces spécifiques montrent plus de variation,
- et que le pilote permet de mettre en forme des microperles avec une taille du même ordre de grandeur que le procédé industriel.

Cette première caractérisation valide l'hypothèse de partir de silices reposant sur des agrégats de la Z1165MP.

Il a été noté que les microperles issues du procédé pilote présentent une cheminée (cavité) liée au processus de séchage différent du procédé industriel, les microperles de la ligne industrielle étant plus sphériques.

II. 2.1. Validation du procédé pilote

Nous avons, dans un premier temps, vérifié que le procédé de mise en forme de la ligne pilote à traitement physico-chimique identique des silices à celui de la ligne industrielle ne modifiait pas les propriétés en dispersion des silices. La silice Sil 1 a été préparée à cet effet. Elle a été mise en forme avec exactement les mêmes conditions de liquéfaction pour la silice Z1165MP. Les deux silices diffèrent juste par la ligne utilisée pour leur atomisation. La Sil 1 donc une silice témoin avec le même mode de synthèse et mise en forme que la Z1165MP.

Cette silice s'est révélée identique en dispersion à la Z1165MP

- la silice Sil 1 se disperse comme la Z1165MP via un mécanisme de rupture (figure VI.2),
- les niveaux de contraintes à atteindre pour la disperser sont identiques à ceux nécessaires pour la Z1165MP. La figure VI.3 montre que les critères de rupture des deux silices Sil1 et Z1165MP sont complètement superposés.

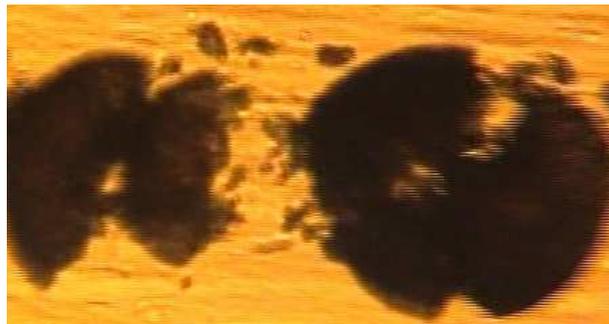


Figure VI.2 : Illustration de la rupture d'une microperle de silice témoin Sil 1 : $R = 137\mu m$, $\sigma_c^D = 219kPa$.

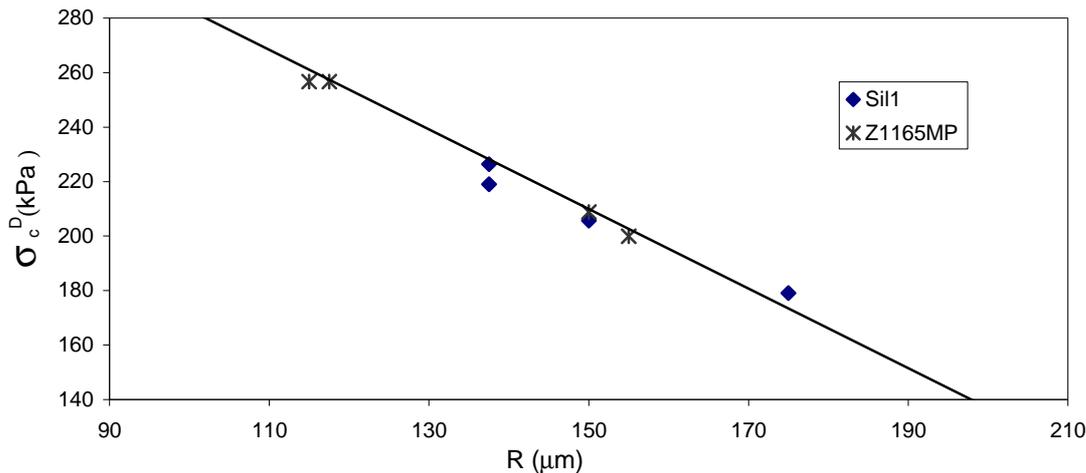


Figure VI.3 : Contraintes macroscopiques critiques de dispersion de la silice pilote témoin Si 1. Comparaison avec la silice industrielle Z1165MP.

La ligne pilote de mise en forme ne modifie donc pas les propriétés en dispersion des silices en dispersion. La présence d'une cheminée (cavité) sur les microperles issues de la ligne pilote n'affecte pas non plus les propriétés en dispersion de la charge dans la matrice élastomère.

Le LPMG a mesuré l'indice de réduction de taille des microperles en transport pneumatique pour estimer l'attrition à sec des microperles. Après 1 minute sous 0,5 bar, ils trouvent que la taille de la Sil 1 est réduite de 45% contre seulement 10% pour la Z1165MP. La silice Sil 1 s'avère donc plus sensible à l'attrition que la silice industrielle [DUM 11a].

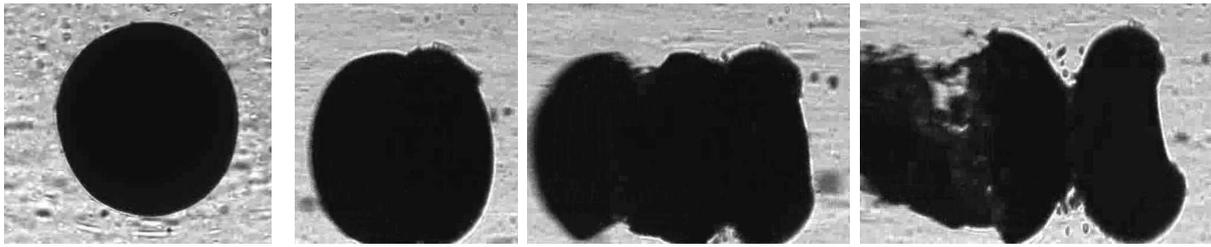
Cette étape a permis de valider l'utilisation de la ligne pilote pour mettre en forme les silices. Ce point était important pour la suite du travail. Ainsi, si des différences de comportement en dispersion sont observées par la suite sur les silices modifiées, celles-ci pourront être attribuées au seul effet des traitements physico-chimiques des surfaces.

II.2.2. Effet du traitement de surface sur les mécanismes de dispersion

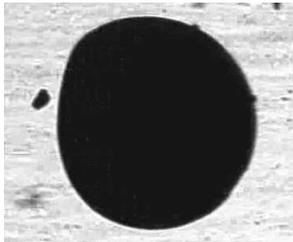
L'observation des mécanismes de dispersion sur les différentes silices issues du pilote met en évidence que certaines silices se dispersent par rupture comme la Z1165MP, alors que d'autres se dispersent via le mécanisme de désintégration observée pour la Z1115MP (Figure V.4). Ce résultat est intéressant car il montre que le mécanisme de dispersion n'est pas lié à un effet de surface spécifique ou de taille des particules élémentaires. En effet les silices issues du pilote ont des surfaces spécifiques proches et sont basées sur les mêmes unités élémentaires.

La répartition en mécanisme semble être liée aux additifs utilisés lors du traitement :

- ainsi les silices qui ont été traitées avec l'additif 3 (Sil 1, 2, et 4) lors de la mise en forme se dispersent par rupture,
- alors que les silices pour lesquels l'additif 3 n'est pas ajouté (Sil 3 et 5) se dispersent par un mécanisme proche de la désintégration.



a.



b.

Figure VI.4 : Illustration des mécanismes de dispersion des silices issues de la ligne pilote :

a. Sil 4 (additifs 2 et 3) : mécanisme de rupture, $R=120\mu\text{m}$, $\sigma_c^D=159\text{kPa}$,

b. Sil 5 (additif 1, absence d'additif 3): mécanisme de désintégration, $R=125\mu\text{m}$, $\sigma_c^D=205\text{kPa}$

II.2.3. Effet du traitement de surface sur les contraintes critiques de dispersion

Les contraintes critiques de dispersion à appliquer ont comme précédemment été mesurées en fonction de la taille des micropertes. Les résultats sont regroupés sur la figure VI.5. Les critères des deux silices industrielles sont rappelés à titre de comparaison.

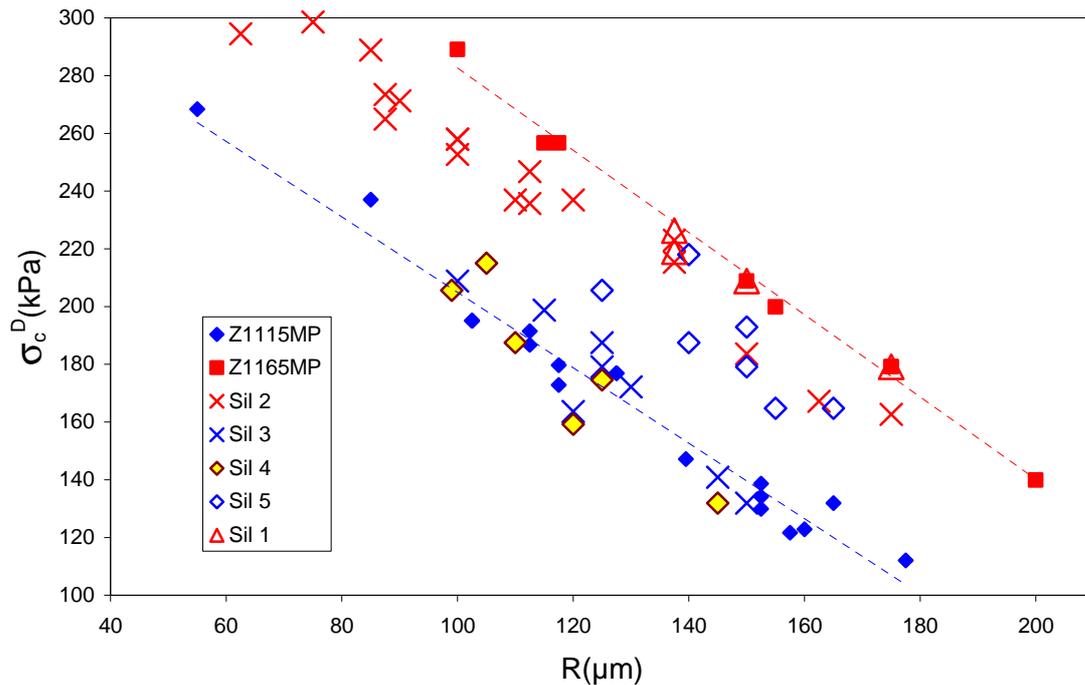


Figure VI.5 : Contraintes critiques de dispersion des différentes silices issues de la ligne pilote et des silices industrielles.

La première conclusion sur cette figure est que les traitements de surface lors de la mise en forme des microperles permettent bien de modifier les contraintes critiques de dispersion. En particulier, il est intéressant de noter que la modification physico-chimique permet d'atteindre des niveaux de contrainte de l'ordre de ceux de la Z1115MP et que ce niveau de contrainte est atteint pour un mécanisme de rupture.

Les contraintes critiques de dispersion des silices issues du pilote s'avèrent bornées par les critères des silices références du projet que sont les silices industrielles Z1115MP et Z1165MP. La silice Z1165MP constitue bien une borne supérieure et la Z1115MP une borne inférieure.

Comme trouvé pour les silices industrielles, les critères de dispersion (contrainte critique en fonction de la taille des microperles) ont les mêmes allures pour toutes les silices et là encore indépendamment du mécanisme de dispersion.

Afin de mettre en évidence d'éventuelles corrélations entre le traitement physico-chimique, le mécanisme de dispersion et le niveau de contrainte critique, les données sur les différentes silices sont regroupées dans le tableau VI.2. Les critères de dispersion étant parallèles, les niveaux de contrainte sont indiqués pour des microperles de 200 μm de diamètre.

Référence de la silice	Paramètres physico-chimiques modifiés	Nature du mécanisme de dispersion	Contrainte de dispersion pour R = 100 µm
Z1115MP	Mode standard Mise en forme industrielle	Désintégration successive à contrainte constante	177kPa
Z1165MP	Mode standard Mise en forme industrielle,	Rupture en gros fragments	256kPa
Sil 1	Témoin, conditions de la Z1165MP	Rupture en gros fragments	256kPa
Sil 2	Additifs 1 et 3	Rupture en gros fragments	223kPa
Sil 3	Additif 1 Proportion d'additif 1 Sil 3 > Sil 2 > Sil 1	Désintégration	205kPa
Sil 4	Additifs 2 et 3	Rupture en gros fragments	160kPa
Sil 5	Additif 2	Désintégration	163kPa

Tableau VI.2 : Mécanismes et contraintes critiques de dispersion des microperles de silice de 200µm de diamètre.

Ce tableau permet de tirer différentes conclusions :

Il n'y a pas de corrélation entre le niveau de contrainte et le mécanisme. La silice Sil 4 se disperse via un mécanisme de rupture mais présente un niveau de contrainte pour la dispersion proche de la Z115MP alors que la silice Sil 3 présente un mécanisme de désintégration avec le même niveau de contrainte.

Des tendances apparaissent entre le traitement, le mécanisme ou le niveau de contrainte.

Si l'on s'intéresse aux mécanismes de dispersion, on constate que :

- pour les silices issues du gâteau de Z11165MP, les silices modifiées avec apport d'additif 3 se dispersent via un mécanisme de rupture,
- en comparaison, les silices Sil 3 et 5 pour lesquelles on n'a pas rajouté d'additif 3 présentent un mécanisme de désintégration.

Si l'on regarde les relations entre le traitement et le niveau de contrainte, il apparaît que :

- le fait d'augmenter la proportion d'additif 1 permet de baisser les contraintes critiques de dispersion : comparaison des silices Sil 1 et 3,
- l'additif 2 permet de réduire de façon significative les niveaux de contrainte : cas des silices Sil 3 et 4.

La corrélation entre les traitements appliqués, les mécanismes de dispersion observés et les niveaux de contrainte mesurés montre que :

- il est possible de découpler les mécanismes de dispersion des silices sous forme de microperles et les contraintes critiques de dispersion,
- le traitement physico-chimique des surfaces des silices au cours de leur mise en œuvre, à même taille et structure d'agrégats, permet de jouer tant sur le mécanisme de dispersion que sur le niveau de contrainte.

Cela confirme l'idée que la contrainte de dispersion et le mécanisme sont pilotés par des facteurs différents.

II.2.4. Caractérisation complémentaire des silices par les autres équipes

Les silices issues du pilote ont aussi été caractérisées en terme de dispersion et d'attrition dans les autres équipes du projet.

Le LPMG a effectué des mesures de désagglomération en milieu aqueux et dans l'air [DUM 11b]. L'évolution de la dispersion est caractérisée par un indice de réduction de taille :

$$K(t) = 1 - \frac{d_{43}^t}{d_{43}^0}$$

d_{43}^0 and d_{43}^t sont respectivement les tailles moyennes en volume à l'instant 0 et après un temps t de sollicitation.

La figure VI.6 regroupe l'indice de réduction de taille après impact sur paroi à 0,5 bar en fonction de la contrainte de dispersion mesurée en milieu élastomère.

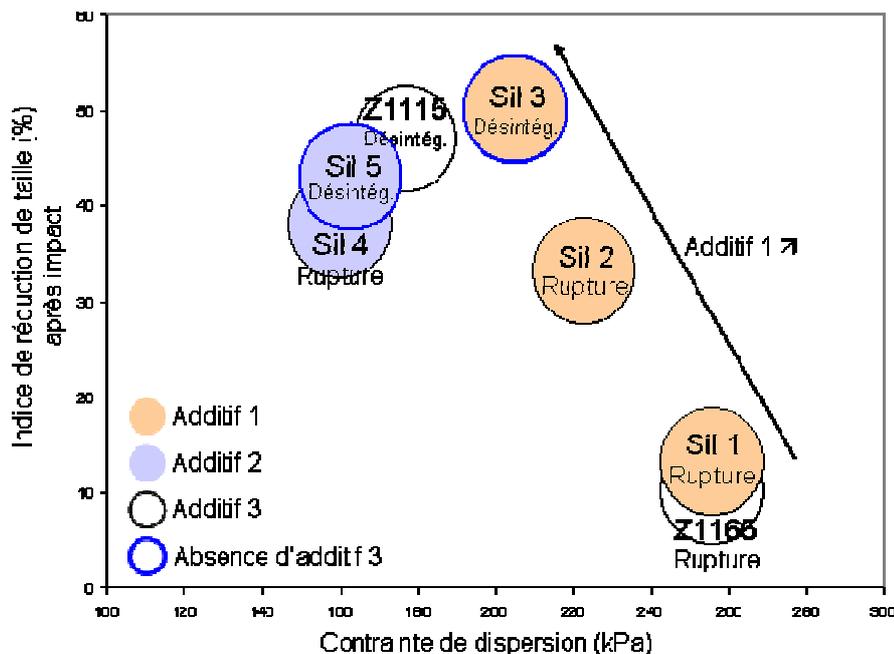


Figure VI.6: Indice de réduction de taille obtenu sous impact à 0,5bar (mesures du LPMG [DUM 11a]) en fonction de la contrainte de dispersion mesurée en milieu élastomère (mesures du CEMEF). Représentation selon [DUM 11a]

Les données d'impact dans l'air (présentées ici ou de désintégration par ultrasons) du LPMG apportent des informations complémentaires des données concernant le mécanisme et la contrainte de dispersion. Des mesures de taille ont pu être réalisées pendant ou après le test. Ces mesures de taille de fragments après dispersion en milieu élastomère de la taille des fragments après dispersion sont rendues difficiles par les fort taux de cisaillement nécessaires pour induire la dispersion des silices. Le temps d'arrêter l'essai, les fragments sont déjà distribués.

La figure VI.6 montre que l'ajout d'additif 1 permet de réduire non seulement la contrainte de dispersion mais aussi d'augmenter l'indice de réduction de taille, ce qui implique une diminution de la taille des fragments. Dans tous les cas, le non ajout d'additif 3 dans l'étape de liquéfaction du gâteau de Z1165MP conduit à un mécanisme de désintégration avec une augmentation de l'indice de réduction de taille.

Cette figure montre aussi que la jonction entre rupture et désintégration n'est pas toujours très marquée. Cela peut être dû au fait que lors des tests d'impact, le mécanisme de fragmentation peut dépendre de la vitesse de sollicitation [THO 99].

Les mesures effectuées en mélangeur interne sur les silices issues du pilote sont plus difficiles à interpréter que celles sur les silices industrielles. Les courbes du module Ge en fonction du temps de mélange montrent deux pics de dispersion [VIN 10b].

II. 3. Effet d'un traitement de surface après la mise en forme : Greffage des silices industrielles

II.3.1. Choix de l'agent et des conditions de greffage

La fonctionnalisation de la surface de la silice consiste à lui greffer des groupements fonctionnels. Dans le procédé industriel, des traitements de surface à base de silane sont utilisés afin de compatibiliser la silice avec l'élastomère. Ces silanes sont appelés agents de couplage car ils assurent la liaison entre la surface de la silice et l'élastomère. Ils permettent ainsi d'accélérer la cinétique de dispersion de la silice pendant le mélangeage et d'obtenir un meilleur renforcement. Un agent de couplage a toujours au moins un pied réactif qui se greffe sur la silice et une tête réactive qui réagit avec l'élastomère.

Il existe d'autres types de silanes appelés agents de recouvrement qui ne réagissent pas avec l'élastomère. Leur action se limite à un greffage à la surface de la silice. Leur rôle est d'occuper les sites silanols de la silice afin de réduire les interactions silice/silice et de faciliter la dispersion de la silice au cours du mélangeage. Ils ne sont pas très utilisés en industrie mais peuvent être utilisés pour étudier les interactions silice/silice et c'est l'objet de ce sous-chapitre.

Dans le travail de thèse précédent [ROU 08], une étude similaire avait été entreprise. Elle consistait à caractériser en dispersion dans le SBR des charges de silice Z1115MP traitée après mise en forme. L'agent de recouvrement utilisé, le triéthoxyoctylsilane, avait trois pieds réactifs. Le fait que la molécule du triéthoxyoctylsilane ait trois pieds réactifs avait rendu l'interprétation des résultats difficiles.

Roux avait remarqué qu'il n'y avait plus d'influence du traitement de surface sur les charges de silice lorsque la taille des microperles devenait importante. Typiquement, en dispersion à partir de 50 μ m de rayon, la dispersion de la Z1115MP traitée avec le triéthoxy-octyl-silane suivait le même critère de désintégration que celui de la Z1115MP brute. Le silane ayant trois pieds actifs, il a été supposé que le silane polycondensait avec lui-même et conduisait à une silanisation de la microperle en surface.

Nous avons donc voulu étudier un cas école en utilisant cette fois un silane monopied afin d'éviter la polycondensation. Le choix s'est porté sur le n-octyldiméthylchlorosilane, les chlorosilanes étant plus réactifs que les éthoxysilanes. Le solvant utilisé pour le traitement est le carbonate de propylène. Il est aprotique et polaire et permet donc une meilleure dispersion

des silanes (réduction du taux de condensation). Notons que dans le cas d'un silane monopied, s'il y a condensation avec lui-même, la molécule formée est éliminée lors du lavage. Pour éviter un greffage dépendant de la taille des microperles, le greffage a été réalisé sur des coupes granulométriques de 75-100 et 200-250 μm de diamètre. Le greffage a été réalisé par Michelin au Centre Technologique de Ladoux.

II.3.2. Etude des silices greffées

Les rendements de greffage obtenus sont donnés dans le tableau VI.3. Ils sont calculés à partir du taux de carbone présent à la surface de la silice. Ce taux de carbone a été mesuré par analyse élémentaire.

Silice	Coupe granulométrique	Taux de carbone	Densité de greffage
Z1115MP greffée	75-125 μm	0,0177	0,87
	200-250 μm	0,0174	0,85
Z1165MP greffée	75-125 μm	0,026	0,85
	200-250 μm	0,0285	0,93

Tableau VI.3 : Récapitulatif des différents greffages des silices industrielles par du *n*-octyldiméthylchlorosilane (données Michelin).

On remarque que le rendement de greffage est très élevé.

Des mesures de calorimétrie ont été effectuées chez Michelin pour caractériser l'hydrophobie des silices. La mesure de la variation d'enthalpie montre que la silice Z1165MP traitée est plus hydrophobe que la silice brute mais bien loin de celle d'une silice de pyrogénéation complètement hydrophobée (Tableau VI.4).

Silice	Variation d'enthalpie (mJ/m^2)
Z1165MP brute	-376
Z1165MP traitée	-248
Silice de pyrogénéation hydrophobée	-30

Tableau VI.4 : Variation d'enthalpie mesurée par calorimétrie lors de la mise en contact des silices avec de l'eau. Comparaison avec une silice de pyrogénéation hydrophobée

Les essais de dispersion en rhéo-optique des silices Z1115MP et Z1165MP greffées ont montré que silices se comportent en dispersion comme les silices brutes respectives. Les critères de dispersion en contrainte macroscopique des silices greffées se superposent avec ceux des silices brutes (Figure VI.7).

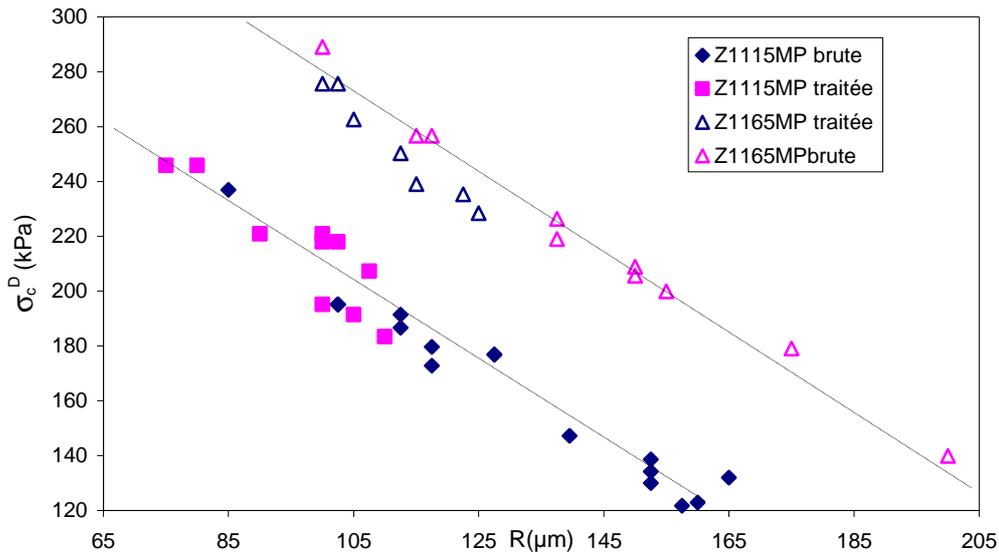


Figure VI.7 : Contraintes macroscopiques critiques de dispersion des charges de silices industrielles greffées et brutes

Le traitement chimique des charges avec un agent de recouvrement après mise en forme des microperles ne semble pas avoir d'effet sur la cohésion de celles-ci. Si l'on suppose que la cohésion de la microperle est due aux liaisons hydrogène ou van der Waals entre les silanols de la surface des amas d'agrégats, cela implique que l'agent de recouvrement réagit avec les silanols libres de la surface de la silice mais pas avec les silanols déjà engagés dans une liaison hydrogène. Si l'on suppose que la cohésion de la microperle n'est pas assurée par les liaisons hydrogène ou van der Waals mais par des ponts liquides ou cristallins, cela implique que l'agent de recouvrement ne modifie en rien ces ponts.

L'agent de recouvrement ou de couplage joue évidemment un rôle lors des étapes ultérieures de la dispersion en empêchant par exemple la réagglomération des fragments de silice.

II. 4. Discussion sur la cohésion des microperles

Les observations MEB et l'observation du mécanisme de désintégration tendent à montrer que les silices sous forme de microperles présentent une organisation interne de la microperle de type cœur-peau. L'organisation plus dense des amas d'agrégats en surface de la microperle est liée aux conditions de séchage. Les mécanismes de dispersion semblent dépendre du rapport de cohésion entre le cœur et la peau des microperles.

Les traitements de surface avant l'étape de séchage permettent de jouer sur les interactions électrostatiques entre les amas d'agrégats. Ils apportent aussi des sels non organiques qui peuvent jouer le rôle de liant entre les amas d'agrégats dans la microperle [RUM 62, SOU 06]. Ces traitements ont donc une influence sur l'organisation interne des microperles et leur cohésion tant à cœur qu'en surface.

Si l'on garde l'hypothèse que la désintégration intervient lorsque l'enveloppe externe des microperles a une tenue relativement plus importante que le cœur, on comprend alors qu'il est possible de changer le mécanisme de dispersion des charges en modifiant le rapport de cohésion entre l'enveloppe et le cœur des microperles.

L'attrition quand à elle va aussi dépendre de la cohésion de l'enveloppe externe de la silice et aussi de la cohésion de la silice entière. Cela explique que décorréler la dispersibilité des charges et leur tenue à l'attrition n'est pas si trivial. La cohésion de l'enveloppe externe est un paramètre clé tant pour l'attrition que le mécanisme de dispersion (via le rapport de cohésion entre le cœur et la peau des microperles) et pour le niveau de contrainte pour la dispersion. Ce dernier point sera examiné au chapitre VII.

Si la cohésion de la microperle peut être modifiée en jouant sur les traitements de surface avant l'étape de séchage, la question suivante est de savoir quelles sont les liaisons susceptibles d'être responsables de la cohésion des microperles. D'une façon générale, il existe quatre types de liaisons dans un milieu granulaire (Figure VI.8) [LOR 80, SAL 09, FLE 10] :

- 1 la fusion partielle : c'est une soudure qui résulte de l'interpénétration des surfaces en contact ou de la disposition géométrique des contacts. C'est une liaison stérique,
- 2 la cristallisation des sels dissous : les sels une fois cristallisés au moment du séchage créent des ponts solides entre les particules du milieu granulaire. Certains de ces sels réagissent chimiquement avec les particules solides du milieu granulaire. C'est le cas du sulfate de sodium avec la silice,
- 3 les ponts liquides : c'est une adhérence par capillarité. Elle est d'autant plus grande que les particules sont de petites dimensions,
- 4 les forces de van der Waals: Ce sont des forces moléculaires résiduelles de nature électromagnétique et quantique s'exerçant entre molécules ou entre atomes neutres. Elles décroissent très vite avec la distance et s'évanouissent lorsque l'échelle des particules approche le millimètre. Un cas particulier des liaisons de van der Waals est la liaison hydrogène.

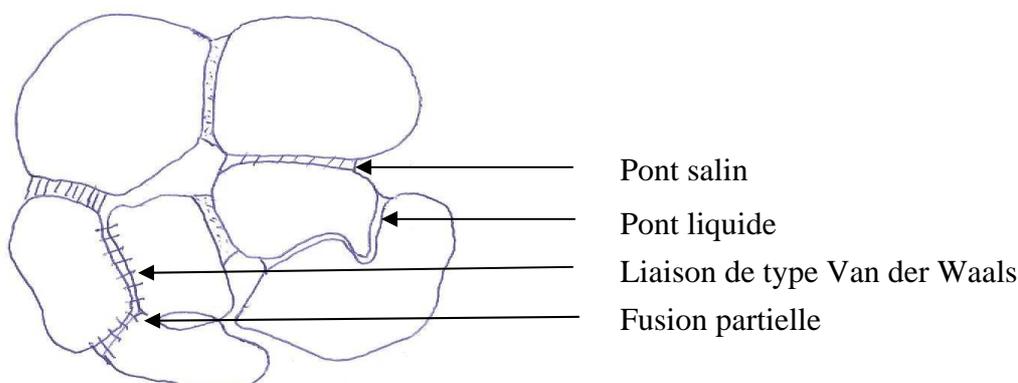


Figure VI.8 : Types de liaisons dans un milieu granulaire selon [FLE 10]

Tous ces types de liaisons peuvent co-exister dans une microperle de silice. En effet, les charges de silice peuvent contenir des résidus de sulfate de sodium et d'autres sels métalliques susceptibles de servir de liant dans l'organisation interne de la microperle. Elles contiennent également un taux irréductible d'eau physisorbée et chimisorbée pouvant créer des liaisons capillaires entre les agrégats ou amas d'agrégats. La surface de la silice est recouverte de groupements silanol pouvant former des liaisons hydrogène. Enfin dans le cas des silices de grade Z1165MP (lot industriel Z1165MP et silices issues du pilote), les distances inter-agrégats sont nanométriques. Les forces de Van der Waals (autre que celles à l'origine des liaisons hydrogène) peuvent être suffisamment intenses pour contribuer à la cohésion des microperles.

La question sur la nature des liaisons à l'origine de la cohésion des microperles reste donc ouverte.

III. Conclusions

La dispersion de charges de noir de carbone, de silice issues de la ligne pilote et de silice industrielle traité avec un agent de recouvrement a permis d'avancer dans la compréhension des paramètres pilotant les mécanismes et les critères de dispersion.

La comparaison des résultats de dispersion sur les noirs de carbone et sur les silices industrielles a mis en évidence que les mécanismes et critères de dispersion des charges ne sont pas pilotés par la surface spécifique. Ainsi des grades de noir de carbone ayant des surfaces spécifiques différentes présentent tous le même critère et mécanisme de dispersion, alors que des silices ayant la même surface spécifique peuvent avoir des critères et mécanismes de dispersion différents.

Les traitements physico-chimiques de surface d'une silice de type Z1165MP à l'étape de liquéfaction du gâteau ont permis de modifier indépendamment les contraintes critiques et les mécanismes de dispersion des charges de silices.

Le traitement chimique des charges de silice industrielle après mise en forme par un agent de recouvrement n'a révélé aucune différence de comportement en dispersion par rapport aux silices brutes. Les interactions responsables de la cohésion des charges à l'échelle de la microperle après atomisation s'avèrent ne pas être modifiées par un traitement de surface par un agent de recouvrement. Cela suggère que les agents ou liaisons responsables de la cohésion de la microperle ne sont pas affectés par cet agent.

Des leviers ont donc été déterminés pour jouer indépendamment sur le critère de cohésion (niveau de contrainte) et sur le mécanisme de dispersion. Le mécanisme de désintégration est clairement le mécanisme le plus efficace pour la première étape de dispersion des charges jusqu'à l'échelle du micron. Ces leviers donnent aussi des pistes pour maîtriser la tenue à l'attrition. Néanmoins cette étude explique pourquoi décorréler la tenue de la microperle à l'attrition et à la dispersion n'est pas chose aisée.

CHAPITRE VII

Modélisation de la dispersion par fragmentation des charges

Ce chapitre traite des mécanismes physiques sous-jacents à la fragmentation des charges. Il présente une analyse et une discussion sur quelques modèles de dispersion exploitables disponibles dans la littérature. Parmi les modèles les plus pertinents, un choix est fait sur ceux qui nous semblent les plus en adéquations avec nos observations expérimentales. Certains des modèles que nous traitons dans ce chapitre n'intègrent pas de différence dans les mécanismes de dispersion par exemple entre rupture et désintégration. Nous ne prêterons pas attention à ce manquement. Cette différence peut n'être liée qu'à la manière dont se propagent les contraintes au sein du granule. Nous pouvons d'ailleurs considérer que les critères de dispersion qui sont présentés dans ce chapitre et dans le chapitre précédent ne sont que des critères d'initiation de la fragmentation.

La plupart des modèles de dispersion des charges sont basés sur l'équilibre entre une force hydrodynamique et une force de cohésion des granules. Nous avons déjà discuté des contraintes hydrodynamiques issues par l'écoulement de la matrice élastomère autour des particules au chapitre III. Nous n'allons donc nous concentrer dans ce chapitre que sur les forces de cohésion qui maintiennent la structure des granules.

Nous ne traitons pas des modèles de dispersion en milieu concentré (mélangeur interne).

I. Modèles de fragmentation des charges

D'un point de vue théorique, il existe deux approches dans la dispersion des charges :

- une approche très simplificatrice qui décrit le mécanisme de rupture en ramenant le granule à deux sphères en contact l'une avec l'autre,
- et une approche un peu plus élaborée qui considère que le granule est constitué de plusieurs particules sphériques en contact les unes avec les autres.

L'approche bi-particulaire bien que conduisant des résultats intuitivement corrects n'est pas réaliste. Dans l'approche multi-particulaire, le premier modèle est celle de la rupture planaire de Rumpf.

I.1. Modèle de Rumpf [RUM 62]

Le modèle de Rumpf est le plus simple et le plus utilisé dans la littérature. Rumpf a établi une relation fondamentale simple entre la contrainte de rupture des granules et leurs caractéristiques intrinsèques. Le modèle s'applique pour différents types de liaisons à condition que les contacts soient ponctuels.

Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- la fragmentation intervient sur un seul plan,
- les liaisons entre particules sont de même intensité H et sont uniformément distribuées dans toutes les directions,
- les particules qui composent le granule sont des sphères de même diamètre d ,
- les particules qui composent le granule sont uniformément distribuées dans le granule. Chaque sphère a une coordination k (nombre de voisin en contact).

Par intégration de la projection des forces de liaisons sur la surface du plan de fragmentation, Rumpf établit l'expression donnant la contrainte de fragmentation d'un granule de porosité ε :

$$\sigma_{disp} = \frac{9(1-\varepsilon)}{8\pi d^2} kH \quad \text{VII.1}$$

La coordinance k est une fonction de la porosité ε . L'intensité de la force de liaisons inter-particulaires dépend de la nature de la liaison que les particules engagent entre elles.

Dans l'expression VII.1 on peut remarquer que la contrainte de fragmentation ne dépend pas de la taille du granule. Les hypothèses d'homogénéité de structure et de rupture planaire ne sont pas en conformité avec ce que l'on observe expérimentalement sur les granules. En effet, dans les granules réels, la structure est toujours hétérogène et la fragmentation divise le granule en plusieurs fragments. On s'attend donc à ce que ce modèle surestime les contraintes de dispersion.

Récemment, Weiler et al. [WEI 10] ont proposé une modification du modèle de Rumpf qui écarte l'hypothèse de rupture planaire.

I.2. Modèle de Weiler et al. [WEI 10]

Ce modèle s'applique dans le cas d'un mécanisme de désintégration. Contrairement au modèle de Rumpf qui ne considère que la rupture des liaisons inter-particulaires dans un plan unique, le modèle de Weiler et al. prend en compte la rupture de toutes les liaisons inter-particulaires dans l'ensemble du granule (figure VII. 1).

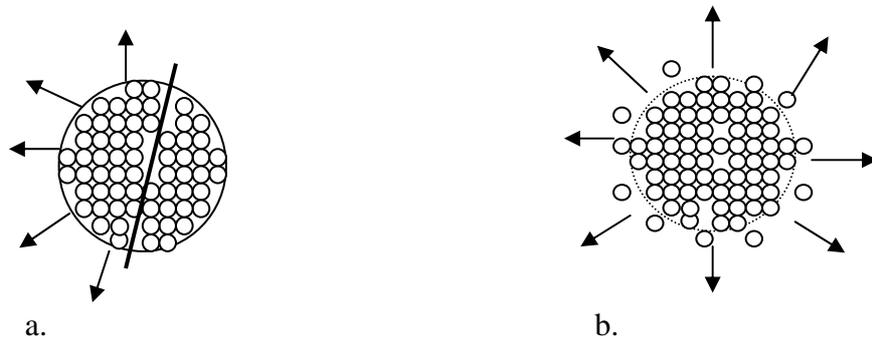


Figure VII.1 : Illustration de la dispersion

a. Modèle planaire de Rumpf, b. Modèle de désintégration totale de Weiler et al.

Les hypothèses de ce modèle sont :

- la désintégration est causée par les forces qui s'exercent sur toute la surface du granule (et non pas uniquement sur le plan de rupture du granule comme dans le modèle de Rumpf),
- le granule se désintègre totalement et instantanément,
- le granule et les particules qui le composent sont sphériques,
- les particules qui composent le granule ont toutes la même taille,
- seules les forces de cohésion dans l'environnement immédiat de chaque particule sont considérées.

Tenant compte de ces hypothèses, Weiler et al. écrivent que la contrainte de dispersion est telle que :

$$\sigma_{disp} = \frac{F_{disp}}{S_{granule}} \quad \text{VII.2}$$

où F_{disp} est la force nécessaire pour disperser complètement le granule et $S_{granule}$ est la surface du granule.

La force de dispersion est donnée par le produit de la force moyenne de cohésion interparticulaire H et du nombre de contacts n :

$$F_c = nH \quad \text{VII.3}$$

$$\sigma_{disp} = \frac{nH}{4\pi R^2} \quad \text{VII.4}$$

Le nombre de particules dans le granule est égal au rapport du volume compact (volume du solide) sur le volume de chaque particule :

$$n_p = (1 - \varepsilon) \frac{R^3}{r^3} \quad \text{VII.5}$$

où ε est la porosité du granule, et r le rayon des particules dans le granule.

Si chaque particule a un nombre de contacts k avec les autres (coordinaance) et si l'on néglige le fait que les particules de la couche externe du granule ont moins de contacts que celles des couches intérieures (cette hypothèse a un sens si R est très grand devant r , il y a beaucoup plus de particules à l'intérieur qu'à l'extérieur du granule), le nombre n de contacts dans le granule est alors donné par :

$$n = n_p \frac{k}{2} \quad \text{VII.6}$$

Le facteur 1/2 évite de compter deux fois la même particule. En définitif, la contrainte de dispersion est :

$$\sigma_{disp} = \frac{(1-\varepsilon)kH}{8\pi r^3} R \quad \text{VII.7}$$

On voit que la contrainte critique de dispersion varie linéairement avec la taille du granule à la différence du modèle planaire. Cependant, la dépendance de la contrainte de dispersion à la taille des granules du modèle de Weiler et al. est une fonction croissante de la taille. Or, expérimentalement, nous savons qu'il est plus facile de disperser un granule de grande taille que celui de petite taille, qu'il s'agisse du noir de carbone ou de la silice. Le problème vient de l'hypothèse de structure homogène. Horwatt et al. [HOR 92b] ont proposé une autre modification du modèle de Bohin qui prend en compte les hétérogénéités de structure.

I.3. Modèle de Horwatt et al. [HOR 92b]

Le modèle d'Horwatt et al. est un modèle de rupture irrégulière. Il relie la cohésion du granule à sa structure. Dans ce modèle où la structure est supposée irrégulière, il y a une concentration de contraintes à la racine des branchements dans le granule. Ainsi, tous les points à l'intérieur du granule ne subissent pas les mêmes contraintes. Ce fait n'est pas pris en compte ni dans le modèle de rupture planaire de Rumpf ni dans celui de désintégration de Weiler et al.

La force nécessaire pour rompre le granule est proportionnelle au nombre de liens à casser. Elle s'écrit exactement comme au VII.3. La contrainte critique de rupture est proportionnelle à la force de cohésion et s'écrit comme au VII.4. Cependant, le nombre de liens n à rompre dépend ici de la structure et de la taille du granule. La structure est caractérisée par la dimension fractale des granules (la dimension fractale est définie au sous-chapitre suivant).

Horwatt et al. trouvent par simulation numérique un résultat que l'on peut résumer comme suit : le nombre de liens est proportionnel à R^m , m varie entre 0 et 2.

$$\sigma_{disp} \propto \frac{nH}{R^2} \propto \frac{HR^m}{R^2} = \frac{H}{R^{2-m}} \quad \text{VII.8}$$

Pour les structures très denses (dimension fractale proche de 3), le nombre de liens est proportionnel à la surface de rupture, $m=2$ et la contrainte de dispersion ne dépend plus de la taille du granule. On retrouve le modèle planaire de Rumpf. Pour les structures peu denses, le nombre de liens est indépendant de la surface de rupture et l'exposant m ne dépend que du degré de ramification de la structure.

Ce modèle ne relie pas directement la contrainte critique de rupture à la dimension fractale qui caractérise le degré de ramification de la structure et donc son degré d'hétérogénéité. L'auteur déclare d'ailleurs ne pas avoir noté dans ses simulations numériques, une relation directe entre ces deux grandeurs. La contrainte critique de rupture intègre outre l'aspect dimension fractale de la structure, la distribution de la taille des pores dans le granule. Toutefois la démarche entreprise montre que, dans les granules à structures irrégulières, les contraintes critiques de dispersion peuvent suivre différentes lois d'évolution en fonction de la taille des agrégats et de leur organisation interne. Cette remarque peut être généralisée au cas où les granules ne sont pas fractals mais présentent une pseudo dimension fractale à cause de leur structure hétérogène.

Plusieurs autres auteurs ont travaillé sur la dispersion des charges fractales [ZAC 09, SON 87, VAI 05, HAR 06]. Le modèle de Zacone et al. est cependant le plus complet et celui qui a le moins de paramètres. Nous le présentons ci-dessous et l'appliquons ensuite au noir de carbone dans le sous chapitre II.1

I.4. Modèle de Zacone et al. [ZAC 09]

Le modèle de Zacone et al. est basé sur les hypothèses de rupture mécanique comme pour les solides homogènes (milieux continus) et sur la structure fractale des granules.

I.4.1. Géométrie fractale et processus d'agrégation fractale [LEG 90, HOR 92]

Un objet est dit fractal s'il est fait d'un assemblage de N parties dont chacune de ces parties est elle-même obtenue à partir de l'objet de départ par une opération de similitude. Lorsque la règle de construction par similitude est strictement respectée à toutes les échelles, on parle de fractal déterministe. Si les parties ne se ressemblent que statistiquement au tout, on parle de fractal aléatoire et c'est le cas de la plupart des matériaux fractals réels.

Un objet fractal peut être caractérisé par sa dimension fractale. Si l'on considère un objet sphérique de rayon R, et que l'on se place à l'échelle des particules également sphériques et de rayon r composant l'objet, la dimension fractale D_f est définie par la relation donnant le

nombre de ces particules en fonction du facteur d'échelle $\frac{R}{r}$

$$N = \left(\frac{R}{r}\right)^{D_f} \quad \text{VII.9}$$

D_f varie entre 0 et 3. Pour un objet compact, $D_f = 3$ (dimension de l'espace).

Puisque la taille r des particules qui composent l'objet est constante, la masse m de l'objet est proportionnelle à N et est telle que :

$$m \propto R^{D_f} \quad \text{VII.10}$$

Par conséquent, la masse volumique ρ et la fraction volumique solide ϕ sont proportionnelles à la taille de l'objet :

$$\rho \propto R^{D_f-d} \quad \text{VII.11}$$

$$\phi = \rho(1 - \varepsilon) \propto R^{D_f-d} \quad \text{VII.12}$$

d est la dimension topologique de l'espace (sur une ligne, d=1, dans un plan, d=2, dans un volume, d=3).

On voit alors que la densité d'un objet fractal décroît à mesure que sa taille augmente, ce qui introduit une hétérogénéité radiale dans le cas des granules sphériques et une densité de contrainte répartie de manière hétérogène dans le granule.

La dimension fractale des charges granulaires est mesurée de plusieurs façons. Selon la méthode utilisée, on peut avoir une dimension fractale en dimension 1 (analyse d'image MEB), une dimension fractale en 2 dimensions (adsorption de gaz) ou une dimension fractale en 3 dimensions (diffusion de neutron). Une règle des dimensions fractales stipule que la

projection d'une dimension fractale dans un espace de dimension $d-1$ ne change pas sa valeur si elle est inférieure à $d-1$.

La dimension fractale des granules dépend du mode d'agrégation, de la voie par laquelle ils sont formés, et de la concentration des particules dans le milieu. Parmi les modes d'agrégation, on peut citer :

- l'agrégation par diffusion de particules : la rencontre des particules et donc leur vitesse de diffusion limitent la cinétique de croissance,
- l'agrégation par réaction chimique : la réaction de collage limite la vitesse de croissance,
- l'agrégation en milieu concentré ou dans un milieu dilué.

La dimension fractale varie aussi selon qu'on assiste à une croissance par collage de particules ou d'agrégats.

Une agrégation limitée par la réaction chimique et en milieu dilué conduit à des granules compacts ($D_f \approx 3$) mais leur surface est rugueuse et fractale. Une agrégation limitée par la diffusion en milieu dilué conduit à des agrégats de dimension fractale proche de 2,5 en 3 dimensions. L'agrégation par collage d'agrégats conduit à des agrégats de dimension fractale proche de 1,78 en 3 dimensions. En milieu concentré, l'agrégation a tendance à conduire à des dimensions fractales proches de 3 mais avec des surfaces auto-similaires.

I.4.2. Description du modèle

Les hypothèses du modèle sont :

- les granules sont de densité suffisante pour être considérés comme des matériaux amorphes,
- la rupture se fait par fissuration et propagation de fissure comme dans les solides amorphes,
- la rupture a lieu lorsque l'énergie apportée par la contrainte extérieure est supérieure ou égale à l'énergie nécessaire pour propager la fissure à l'intérieur du granule.

L'énergie apportée par les forces extérieures est donnée par :

$$dE_1 = \left(\frac{\sigma_{disp}^2}{2E}\right)\xi^3 \quad \text{VII.13}$$

où σ_{disp} est la contraintes hydrodynamique, E est le module d'Young du granule, ξ est la taille initiale de la fissure

L'énergie nécessaire pour propager la fissure est donnée par :

$$dE_2 = \Gamma \xi^{d-1} \quad \text{VII.14}$$

où Γ est l'énergie de surface associée à la rupture de liaisons lors de la propagation de la fissure.

Le critère de conservation d'énergie (critère de Griffith) s'écrit :

$$dE_1 = dE_2 \quad \text{VII.15}$$

Ce qui conduit la à relation :

$$\sigma_{disp}^2 = E\Gamma \xi^{-1} \quad \text{VII.16}$$

Chacun des termes intervenant dans la relation VII.16 est une fonction de la densité ϕ du granule. Zacone montre que :

$$E \approx \Gamma \approx \phi^{\beta+1} \text{ et } \xi \approx \phi^\beta$$

β est un paramètre lié à la coordination des particules dans l'état isostatique (état où les particules ont juste le nombre de contacts nécessaires pour être rigide).

Comme $\phi \approx R^{-(d-D_f)}$ (R est la taille du granule), la relation VII.16 conduit alors à :

$$\sigma_{disp} = k R^{-\frac{1}{2}(d-D_f) \left[2(\beta+1) + \frac{1}{d-D_f} \right]} \quad \text{VII.17}$$

k est un coefficient de proportionnalité.

Ce modèle est simple d'utilisation, les seuls paramètres à déterminer sont la dimension fractale et le coefficient de proportionnalité de la contrainte avec la taille du granule. On peut remarquer que lorsque la dimension fractale tend vers 3 (granules compacts), la contrainte de dispersion devient indépendante de la taille du granule comme déjà mentionné au I.3. Nous montrons au sous chapitre II.2 que ce modèle est en adéquation avec le critère de dispersion du noir de carbone.

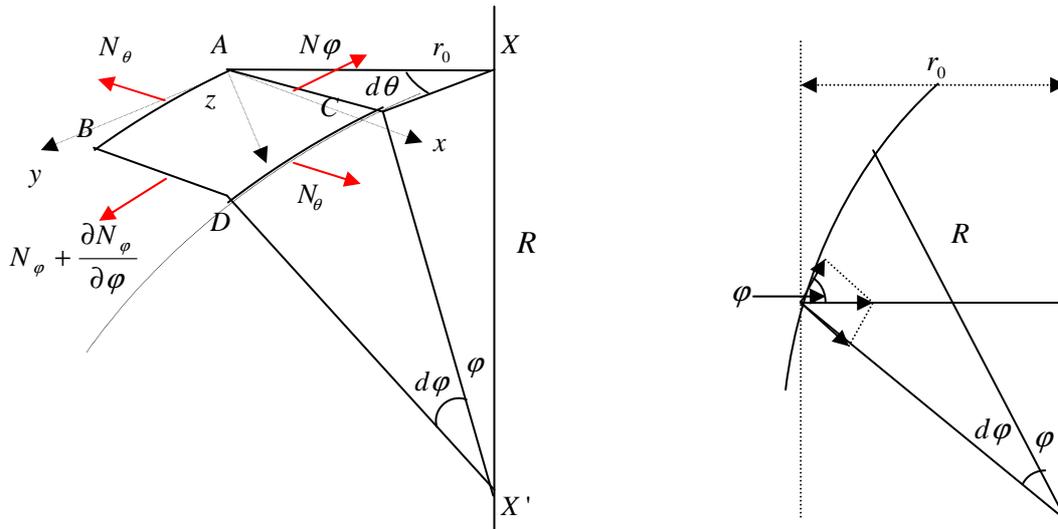
I.5. Modèle de rupture de coques minces sphériques [TIM 61]

Ce modèle inspiré de la théorie des plaques et des coques ne décrit pas à proprement parler les mécanismes physiques par lesquels la fragmentation d'un édifice granulaire procède. Il est basé sur une approche mécanique de la répartition des contraintes à l'intérieur d'une coque sphérique mince et permet de prendre en compte les spécificités de la structure des charges de silice telle que nous les avons observées (Chapitre IV). Aucun des modèles de dispersion que nous venons de présenter ne correspond à une structure cœur-peau comme celle que montre les microperles de silice. Dans ce modèle, les microperles de silice sont considérées comme des sphères creuses.

Les hypothèses du calcul sont les suivantes :

- la coque est mince : le rapport entre l'épaisseur e de la peau et le rayon R de la microperle est tel que $\frac{e}{R} \leq 10\%$,
- les contraintes sont appliquées de façon symétriques sur la microperle, ce qui est toujours le cas dans un écoulement de cisaillement.

Ces deux conditions sont remplies dans le cas des microperles de silice en cisaillement simple.



a. b.
 Figure VII.2 : Répartition des composantes des contraintes sur une coque mince chargée symétriquement
 a. Élément de coque chargé b. Projection

L'élément de sphère ABCD est entièrement défini par la donnée du rayon R , les angles φ , $d\varphi$, θ et $d\theta$. L'angle φ est défini par la normale de la surface considérée et l'axe de symétrie du chargement. Dans le cas d'un chargement symétrique par rapport à XX' , il n'y a pas de forces intérieures tranchants (cisaillement) sur les cotés de l'élément ABCD. Les seules forces intérieures sont donc normales à l'élément. Par conséquent, les forces par unité de longueur N_θ et N_φ sont tangents en A à l'élément de coque ABCD. La coque étant mince, on néglige les forces selon la direction z de l'élément (direction de l'épaisseur).

La contrainte extérieure s'exerçant sur l'élément peut se décomposer en deux composantes :

- une composante tangentielle σ_t parallèle à y
- et une composante normale σ_n parallèle à z .

La force sur le côté AC s'écrit selon la direction y :

$$F_{AC} = -N_\varphi r_0 d\theta. \quad \text{VII.18}$$

La force correspondante sur le côté opposé s'écrit :

$$F_{BD} = \left(N_\varphi + \frac{dN_\varphi}{d\varphi} d\varphi\right) \left(r_0 + \frac{dr_0}{d\varphi} d\varphi\right) d\theta = N_\varphi r_0 + N_\varphi \frac{dr_0}{d\varphi} d\varphi + r_0 \underbrace{\frac{dN_\varphi}{d\varphi} + \frac{dN_\varphi}{d\varphi} \frac{dr_0}{d\varphi}}_{\approx 0} d^2\varphi d\theta$$

On a donc au premier ordre :

$$F_{BD} = \frac{d}{d\varphi} (N_\varphi r_0) d\varphi d\theta + N_\varphi r_0 d\theta.$$

La composante de la force extérieure due à la contrainte extérieure selon la même direction y est : $F_t = \sigma_t R r_0 d\varphi d\theta$ VII.19

Les forces agissant sur le côté AB et CD sont

$$F_{AB} = F_{CD} = N_\theta R d\varphi \quad \text{VII.20}$$

leur résultante sur la direction r_0 est

$$R = N_{\theta} R d\varphi \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \approx N_{\theta} R d\varphi d\theta \quad \text{VII.21}$$

Dans la direction y cette résultante donne :

$$R_y = -N_{\theta} r_0 d\varphi d\theta \cos\varphi \quad \text{VII.22}$$

L'équilibre des forces selon la direction y s'écrit donc :

$$\sum F = F_{AC} + F_{BD} + R_y + F_t = 0 \Leftrightarrow \frac{d}{d\varphi}(N_{\phi} r_0) - N_{\theta} R \cos\varphi + \sigma_t R r_0 = 0 \quad \text{VII.23}$$

Selon la direction z, on a sur le côté AC la force :(équation VII.18)

$$F_{AC} = N_{\phi} r_0 d\theta.$$

En négligeant le terme de dérivée, on a sur le côté BD :

$$F_{BD} = N_{\phi} r_0 d\theta.$$

La projection de ces deux forces selon z donne :

$$R_z = N_{\phi} r_0 d\theta \sin\frac{d\varphi}{2} \approx N_{\phi} r_0 d\theta d\frac{\varphi}{2} \text{ soit une résultante}$$

$$R_z = N_{\phi} r_0 d\theta d\varphi. \quad \text{VII.24}$$

Sur les côté AB et CD, on a les deux forces

$$F_{AB} = F_{CD} = N_{\theta} R d\theta$$

Leur projections sur r_0 donnent une résultante $2 N_{\theta} R d\theta \sin\frac{d\varphi}{2} \approx 2 N_{\theta} R d\theta d\frac{\varphi}{2}$.

Leur résultante selon z conduit à :

$$R'_z = N_{\theta} R d\varphi d\theta \sin\varphi. \quad \text{VII.25}$$

L'équilibre des forces avec la force extérieure F_n donne donc selon z :

$$\sum F = 0 \Leftrightarrow R_{z+} R'_z + F_n = N_{\phi} r_0 + N_{\theta} r \sin\varphi + \sigma_n R r_0 = 0 \quad \text{VII.26}$$

On a un système de deux équations à deux inconnues :

$$\begin{cases} \frac{d}{d\varphi}(N_{\phi} r_0) - N_{\theta} R \cos\varphi + \sigma_t R r_0 = 0 \\ N_{\phi} r_0 + N_{\theta} r \sin\varphi + \sigma_n R r_0 = 0 \end{cases}$$

La résolution donne avec $r_0 = R \sin\varphi$:

$$N_{\theta} = (-N_{\phi} - \sigma_n R) \quad \text{VII.27}$$

$$N_{\phi} = \sigma_{\phi} e = -\frac{1}{\sin^2\varphi} \int (\sigma_n R \sin\varphi \cos\varphi + \sigma_t R \sin^2\varphi) d\varphi$$

où σ_{ϕ} est la contrainte associée à la force par unité de longueur N_{ϕ} VII.28

Si l'on néglige la contribution de la composante de cisaillement,

$$N_{\phi} = \sigma_{\phi} e = -\frac{\sigma_n R}{2 \sin^2\varphi} \int_0^{\varphi'} \sin(2\varphi) d\varphi = CR \sigma_n$$

et $\sigma_{\phi} e = -(C+1)R\sigma_n$

où C est une constante.

A la rupture de la coque, on a finalement :

$$\sigma_{disp} = \frac{A\sigma_{intérieure} e}{R} \quad \text{VII.29}$$

où $\sigma_{cohésion}$ est la contrainte à l'intérieur de la coque à la rupture et la constante A est donnée

$$\text{par } A = -\frac{2 \sin^2 \varphi}{\int_0^{\varphi'} \sin(2\varphi) d\varphi}.$$

Dans le cas d'un chargement à $\frac{\pi}{4}$ de la direction d'écoulement par exemple, on a $\varphi = \frac{\pi}{2}$ (Figure VII.3) et $A = -2$ et donc à la rupture on a :

$$\sigma_{disp} = \frac{-2\sigma_{cohésion}e}{R} \tag{VII.30}$$

On aurait eu le même résultat à partir de $N_{\theta} = \sigma_{cohésion} e = -(C + 1)R\sigma_n$

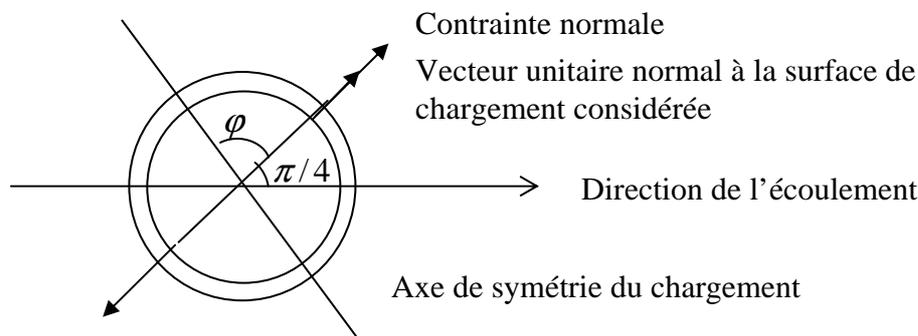


Figure VII.3 : Disposition de l'angle φ et de l'axe de symétrie dans le cas d'une sollicitation à contrainte maximale en cisaillement.

La dépendance en $1/R$ de la contrainte critique de dispersion n'est pas surprenante. En effet, on peut montrer par exemple que, dans le cas d'une sollicitation en compression isotrope, la contrainte critique de rupture d'une coque mince varie bien en $1/R$ (Figure VII.4).

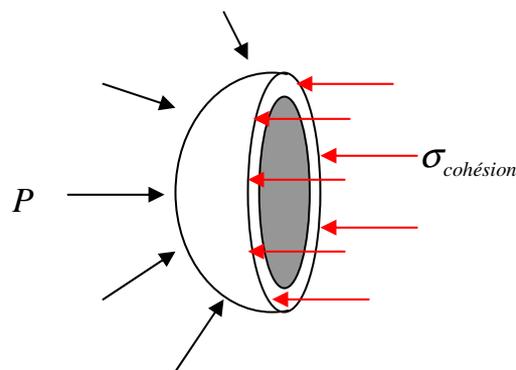


Figure VII.4 : Sollicitation en compression isotrope d'une coque mince

L'équilibre des forces dans ce cas s'obtient en écrivant que la projection de la force de compression due à la pression P sur la surface médiane de la sphère est égale à la force de cohésion qui elle ne s'appuie que sur la surface médiane de peau :

$$P(\pi R^2) = \sigma_{int}(2\pi R e) \tag{VII.31}$$

où R est le rayon de la sphère et e l'épaisseur de la coque.

Par conséquent, à la rupture on a

$$P_{disp} = \frac{2\sigma_{cohésion}e}{R} \tag{VII.32}$$

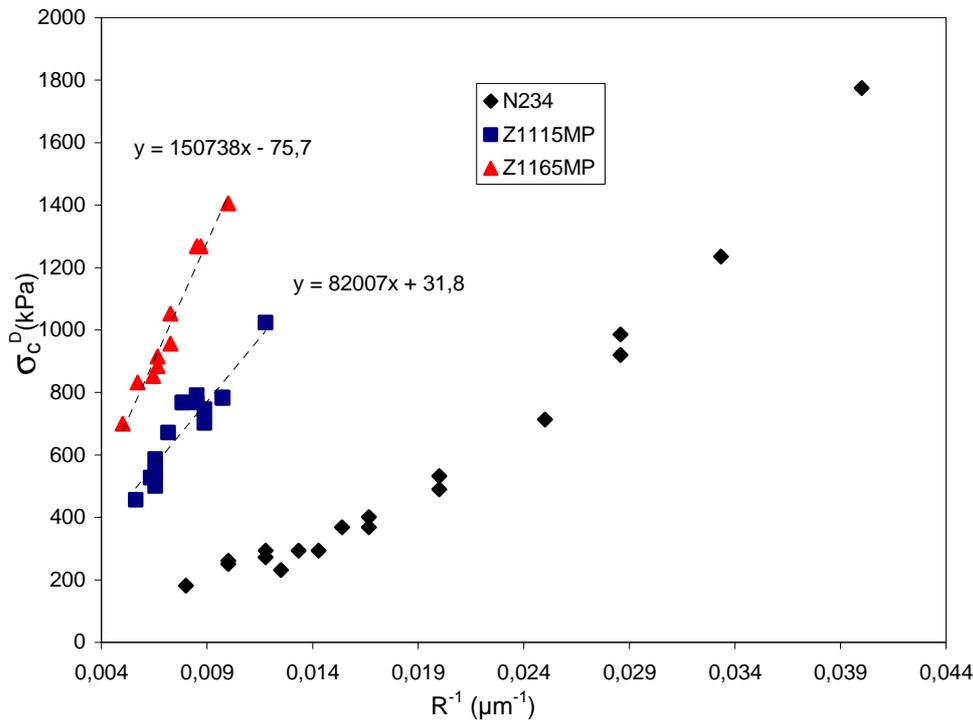
On retrouve le résultat du VII.30 au signe près.

Nous allons par la suite établir les critères de dispersion du noir de carbone et des silices industrielles, justifier le choix des modèles de dispersion et appliquer ces modèles aux charges correspondantes.

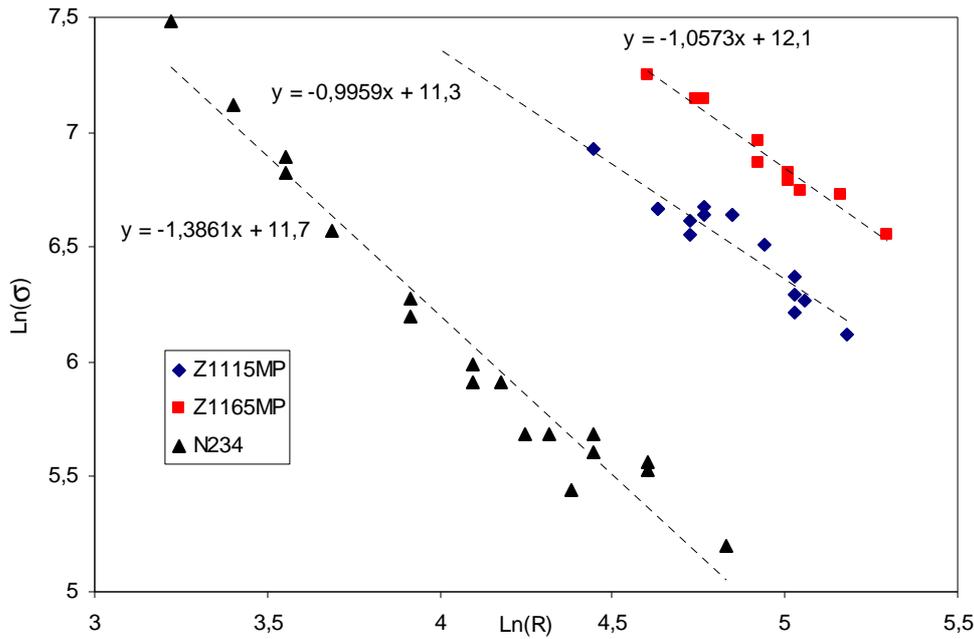
II. Application des modèles à la dispersion des charges de silice industrielle et du noir de carbone

II.1. Critères de dispersion des charges

Les contraintes critiques de dispersion que nous présentons ci-dessous sont calculées à partir du modèle de Maxwell visco-élastique que nous avons décrit au chapitre III. Il s'agit des contraintes locales de dispersion des charges. La figure VII.5 représente l'évolution des contraintes locales calculées (à partir du taux de cisaillement critique, de la température de la mesure et du modèle visco-élastique) en fonction de l'inverse du rayon des charges.



a.



b.

Figure VII.5 : Contraintes critiques locales de dispersion des charges

a. Contraintes locales en fonction de l'inverse du rayon

b. Représentation en ln-ln de la courbe de contraintes locales en fonction du rayon

La figure VII.5 montre que :

- les contraintes locales autour du granule, estimées à partir du comportement viscoélastique de la matrice, sont plus élevées que les contraintes calculées avec la loi pseudo-plastique,
- il existe toujours un écart important entre les différentes charges. Cet écart peut venir non seulement de la différence dans le type de liaisons responsables de la cohésion des granules de ces charges, mais aussi de la différence d'organisation interne entre les charges et/ou de la surface spécifique,
- dans tous les cas, la contrainte locale de dispersion varie en loi puissance avec la taille du granule :
 - la contrainte locale de dispersion varie en loi puissance avec un exposant différent de -1 pour les granules de noir de carbone. Nous allons par la suite utiliser le modèle fractal pour interpréter ces données,
 - la contrainte locale de dispersion varie en loi puissance avec un exposant de -1 pour les microperles de silice industrielle. Cet exposant est en accord avec le modèle de coque, voir paragraphe suivant.

Il est aussi intéressant de comparer les niveaux de contraintes de dispersion avec ceux mesurés en compression. Les contraintes de dispersion des silices Z1115MP et Z1165MP sont à peu près deux fois inférieures à celles mesurées lors des essais de compression des charges décrits au chapitre V. Ces contraintes sont de 0,7GPa contre 2,2 GPa en compression pour une microperle de Z1115MP de 200 μ m de diamètre et de 1,6 contre 3GPa en compression pour une microperle de Z1165MP de même taille. Ceci laisse penser que dans l'élastomère, les charges cassent par traction plutôt que par compression.

II.2. Interprétation du critère de dispersion du noir de carbone : Application du modèle fractal

L'équation VII.17, rappelée ci-dessous, relie la contrainte de dispersion à la taille du granule pour le modèle fractal :

$$\sigma_{disp} = k R^{\frac{1}{2}(d-D_f) \left[2(\beta+1) + \frac{1}{d-D_f} \right]}$$

Nous avons utilisé la méthode des moindres carrés pour déterminer les paramètres du modèle fractal (paramètres D_f , β , k) en ajustant le modèle théorique et les mesures expérimentales. L'ajustement a été réalisé à partir du solveur Excel. Les paramètres déterminés pour le noir de carbone sont indiqués dans le tableau VII.1.

Paramètres du modèle fractal :		
D_f	β	k
2,5	3,6	0,04

Tableau VII.1 : Paramètres du modèle fractal déterminés à partir des données de dispersion sur le noir de carbone.

La figure VII.6 montre la bonne superposition des données expérimentales et de la courbe théorique correspondant au modèle fractal en prenant compte des paramètres déterminés dans le tableau VII.1.

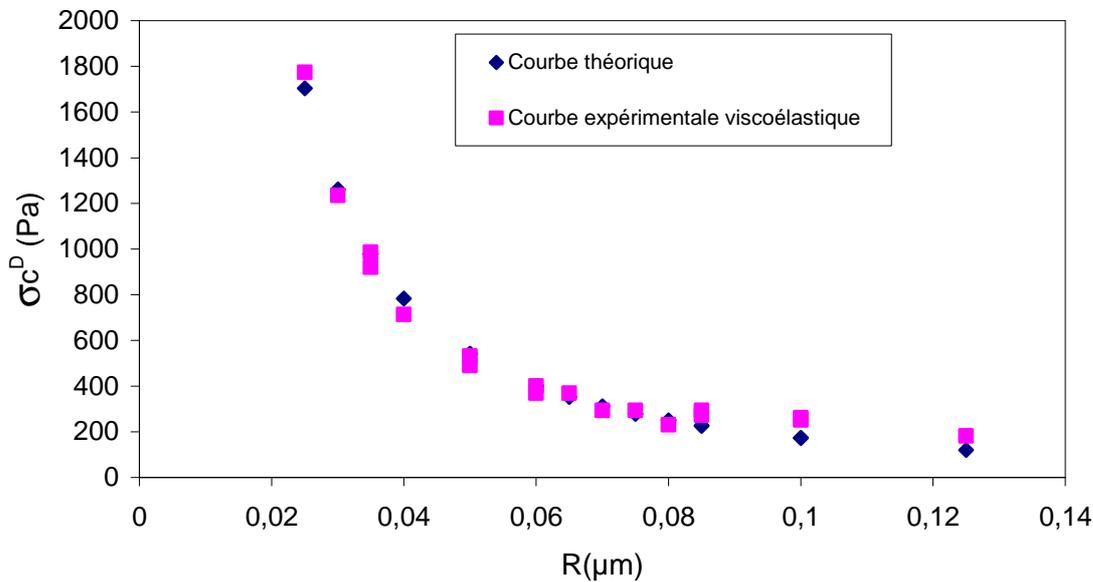


Figure VII.6 : Superposition des courbes expérimentale et théorique des contraintes critiques locales de dispersion du noir de carbone

Cet ajustement donne une dimension fractale de 2,5, valeur proche de la dimension fractale en volume du noir de carbone N234 qui est de 2,4 [DON 93].

Zacone et al. indiquent une valeur de 3,8 pour le paramètre β . Cette valeur a été calculée à partir de la théorie des empilements denses amorphes RCP (Random Close Packing) par intégration de la fonction de distribution radiale des centres de sphères dures de l'état liquide

jusqu'à la transition isostatique (début de l'état contraint). La transition isostatique pour des sphères dures correspond à une fraction volumique solide de 0,64. C'est un niveau de compaction qui ne correspond pas aux charges étudiées. En outre certaines relations comme la dépendance du module d'Young avec la fraction volumique solide dérivent de la mécanique des milieux continus, ce qui ne correspond pas non plus au cas des granules étudiés. Quoiqu'il en soit, la valeur déterminée pour le paramètre β dans le cas du noir de carbone donne une valeur de 3,6 proche de celle donnée dans l'article de Zacone et al.

Le paramètre k , quant à lui, ne dépend pas de la structure des agglomérats.

Aux erreurs expérimentales près, la variation des contraintes locales de dispersion de granules de noir de carbone avec leur taille suit bien un modèle d'organisation interne fractale bien qu'à l'échelle de taille des granules. Malgré une estimation des contraintes locales sur la base d'une loi de comportement viscoélastique avec des hypothèses simplificatrices, l'ajustement des données expérimentales et du modèle théorique a bien permis de déterminer une dimension fractale proche de celle donnée pour ce grade de noir de carbone. Le noir de carbone est souvent considéré comme homogène et non fractal. Néanmoins l'interprétation du critère de dispersion en milieu élastomère montre que le noir de carbone conserve l'empreinte de la structure fractale de ses agrégats à l'échelle du granule.

II.3. Interprétation du critère de dispersion des micropertes de silice industrielle : Application du modèle de coque mince

II.3.1. Application du modèle de coque mince

La figure VII.5 montre que les contraintes locales de dispersion des silices industrielles varient avec l'inverse de la taille des micropertes. Cette dépendance de la contrainte locale de dispersion avec la taille de la microperte est en accord avec le critère de rupture d'une coque mince comme nous l'avons décrit au sous-chapitre I.5 de ce chapitre. Ce modèle est cohérent avec les organisations internes déduites des observations MEB du Chapitre IV et le mécanisme de désintégration décrit au chapitre V.

Les pentes p des courbes $\sigma_{disp} = f(1/R)$ de la figure VII.5.a pour les silices Z1115MP et Z1165MP permettent de remonter à l'énergie surfacique de cohésion des micropertes de silice industrielle (Equation VII.30). Elles contiennent une information sur la contrainte de cohésion :

$$p = 2\sigma_{cohésion}e$$

La force de cohésion inter-particulaire est liée à l'énergie surfacique de cohésion γ_s par la relation [WEI 10] :

$$F_{cohésion} = 2\pi \gamma_s r \tag{VII.33}$$

où r est le rayon des particules en contact.

Par conséquent, l'énergie surfacique de cohésion est donnée par :

$$\gamma_s = \frac{F_{cohésion}}{2\pi r} = \frac{\sigma_{cohésion}(\pi r^2)}{2\pi r}$$

$$\text{soit : } \gamma_s = \frac{pr}{4e} \tag{VII.34}$$

Le tableau VII.2 donne les valeurs d'énergie surfacique calculées pour les deux lots de silice industrielle en prenant les rayons des agrégats pour r et en faisant l'hypothèse d'une épaisseur de coque de $10\mu\text{m}$ (épaisseur estimée des observations MEB, Chapitre IV). Le tableau VII.2 indique aussi les valeurs d'énergie surfacique calculées par l'IMP à partir des modules G_e mesurés en cours de dispersion en mélangeur interne et extrapolés à taux d'élastomère lié nul [VIN 10].

		Silice Z1115MP	Silice Z1165MP
Energie surfacique de cohésion (J/m^2)	Données issues des critères de dispersion	0,08	0,09
	Données issues des modules G_e [VIN 10]	0,23	0,15

Tableau VII.2 : *Energies surfaciques de cohésion calculées pour les deux silices industrielles à partir des critères de dispersion via l'équation VII.27. Comparaison avec les valeurs calculées à partir des modules G_e extrapolés à taux d'élastomère lié nul lors des essais de dispersion en mélangeur interne [VIN 10].*

Les énergies de cohésion surfaciques déterminées pour les deux silices sont du même ordre de grandeur. Ces valeurs sont proches de celles obtenues à partir de mesures dans des conditions très différentes (critère de dispersion à l'échelle macro en dilué d'un côté et mesures de modules sur des mélanges dispersés à l'échelle de l'agrégat, mesures de l'IMP). Elles sont un peu plus faibles. Ce calcul suppose une épaisseur de coque fixe pour la Z1115MP et la Z1165MP.

Nous avons effectué un calcul inverse en partant des valeurs d'énergie trouvées par l'IMP pour déterminer l'épaisseur de la coque pour chacune des charges. Les valeurs sont indiquées dans le tableau VII.3.

Silices	Z1115MP	Z1165MP
Epaisseur de coque (μm)	3	6

Tableau VII.3 : *Epaisseur de coque des charges de silice industrielle recalculée à partir des données des énergies surfacique de l'IMP et de l'équation VII.27.*

Nous voyons que les valeurs ne sont pas aberrantes. Des tels écarts d'épaisseur de peau ne peuvent pas être distingués sur les images MEB. La différence de structure entre la peau et le coeur de la microperte ne forme pas une frontière nette.

L'idée d'avoir une coque autour des charges avait été évoquée par Nakajima et al. [NAK 02] qui suggérait de trouver les moyens de créer, lors de l'étape de granulation du noir de carbone, une coque résistante autour des granules pour qu'ils résistent mieux à l'attrition,. Cette coque devrait aussi être facile à rompre dans l'élastomère.

II.3.2. Comparaison des deux silices

Nous avons montré dans le paragraphe précédent que le critère de dispersion des microperles de silice correspond au critère de rupture de la peau externe de la microperle. Néanmoins, les microperles comprennent aussi une structure à cœur. Dans le cas de la silice Z1115MP, l'organisation interne des agrégats à cœur est moins dense que la peau. La propagation des contraintes, du fait qu'il y a moins de contacts entre les agrégats, entraîne leur déplacement irréversible ce qui conduit à la désintégration du granule. Dans le cas de la silice Z1165MP, l'organisation à cœur apparaît d'après le mécanisme de dispersion observé plus dense que dans la silice Z1115MP. Les particules ayant un grand nombre de contacts entre elles assurent une transmission de contrainte à l'ensemble du granule. Le champ de contraintes induit des discontinuités dans le champ de vitesses des agrégats à l'intérieur du granule qui constituent les plans de rupture. [THO 04].

III. Conclusions :

Plusieurs modèles de cohésion de charges granulaires sont proposés dans la littérature pour rendre compte de la dispersion de ces derniers en écoulement. La plupart de ces modèles ne sont pas applicables aux charges microperles de silice et au noir de carbone à cause de leurs hypothèses parfois trop simplificatrices, parfois aussi ne correspondant pas du tout à la structure de la silice microperle ou du noir de carbone. Nous avons utilisé le modèle viscoélastique pour estimer les contraintes locales autour d'un granule et comparé la forme des lois de dispersion avec certains des modèles proposés. Cette comparaison a permis d'avancer dans la compréhension des mécanismes de dispersion des charges de noir de carbone et de silice.

La variation du niveau de contrainte de dispersion avec la taille des granules nous a permis de montrer que la dispersion des silices de type microperle et celle du noir de carbone dans le SBR sont régies par une organisation interne des granules différente.

Les contraintes de cohésion du noir de carbone suivent une loi puissance avec la taille dont l'exposant permet de remonter à la dimension fractale des agrégats. La structure du noir de carbone à l'échelle du granule présente une mémoire de l'organisation fractale des agrégats.

Les contraintes de dispersion des silices sous forme de microperle sont inversement proportionnelles à la taille de la microperle. Cette dépendance de la contrainte de dispersion avec la taille s'explique par la présence d'une fine coque plus dense autour des microperles de silice. Cette coque plus dense est liée au procédé de séchage par atomisation. La variation de la contrainte de dispersion avec l'inverse du rayon du granule permet de remonter à l'énergie surfacique de cohésion des silices. Nous déterminons une énergie moyenne du même ordre de grandeur pour les deux silices. L'absence de précision sur l'épaisseur de la coque externe ne permet pas de conclure sur une différence de niveau d'énergie surfacique de cohésion entre les deux silices industrielles Z1115MP et Z1165MP.

La comparaison des niveaux de contrainte des deux silices montre que la dispersion de la peau tend à se faire par rupture planaire.

Le mécanisme de dispersion du cœur de la silice est ensuite lié à la propagation des contraintes dans cette partie. Si le cœur est dense, la propagation des contraintes induit la formation de plans de rupture. Si le cœur est moins dense, la propagation des contraintes induit des déplacements irréversibles des agrégats et la désintégration de la microperle.

CONCLUSION GENERALE
ET
PERSPECTIVES

Les propriétés mécaniques d'un pneumatique dépendent entre autre de la nature, du degré de dispersion et de l'homogénéité de la distribution des charges de renforcement au sein de l'élastomère. Depuis 1990, l'usage de la silice en combinaison ou pas avec le noir de carbone est devenu courant dans le renforcement des pneumatiques pour ses propriétés innovantes. Mis à part quelques informations macroscopiques tirées des mélanges en industrie, peu d'éléments sont connus sur le comportement en dispersion de la silice dans des matrices élastomères.

Dans le cadre du développement des matériaux durables à moindre impact environnemental, le pôle de compétitivité Axelera a initié un projet (DURAMAT). L'un des sous-projets visait à optimiser l'étape de mélangeage de la silice dans les élastomères lors de la préparation des pneumatiques, cela afin d'améliorer la résistance au roulement des pneumatiques et donc de baisser la consommation de carburant dans les véhicules. Cette thèse s'est inscrite dans le cadre de ce sous-projet et avait plusieurs objectifs :

- l'étude des mécanismes de dispersion par observation in-situ en écoulement et la mesure de critères de dispersion,
- l'étude du rôle des paramètres intrinsèques à la charge en comparant le comportement en dispersion de deux grades industriels de silice de précipitation sous forme de micropertes, de deux grades de noir de carbone et de grades de silices dont on a modifié la physico-chimie de surface,
- la détermination de paramètres clés de la dispersion,
- la mise en évidence de leviers sur lesquels il est possible de jouer pour améliorer la dispersion des silices.

Deux silices Z1165MP et Z1115MP ont servi de référence dans ce travail. La Z1165MP, qui a la surface spécifique la plus élevée des deux, présente un meilleur pouvoir de renforcement dans le SBR, mais est plus difficile à disperser que la Z1115MP. Le travail impliquait de bien comprendre le comportement en dispersion des deux silices de façon à mettre en évidence des paramètres à modifier pour changer la dispersibilité des silices. Un des objectifs du sous-projet était de préparer des silices dont la dispersibilité serait comparable à la silice Z1115MP mais avec une résistance à l'attrition et un pouvoir renforçant identique à celui de la Z1165MP.

Le travail de cette thèse a impliqué différentes parties :

- une caractérisation du comportement rhéologique du SBR pour la détermination par la suite des contraintes de dispersion,
- l'étude exhaustive des deux grades industriels de silice de précipitation sous forme de micropertes : la Z1165MP la Z1115MP,
- l'étude de grades de noir de carbone,
- la caractérisation de silices basées sur la silice Z1165MP mais dont on a modifié la physico-chimie de surface pour jouer sur la cohésion des silices.

Les travaux de thèse précédents avaient mis en évidence le rôle des paramètres hydrodynamiques sur la dispersion des charges de noir de carbone et de silice Z1115MP. Ce travail s'est concentré sur l'étude des paramètres influant la cohésion de la charge et leur impact sur sa capacité à se disperser et l'utilisation de modèles de dispersion de la littérature pour avancer dans la compréhension des mécanismes de dispersion.

Une première caractérisation par microscopie électronique à balayage des silices industrielles a montré que les micropertes présentent une organisation interne de type cœur-peau avec une couche externe lisse et compact et un cœur moins dense.

Des essais d'infiltration de charges visant à remonter aux paramètres de l'organisation interne des silices ont montré les limites de la méthode de par la complexité de l'organisation interne des silices et du phénomène d'infiltration. Nous avons mis en évidence une infiltration en deux parties avec une première phase lente suivie d'une phase plus rapide. Nous avons attribué cette deuxième phase plus rapide à un artefact lié à l'existence de chemins préférentiels d'infiltration dans la charge. L'irrégularité d'avancée du front d'infiltration est d'autant plus marquée que le polymère qui s'infiltré présente une grande distribution de taille de pores et de masses molaires. Cette discrimination en taille de pores et en masse molaire rend les essais inexploitable. Nous avons dans le cas du PIB, polymère qui présente une distribution de masse étroite, pu remonter à partir des pentes de courbes d'infiltration à un angle de mouillage. Ces mesures ont aussi permis de valider que la Z1115MP et la Z1165MP ont la même porosité.

La plus grande partie de ce travail a été la caractérisation en dispersion dans une matrice SBR des différentes charges en milieu dilué. Cette caractérisation a été réalisée dans une cellule de cisaillement contra-rotative qui autorise, grâce à sa géométrie et à un ensemble optique couplé, le suivi in-situ des charges en cisaillement simple.

Différents mécanismes ont été observés pour les différentes charges industrielles :

- Un mécanisme de désintégration successive a été observé pour la Z1115MP pour les tailles des granules (micropertes) supérieures à 100 μ m de diamètre alors que les granules de moins de 100 μ m de diamètre se dispersent par désintégration
- Un mécanisme de rupture a été observé pour la Z1165MP industrielle et pour deux noirs de carbone de surface spécifique différente.
- Les deux mécanismes, rupture et désintégration ont été observés pour les charges de silice de base Z1165MP traitées avant la mise en forme à l'échelle pilote.

Tous ces mécanismes interviennent à partir d'une contrainte critique qui dépend de la taille du de la microperte ou du granule. La dispersion est toujours plus facile pour des objets de grande taille.

Les contraintes macroscopiques critiques de dispersion sont elles aussi différentes entre les différentes charges. La Z1165MP se disperse plus difficilement que les autres charges (niveaux de contrainte plus élevés). Le noir de carbone a les contraintes de dispersion les plus basses.

Les contraintes de rupture du noir de carbone sont indépendantes de sa surface spécifique dans la gamme de surfaces spécifiques explorée .

Le décalage dans les contraintes critiques de dispersion entre la Z1115MP et la Z1165MP a été confirmé par des essais de compression des micropertes. Il s'agit donc d'une propriété intrinsèque aux charges.

Le fait que les critères de dispersion ont la même forme pour les mécanismes de désintégration et de rupture nous a amenés à dissocier le critère de rupture et le mécanisme observé. Le critère de dispersion ou niveau de contrainte à imposer pour avoir dispersion a été associé à la contrainte à dépasser pour initier la fragmentation. Le mécanisme de dispersion est lié à la propagation des contraintes au sein du granule.

La forme du critère de dispersion comparé aux modèles de dispersion existant dans la littérature a permis de valider certains modèles pour expliquer les critères de dispersion des deux types de charges.

Le noir de carbone présente un critère de dispersion caractéristique d'un agglomérat avec une organisation fractale. La dépendance de la contrainte de dispersion avec la taille des granules a permis de déterminer la dimension fractale du noir étudié. Le fait que le critère de rupture ne dépend pas des paramètres intrinsèques de la charge s'explique par le fait que la dispersibilité de la charge est liée à son caractère fractal et que cette dimension ne varie pas de façon significative pour les différents noirs étudiés.

Dans le cas des silices sous forme de microperles, la contrainte critique de dispersion est inversement proportionnelle à la taille des microperles. Une quantification des résultats de dispersion de la Z1115MP et de la Z1165MP par calcul des contraintes critiques locales de dispersion via un modèle visco-élastique confirme bien que la variation des contraintes critiques de dispersion des silices sous forme de microperle avec la taille de celles-ci suit un modèle de coque mince sphérique. Ce modèle est en accord avec l'organisation interne sous forme cœur-peau déduite des observations MEB. L'utilisation du modèle de dispersion sous forme de coque a permis de déterminer une énergie de cohésion inter-agrégat dans la coque pour les deux charges industrielles. La différence de niveau de contrainte entre les deux silices est bien liée à la taille des particules élémentaires des deux grades de silice.

Le mécanisme de dispersion dépend de la cohésion du cœur et de la propagation des contraintes au sein du granule. Ainsi une structure plus dense donne lieu à un mécanisme de rupture. Une structure avec moins de contacts se traduit par un mécanisme de désintégration.

Afin de s'assurer que les tendances observées en dispersion en milieu dilué sont respectées en milieu concentré (conditions plus proches du mélangeage interne), des essais de dispersion dans un milieu modèle concentré (billes de verre) ont été effectués sur les deux charges de silice industrielle pour des tailles d'environ 200 μ m de diamètre. Outre une légère érosion par friction, des mécanismes de dispersion proches de ceux mis en évidence en milieu dilué ont été observés. Pour des petites billes de verre, les mécanismes et contraintes de dispersion sont identiques à ceux en milieu dilué. Pour le milieu chargé en billes de verre de grande taille, la dispersion se fait via :

- des arrachements de gros fragments suivis d'une désintégration pour la Z1115MP,
- une faible érosion par « friction » suivie de ruptures successives pour la Z1165MP.

La dispersion de la Z1115MP s'avère là encore beaucoup plus rapide que celle de la Z1165MP. Cette étape a permis de valider que les mécanismes et ordres de dispersion mis en évidence en milieu dilué étaient aussi observés en milieu concentré même si les cinétiques sont plus rapides. L'efficacité du milieu concentré sur la dispersion s'explique non seulement par l'augmentation de viscosité liée au milieu concentré mais aussi à l'augmentation de contraintes locales autour de la particule au passage d'une autre.

Les traitements physico-chimiques de surface d'une silice de type Z1165MP à l'étape de liquéfaction du gâteau ont permis de :

- modifier les interactions inter-agrégats au sein de la microperle et donc de changer la cohésion de la microperle sans toucher ni la structure ni la surface spécifique des agrégats,
- modifier indépendamment les contraintes critiques et les mécanismes de dispersion des charges de silices.

Des corrélations entre le traitement et le résultat en terme de dispersion ont été mises en évidence.

Le greffage des silices industrielles après mise en forme par un agent de recouvrement n'a révélé aucune différence de comportement en dispersion par rapport aux silices brutes. Les interactions responsables de la cohésion des charges à l'échelle de la microperte après atomisation s'avèrent ne pas être modifiées par un traitement de surface par un agent de recouvrement. Cela suggère que les agents ou liaisons responsables de la cohésion de la microperte ne sont pas affectés par cet agent.

L'étude des mécanismes de dispersion, la détermination de critères et l'utilisation de modèles de dispersion pour les interpréter a permis d'avancer dans la compréhension de l'organisation interne des granules ou micropertes et des relations entre cette organisation et la dispersibilité des charges. Des leviers ont donc été déterminés pour jouer indépendamment sur le critère de cohésion (niveau de contrainte) et sur le mécanisme de dispersion. Le mécanisme de désintégration est clairement le mécanisme le plus efficace pour la première étape de dispersion des charges jusqu'à l'échelle du micron. Ces leviers donnent aussi des pistes pour maîtriser la tenue à l'attrition. Néanmoins cette étude explique pourquoi décorréler la tenue de la microperte à l'attrition et à la dispersion n'est pas chose aisée.

Les tendances en terme de dispersion des différents produits avec différentes méthodes pour caractériser la dispersion se retrouvent (autres études du sous-projet). La combinaison de différentes approches de la dispersion dans différents milieux permet de compléter le tableau de la dispersion à différentes échelles.

De nombreux points restent à éclaircir dans l'étude des charges en dispersion.

En rhéo-optique, la résolution étant celle d'un microscope optique, il n'est pas possible d'observer des fragments de taille inférieure au micron. Il serait intéressant de :

- comprendre comment on passe de l'échelle micrométrique composée d'amas d'agrégats à l'échelle nanométrique. L'agrégat est en effet l'étape finale de la dispersion. Or beaucoup de fragments et peut être même tous les fragments obtenus après dispersion en rhéo-optique ont une taille micrométrique.
- savoir jusqu'à quelle taille de particules on peut extrapoler les courbes contraintes critiques de dispersion en fonction de la taille que nous avons trouvées. Sachant que ces courbes correspondent à la rupture d'un type de liaisons qui ne sont pas forcément celles qui prédominent à plus petite échelle de tailles de particules.

Dans l'étude des paramètres clés de dispersion il serait aussi nécessaire de varier la nature de l'élastomère afin d'étudier les effets de la structure physique et chimique des chaînes polymères sur son interaction avec les charges en dispersion.

Le temps de la thèse en regard du projet n'a pas permis de valider complètement le compromis entre dispersibilité et friabilité grâce aux paramètres mis en évidence en regard de l'organisation interne de la microperte.

La rhéo-optique est une simulation très simplifiée du mélangeage industriel. Se rapprocher du mélangeage interne demanderait de se rapprocher plus de la composition des mélanges industriels qui comporte outre l'élastomère et les charges, d'autres produits comme de l'huile, des accélérateurs de vulcanisation, des antioxydants, des antiozonants... afin d'évaluer les effets de ces produits sur les mécanismes et critères de dispersion des charges. Dans le même

sens, il pourrait aussi être utile d'étudier l'effet du type d'écoulement sur la dispersion des charges.

La technique rhéo-optique est assez difficile à maîtriser et demande beaucoup de temps pour la prise en main. Nous avons commencé à réfléchir sur le développement d'un logiciel pouvant effectuer un suivi automatique des charges en l'écoulement. Beaucoup de difficultés restent à surmonter mais, sa mise au point serait d'une grande aide.

REFERENCES

- [AGA 96] J. AGASSANT et al, *La mise en forme des matières plastiques*, Lavoisier Tech. & Doc., 3^{ème} édition. (1996)
- [ALL 88a] M.B. ALLEN III, G.A. BEHIE J.A. TRANGENSTEIN, *Multiphase flow in a porous media*, lecture note in engineering, Vol.34, Springer, New York (1988)
- [ALL 88b] T. ALLEN, *Granulométrie*, Techniques de l'Ingénieur référence p1040 (1988)
- [AMA 09] S. AMAN, J. TOMAS, H. KALMAN, *Breakage probability of irregularly shaped particles*, Chem. Eng. Sci., P 1507 (2009)
- [ASH 81] M. F. ASHBY, *Matériaux*, Dunod, coll. « Sciences Sup », 1981
- [AST 01] M. ASTRUC, *Etude rhéo-optique de la morphologie de mélanges concentrés de polymères immiscibles et de polymères chargés en noir de carbone*, Thèse de Doctorat de sciences et génie des matériaux, Sophia Antipolis : Ecole des Mines de Paris (2001)
- [AST 04] M. ASTRUC, V. COLLIN, S. RUSCH, P. NAVARD, E. PEUVREL-DISDIER, *Infiltration of uncured elastomers into silica agglomerates*, J. Appl. Polym. Sci. 91(5), 3292-3300 (2004)
- [BAG 74] D.F. BAGSTER, D. TOMI, *The stresses within a sphere in simple flow fields*, Chem. Eng. Sci., 29, 1773-1783 (1974)
- [BAT 72] G.K. BATCHELOR, J.T. GREEN, *The hydrodynamic interaction of two freely-moving spheres in a linear flow field*. J. Fluid Mech., 56, 375-400 (1972)
- [BEC 10] V. BECKER, H. BRIESEN, *A master curve for the onset of shear induced restructuring of fractal colloidal aggregates*, J. Colloid Interface Sci. 346, 32-36 (2010)
- [BER 02] J. BERRIOT, F. LEQUEUX, L. MONNERIE, H. MONTES, D. LONG, *Filler-elastomer interaction in model filled rubbers, a H NMR study*, J. Non-Crist. Solids 307-310, 719-724 (2002)
- [BIK 06] J. BIKARD, P. MENARD, E. PEUVREL-DISDIER, T. BUDTOVA, *3D numerical study of the behaviour of a spherical particle suspended in a Newtonian fluid and submitted to a simple shear*, J. Comput. Mat. Sci., 37, 517-525 (2006)
- [BIR 60] R.B. BIRD, W.E. STEWART, E.N. LIGHTFOOT, *Transport phenomena*, John Wiley ed. NY (1960)
- [BLO 87] M. BLOW, B. ASHWORTH, P. BLEYIE, G.F. BLOOMFIELD, B.B. BOONSTRA, G.M. BRISTOW, R.P. BROWN, C.L. BRYANT, W. COOPER, B.G. CROWTHER, *Rubber Technology and Manufactured*, Butterworths, Loughborough pp. 209 (1987)
- [BOH 94] F. BOHIN, D.L. FEKE, I. MANAS-ZLOCZOWER, *Penetration of silicone polymers into silica agglomerates and its influence on dispersion mechanism*, Rubber Chem. Technol., 67, 602-609 (1994)
- [BOH 95] F. BOHIN, I. MANAS-ZLOCZOWER, *Determination of the infiltration kinetics of polymers into filler agglomerates using transient buoyancy measurements*, Powder Technology, **83**, pp. 159-165 (1995)
- [BOH 96] F. BOHIN, I. MANAS- ZLOCZOWER, D.L. FEKE, *Kinetics of dispersion for sparse agglomerates in simple shear flows : application to silica agglomerates in silicone polymers*, Chem. Eng. Sci., 51(23), 5193-5204 (1996)
- [BOK 01] L. BOKOBZA, V. GAULLIARD, L. LADOUCE, *Silica reinforcement of styrene-butadiene rubbers*, Kautschuk Gummi Kunststoffe 54.jahrgang, Nr.4/ (2001)
- [BOK 05] L. BOKOBZA, J.P. CHAUVIN, *Reinforcement of natural rubber: use of in situ generated silicas and nanofibres of sepiolite*, Polymer 46, 4144-4151 (2005)
- [BOL 58] W.R. BOLEN, R.E. COLWELL, *Intensive mixing*, Soc. Plast. Eng. J. 14(8), 24-28 (1958)

- [BOM 96] Y. BOMAL, P. COCHET, B. DEJEAN, P. FOURRE, D. LABARRE, *Une silice de nouvelle génération pour pneumatiques*, L'actualité chimique, 1, 42-48 (1996)
- [BOO 63] B.B. BOONSTRA, A .I. MEDALIA, *Effect of Carbon Black dispersion on the mechanical properties of rubber vulcanizates*, Rubber Chem. Technol. 36, 115- (1963)
- [BOU 11a] I. BOUDIMBOU, C. ROUX, V. COLLIN, C. PEITI, P. NAVARD, E. PEUVREL-DISDIER, *Ecoulement dans une géométrie plan-plan confiné: validité de la géométrie pour l'étude de fluides visco-élastiques et application à la dispersion du noir de carbone*, Revue Rhéologie, 18, 33-40 (2011)
- [BOU 11b] G. Boukellal, A. Durin, R. Valette, J.-F. Agassant, *Evaluation of a tube based constitutive equation using conventional and planar elongation flow optical rheometers*, Rheologica Acta, 2011, accepted
- [BOW 86] S. BOWERS, *Development of inelastic models for the injection moulding process*, Prog. Rub. Plast. Tech., 2, 23-38 (1986)
- [BOY 01] J. BOYLE, I. MANAS-ZLOCZOWER, D. FEKE, *Effect of fluid infiltration on the dispersion behaviour of powder agglomerates*, PPS 17, Annual Meeting, May 21-24 2001, Montreal
- [BOY 04] J. BOYLE, I. MANAS-ZLOCZOWER, D.L. FEKE, *Influence of particle morphology and flow conditions on the dispersion behaviour of fumed silica in silicone polymers*, Part. Syst. Charact. 21, 205-212 (2004)
- [BOY 05] J. F. BOYLE, I. MANAS-ZLOCZOWER, D. L. FEKE, *Hydrodynamic analysis of mechanisms of agglomerate dispersion*, Powder Technology, 153, 127-133 (2005)
- [BRI 07] N. BRIELLES, F. CHANTRAINE, M. VIANA, D. CHULIA, P. BRANLARD, G. RUBINSTENN, F. LEQUEUX, D. LASSEUX, M. BIROT, D.ROUX, O. MONDAIN-MONVAL, *Imbibition and dissolution of porous medium*, Ind. Ing. Chem. Res. 46, 5785-5793 (2007)
- [CAN 96] B.CANTALOUBE, *Mélanger un élastomère et une charge dans un mélangeur interne : description, cinétiques et problèmes rencontrés*, 4^{ème} journée franco-allemande du caoutchouc, Trèves, 15-16 Nov. 1996
- [CAN 07] B. CANTALOUBE, *Les élastomères*, Cours du Master « Matériaux Polymères », Université de Saint-Etienne, 2007
- [CAR 72] P.J. CARREAU, *Rheological equations from molecular network theories*, Trans. Soc. Rheol., 16, 99-127 (1972)
- [CAS 95] B. CASTEL, *Mise en forme des solides*, Techniques de l'ingénieur, référence J3380 (1995)
- [CAU 96] M. CAUDE, *Méthodes chromatographiques*, Techniques de l'ingénieurs, référence P 1445 (1996)
- [CHA 96] J. CHATELET, *Systèmes optroniques semi-actifs*, Techniques de l'ingénieur, référence E 4410 (1996)
- [CHE 90] Y. CHEVALLIER, *Silices amorphes synthétiques*, Techniques de l'ingénieur J6020 (1990)
- [CHE 98] Y.CHEVALLIER, *Composition de caoutchouc à base de silice destinés à la fabrication d'enveloppe de pneumatiques routiers ayant une résistance au roulement améliorée*, Brevet d'invention EP 0 881 252 A1, INPI 1998
- [CHU 94] O.Y. CHUN, *Etude des interactions à l'interface silice-caoutchouc*, Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace (1994)

- [COL 04] V. COLLIN, *Etude rhéo-optique des mécanismes de dispersion du noir de carbone dans des élastomères*, Thèse Doctorat Sciences et des Génie Matériaux, Sophia Antipolis, Ecole des Mines de Paris, 2004
- [COL 05] V. COLLIN, E. PEUVREL-DISDIER, *Dispersion mechanisms of carbon black in an elastomer matrix*, *Elastomery*, 9, 9-15 (2005)
- [COL 11] V. COLLIN, I. BOUDIMBOU, E. PEUVREL-DISDIER, *New insights in dispersion mechanisms of carbon black in a polymer matrix under shear by rheo-optics*, soumis à *J. Appl. Polym. Sci.* (2011)
- [COT 84] G.R. COTTON, *Mixing of carbon black with rubber I. Measurement of dispersion rate by changes in mixing torque*, *Rubber Chem. Technol.*, 57, 118-133 (1984)
- [COT 85a] G.R. COTTON, Paper to Rubber Division, ACS meeting, April 1985
- [COT 85b] G.R. COTTON, *Mixing of carbon black with rubber. II. Mechanism of carbon black incorporation*. *Rubber Chem. Technol.*, 58, 774 (1985)
- [COX 58] W.P. COX, E.H. MERZ, *Correlation of dynamic and steady flow viscosities*, *J. Polym. Sci.*, 28, 619-622 (1958)
- [CRO 65] M.M. CROSS, *Rheology of non-newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems*, *J. Colloid Sci.* 20, 417-437 (1965).
- [DIZ 76] E.S. DIZON, *Processing in an internal mixer as affected by carbon black properties*, Cities Company, Petrochemicals Research, Drawer 4, New Jersey 08512 (1976)
- [DOI 86] M. DOI, S.F. EDWARDS, *The theory of polymer dynamics*, Oxford Sciences publications, Oxford (1986).
- [DON 93] J. DONNET, R. BANSAL, M. WANG, *Carbon Black*, Marcel Dekker, INC. New York, pp.290 (1993)
- [DUM 11a] T. DUMAS, O. BONNEFOY, Communication personnelle
- [DUM 11b] T. DUMAS, O. BONNEFOY, P. GROSSEAU, G. THOMAS, *New methods to analyse fragmentation mechanisms of precipitated silicas*, 5th International Granulation Workshop (20-22 juin 2011 - Lausanne)
- [ELS 91] C. ELSTER, J. HONERKAMP. *Modified maximum entropy method and its application to creep data*, *Macromolecules* 24, 310-314 (1991)
- [ERW 78] L. ERWIN, *Theory of Laminar Mixing*, *Polym. Eng. Sci.* 18, 1044-1049 (1978)
- [FEK 07] D.L. FEKE, *Shear-induced dispersion of particle agglomerates*, *Handbook of Powder Technology*, 11, 815-852 (2007)
- [FLE 10] J.M. FLEUREAU, *Cours de mise en forme des sols et matériaux granulaires*, Ecole Centrale de Paris (2010)
- [FRE 97] B. FREUND, W. NIEDERMEIR *Rubber Matrix by Active Fillers*, IRC'97 Proceedings, Nuremberg (1997)
- [FRO 01] J. FRÖHLICH, H.D. LUGINSLAND, *RPA-Studies into the silica/silane system*, in *Rubber World*, Lippincott & Peto, Inc, V. 224, p28 (2001)
- [GAT 07] C. GATUMEL, *Analyse granulométrique : caractérisation de la taille et de la forme des particules*, cours sur les Sciences et la Technologie des poudres, <http://boiserie.enstimac.fr>, consulté en date du 10 novembre 2007
- [GOP 05] P. GOPALKRIHMAN. I. MANAS-ZLOCZOWER, L. FEKE, *Investigating dispersion mechanisms in partially infiltrated agglomerates : Interstitial fluid effects*, *Powder Technology* 156, 111-119 (2005)

- [GRE 83] R.A.GREEKORN, *Flow phenomena in porous media*, Marcel Dekker, New York (1983)
- [GUY 05] L. GUY, Y. BOMAL, L. LADOUCE-STELANDRE, Ph. COCHET, *Elastomers reinforcement by precipitated silicas*, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 58, 43-49 (2005)
- [GUY 08] L. GUY, S. DAUDEY, P.H. COCHET, Y. BOMAL, *New insights in the dynamical properties of precipitated silica filled rubber using a new high surface silica*. Communication, paper 65, ACS 2008
- [HAR 06] S.HARADA, R. TANAKA, H. NOGAMI, M. SAWADA, *Dependence of fragmentation behaviour of colloidal aggregates on their fractal structure*, *J. Colloid Interface Sci.* 301, 123-129 (2006)
- [HON 93] J. HONERKAMP, J. WEESE, *A nonlinear regularization method for the calculation of relaxation spectra*, *Rheol. Acta*, 32, 65-73 (1993)
- [HOR 92a] S. W. HORWATT, I. MANAS-ZLOCZOWER, D. L.FEKE, *Dispersion behavior of heterogeneous agglomerates at supercritical stresses*, *Chem. Eng. Sci.*, 47, 1849-1855 (1992)
- [HOR 92b] S. W. HORWATT, D. L. FEKE, I. MANAS –ZLOCZOWER, *The influence of structural heterogeneities on cohesivity and breakup of agglomerates in simple shear flow*, *Powder technology*, 72, 113-119 (1992)
- [ICB 04] International Carbon Black Association, *Carbon Black User's Guide, Safety, Health, & Environmental Information*. International Carbon Black Association. (2004)
- [IFO 87] IFOCA, *Synthèse, propriétés et technologie des élastomères*, IFOCA, édit. 1987
- [ILE 79] R.K. ILER, *The chemistry of silica*, John Wiley and Son, New York, (1979)
- [ISA 97] A.I. ISAYEV, M.WAN, *Injection molding of a natural rubber compound : simulation and experimental studies*, *Rubber Chem. and Technol.* 71, 1060-1072 (1997)
- [JAS 82] J. JAS, *Procédé pour améliorer les propriétés rhéologiques d'une suspension silice précipitée*, Brevet Fr 2 536 380-A1, Demandeur de brevet : Rhone-Poulenc Chimie de base, INPI, Paris (1982)
- [JEF 22] G.B. JEFFERY, *The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid*, *Proc. Roy Soc.*, 1922, London, A, 102, 161-178 (1922)
- [JOH 77] M. JOHNSON, D. SEGALMAN, *A model for viscoelastic fluid behavior which allows non-affine deformation*, *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 2, 255–270 (1977)
- [KHA 91] Y.P. KHANNA, *Dynamic melt rheology, reexamine dynamic viscosity in relationship to the steady shear flow viscosity*, *Polym. Eng. Sci.* 31, 440-444 (1991)
- [KRE 90] D.W.V. KREVELEN, *Properties of polymers*, 3rd edition, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1990
- [KUC 85] H. KÜCHLING, *handbook of physics*, Francfort, Harri Deutsch Verlag, 1985
- [KRI 59] I. M. KRIEGER, T. J. DOUGHERTY, *A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres*, *Trans. Soc. Rheol.*, 20, pp. 137-152 (1959)
- [LAP 99] A. LAPRA, *Caractérisation moléculaire et propriétés mécaniques des réseaux élastomères SBR renforcés par la silice*, Thèse de Doctorat Chimie Physico-chimie Polymères, Paris : Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 1999
- [LAR 88] R.G LARSON, *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions*, Chap. 5, Butterworths (1988)
- [LAU 08] P. LAURE, Communication interne, 2008

- [LAU 78] H. M. LAUN, *Descriptions of the non-linear shear behaviour of a low-density polyethylene melt by means of an experimentally determined strain dependent memory function*. Rheo. Acta, 17,1-15 (1978)
- [LEB 96] J. LEBLANC, *Rhéologie des élastomères et leur mise en forme*, Artel, Namur, 1996
- [LEE 93] Y. LEE, I. MANAS-ZLOCZOWER, *Dispersion of titanium dioxide agglomerates in viscous media*, Chem. Ing. Sci. 48(19), 3363-3372 (1993)
- [LEE 95] Y. LEE, D.L. FEKE I. MANAS-ZLOCZOWER, *Analysis of titanium dioxide agglomerate dispersion in linear low density polyethylene and resulting properties of compounds*, Polym. Eng. Sci. 35(12), 1037-1045 (1995)
- [LEG 90] A .P LEGRAND, H. HOMMEL, A TUEL, A VIDAL, H. BALARD, F .PAPIRER, P. LEVITZ, M. CZERNICHOWSKI, R ERRE, H VAN DAMME .J.P.GALLAS, J .F. HEMIDY, J .C. LA VALLEY, O. BARRES, A. BURNEAU, Y. GRILLET, *Hydroxyles des silices divisées*, Adv. Colloid Interface Sci. 33, 91-330 (1990) Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam
- [LEG 98] A. LEGRAND, *The surface properties of silicas*, John Wiley and Son LTD, New York, 1998
- [LEV 02] P. LEVRESSE, I. MANAS-ZLOCZOWER, D. L.FEKE, *Dispersion studies of agglomerates in steady and dynamic flows of polymeric materials*, Rubber Chem. Technol., 75, 119-132 (2002)
- [LI 95] Q. LI, I. MANAS-ZLOCZOWER, D. L. FEKE, *Influence of aggregate structure and matrix infiltration on the dispersion behavior of carbon black agglomerates*, Rubber Chem. Technol., 1995, 68, pp. 836-841
- [LI 97] Q. LI, I. MANAS-ZLOCZOWER, *Comparison of stability and dispersion characteristics of organic pigment agglomerates*, Powder Technol. 92, 17-24 (1997)
- [LOB 06] L. LOBRY, *Contact de Hertz*, Cours sur la Physique des Interfaces et du Contact, Université de Nice, Master 1 Physique des Matériaux, (2006)
- [LOR 80] D. LORIN de la GRANDMAISON, *Contribution à l'étude du comportement des milieux pulvérulents "micro-rhéologie et état statistique des milieux granulaires"*, Thèse de Doctorat, Ecole nationale des Ponts et Chaussées, Université Paris VI (1980)
- [MAN 89] I. MANAS-ZALOCZOWER, D.L. FEKE, *Analysis of Agglomerate Separation in Linear Flow Fields*, Ini. Polymer Process. II, 185 (1989)
- [MAR 98] G. MARRUCCI, N. GRIZZUTI, *Fast flows of concentrated polymers: Predictions of the tube model on chain stretching*, Gazz. Chim. It. 118 (1988)
- [MCL 98] T.C.B. Mc LEISH, R.G. LARSON, *Molecular constitutive equations for a class of branched polymers. The pom-pom polymer*, J. Rheol. 42, 85-101 (1998)
- [MEI 74] B.MEISSNER, *Molecular Mechanisms of Failure in Polymer Nanocomposites*, J. Polym. Sci., 18, 2483 (1974)
- [MEZ 08] M. MEZHERICHER, A. LEVY, *Modelling of particule breakage during drying*, Chem. Eng. Proc. 47, 1404-1411 (2008)
- [MIC 02] MICHELIN, *Tout sur le pneu*, Manufacture française des pneumatiques Michelin, Clermont Ferrand, 2002
- [MIS 01] B.K. MISHRA, C. THORNTON, *Impact breakage of particle agglomerates*, Int. J. Miner. Process. 61, 225-239 (2001)
- [NAK02] N.NAKAJIMA, *Knowledge gap in characterization of reinforcing fillers, structure-processability relation of agglomerates*, Journal of elastomers and plastics vol.34-October 2002

- [OLA 10] B. OLALLA, *Analyse des mécanismes de dispersion élémentaires et globaux de charges minérales dans des polymères : influence de la rhéologie et de la structure de la matrice*. Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet de Saint Etienne (2010)
- [OLM 00] P.D. OLMSTED, O. RADULESCU, C.Y. D.LU, *The Johnson-Segalman model with a diffusion term in cylindrical Couette flow*, J. Rheol. 44, 257 (2000); doi:10.1122/1.551085
- [OZT 93] A. ÖZTEKIN, R.A. BROWN, *Instability of a viscoelastic fluid between rotating parallel disks: analysis for the Oldroyd-B fluid*, J. Fluid Mech. 255, 473-502 (1993)
- [PAT 04] S. PATLAZHAN, Communication personnelle, 2004
- [PHA 04] J. PHALIPPOU, *Aérogels*, Techniques de l'ingénieur réf AF 3609 (2004)
- [PHA 77] PHAN TIEN, R.I. TANNER, *A new constitutive equation derived from network theory*, J. Non Newt. Fluid Mech., 2, 353 (1977)
- [PLU 91] E.P. PLUEDDEMAN, *Silane coupling agent*, Premium Press 2nd Edition, New York (1991)
- [POM 03a] C. POMCHAITAWARD, I. MANAS-ZLOCZOWER, D.L. FEKE, *Lattice Boltzmann simulation of capillary infiltration in agglomerates and beds of fine particles*, Adv. Powder Technol., 14(3), 295-311 (2003)
- [POM 03b] C. POMCHAITAWARD, I. MANAS-ZLOCZOWER, D.L. FEKE, *Investigation of the dispersion of carbon black agglomerates of various sizes in simple-shear flows*, Chem. Eng. Sci. 58, 1859-1865 (2003)
- [POW 82] R.L. POWELL, S.G MASON, *Dispersion by laminar flow*, Amer. Inst. Chem. Eng. J., 28(2), 286 (1982)
- [RAV 08] S. RAVINDRANATH, S.Q. WANG, *Steady state measurements in stress plateau region of entangled polymer solutions: Controlled-rate and controlled-stress modes*, J. Rheol., 52(4), 957-980 (2008)
- [ROU 96] F. ROUQUEROL, *Texture des matériaux pulvérulent ou poreux*, Techniques de l'ingénieur, référence P 1050 (1996)
- [ROU 08] C. ROUX, *Etude rhéo-optique des mécanismes de dispersion de la silice dans des élastomères*, Thèse Doctorat Science et Génie des Matériaux, Ecole des Mines de Paris, Sophia-Antipolis, 2008
- [RUM 62] H. RUMPF, *The strength of granules and agglomerates*, Knepper, W.A. (Ed.), Agglomeration, Interscience, New York; pp. 379-418 (1962)
- [RWE 90] S. P. RWEI, D. L. FEKE, I. MANAS-ZLOCZOWER, *Observation of carbon black agglomerate dispersion in simple shear flows*, Polym. Eng. Sci., 30, 701-706 (1990)
- [RWE 91a] S. P. RWEI, D. L. FEKE, I. MANAS-ZLOCZOWER, *Characterization of agglomerate dispersion by erosion in simple shear flows*, Polym. Eng. Sci., 31, 558-562 (1991)
- [RWE 91b] S.P. RWEI, I. MANAS-ZLOCZOWER, *Observation of carbon black agglomerate dispersion in simple shear flow*, Intern. Polym. Processing VI(2), 98-102 (1991)
- [SAL 09] K. SALEH, P. GUIGON, *Mise en œuvre des poudres - Techniques de granulation humide et liants.*, Techniques de l'Ingénieur, Référence J2254, 10 sept. 2009
- [SAM 05] A. SAMIMI, A. HASSANPOUR, A. GHADIRI, *Single and bulk compressions of soft granules : Experimental study and DEM evaluation*, Chem. Eng. Sci., P 3997 (2005)
- [SCU 02] A. SCURATI, D.L. FEKE, I. MANAS-ZLOCZOWER, *Model and analysis of kinetics erosion in simple shear flows*, Rubber Division Meeting, Savannah, Georgia, april 28th – may 1st (2002)

- [SCU 05] A. SCURATI, D.L. FEKE, I. MANAS-ZLOCZOWER, *Analysis of the kinetics of agglomerate erosion in simple sheara flows*, Chem. Eng. Sci. 60, 6564-6573 (2005)
- [SEY 99] O. SEYVET, *Etude rhéoptique de l'imprégnation et de la dispersion d'agglomérats de silice en suspension dans des polymères*, thèse de doctorat, Ecole nationale Supérieure des Mines de Paris, Sophia-Antipolis (1999)
- [SHI 85] S. SHIGA, M. FURUTA, *Processability of EPR in an internal mixer. II. Morphological changes of carbon black agglomerates during mixing*, Rubber Chem. Technol., 58, 1-22 (1985)
- [SNI 09] F. SNIJKERS, G. D'AVINO, P.L. MAFFETONE, F. GRECO, M. HULSEN, J. VERMANT, *Rotation of a sphere in a viscoelastic liquid subjected to shear flow. Part II. Experimental results*, J. Rheol., 53(2), 459-480 (2009)
- [SNI 11] M. SNICK, *The behaviour of a solid body suspended in a viscoelastic fluid*, Rapport de stage, Sophia Antipolis : Ecole des Mines de Paris, 2011
- [SON 87] R. C. SONNTAG, W. B. RUSSEL, *Structure and breakup of flocs subjected to fluid stresses II. Theory*, J. Colloid Interface Sci., 115(2), 378-389 (1987)
- [SOU 07] F. SOULIE, M.S. EL YOUSOUFI, J.Y. DELENNE, C. VOIVRET, C. SAIX, *Effect of the crystallization of a solute on the cohesion in granular materials*, Powder Technol. 175, 43-47 (2007)
- [STA 02] T.L. STAPLES, D.G. SHAFFER, *Wicking flow in irregular capillaries*, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects 204, 239-250 (2002)
- [STO 87] R.C. STONNATAG, W.B. RUSSEL, *Structure and breakup of flocs subjected to fluid stresses. II. Theory*, J. Colloid Interface Sci. 26, 2071 (1987)
- [THO 99] C. THORNTON, M.T. CIOMOCOS, M.J. ADAMAS, *Numerical simulations of agglomerate impact breakage*, Powder Technol. 105, 74-82 (1999)
- [THO 04] C. THORNTON, L. LIU, *How do agglomerates break?*, Powder Technol., 143-144, 110-116 (2004)
- [TIM 61] S. TIMOSHENKO, S. WOINOWSKY-KRIEGER, *Théorie des plaques et des coques*, Librairie Polytechnique Ch. Beranger 1961, pp 428-436
- [TOK 73] N. TOKITA, I. PLISKIN, *The dependence of processability on molecular weight distribution of elastomers*, Rubber Chem. Technol. 57(46) (1973).
- [VAS 07] N.D. VASSILEVA, D. VAN DEN ENDE, F. MUGELE, J. MELLEMA, *Fragmentation and erosion of two-dimensional aggregates in shear flow*, Langmuir, 23, 2352-2361 (2007)
- [VEN 90] S. VENKATRAMAN, M. OKANO et A. NIXON, *A comparison of torsional and capillary rheometry for polymer melts : the Cox Merz rule revisited*, Polym. Eng. Sci., 30, 308-313 (1990)
- [VIN 10] F. VINCENT, J-C. MAJESTE, C. CARROT, *Mechanisms of dispersion in silica filled elastomers*, PPS (Banff en Juillet 2010)
- [VIN 11] F. VINCENT, J.C. MAJESTE, communication personnelle
- [WAS 21] E.W. Washburn, *The dynamics of capillary flows*, Physical Review 17, 273-283 (1921)
- [WEI 10] C. WEILER, M. WOLKENHAUER, M. TRUNK, P. LANGGUTH, *New model describing the total dispersion of dry powder agglomerates*, Powder Technol. 203, 248-253 (2010)
- [WIT 55] T.W. de WITT, *A Rheological Equation of State which Predicts Non-Newtonian Viscosity. Normal Stresses and Dynamic Moduli*, J. Appl. Phys. 26889 (1955)

-
- [WU 82] S. WU, *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, New York (1982)
- [YAM 97] H. YAMADA, I. MANAS-ZLOCZOWER, D.L. FEKE, *Influence of matrix viscosity and interfacial properties on the dispersion kinetics of carbon black agglomerates*, Powder Technol. 92,163-169 (1997)
- [YAM 98] H.YAMADA, I. MANAS-ZLOCZOWER, D.L. FEKE, *The influence of the matrix viscosity and interfacial properties on the dispersion kinetics of carbon black agglomerates*, Rubber Chem. Technol., 71, 1-16 (1998)
- [YAS 79] K .YASUDA, Ph. D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA (1979)
- [YOU 04] W.B.YOUNG, *Analysis of capillary flows in non-uniform cross-sectional capillaries*, Colloid Surface A, 234, 123-128 (2004)
- [YUA 99] X.-F. YUAN, *Dynamics of mechanical interface inshear-banded flow*, Europhys. Lett. 46, 542–548 (1999)
- [ZAC 09] A. ZACCONE, M. SOOS, M. LATTUADA, H. WU, M.U. BÄBLER, M. MORBIDELLI, *Breakup of dense colloidal aggregates under hydrodynamic stresses*, Physical Review E79, 061401 (2009)
- [ZAR 07] J.F. ZARAGOCI, *Modélisation du comportement d'une particule solide placée dans une matrice newtonienne ou viscoélastique au cours d'un écoulement de cisaillement simple*, Rapport de stage, Sophia Antipolis : Ecole des Mines de Paris, 2007

Mécanismes élémentaires de dispersion de charges de silice dans une matrice élastomère

RESUME :

Ce travail se rapporte à l'étude par rhéo-optique des mécanismes de dispersion et contraintes critiques de dispersion de charges agglomérées dans une matrice SBR en cisaillement simple. L'objectif du travail était de déterminer des leviers pour améliorer l'étape de dispersion d'une charge renforçante pour des applications pneumatiques.

Cette étude a montré que la dispersibilité d'une charge de type noir de carbone ou silice est caractérisée par un niveau de contraintes à atteindre et un mécanisme de dispersion. L'étude de grades de silice de précipitation sous forme microperle et de noir de carbone a permis de montrer que les critères de dispersion des deux charges sont régis par l'organisation interne des granules. La dispersion du noir de carbone est influencée par l'organisation fractale de ses agrégats. Les microperles de silice présentent une organisation interne de type cœur-peau. Le critère de dispersion de la microperle dépend de la cohésion de la peau. Le mécanisme de dispersion observé pour la microperle est lié au chemin de propagation des contraintes au sein de l'agglomérat et donc à la cohésion du cœur de la microperle. Le traitement physico-chimiques des silices avant leur mise en forme permet de modifier la cohésion des microperles et donc le mécanisme et le niveau de contrainte de dispersion.

Mots clés : Dispersion, mécanisme, silice, noir, structure, élastomère, rhéo-optique

Elementary dispersion mechanisms of silica filler in an elastomer matrix

ABSTRACT :

This work reports the rheo-optical study of dispersion mechanisms of reinforcing fillers in an elastomer matrix under shear. The purpose of this work was to determine key parameters for dispersion in order to improve the filler dispersion step in a rubber for pneumatic application.

This study showed that the dispersibility of a filler such as carbon black or silica is characterized by a critical stress to overcome and a dispersion mechanism. The dispersion study of precipitated silica grades in the shape of micropearls and of carbon black showed that the dispersion criteria for the two filler depend on the internal organization of the granules. Carbon black dispersion is dominated by the fractal organization of its aggregates. Silica micropearls present a skin-core-internal organization. The dispersion criterion for silica is linked to the skin cohesion strength. The dispersion mechanism is related to the stress propagation pathway within the micropearl and thus to the cohesion of the core. The chemical-physical treatment of silica surface during their processing enables to modify the cohesion of silica micropearls and consequently the dispersion mechanism and stress level for dispersion.

Keywords : Dispersion, mechanism, silica, carbon black, structure, elastomer, rheo-optics