



Étude rhéo-optique des mécanismes de dispersion de mélanges sous cisaillement simple. 1 Mélanges concentrés de polymères immiscibles. 2 Mélanges polymères-charges poreuse

Marianne Astruc

► To cite this version:

Marianne Astruc. Étude rhéo-optique des mécanismes de dispersion de mélanges sous cisaillement simple. 1 Mélanges concentrés de polymères immiscibles. 2 Mélanges polymères-charges poreuse. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001. Français. NNT : 2001ENMP1014 . tel-00275370

HAL Id: tel-00275370

<https://pastel.hal.science/tel-00275370>

Submitted on 23 Apr 2008

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.

ÉCOLE DES MINES
DE PARIS

Collège doctoral

N° attribué par la bibliothèque

□□□□□□□□□□

THÈSE

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École des Mines de Paris
Spécialité "Science et génie des matériaux"

présentée et soutenue publiquement par
Marianne ASTRUC

le 29 octobre 2001

**ÉTUDE RHEO-OPTIQUE DES MECANISMES DE DISPERSION DE MELANGES
SOUS CISAILLEMENT SIMPLE :**
1. MELANGES CONCENTRES DE POLYMERES IMMISCIBLES
2. MELANGES POLYMERES-CHARGES POREUSES

Directeur de thèse : Edith PEUVREL-DISDIER

Devant le jury composé par:

M. J.L. LEBLANC	Président
M. G. BOSSIS	Rapporteur
M. R. MULLER	Rapporteur
M. Y. DE PUYDT	Examinateur
M. P. NAVARD	Examinateur
Mme E. PEUVREL-DISDIER	Examinatrice

Remerciements

Ce travail a été effectué au Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, à Sophia Antipolis, dans le groupe de recherche Physico-Chimie des Polymères (PCP).

Je remercie Monsieur Jacques Lévy, Directeur de l'Ecole des Mines de Paris, ainsi que la Direction du CEMEF de m'avoir permis de réaliser ma thèse au sein de ce laboratoire. Je remercie également Patrick Navard pour m'avoir accueilli dans son groupe de recherche, pour avoir suivi mon travail avec intérêt et pour le soutien et la confiance qu'il m'a accordé durant ces années.

Je remercie vivement Monsieur Jean L. Leblanc de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je remercie chaleureusement Messieurs Georges Bossis et René Muller d'avoir accepté de juger mon travail en tant que rapporteurs.

Cette thèse n'aurait pu exister sans la participation financière et technique de la société Pirelli Pneumatici. Je remercie tout particulièrement Monsieur Yves De Puydt pour avoir suivi ce travail de près, pour m'avoir accordé sa confiance, ainsi que pour ses remarques et ses critiques très constructives. Je le remercie également d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je tiens à exprimer une profonde reconnaissance à ma Directrice de thèse Madame Edith Peuvrel-Disdier pour son soutien constant, son dévouement et pour nos nombreuses discussions enrichissantes. Je n'oublierai pas l'aide immense qu'elle a pu m'apporter durant cette dernière année et qui m'a permis une fin de rédaction à 900km du CEMEF beaucoup moins difficile !

Je souhaite exprimer ma gratitude aux personnes que j'associe pleinement à ce travail : Sylvie Vervoort et Steven Rush pour leur rigueur et leur gentillesse et Oswald Nouatin avec qui j'ai découvert « les joies du numérique ». Un grand merci à Christian Peiti, Michel-Yves Perrin, Suzanne Jacomet, Joe Genna, Francis Fournier, Alain Le Floc'h et l'ensemble du groupe EII pour leur disponibilité et leur aide technique au jour le jour. Merci aussi à toutes les personnes qui m'ont aidé à résoudre les petits soucis de fin de thèse et qui se reconnaîtront.

J'exprime également toute ma sympathie aux personnes qui par leur bonne humeur et leur gentillesse ont rendu la vie au labo et les pauses café encore plus agréables : mes compagnons de table Serge et Carole, mais également Etienne, Karim, Arnaud, Philippe, Jérôme, Olivier, Michaëla, Sylvie, Mike, Sabine et tous ceux que je n'ai pas cités....

Ces remerciements ne sauraient être complets sans penser à tous ceux qui ont fait que cette thèse m'a apporté plus qu'un enrichissement scientifique : mes compagnons de bureau, de poudreuse, de Graillon et de dîners « patates, rires et chansons »: Jojo, Hervé et son casque rouge, Eric (pas ses bouteilles), Gillou, Fabrice & Fabrice, Gaëlle, Anne-Sophie, Cathy, Jérôme, Elisabeth, Robert, Béra, Seb, Hugues...

Je remercie enfin et surtout Erwan pour son soutien au quotidien et mes parents qui m'ont donné la force et la chance de réaliser ces études...

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
----------------------------	---

PARTIE I: ÉTUDE RHÉO-OPTIQUE DE MÉLANGES CONCENTRÉS DE POLYMÈRES

IMMISCIBLES.....	5
------------------	---

Chapitre I.1: Résumé des travaux.....	6
---------------------------------------	---

I. Introduction	8
-----------------------	---

II. Quelques rappels de la littérature	10
--	----

III. Produits de l'étude et montages expérimentaux	13
--	----

IV. Les principaux résultats.....	16
-----------------------------------	----

Chapitre I.2: Étude rhéo-optique d'un mécanisme d'inversion de phases induit par un cisaillement simple.	21
---	----

<i>Inversion de phases induite par l'écoulement dans des mélanges de polymères immiscibles contenant un polymère cristal liquide</i>	<i>24</i>
--	-----------

I. Introduction	24
-----------------------	----

II. Dispositifs expérimentaux et procédures de préparation	28
--	----

III. Résultats et discussion.....	33
-----------------------------------	----

IV. Conclusions	49
-----------------------	----

<i>Influence du rapport d'élasticité sur le point d'inversion de phases dans un mélange de polymères immiscibles</i>	<i>52</i>
--	-----------

I. Introduction	52
-----------------------	----

II. Matériaux	53
---------------------	----

III. Résultats et discussion.....	54
-----------------------------------	----

IV. Conclusion.....	56
---------------------	----

PARTIE II: ÉTUDE RHÉO-OPTIQUE DE MÉLANGES CHARGES-POLYMÈRE	57
--	----

Chapitre II.1: Résumé des travaux.	58
---	----

I. Introduction.	61
-----------------------	----

II. Quelques rappels de la littérature	63
--	----

III. Matériaux et dispositifs expérimentaux.....	74
--	----

IV. Résumé du chapitre II.2.....	81
----------------------------------	----

V. Résumé du chapitre II.3.....	85
---------------------------------	----

VI. Résumé du chapitre II.4.....	90
----------------------------------	----

Chapitre II.2: Influence de la viscoélasticité de la matrice sur les mécanismes de dispersion de charges.....	95
---	----

I. Introduction	97
-----------------------	----

II. Étude expérimentale sur des fluides modèles	99
---	----

III. Simulation numérique	108
---------------------------------	-----

IV. Conclusion.....	112
Chapitre II.3: Dispersion de charges dans des élastomères par rhéo-optique.	119
<i>Étude rhéo-optique des mécanismes de dispersion d'agglomérats de noir de carbone dans des</i>	
<i>élastomères non-réticulés.....</i>	122
I. Introduction.	122
II. Matériel et procédures expérimentales.....	124
III. Description des mécanismes de dispersion.	126
IV. Discussion	130
V. Conclusion	139
<i>Imprégnation d'agglomérats de silice par des élastomères non-réticulés</i>	144
I. Introduction	144
II. Matériel et procédures expérimentales.....	146
III. Résultats	150
IV. Discussion	152
V. Conclusion	157
<i>Décohésion autour des agglomérats de silice.....</i>	165
I. Introduction.	165
II. Partie expérimentale.....	166
III. Résultats et discussion.....	166
IV. Conclusion.....	169
Chapitre II.4: Dispersion d'agglomérats de noir de carbone dans des élastomères avec un malaxeur. 171	
I. Introduction	173
II. Le temps d'incorporation du noir de carbone: bibliographie.....	173
III. Faible concentration de noir de carbone	177
IV. Forte concentration de noir de carbone.....	184
V. Conclusions.....	195
Chapitre II.5: Bilan rhéo-optique /malaxeur	198
CONCLUSION GÉNÉRALE	205
ANNEXES	210

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La réalisation de mélanges de polymères apparaît depuis quelques années comme un moyen d'accéder à des matériaux offrant des propriétés souvent inaccessibles par la synthèse directe d'homopolymères ou de copolymères. Depuis le début des années 1980, le nombre de mélanges de polymères commercialisés n'a cessé de croître alors que pendant la même période, très peu de nouveaux polymères de base sont apparus. Cette croissance des mélanges repose essentiellement sur des raisons économiques, la structure industrielle requise pour leur production étant plus légère que celle requise pour la production d'une nouvelle molécule. Dans son principe même, la mise au point de mélanges permet souvent de mieux approcher le rapport performance/coût nécessaire aux applications.

On rencontre sur le marché essentiellement deux types de mélanges:

- **les mélanges de polymères immiscibles** dont les propriétés du produit fini sont des combinaisons plus ou moins favorables des propriétés des polymères constitutifs. A quelques rares exceptions près, ces mélanges sont obtenus par mélange à l'état fondu de deux polymères et souvent d'un troisième composant jouant le rôle de compatibilisant nécessaire pour le développement d'une morphologie contrôlée permanente. On peut rencontrer des morphologies dispersées où l'un des deux constituants, le plus souvent le composant minoritaire, forme des petites gouttelettes noyées dans une phase continue de l'autre constituant ou des morphologies co-continues où les deux phases apparaissent continues et interpénétrées. Il existe également quelques mélanges de polymères miscibles, mais hormis le célèbre Noryl de General Electric Plastics apparu au début des années 70, leur utilisation commerciale reste très atypique;
- **les polymères chargés** obtenus par dispersion lors de la phase de mélangeage d'agglomérats de particules solides (fibres, noirs de carbone, silices, argiles...) dans une matrice de polymère ou de mélange de polymères. Ces charges sont utilisées principalement pour leurs propriétés renforçantes, conductrices ou colorantes. Mais elles peuvent également être utilisées dans un but économique pour réduire le coût d'un polymère en le mélangeant à un matériau solide meilleur marché. Selon les propriétés attendues du produit fini, on cherchera à avoir différents états de dispersion des charges (taille plus ou moins grande des agglomérats, répartition homogène des charges dans la matrice polymère ou encore formation de réseaux localisés dans un des constituants ou à l'interface).

Les principaux outils utilisés dans l'industrie des polymères pour l'opération de mélange sont les extrudeuses monovis ou bi-vis, le mélangeur interne et la calandre. Lors de l'opération de mélange mécanique, les propriétés rhéologiques et physico-chimiques des constituants et les conditions de mise en œuvre (écoulement complexe imposé, température, temps de séjour...) vont contrôler la morphologie et par conséquent les propriétés du produit fini. On comprend donc la nécessité d'arriver à contrôler l'évolution de cette morphologie lors du procédé de mise en œuvre.

Bien que la littérature présente un grand nombre de travaux consacrés à l'influence des différents procédés de mise en œuvre sur les morphologies finales des mélanges de polymères ou des polymères chargés, la plupart d'entre eux corrélient des mesures rhéologiques à des observations ultérieures de la morphologie une fois le procédé de mise en œuvre ou la mesure rhéologique terminés. Ils ne permettent pas toujours de comprendre comment évolue la morphologie pendant le procédé de mise en œuvre.

Les techniques rhéo-optiques qui permettent d'observer in-situ pendant un écoulement l'évolution de la structure sont donc particulièrement adaptées pour étudier ces mécanismes. La plupart des travaux réalisés en rhéo-optique sur les mélanges ont permis de développer des méthodologies pour étudier in-situ pendant l'écoulement l'évolution de la morphologie de mélanges en vue de prédire leur morphologie finale. Ces travaux ont été réalisés, en majorité, sur des fluides modèles newtoniens, transparents et liquides à l'ambiante. Jusqu'à présent, l'utilisation de ces techniques pour l'étude de la dispersion de mélanges de polymères immiscibles a été limitée à des mélanges de fluides modèles immiscibles faiblement concentrés. Son utilisation pour l'étude de la dispersion de charges a également été réalisée dans des fluides modèles en régime dilué.

Le travail qui suit a pour but de continuer dans cette voie en utilisant la rhéo-optique pour étudier la dispersion de mélanges qui se rapprochent plus des conditions industrielles. Nous avons donc choisi deux applications distinctes qui constituent les deux parties de ce manuscrit:

- la première partie est consacrée à une ***étude rhéo-optique sur des mélanges concentrés de polymères immiscibles***. Des mécanismes d'inversion de phases peuvent apparaître, notamment lors du procédé d'extrusion, lorsque l'on mélange deux polymères dans des concentrations proches de 1:1. Ces mécanismes peuvent avoir des conséquences dramatiques sur les propriétés finales du matériau si le composant que l'on attendait comme la phase dispersée constitue en sortie de filière la phase continue. Mais ces mécanismes peuvent également être utilisés pour réaliser des mélanges où la phase minoritaire est la phase continue. Comprendre ces mécanismes pour mieux les contrôler constitue donc un intérêt industriel non négligeable. Nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement au mécanisme d'inversion de phases induit par un cisaillement simple. Cette étude porte sur des fluides modèles mais dans des concentrations qui, bien que rencontrées dans des mélanges industriels, n'ont à notre connaissance, jamais été étudiées in-situ;
- la deuxième partie porte sur une ***étude rhéo-optique de mélanges polymère/charges***. Nous nous sommes intéressés à des élastomères chargés en noir de carbone utilisés dans le secteur des pneumatiques. Le noir de carbone est utilisé dans les pneumatiques pour augmenter la résistance à l'abrasion et au déchirement, limiter l'échauffement interne et améliorer l'adhésion entre les renforts métalliques des pneus et les élastomères. Afin d'optimiser les propriétés renforçantes de ces noirs de carbone, il est nécessaire d'obtenir une dispersion fine et

homogène des particules de noir de carbone dans l'ensemble du mélange. Mais selon les élastomères et les noirs utilisés, cet objectif n'est pas toujours atteint, sinon au prix de temps de procédés longs et donc trop coûteux pour l'industriel. Afin d'optimiser les temps de mise en œuvre, il s'avère donc nécessaire de comprendre comment se dispersent les agglomérats de noir de carbone au cours du procédé de mélangeage dans différents élastomères. C'est dans ce cadre que nous proposons d'utiliser la rhéo-optique. Nous nous sommes donc intéressés aux mécanismes de dispersion de noirs de carbone dans différents élastomères par des outils rhéo-optiques avec pour objectif d'expliquer les cinétiques de dispersion et les morphologies finales des mélanges préparés dans un mélangeur. Ce système {noir de carbone + élastomère} a été choisi tant pour son intérêt industriel que scientifique dans la mesure où, jusqu'à ce jour, aucune étude rhéo-optique de dispersion de charges n'a été menée sur des élastomères industriels.

La deuxième partie de cette étude a été réalisée en collaboration avec la société PIRELLI PNEUMATICI S.p.A.

La plupart des chapitres de ce manuscrit ont été ou seront publiés dans un futur proche. Ainsi tous les chapitres peuvent être lus indépendamment les uns des autres. Cela peut donc entraîner dans le texte quelques duplications dont le lecteur ne nous tiendra pas rigueur.

PARTIE I

ÉTUDE RHÉO-OPTIQUE DE MÉLANGES CONCENTRÉS DE POLYMÈRES IMMISCIBLES

CHAPITRE I.1

Résumé des travaux.

Ce chapitre résume les travaux que nous avons réalisés, en rhéo-optique, sur les mélanges concentrés de polymères en écoulement. Après une présentation des objectifs de cette étude, nous faisons quelques rappels de la bibliographie concernant la morphologie des mélanges immiscibles concentrés et plus particulièrement les différents critères d'inversion de phases. Nous présentons ensuite notre démarche expérimentale et les principaux résultats.

SOMMAIRE

I. INTRODUCTION	8
Objectifs de l'étude	10
II. QUELQUES RAPPELS DE LA LITTÉRATURE.....	10
III. PRODUITS DE L'ÉTUDE ET MONTAGES EXPÉRIMENTAUX	13
III.1. Choix des matériaux.....	13
III.2. Montage rhéo-optique	14
III.3. Conditions expérimentales.....	15
IV. LES PRINCIPAUX RÉSULTATS	16
IV.1. Morphologies transitoires	16
IV.2. Déformation nécessaire à l'établissement du régime stationnaire.....	16
IV.3. Comparaison avec les différents modèles d'inversion de phases	17
RÉFÉRENCES.....	19

I. INTRODUCTION

De part leur nature macromoléculaire, la plupart des polymères sont immiscibles. Ainsi, pour des raisons thermodynamiques, le mélange de deux polymères donne, dans la plupart des cas, un système hétérogène avec deux phases distinctes. En général, la morphologie de ces mélanges multiphasés dépend fortement de leur composition, des propriétés viscoélastiques de chaque constituant, de la tension interfaciale entre les phases et des conditions de mélange.

Aux faibles concentrations, ces mélanges présentent une morphologie constituée d'inclusions (la phase dispersée) contenues dans une matrice (la phase continue). Selon les conditions de mélangeage de l'ensemble {matrice + inclusions}, les inclusions peuvent prendre une forme sphérique, ellipsoïdale ou fibrillaire (Fig. I-1).

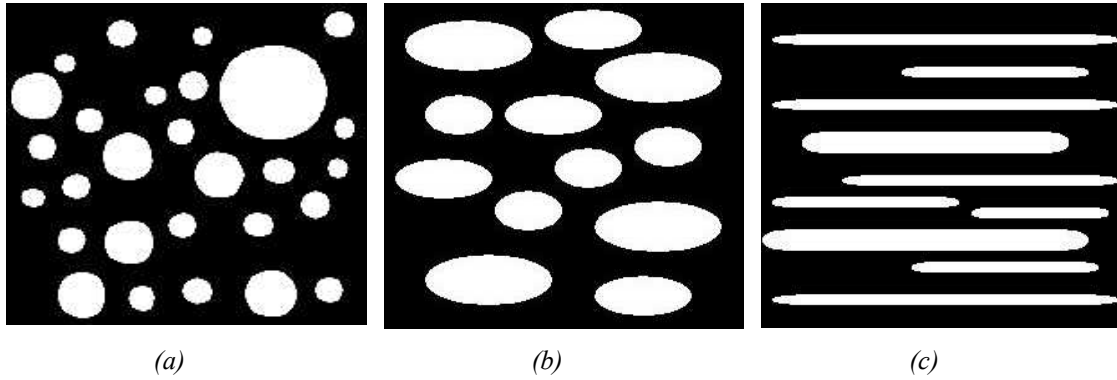


Figure I- 1: Morphologie d'inclusions sphériques (a), ellipsoïdales (b) et fibrillaires (c).

Le rayon des inclusions d'un mélange soumis à un champ de cisaillement est déterminé par un équilibre entre les contraintes de cisaillement ($\eta_m \dot{\gamma}$) et les contraintes interfaciales (Γ/R) défini par le nombre capillaire Ca :

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R}{\Gamma} \quad (Eq.I- 1)$$

où Γ est la tension interfaciale, R le rayon des inclusions, η_m la viscosité de la phase continue et $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement. Quand Ca est inférieur à une valeur critique Ca_{cr} , les inclusions sont stables dans le champ de cisaillement et prennent une forme ellipsoïdale. Quand Ca est supérieur à Ca_{cr} , les inclusions sont instables, s'étirent en longs filaments avant de se rompre en des gouttelettes plus petites. Le nombre capillaire critique dépend du rapport des viscosités des deux constituants [Grace 1982]. Expérimentalement, la taille des gouttes est bien souvent supérieure à celle déterminée à partir du nombre capillaire critique car sous cisaillement simple, les gouttes vont coalescer en des inclusions

plus grandes [Elmendorp 1986a, Rusu 1997]. L'élasticité des composants du mélange peut également contribuer à une augmentation de la taille des inclusions [Mighri, *et al.* 1998].

En augmentant la concentration de la phase dispersée, des morphologies co-continues vont se former dans une gamme de concentration autour du point d'inversion de phases (Fig.I-2). On appelle communément dans la littérature point d'inversion de phases la concentration critique au delà de laquelle, pour un processus de mélangeage donné, la phase dispersée devient continue et vice-versa. Ainsi, la concentration d'inversion de phases peut être considérée comme le centre de l'intervalle de co-continuité.

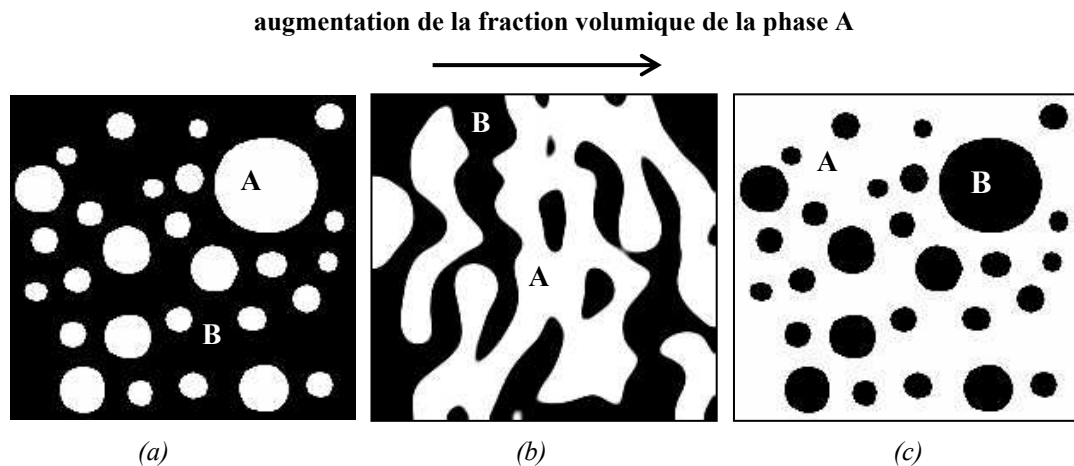


Figure I- 2: Selon les paramètres rhéologiques et les fractions volumiques des composants A et B, la phase A est dispersée **(a)**, les phases A et B sont co-continues **(b)** ou la phase A est continue **(c)**.

Dans la plupart des cas, la phase volumiquement majoritaire constitue la phase continue. Mais de sa tendance à s'écouler autour de la phase la plus visqueuse, la phase la moins visqueuse a également tendance à former une phase continue. Ainsi en changeant le comportement rhéologique des deux constituants pendant une phase de mélangeage, des phénomènes d'inversion de phases peuvent se produire.

Plusieurs modèles semi-empiriques basés sur les paramètres rhéologiques des deux constituants du mélange permettent de prédire de manière plus ou moins approximative la concentration critique d'inversion de phases. Cependant à notre connaissance, il existe dans la littérature peu d'études théoriques ou expérimentales sur les mécanismes qui, sous l'influence d'un écoulement, peuvent amener un mélange avec une morphologie d'inclusions de A dans une matrice de B à une morphologie inverse. La détermination du point d'inversion de phases, pour une composition donnée, en terme de conditions de mélangeage ou d'écoulement est une approche peu rencontrée.

Objectifs de l'étude

Le but de ce travail est d'étudier, par des outils rhéo-optiques, un mécanisme d'inversion de phases induit par écoulement. Nous cherchons à observer et à comprendre par quels mécanismes un mélange constitué d'une phase de polymère A dispersée dans une phase de polymère B pourra passer à une morphologie inverse (la phase B dispersée dans la phase A) sous l'action d'un écoulement. Nous devons pour cela :

- déterminer des procédures expérimentales permettant d'obtenir, de manière contrôlée, des mécanismes d'inversion de phases (choix de l'écoulement à imposer et des caractéristiques rhéologiques de chaque composant). Nous nous sommes basés sur les différents modèles prédisant les phénomènes d'inversion de phases rencontrés dans la littérature pour définir les conditions expérimentales;
- nous affranchir des difficultés rhéo-optiques liées à l'utilisation de mélanges concentrés (turbidité, identification des deux phases);
- trouver un système de deux polymères immiscibles aux propriétés rhéologiques et optiques adéquates.

II. QUELQUES RAPPELS DE LA LITTÉRATURE

Différents critères d'inversion de phases ont été présentés dans la littérature. Les premiers proposés sont des modèles semi-empiriques basés sur la viscosité de chaque constituant [Avgeropoulos, *et al.* 1976, Jordhamo, *et al.* 1986, Miles et Zurek 1988, Paul et Barlow 1980]. Selon la viscosité et les fractions volumiques de chaque constituant, trois cas de figures peuvent se présenter:

$$\frac{\eta_A}{\eta_B} \cdot \frac{\Phi_B}{\Phi_A} \begin{cases} > 1 : \text{la phase B est continue} \\ = 1 : \text{les deux phases sont co - continues} \\ < 1 : \text{la phase A est continue} \end{cases} \quad (\text{Eq.I- 2})$$

avec Φ_A et Φ_B les fractions volumiques des phases A et B et η_A et η_B leurs viscosités.

Ces modèles ne restent valables que dans la mesure où les deux composants ont des viscosités et des élasticités du même ordre de grandeur [Mekhilef et Verhoogt 1996, Valenza, *et al.* 1993, Zhang, *et al.* 1996].

En considérant qu'au point d'inversion de phases, une émulsion de gouttes de polymère A dans une matrice de polymère B a la même viscosité qu' une émulsion de gouttes de polymère B dans une matrice de polymère A, Utracki et al. établissent une expression valable pour les rapports de viscosités

différents de l'unité, basée sur la théorie de percolation [Lyngaae-Jorgensen et Utracki 1991, Utracki 1991] vérifiée par Mekhilef et Vergoogt [Mekhilef et Verhoogt 1996].

D'autres modèles [Luciani, *et al.* 1993, Metelkin et Blekht 1984] sont basés sur le principe d'instabilité d'un filament [Elmendorp 1986b, Tomotika 1935]. Metelkin et Blekht considèrent que la phase dispersée sera celle pour laquelle le temps de rupture des filaments est le plus court. Luciani et al. ont émis une hypothèse quant aux mécanismes permettant le passage à une morphologie inverse. Si la stabilité d'une forme fibrillaire est supérieure à celle d'une structure nodulaire, les fibres peuvent se développer et coalescer afin de donner une structure co-continue dans la zone d'inversion de phases. Les auteurs supposent qu'il y a formation d'une structure bi-fibrillaire. A l'inversion de phases, les filaments sont supposés avoir même longueur et même stabilité. Son critère d'inversion de phases semble donner des résultats satisfaisants quel que soit le rapport de viscosités.

Tous ces critères dépendent principalement du rapport des viscosités et des fractions volumiques. Si les deux polymères ont des composantes élastiques très différentes, les critères présentés ci-dessus ne correspondent plus aux observations expérimentales [Favis et Chalifoux 1988, Valenza, *et al.* 1993]. Van Oene a démontré que le composant le moins élastique a tendance à former des inclusions à l'intérieur du composant le plus élastique, afin de minimiser l'énergie libre du système [Oene 1972]. Bourry et Favis ont donc proposé le critère suivant [Bourry et Favis 1998]:

$$\frac{G'_B}{G'_A} \cdot \frac{G''_A}{G''_B} \cdot \frac{\Phi_B}{\Phi_A} \begin{cases} > 1 : \text{la phase B est continue} \\ = 1 : \text{les deux phases sont co - continues} \\ < 1 : \text{la phase A est continue} \end{cases} \quad (Eq.I- 3)$$

avec G'_i et G''_i les modules élastiques et visqueux des composants i et Φ_i leur fraction volumique. Cette équation (Eq.I-3) a été établie de manière empirique. Les auteurs montrent que sur des systèmes où le composant le plus visqueux est aussi le plus élastique, elle donne des résultats plus satisfaisants que les modèles présentés précédemment.

Les différents critères énoncés ci-dessus déterminent la concentration pour laquelle une structure co-continue est attendue. Mais expérimentalement la co-continuité est plutôt observée sur une gamme de concentration qu'en un point unique. Plus récemment, Willemse *et al.* ont proposé un modèle basé à la fois sur des considérations géométriques permettant d'obtenir la co-continuité et sur des considérations micro-rhéologiques (conditions de déformation des inclusions) permettant d'arriver à de telles géométries [Willemse, *et al.* 1998]. Ils déterminent la fraction volumique minimale de la phase dispersée ($\Phi_{d,cc}$) pour que celle-ci forme une structure continue par:

$$\frac{1}{\Phi_{d,cc}} = 1.38 + 0.0213 \left(\frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\gamma_{AB}} \cdot R_0 \right)^{4.2} \quad (Eq.I- 4)$$

où η_m , γ_{AB} , $\dot{\gamma}$ et R_0 sont respectivement la viscosité de la matrice, la tension interfaciale, le taux de cisaillement et le rayon de la sphère de volume équivalent aux inclusions de la phase dispersée. En intervertissant dans l'équation (Eq.I- 4), le rôle de chaque composant, on peut aussi déterminer une fraction volumique maximale pour laquelle on a co-continuité. On peut ainsi déterminer une gamme de concentration pour laquelle on attend une structure co-continue, plutôt qu'un point unique. Expérimentalement, les auteurs ont montré qu'une augmentation de la tension interfaciale réduisait la gamme de concentration pour laquelle on avait co-continuité [Willemse, *et al.* 1999]. D'autres auteurs ont montré expérimentalement qu'une diminution de la tension interfaciale n'avait pas d'influence sur le point d'inversion de phases [Roover, *et al.* 1997, Zhang, *et al.* 1996]. Ceci n'est pas forcément en contradiction avec Willemse *et al.* si on considère que le point d'inversion de phase correspond à la fraction volumique moyenne pour laquelle on a co-continuité.

Il existe également des phénomènes d'inversion de phases liés à des mélanges réactifs ou des différences de température de fusion des deux composants pour lesquels le temps de mélangeage a une importance capitale [Ratnagiri et Scott 1996, Shih 1992, Shih 1995, Sundararaj 1996]. Mais ces paramètres ne sont pas pris en compte dans les modèles présentés ci-dessus.

La plupart de ces modèles traitent les inversions de phases en termes de composition des mélanges et non pas en termes d'évolution morphologique au sein du mélange. Seuls les modèles basés sur le principe d'instabilité d'un filament et le modèle de Willemse tiennent compte de la déformation des inclusions soumises à un écoulement. Luciani *et al.* fournissent une interprétation intéressante du passage à la morphologie inverse [Luciani, *et al.* 1993]. Ils expliquent l'inversion de phases par une déformation des inclusions en longs filaments jusqu'à ce que les inclusions et la matrice forment une structure bifibrillaire. On aura une inversion de phases si le temps de rupture des filaments formés à partir de la matrice est le plus court.

Il nous semble en tout cas difficile de s'intéresser à une inversion de phases en écoulement sans considérer l'effet de l'écoulement sur la déformation des inclusions. Les modèles de Luciani et de Willemse ne tiennent malheureusement pas compte de l'élasticité des deux phases. On sait pourtant que ce paramètre va influencer à la fois sur la forme et les temps de rupture des inclusions [Ghodgaonkar et Sundararaj 1996, Levitt, *et al.* 1996, Mighri, *et al.* 1998].

III. PRODUITS DE L'ÉTUDE ET MONTAGES EXPÉRIMENTAUX

III.1. Choix des matériaux

Même si le rapport des viscosités n'est pas le seul paramètre qui va déterminer l'inversion de phase en écoulement, on peut penser qu'en jouant sur le rapport des viscosités, via une modification du taux de cisaillement, on pourra passer d'une morphologie d'inclusions de A dans une matrice de B à une matrice de A contenant des inclusions de B.

Afin de faire une étude phénoménologique des mécanismes d'inversions de phases induites par un cisaillement simple, nous allons choisir des mélanges avec un polymère newtonien et avec un polymère pseudo-plastique de façon à ce que les courbes de viscosité en fonction du taux de cisaillement se croisent.

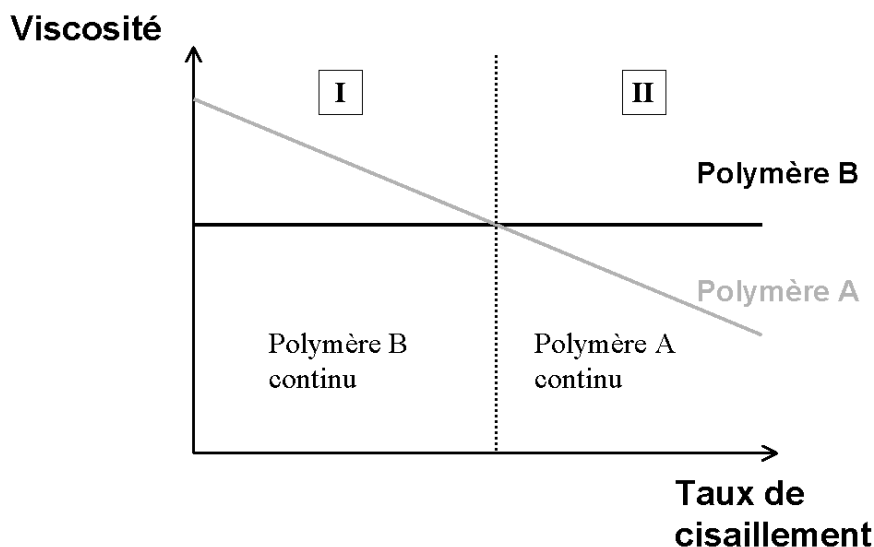


Figure I- 3: Représentation schématique du comportement rhéologique recherché. Les morphologies définies dans les zones I et II correspondent à des mélanges 50/50.

Les mélanges seront préalablement préparés à des taux de cisaillement suffisamment faibles pour que le polymère newtonien soit le moins visqueux et constitue la matrice (zone I de la figure I-3). Puis nous soumettrons les mélanges à un saut du taux de cisaillement tel que le fluide newtonien devienne le plus visqueux et se présente sous forme d'inclusions à l'intérieur de la matrice pseudo-plastique (zone II de la figure I-3).

Pour ce faire, nous utilisons des mélanges de polydiméthylsiloxane (PDMS) et de solution aqueuse d'hydroxypropylcellulose (HPC50%). Ces deux polymères possèdent les propriétés rhéologiques et optiques adéquates:

- les deux constituants sont immiscibles;
- à faible taux de cisaillement ($<8\text{s}^{-1}$), le PDMS garde un comportement newtonien tandis que la solution d'HPC est fortement pseudo-plastique (voir Figure 1 du chapitre I.2);
- la solution HPC50% est dans une phase mésomorphe. Elle est donc biréfringente. L'observation des mélanges PDMS/HPC50% par microscopie optique entre polariseurs croisés permettra d'identifier les deux composants. Le PDMS apparaîtra noir et l'HPC50% clair.

III.2. Montage rhéo-optique

Les observations d'évolution de la morphologie de nos mélanges en cisaillement simple sont effectuées grâce à un montage rhéo-optique composé de trois parties principales (Figure I-4):

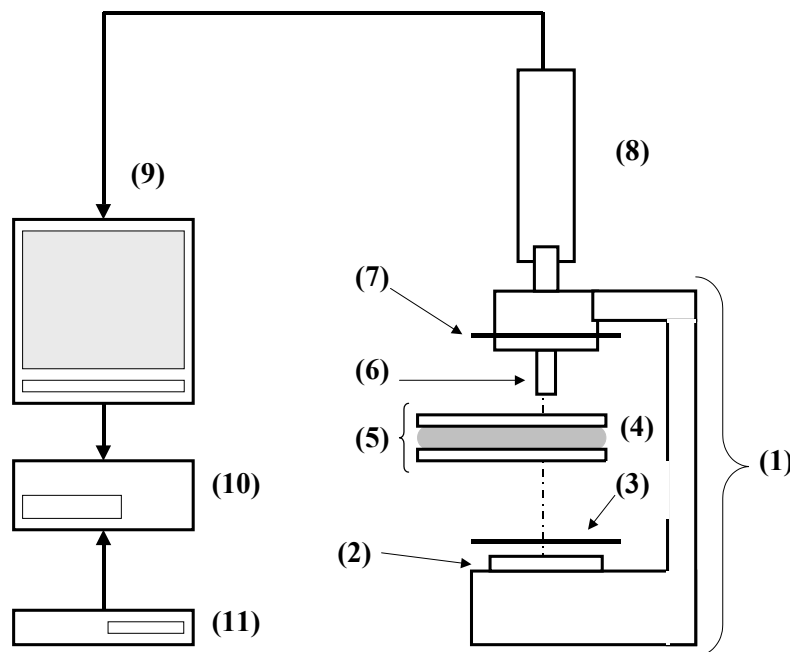


Figure I- 4: Représentation schématique du montage rhéo-optique : (1) microscope optique, (2) source de lumière blanche, (3) polariseur, (4) échantillon, (5) platine de cisaillement, (6) objectif, (7) analyseur, (8) caméra CCD, (9) moniteur, (10) magnétoscope et (11) générateur de codes.

- une platine de cisaillement LINKAM CSS 450. Elle est constituée de deux plans transparents de haute qualité optique permettant l'observation de l'échantillon à un rayon de 7,5mm. Elle est pilotée par un ordinateur utilisant le logiciel Linksys 1.41. On peut ainsi faire varier la hauteur de l'entrefer, imposer une vitesse de rotation au plan inférieur, chauffer l'échantillon et contrôler sa température. Son refroidissement est assuré par un réfrigérateur HAAKE EK12 indépendant de la platine;

- un système optique composé des éléments suivants :
 - un microscope LEITZ Metallux 3 équipé d'objectifs $\times 5$ et $\times 10$ et d'une source de lumière blanche. Un dispositif permet de fixer la platine de cisaillement sur le microscope;
 - une caméra vidéo couleur COHU CCD adaptée sur le microscope et reliée à un moniteur;
 - un polariseur et un analyseur pouvant être placés avant et après la platine respectivement;
- un système d'acquisition d'images. 25 images par seconde sont enregistrées avec un magnétoscope Betacam SONY UVW-1400AP. Un générateur de code SONY FCG 700 attribue un code à chaque image enregistrée et permet un suivi temporel de l'enregistrement.

III.3. Conditions expérimentales

Nous travaillons sur des mélanges PDMS / HPC50% de concentration de PDMS variant de 55 à 70% en volume. De telles concentrations impliquent une importante turbidité de nos mélanges. Nous sommes donc obligés de travailler sur des systèmes de faible épaisseur (hauteur d'entrefer inférieure à 100 μm). Nous avons cependant vérifié qu'une variation de hauteur d'entrefer ne modifiait pas de manière significative l'évolution des morphologies observées.

Les mélanges préparés ont, initialement, au repos, une morphologie globulaire où des gouttes d'HPC50% sont dispersées dans une matrice de PDMS (le PDMS étant le moins visqueux au repos).

Nous appliquons un cisaillement simple à taux de cisaillement constant sur les mélanges initialement au repos. Le taux de cisaillement est choisi de telle sorte que le rapport des viscosités des deux composants s'inverse et que le PDMS devienne le composant le plus visqueux. Nous observons le régime transitoire puis nous arrêtons le cisaillement après que le mélange ait atteint un régime stationnaire.

Nous étudions:

- l'évolution de la morphologie en fonction de la quantité de déformation appliquée;
- la morphologie en régime stationnaire;
- la quantité de déformation nécessaire pour atteindre ce régime stationnaire;
- l'évolution de la morphologie après arrêt de l'écoulement.

Nous nous intéressons plus particulièrement à:

- l'influence de la concentration pour un taux de cisaillement donné (concentration de PDMS de 55 à 70% vol. pour un taux de cisaillement de 10s^{-1});
- l'influence du taux de cisaillement pour une concentration donnée (taux de cisaillement variant de 0.8 à 30s^{-1} pour une concentration de 63% vol. de PDMS).

IV. LES PRINCIPAUX RÉSULTATS

Le protocole expérimental basé sur le croisement des courbes de viscosité via le taux de cisaillement permet bien de produire une inversion de phases.

IV.1. Morphologies transitoires

Nous avons pu observer une série de différentes morphologies transitoires conduisant à l'établissement de la morphologie stationnaire en écoulement. Selon les mélanges, cette morphologie stationnaire correspond soit à un raffinement de la morphologie initiale, soit à une morphologie inversée. Le régime transitoire peut se diviser en quatre étapes, avec pour chacune d'entre elles une morphologie caractéristique associée:

- 1^{ère} étape ($t_0 \sim t_0 + 10$ s), morphologie bi-fibrillaire;
- 2^{ème} étape ($t_0 + 10$ s $\sim t_0 + 60$ s), apparition de larges domaines de PDMS.
- 3^{ème} étape ($t_0 + 60$ s $\sim t_0 + 600$ s), morphologie de bandes parallèles à la direction de l'écoulement;
- 4^{ème} étape ($t_0 + 600$ s $\sim t_0 + 10000$ s), homogénéisation de la morphologie. Soit on observe une inversion de phase qui se propage à tout l'échantillon (des inclusions de PDMS sont dispersées dans une phase continue d'HPC50%), soit il n'y a pas d'inversion de phases et le cisaillement a simplement entraîné un raffinement de la morphologie initiale (des inclusions d'HPC50% encapsulant des gouttes de PDMS sont dispersées dans une matrice de PDMS).

A tout moment dans le mélange, on peut observer des mécanismes de rupture et de coalescence. Mais quelle que soit la morphologie stationnaire, on n'observe pas de différences entre les trois premières étapes. C'est la dernière étape, la plus longue, qui sera déterminante. Le point crucial semble être le temps de rupture des filaments des deux phases à l'interface entre les bandes observées.

Ainsi, pour chaque concentration, on a une certaine probabilité d'avoir une inversion de phases ou un raffinement de la morphologie initiale. Cette probabilité d'inversion de phases augmente avec la concentration de la phase initialement dispersée. On n'a donc pas, pour un taux de cisaillement donné, une concentration critique d'inversion de phases, mais bien une gamme de concentration sur laquelle une inversion de phase est possible.

IV.2. Déformation nécessaire à l'établissement du régime stationnaire

Expérimentalement, nous montrons qu'en augmentant la concentration de la phase initialement dispersée, on diminue la quantité de déformation nécessaire à l'établissement d'une inversion de phases et on augmente celle nécessaire au raffinement de la morphologie initiale. De plus, pour une concentration fixée, on constate que la quantité de déformation à imposer pour atteindre le régime stationnaire augmente avec le taux de cisaillement, bien que le rapport des viscosités reste identique.

Ceci est observé aussi bien dans le cas d'inversion de phases que dans le cas du raffinement de la morphologie initiale.

Si on considère que le principal mécanisme qui amène le mélange à sa morphologie finale est une compétition entre les temps de rupture des filaments de chaque composant à l'interface des larges bandes formées durant la 3^{ème} étape du régime transitoire via des instabilités de Rayleigh, on montre que:

$$t_3 \propto (1 - \Phi_{PDMS}) \text{ dans le cas d'un raffinement} \quad (Eq.I- 5)$$

$$t_3 \propto \Phi_{PDMS} \text{ dans le cas d'une inversion de phases} \quad (Eq.I- 6)$$

ou t_3 est le temps du régime transitoire et Φ_{PDMS} la concentration en PDMS. C'est ce que l'on mesure expérimentalement. L'influence du taux de cisaillement peut également s'expliquer par ce modèle. A partir des résultats de Tsakalos et al. [Tsakalos, *et al.* 1998] montrant qu'en cisaillement simple une augmentation du taux de cisaillement induit une augmentation du temps nécessaire à la rupture d'un filament isolé, nous établissons que:

$$\text{Déformation} \propto \dot{\gamma}^2 \quad (Eq.I- 7)$$

Expérimentalement, on ne mesure pas une déformation proportionnelle au carré du taux de cisaillement. Mais ce modèle simplifié ne tient compte ni de la concentration en filaments, ni de l'élasticité de chaque composant.

IV.3. Comparaison avec les différents modèles d'inversion de phases

Les modèles basés uniquement sur le rapport des viscosités de chaque constituant [Metelkin et Blekht 1984, Miles et Zurek 1988, Utracki 1991] ne permettent pas d'estimer correctement le taux de cisaillement minimal à appliquer au système pour induire une inversion de phases. De plus, ils ne permettent pas d'expliquer pourquoi, une fois le système inversé (gouttes de PDMS dans une matrice de HPC50%) il n'est pas possible de réinverser le système en diminuant le taux de cisaillement.

Le modèle de Bourry et Favis (Eq. I-4) basé sur le rapport des modules élastiques et visqueux ne donne pas non plus de résultats satisfaisants [Bourry et Favis 1998]. Ce modèle prédit même une morphologie inverse à celle observée: des inclusions de HPC50% dans une matrice de PDMS en augmentant le taux de cisaillement! Pour des rapports du module élastique variant de 0.5 à 10, nous n'avons pas observé d'influence significative de l'élasticité sur la morphologie finale.

Seul le modèle de Willemse et al. [Willemse, *et al.* 1998] qui prend en compte la géométrie des inclusions à partir de considérations micro-rhéologiques (viscosité de la matrice, tension de surface, taille initiale des inclusions) permet d'expliquer correctement nos morphologies. Nous arrivons notamment à expliquer la non-réversibilité du mécanisme d'inversion de phases. Dans notre cas, la

réinversion de peut pas avoir lieu, car il faudrait une taille d'inclusions beaucoup trop grande. La prise en compte de la forme des inclusions et de leur évolution sous écoulement est donc un paramètre essentiel pour la compréhension des mécanismes d'inversion de phases.

Les mécanismes d'inversion de phases et l'étude des morphologies co-continues suscitent toujours le même intérêt si l'on en juge par les dernières publications qui ont traité le sujet. L'influence de l'élasticité continue à être explorée [Steinmann, *et al.* 2001]. Mais la principale difficulté consiste à trouver un système de polymères immiscibles permettant d'étudier son influence en s'affranchissant de celle de la viscosité. L'étude de ces mécanismes en considérant les temps et les tailles critiques de rupture des inclusions semble être la voie la plus prometteuse [Lazo et Scott 1999, Lazo et Scott 2001]. On comprend donc pourquoi la compatibilité entre les phases à son importance [Kim, *et al.* 2001].

RÉFÉRENCES

- [Avgeropoulos, *et al.* 1976] G. N. Avgeropoulos, F. C. Weissert, P. H. Biddison, G. G. A. Böhm, *Rubber Chem. Technol.* **49**, 93-104 (1976).
- [Bourry et Favis 1998] D. Bourry, B. D. Favis, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **36**, 1889-1899 (1998).
- [Elmendorp 1986a] J. J. Elmendorp, , Technical University (1986a).
- [Elmendorp 1986b] J. J. Elmendorp, , TU (1986b).
- [Favis et Chalifoux 1988] B. D. Favis, J. P. Chalifoux, *Polymer* **29**, 1761-1767 (1988).
- [Ghodgaonkar et Sundararaj 1996] P. G. Ghodgaonkar, U. Sundararaj, *Polym. Eng. Sci.* **36**, 1656-1665 (1996).
- [Grace 1982] H. P. Grace, *Chem. Eng. Commun.* **14**, 225-277 (1982).
- [Jordhamo, *et al.* 1986] G. M. Jordhamo, J. A. Manson, L. H. Sperling, *Polym. Eng. Sci.* **26**, 517-524 (1986).
- [Kim, *et al.* 2001] J. R. Kim, S. D. Hudson, A. M. Jamieson, I. Manas-Zloczower, H. Ishida, *Polymer* **42**, 4281-4288 (2001).
- [Lazo et Scott 1999] N. D. B. Lazo, C. E. Scott, *Polymer* **40**, 5469-5478 (1999).
- [Lazo et Scott 2001] N. D. B. Lazo, C. E. Scott, *Polymer* **42**, 4219-4231 (2001).
- [Levitt, *et al.* 1996] L. Levitt, C. W. Macosko, S. D. Pearson, *Polym. Eng. Sci.* **36**, 1647-1655 (1996).
- [Luciani, *et al.* 1993] A. Luciani, J. Jarrin, B. Dewimille, *J. Phys. IV. France* **3**, 1577-1580 (1993).
- [Lyngaae-Jorgensen et Utracki 1991] J. Lyngaae-Jorgensen, L. A. Utracki, *Makromol. Chem., Macromol. Symp* **48/49**, 1989 (1991).
- [Mekhilef et Verhoogt 1996] N. Mekhilef, H. Verhoogt, *Polymer* **37**, 4069-4077 (1996).
- [Metelkin et Blekht 1984] V. I. Metelkin, V. S. Blekht, *Colloid. J. USSR* **46**, 425-429 (1984).
- [Mighri, *et al.* 1998] F. Mighri, P. J. Carreau, A. Ajji, *J. Rheol.* **42**, 1447-1490 (1998).
- [Miles et Zurek 1988] I. S. Miles, A. Zurek, *Polym. Eng. Sci.* **28**, 796-805 (1988).
- [Oene 1972] H. V. Oene, *J. Colloid. Interface Sci.* **40**, 448 (1972).
- [Paul et Barlow 1980] D. R. Paul, J. Barlow, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* **C18**, 109-168 (1980).
- [Ratnagiri et Scott 1996] R. Ratnagiri, C. E. Scott, *Proceedings ANTEC'96* **1**, 59-63 (1996).
- [Roover, *et al.* 1997] B. D. Roover, J. Devaux, R. Legras, *Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **35**, 917 (1997).

-
- [Rusu 1997] D. Rusu, "*Etude in-situ, par diffusion de la lumière, de la morphologie de mélanges de polymères immiscibles pendant un cisaillement simple*", Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, Sophia Antipolis (1997).
- [Shih 1992] C. K. Shih, *Advances Polym. Technol.* **11**, 223-226 (1992).
- [Shih 1995] C. K. Shih, *Polym. Eng. Sci.* **35**, 1688-1694 (1995).
- [Steinmann, *et al.* 2001] S. Steinmann, W. Gronski, C. Friedrich, *Polymer* **42**, 6619-6629 (2001).
- [Sundararaj 1996] U. Sundararaj, *Macromol. Symp.* **112**, 85-89 (1996).
- [Tomotika 1935] S. Tomotika, *Proc. R. Soc.* **A150**, 322 (1935).
- [Tsakalos, *et al.* 1998] V. Tsakalos, P. Navard, E. Peuvrel-Disdier, *J. Rheol.* **42**, 1403-1416 (1998).
- [Utracki 1991] L. A. Utracki, *J. Rheol.* **35**, 1615-1637 (1991).
- [Valenza, *et al.* 1993] A. Valenza, G. B. Demma, D. Acierno, *Polymer Networks. Blends* **3**, 15 (1993).
- [Willemse, *et al.* 1998] R. C. Willemse, A. P. d. Boer, J. v. Dam, A. D. Gotsis, *Polymer* **39**, 5879-5887 (1998).
- [Willemse, *et al.* 1999] R. C. Willemse, A. P. d. Boer, J. v. Dam, A. D. Gotsis, *Polymer* **40**, 827-834 (1999).
- [Zhang, *et al.* 1996] X. M. Zhang, Z. H. Yin, J. H. Yin, *J. Appl. Polym. Sci.* **62**, 893-901 (1996).

CHAPITRE I.2

Étude rhéo-optique d'un mécanisme d'inversion de phases induit par un cisaillement simple.

Jusqu'à présent, les études in-situ de la morphologie de mélanges immiscibles sous cisaillement simple ont été réalisées sur des mélanges contenant une faible concentration de la phase dispersée. Nous proposons dans ce chapitre de nous intéresser à l'évolution des morphologies transitoires dans des mélanges concentrés de polymères immiscibles. Nous allons étudier plus particulièrement comment, par l'application d'un cisaillement simple, un mélange constitué de gouttes d'un polymère A dispersées dans une matrice de polymère B va basculer vers la morphologie inverse (gouttes de B dans une matrice de A).

Ce processus d'inversion de phases va être observé par microscopie optique à l'aide d'une platine de cisaillement transparente sur un système polydiméthylsiloxane / solution aqueuse d'hydroxypropylcellulose (PDMS/HPC50%). Nous allons identifier les différentes étapes de ce processus d'inversion de phases et étudier l'influence de la concentration, du taux de cisaillement, de l'élasticité et des dimensions de chaque phase sur la durée de l'écoulement transitoire et sur la morphologie finale. Nos résultats seront comparés avec différents critères d'inversion de phases exposés dans la littérature.

Le travail présenté dans ce chapitre a fait l'objet de deux publications intitulées "A flow-induced phase inversion in immiscible polymer blends containing a liquid-crystalline polymer studied by in-situ optical microscopy" et "Influence of the elastic ratio on the point of phase inversion in an immiscible polymer blend" parues respectivement dans Journal of Rheology, vol. 44(4), p 693-712 (2000) et Macromolecular Symposia, vol.149, 81-85 (2000).

TABLE OF CONTENTS

<i>A FLOW-INDUCED PHASE INVERSION IN IMMISCIBLE POLYMER BLENDS CONTAINING A LIQUID-CRYSTALLINE POLYMER STUDIED BY IN-SITU OPTICAL MICROSCOPY</i>	24
I. INTRODUCTION	24
II. EXPERIMENTAL SET-UP AND PREPARATION PROCEDURES	28
II.1. Rheo-optical tools	28
<i>Experimental difficulties</i>	28
II.2. Selected materials	29
<i>Rheology</i>	29
II.3. Preparation of the blends	32
II.4. Experimental conditions	33
III. RESULTS AND DISCUSSION	33
III.1. Observed morphologies	33
<i>III.1.1. At-rest morphology</i>	33
<i>III.1.2. Transient morphologies (example of shear at 10 s^{-1})</i>	34
<i>III.1.3. Evolution of the final morphology after cessation of flow</i>	38
III.2. Influence of polymer concentration and shear rate on the final steady-state morphology	39
<i>III.2.1. Comparison with models based on viscosity ratio and elasticity ratio</i>	40
<i>III.2.2. Comparison with the model of Willemse et al.</i>	42
III.3. Phase change dynamics: time necessary to reach the steady-state morphology	44
<i>III.3.1. Influence of the concentration at a shear rate of 10 s^{-1}</i>	45
<i>III.3.2. Influence of the shear rate</i>	47
IV. CONCLUSIONS	49
REFERENCES	50

<i>INFLUENCE OF THE ELASTIC RATIO ON THE POINT OF PHASE INVERSION IN AN IMMISCIBLE POLYMER BLEND ...</i>	52
INTRODUCTION.....	52
MATERIALS	53
RESULTS AND DISCUSSION	54
CONCLUSION	56
REFERENCES	56

A flow-induced phase inversion in immiscible polymer blends containing a liquid-crystalline polymer studied by in-situ optical microscopy

Marianne ASTRUC and Patrick NAVARD^{a)}

*École des Mines de Paris, Centre de Mise en Forme des Matériaux,
UMR CNRS 7635, BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex, France*

(Received 13 August 1999; final revision received 27 March 2000)

Synopsis

The phase inversion from a morphology of hydroxypropylcellulose in water (HPC50%) droplets in polydimethylsiloxane (PDMS) matrix to a morphology of PDMS droplets in HPC50% matrix can be induced by a change of shear rate, due to a viscosity ratio inversion. Such a process passing through four different transient morphological stages was studied by optical microscopy in a transparent shear device. In a certain concentration region, at a fixed shear rate, after sheets of PDMS were formed, the transition “hesitates” between phase inversion and refined starting morphology. The influence of PDMS concentration, shear rate, elasticity and phase dimension on the final morphology was investigated and compared with different models given in the literature. The influence of concentration and shear rate on the duration of the transient flow was also studied. We propose a simplified model of breakage of filaments to explain a part of our results.

I. INTRODUCTION

The increasing application of polymer blends for the elaboration of new materials is motivating the general interest in the study of morphology development in immiscible polymer blends, since morphology is one of the major factors controlling their final properties. For two-phase immiscible polymer blends, different morphologies such as droplet, fibrillar or co-continuous structures can be found. Several parameters are important in determining the final or steady-state morphology:

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: patrick.navard@cemef.cma.fr

composition of the blend, shear rate, viscosity and elasticity of the two phases, interfacial tension and time of mixing. Among the many morphological phenomena that occur during preparation and processing of polymer blends, the study and prediction of the point of phase inversion at which co-continuity is observed has attracted a lot of attention. All the published studies are based on semi-empirical models.

Some authors have related the point of phase inversion with the rheological properties of the components. Avgeropoulos *et al.* suggested that the point of co-continuity is reached when the torque ratio of the components in an internal mixer is equal to the component volume fraction ratio [Avgeropoulos, *et al.* 1976]. Later, Paul and Barlow proposed a similar formulation using the viscosity ratio instead of the torque ratio [Paul and Barlow 1980]. Miles and Zurek proposed the following generalized expression [Miles and Zurek 1988]:

$$\frac{\Phi_A \eta_B(\dot{\gamma})}{\Phi_B \eta_A(\dot{\gamma})} \begin{cases} > 1 : \text{phase A is continuous} \\ = 1 : \text{co - continuity} \\ < 1 : \text{phase B is continuous} \end{cases} \quad (\text{Eq.1})$$

where Φ_A and Φ_B are the volume fractions of the phases A and B, and η_A and η_B their viscosities at the applied shear rate $\dot{\gamma}$.

Several other models predicting the point of phase inversion are based on the filament instability concept. Metelkin and Blekht considered the dispersed phase to be that with the shorter breakage time of filaments [Metelkin and Blekht 1984]. The critical volume fraction for the phase inversion was calculated to be:

$$\Phi_B = \frac{1}{1 + \lambda F(\lambda)} \quad (\text{Eq.2})$$

where

$$F(\lambda) = 1 + 2.25 \log \lambda + 1.81 (\log \lambda)^2 \quad (\text{Eq.3})$$

with λ being the viscosity ratio of the blend components at the blending shear rate. Luciani *et al.* made the assumption that there is a two-fibrillar network structure at the co-continuity point [Luciani, *et al.* 1993]. They supposed that the threads have the same length and stability at the phase inversion point, so that:

$$\left(\frac{\Phi_B}{\Phi_A}\right)^{0.5} = \frac{\eta_A \Omega\left(\frac{\eta_B}{\eta_A}\right)}{\eta_B \Omega\left(\frac{\eta_A}{\eta_B}\right)} \quad (\text{Eq.4})$$

where $\Omega(\lambda)$ is a function tabulated by Chappellear [Chappellear 1964].

Utracki suggested a model that can be used to predict the point of phase inversion for blends with a viscosity ratio far from unity [Utracki 1991]. It is based on the dependence of the viscosity on the volume fraction of monodispersed hard spheres in the matrix, as proposed by Krieger and Dougherty [Krieger and Dougherty 1959]. The point of co-continuity is where the viscosity of polymer A (at the volume fraction Φ_A) dispersed in polymer B equals the viscosity of polymer B (at the volume fraction Φ_B) in polymer A. At this point, the ratio is:

$$\lambda = \left[\frac{(\Phi_m - \Phi_B)}{(\Phi_m - \Phi_A)} \right]^{[\eta]\Phi_m} \quad (\text{Eq.5})$$

where $[\eta]$ is an intrinsic viscosity and $\Phi_m = 1 - \Phi_c$ is the maximum packing volume fraction. Φ_c is the critical volume fraction for percolation, equal to 0.156 for three-dimensional spherical dispersions [Chapoy 1986]. An arbitrary value of $[\eta] = 1.9$ was given by Utracki, based on published data on the points of phase inversion of thermoplastics and rubbers.

The model of Avgeropoulos predicts satisfactorily the point of phase inversion for torque ratios close to unity. The model of Miles and Zurek (Eq.1) and the model of Metelkin and Blekht (Eq.2) were found to overestimate the composition at which phase inversion occurs if the viscosity ratio departs from unity while the model of Utracki (Eq.5) was found to agree with some experimental results for blends having a viscosity ratio far from unity [Utracki 1991] [Mekhilef and Verhoogt 1996] [Mekhilef and Verhoogt 1997]. The agreement of these models with experiments is strongly dependent on the nature of the blend under consideration, underlining the imperfection of these models. The failure of the models may be due to the fact that the elasticity of each component polymer or the duration of the blending process are not taken into account. More recently, other models where the elasticity or the interfacial tension are considered have been established. Because the more elastic phase will tend to encapsulate the less elastic one and form the matrix, Bourry and Favis proposed the following expression for the point of co-continuity [Bourry and Favis 1998]:

$$\frac{\Phi_A}{\Phi_B} = \frac{G'_B}{G'_A} \cdot \frac{G''_A}{G''_B} \quad (\text{Eq.6})$$

where G'_i and G''_i are respectively the storage and the loss modulus of the component i . This expression seems to give better results than the expressions (Eq.1), (Eq.2) and (Eq.5) when the elasticities of the two components differ strongly. By considering a co-continuous structure as a dense packing of randomly oriented rodlike particles of the minor phase and taking into account the micro-rheological requirements for the stability of such rods, Willemse *et al.* established an equation predicting the range of compositions within which fully co-continuous structures can exist [Willemse, *et al.* 1998]. The equation relates the critical volume fraction of the minor phase at complete co-continuity ($\Phi_{d,cc}$) to the matrix viscosity (η_m), interfacial tension (σ), shear rate ($\dot{\gamma}$) and phase dimension (R_0):

$$\frac{1}{\Phi_{d,cc}} = 1.38 + 0.0213 \left(\frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\sigma} R_0 \right)^{4.2} \quad (\text{Eq.7})$$

An absolute prediction based on this model is not straightforward because the phase dimension has to be measured (or even worse, have to be defined for a real blend). The authors have experimentally shown that $\Phi_{d,cc}$ is slightly influenced by η_m whereas an increase of σ leads to an increase of $\Phi_{d,cc}$ and a decrease of the range of co-continuity [Willemse, *et al.* 1999a].

Flow-induced phase inversion occurs when the original morphology of polymer A dispersed in the matrix of polymer B is transformed under the action of a flow into polymer B dispersed in polymer A. Clearly, this must involve crossing the point of co-continuity. Such crossings have been observed after blend extrusion [Shih 1992] and studied in batch mixers [Shih 1995] [Ratnagiri and Scott 1996]. In some cases, the observations could be explained by differences in the melting temperature of the components (i.e. phase A supposed to be the matrix is molten at a higher temperature than phase B, which gives solid A in molten B, and which inverses when A melts). But it appears clearly that in most cases, a variation of viscosity or elasticity during the blending process plays a major role [Ratnagiri and Scott 1996] [Ratnagiri and Scott 1997]. The main problem is that observations after extractions do not allow to clearly know how co-continuity is reached during the flow and how the morphologies change around that point. This lack of knowledge makes it difficult to build a comprehensive model. To our knowledge, no in-situ experiment on this effect has been reported.

Using the torque or viscosity ratio concept, one may understand qualitatively how a phase inversion can be induced by the flow. By varying the shear rate, the viscosity ratio may vary. If this variation is large enough, it could induce a phase inversion (Eq.1, Eq.4 or Eq.5, depending on the model). Bouilloux *et al.* (1997) studied a phase inversion induced by the variation of viscosity ratio with time of mixing [Bouilloux, *et al.* 1997]. By quenching the blend at various stages of mixing, they always observed the co-continuous structure. They could not reach the inverted morphology. Willemse *et al.* assumed that sheets of the initial dispersed phase could be the precursors of the co-continuous

morphology [Willemse, *et al.* 1999a]. Depending on the stability of the network of ligaments in the mixer after sheets break-up, the co-continuous morphology could be either a transient or a stable morphology. The formation and the stability of these kind of sheets under a simple shear flow in viscoelastic blends was firstly reported by Sundararaj *et al.* [Sundararaj, *et al.* 1995]. More recently, Lazo and Scott confirmed with extraction experiments on PS/PE blends that phase inversion in steady-shear flow pass through sheet formation [Lazo and Scott 1999]. Sheet formation that transforms into threads or drops, seems to be an important factor in polymer blend deformation [Willemse, *et al.* 1999b].

The objectives of the present work are to use rheo-optical tools to visualize a shear-induced phase inversion in an immiscible polymer blend, to study how it occurs and to compare this to the theories which are available. For reasons which will be detailed later, we used a blend of polydimethylsiloxane (PDMS) and a solution of hydroxypropylcellulose in water (HPC50%). One of the difficulties in studying phase inversion and how it occurs is that the point of phase inversion is classically reached by increasing concentration, which implies changing samples. The advantage of the phase inversion observed here is that the co-continuous morphology should be a transient state that takes place between two droplet-matrix morphologies, in the same sample. This opens the way to study two related phenomena, i.e. the mechanisms controlling both the co-continuity and the phase inversion.

II. EXPERIMENTAL SET-UP AND PREPARATION PROCEDURES

II.1. Rheo-optical tools

Flow-induced morphology observations were performed on a rheo-optical system comprising three main parts:

- a Linkam CSS 450 shearing system. It is composed of two transparent rotating parallel plates permitting the observation of the sample at 7.5 mm from the center axis of rotation. The shearing system is monitored by a PC using the Linksys 1.41 software.
- an optical system composed of an optical microscope Leitz Metallux 3 with a lighting system, a CCD camera and a monitor.
- a video data acquisition system (video recorder and time code generator).

Experimental difficulties

From a practical point of view, the study of phase inversion mechanisms with rheo-optical tools is not simple. The formation of co-continuous structures in polymer blends requires a relatively high concentration of both components. But the observation of morphology in concentrated blends is difficult: concentrated blends are highly scattering and so turbidity limits observation of their

morphology by optical microscopy. That is why it was chosen to shear thin layers (gap between 50 and 100 μm). We are aware of the fact that this restriction could influence the morphologies. But this is the only way to perform in-situ observations with such highly concentrated systems. In the experiments special attention was taken to ensure that the observations are not significantly modified by the small dimensions of the gap.

Furthermore, due to the complex morphologies that were formed, it is difficult to identify each phase and to recognize which polymer is where. A way to overcome this is to label one of the polymers. By choosing an isotropic component and a birefringent one, it is possible to distinguish the two phases between crossed polarizers. Unfortunately, our blends are liquid at room temperature and do not allow to carry out extraction experiments after the shear experiments.

II.2. Selected materials

Materials with the required rheological and optical properties were selected. All experiments were performed on blends of polydimethylsiloxane (PDMS) from Rhône-Poulenc (Rhodorsil 47V200000, $\overline{M}_w = 149350$) and a solution of hydroxypropylcellulose diluted by 50 wt. % in water (HPC50%).

The HPC is produced by Aqualon (Klucel L, $\overline{M}_w = 100000$). These components are liquid at room temperature. To avoid problems of phase separation that have been reported for the solution of 50% of HPC in water [Guido and Grizzuti 1995], the experiments were performed at 18°C. Under these conditions, the solution of HPC is in a liquid crystalline phase. It is birefringent whereas the PDMS is not. It is thus possible to distinguish the two components by using depolarized light microscopy.

We take a literature value of the interfacial tension equal to 12.2mN/m as reported by Tsakalos [Tsakalos 1995] as obtained for 50 wt % HPC (Klucel L) in a PDMS (Rhodorsil) matrix.

Rheology

The steady shear viscosity measurements of the pure components were carried out at 18°C with a controlled stress Stresstech Rheologica rheometer, in parallel plate geometry (1 mm gap and 25 mm diameter). Shear rates from 0.1 to 20 s^{-1} were investigated. The measurements performed on the HPC solution were made after sufficiently large deformations to reach the steady-state conditions in lyotropic LCPs [Moldenaers 1987]. Viscosity data of the two components are presented in Fig.1a. The zero shear viscosity of the PDMS is 240 Pa.s compared with 480 Pa.s at 0.1 s^{-1} for HPC50%. Below 8 s^{-1} , the PDMS is Newtonian while the HPC50% solution presents a strong shear thinning behavior. The viscosity curves cross at a shear rate of 0.8 s^{-1} . Below this shear rate, the PDMS is the least viscous component while above it is the more viscous. Over the shear rate range under investigation [0.1-20 s^{-1}], the viscosity ratio of the components can easily be changed by varying the shear rate.

Different viscosity ratios depending on the shear rate are specified in Table I. By changing the shear rate from 0.2 s^{-1} to 10 s^{-1} , the viscosity ratio varies from 1.7 to 0.4.

Shear rate (1/s)	$\eta_{HPC50\%}/\eta_{PDMS}$	$G'_{HPC50\%}/G'_{PDMS}$ ^(**)
$1.5 \cdot 10^{-3}$	7.3	-
0.2	1.7	40
0.5	1.3	11
0.8	1	9.8
2.5	0.7	3.1
10	0.4	1
15	0.4	0.8
20	0.4	0.7
30	0.4 ^(*)	0.5

(*) value extrapolated from the Fig. 1a.

(**) assuming that the Cox-Merz rule is verified.

Table I. Viscosity ratio and storage modulus ratio of the HPC50% and the PDMS at 18°C calculated at constant shear rate.

First normal stress difference N_1 data are plotted in Fig. 1b. Below 12 s^{-1} , the solution of HPC50% has the highest elasticity. This is confirmed by the measurements of the storage and loss moduli carried out at a stress of 100 Pa. At low frequencies, the solution of HPC50% has the highest elasticity while the loss modulus is the lowest (Fig. 2). The storage moduli cross at 11 rad.s^{-1} and the loss moduli at 0.30 rad.s^{-1} , close to the values found in steady-state experiments. Even if the Cox-Merz rule is not strictly verified for the HPC solution, these results show that dynamics measurements allow to compare the relative elasticity of both components, especially for the higher shear rates that cannot be reached in continuous measurements.

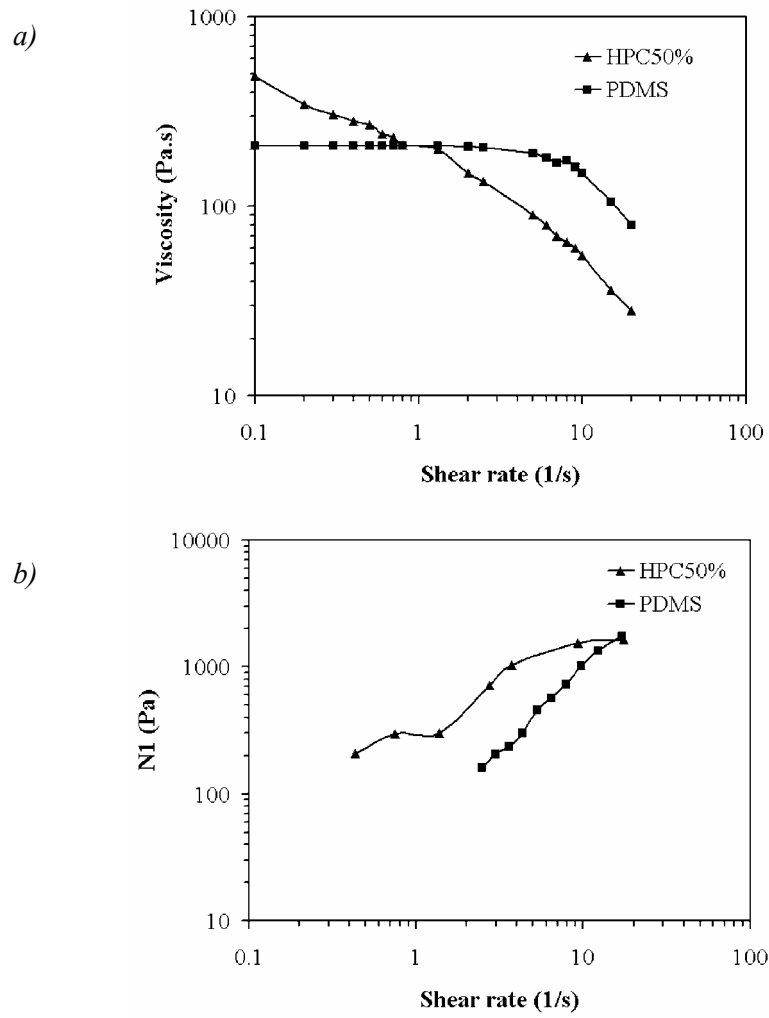


Figure 1: Shear viscosity (a) and $N1$ (b) of PDMS and HPC50% measured at 18°C in a plate-plate geometry.

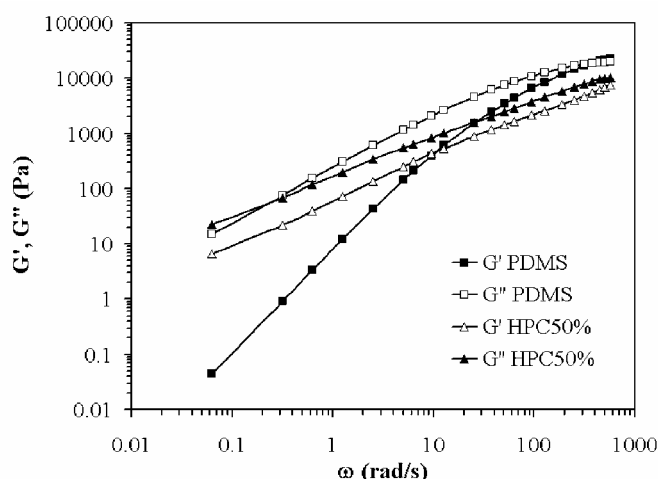


Figure 2: Storage and loss modulus data of PDMS and HPC50% measured at 18°C in a cone and plate geometry.

II.3. Preparation of the blends

Preparation of the solutions of HPC was made following the method described by Tsakalos. To avoid possible diffusion of water in PDMS that could change the HPC concentration in the HPC50% component, the PDMS was saturated with water before blending [Tsakalos 1995].

In order to study a phase inversion induced by a change in the viscosity ratio, it was necessary to prepare blends for which the PDMS is the continuous phase at rest. During this blending procedure, special care was taken not to cross the point of phase inversion. This means that the samples had to be submitted to very low shear rates (under 2 s^{-1}). The blends were hand-mixed after cooling in a refrigerator. Suitable amounts of the components were weighed and mixed very slowly for ~ 10 min with a spatula until a homogeneous creamy appearance was obtained.

For the preparation, two opposite points have to be balanced. On one side, the blends have to be mixed during sufficiently long time and with sufficiently high speed of rotation to give a good homogenization and stability. On the other hand, for high concentrations of the dispersed phase, the point of phase inversion is easily crossed in these conditions. A phase separation is observed after a few hours and it is also difficult to reproduce the same initial morphology for different samples with the same concentrations. Blends of 70, 67, 63, 60 and 55 vol. % of PDMS were prepared by this procedure. They are respectively referred to PDMS70, PDMS67, PDMS63, PDMS60 and PDMS55. We were not able to prepare blends with a lower concentration of PDMS where PDMS was the continuous phase at rest.

II.4. Experimental conditions

Start-up experiments in the Linkam shearing system were carried out at different shear rates [$0.8\text{--}30\text{ s}^{-1}$] and concentrations [55-70% of PDMS]. The indicated shear rates correspond to the shear rates applied at the location of observation in plane-plane geometry, given the thickness of the sample and speed of rotation. All the experiments were done at $\pm 8\%$ of the indicated shear rates. These variations are associated with the radial gradient of the shear rate throughout the width of visualization. Firstly, the transient flow for blends with concentration of PDMS varying from 55 to 70% was studied at a start-up of 10 s^{-1} . Secondly, the transient flow of PDMS63 was studied under different start-up experiments with shear rates varying from 0.8 to 30 s^{-1} . The lower limit of the range of concentrations is limited by the difficulties of preparation described in the preceding section (phase inversion may occur during the blending procedure). The highest value of shear rate that can be used is 30 s^{-1} , above which the blend is expelled from the shearing device after few minutes of shearing.

In the following, the transient flow observed for the blends at a shear rate of 10 s^{-1} will be presented in detail. These results illustrate the typical mechanisms occurring during a well-controlled but highly specific flow induced phase inversion.

III. RESULTS AND DISCUSSION

III.1. Observed morphologies

III.1.1. At-rest morphology

After carefully and slowly filling the Linkam shearing system with a small amount of blend and adjusting the gap, the sample was allowed to relax and to reach a temperature of 18°C for 30 min. For the concentrations of PDMS from 55 to 70 %, similar morphologies were observed (Fig.3a): droplets of HPC50% of diameter under $100\text{ }\mu\text{m}$ are dispersed in the matrix of PDMS. Some droplets contain small sub-inclusions of PDMS. Favis and Chalifoux [Favis and Chalifoux 1988] and Bourry and Favis [Bourry and Favis 1998] reported the presence of similar encapsulations in blends of polypropylene/ polycarbonate and in blends of polyethylene/ polystyrene around the point of phase inversion. In our blends, we attribute the presence of these encapsulations in the at-rest morphology to the fact that some local phase inversion may have occurred during the blending preparation.

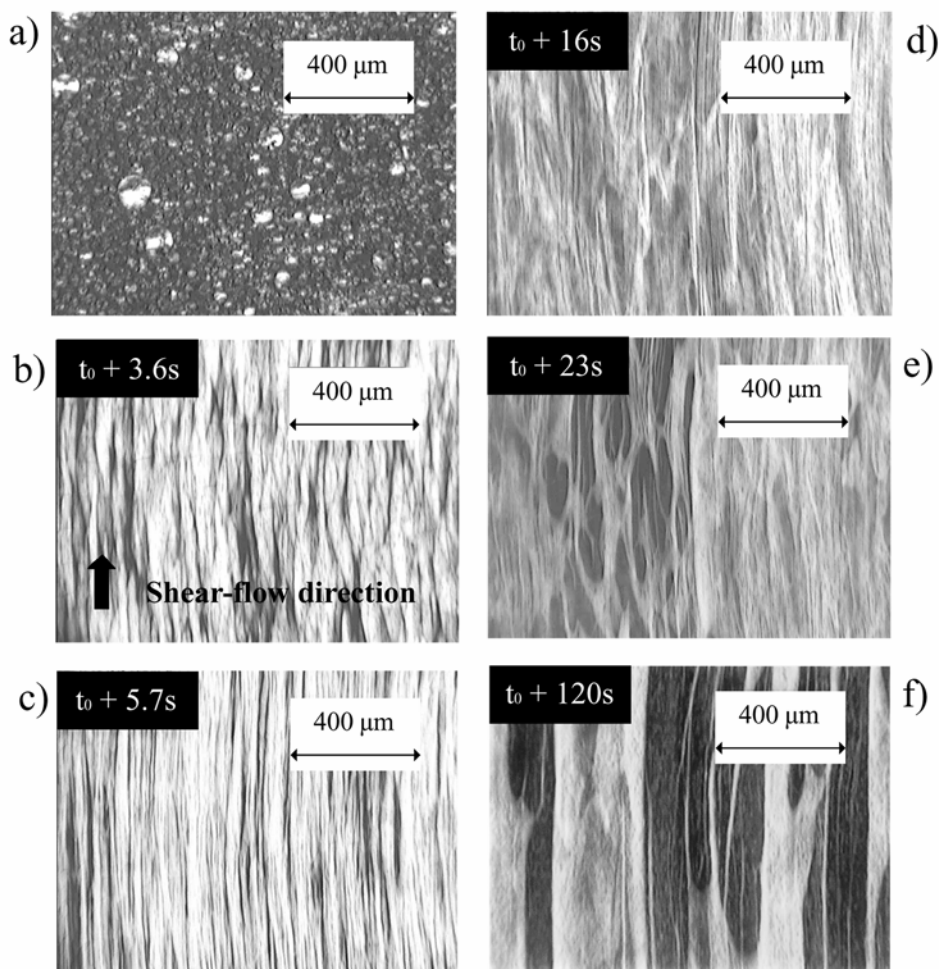


Figure 3: The different morphologies of the blends PDMS/HPC50% observed between crossed polarizers in the Linkam device at 18°C. The PDMS appears black and the HPC50% bright. **(a)** At-rest morphology of the blend PDMS60. **(b)** and **(c)** Morphology of the blend PDMS67 during the first stage of shearing at 10 s^{-1} . **(d)** and **(e)** Morphology of the blend PDMS60 and **(f)** the blend PDMS67 during the second stage of shearing at 10 s^{-1} .

III.1.2. Transient morphologies (example of shear at 10 s^{-1})

Submitted to a simple shear-flow at a shear rate of 10 s^{-1} , the blend is in a region where a phase inversion is expected to take place. Several different transient morphologies were observed before the final steady-state equilibrium morphology was reached. Four different stages in the mechanism leading to the final equilibrium can be distinguished. These four stages occurred in all the observed blends and can be considered as the general route that the PDMS/ HPC50% blends take toward phase inversion.

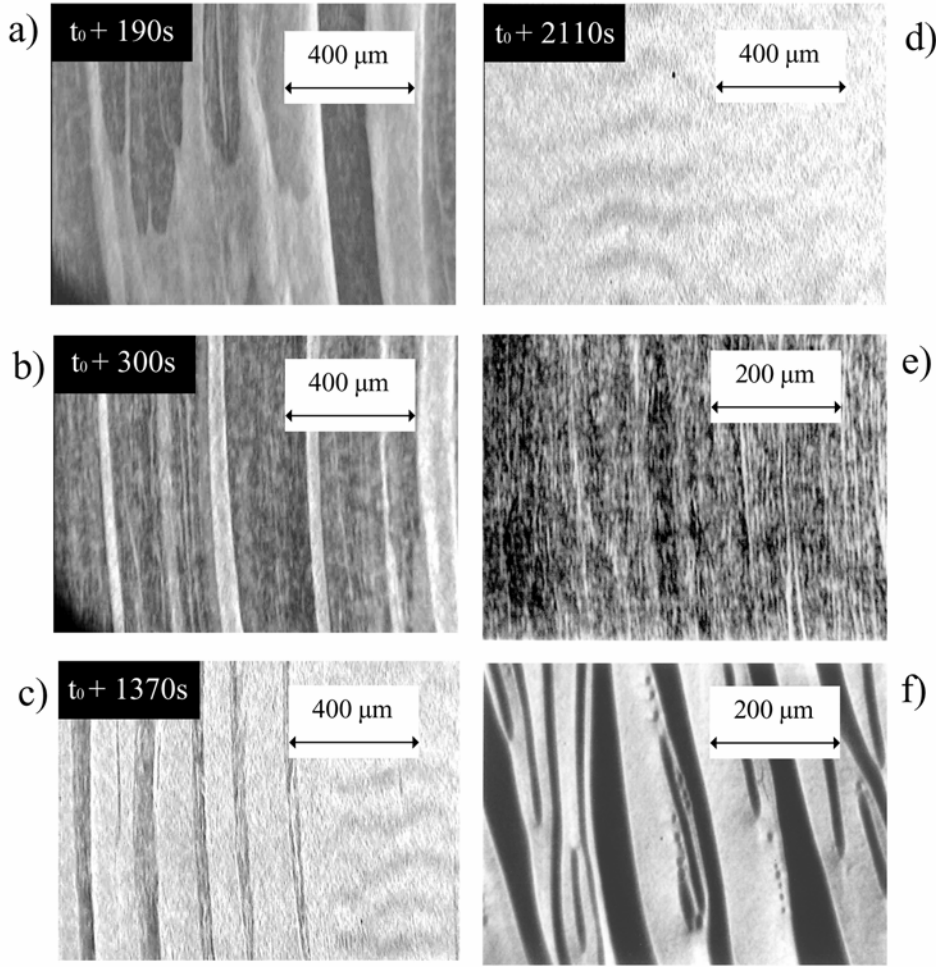


Figure 4: In the blend PDMS60, **(a)** the large domains of PDMS are stretched along the flow direction. **(b)** Stripes of continuous phases of PDMS and continuous phases of HPC50% are formed. **(c)** The stripes of PDMS become thinner. Filaments originating from these stripes are dispersed in the continuous phase of HPC50%. **(d)** The stripes of PDMS have completely disappeared and the phase inversion has propagated through the whole sample. We can observe a continuous phase of HPC50% with droplets of PDMS inside. This is case b of Fig.5. **(e)** In PDMS67: at the end of the 4th stage, the stripes of local phase inversion have disappeared: the flow-induced phase inversion does not occur and the final morphology consists of droplets of HPC50% in the continuous phase of PDMS, as shearing. The difference is the much smaller size of the HPC50% droplets (see Fig.3a). This is case c of Fig.5. **(f)** PDMS67 sheared 15hours at $0.2s^{-1}$ after phase inversion.

1st stage ($t_0 \rightarrow t_0 + 10\text{ s}$ at 10 s^{-1}): bi-fibrillar morphology.

During the first ten seconds of shearing at 10 s^{-1} , the inclusions of HPC50% and the sub-inclusions of PDMS are deformed and stretched along the flow direction (Fig.3b). Soon after, it is difficult to tell

which phase is the continuous one. The PDMS and the HPC50% phases appear like long filaments, and the morphology can be described as bi-fibrillar structure (Fig.3c).

2nd stage ($t_0 + 10\text{ s} \rightarrow t_0 + 60\text{ s}$ at 10 s^{-1}): emergence of sheets of PDMS.

The bi-fibrillar morphology is not stable. The shorter filaments of PDMS begin to break (Fig.3d) while at the same time, sheets of PDMS layered in the flow direction form (Fig.3e). These domains of PDMS contain filaments and droplets of HPC50% with small sub-inclusions of PDMS. They are dispersed in a continuous phase of HPC50% also containing small droplets stemming from the shorter filaments of PDMS (Fig.3f).

3rd stage ($t_0 + 60\text{ s} \rightarrow t_0 + 600\text{ s}$ at 10 s^{-1}): stripe morphology.

For a longer shearing time, the sheets of PDMS continue to stretch along the flow direction (Fig.4a) until they form stripes: continuous phases of HPC50% with small droplets of PDMS dispersed alternate with continuous phases of PDMS containing inclusions of HPC50% with sub-inclusions of PDMS (Fig.4b). In fact, we can consider that by this stage, a phase inversion has already occurred in the stripes of HPC50%, between the stripes of PDMS.

4th stage ($t_0 + 600\text{ s} \rightarrow t_0 + 10\,000\text{ s}$ at 10 s^{-1}): homogenization of the morphology.

After the stripes have been formed, the morphology evolves extremely slowly. Different mechanisms occur independently in different zones in the blend.

- In the stripes where the PDMS is the continuous phase, we observe long filaments of HPC50% constituting a kind of relatively unstable network in which branches are continuously forming and breaking. Some of these filaments break to form smaller droplets. These small inclusions coalesce to reform filaments. Inside the inclusions of HPC50%, the sub-inclusions of PDMS are also subject to the mechanisms of breakup and coalescence. As the inclusions of HPC50% form filaments, we also observe small droplets of PDMS coalescing to form filaments. In droplets of HPC50%, one or two encapsulated drops of PDMS can generally be observed. These mechanisms are shown schematically in Fig.5a.

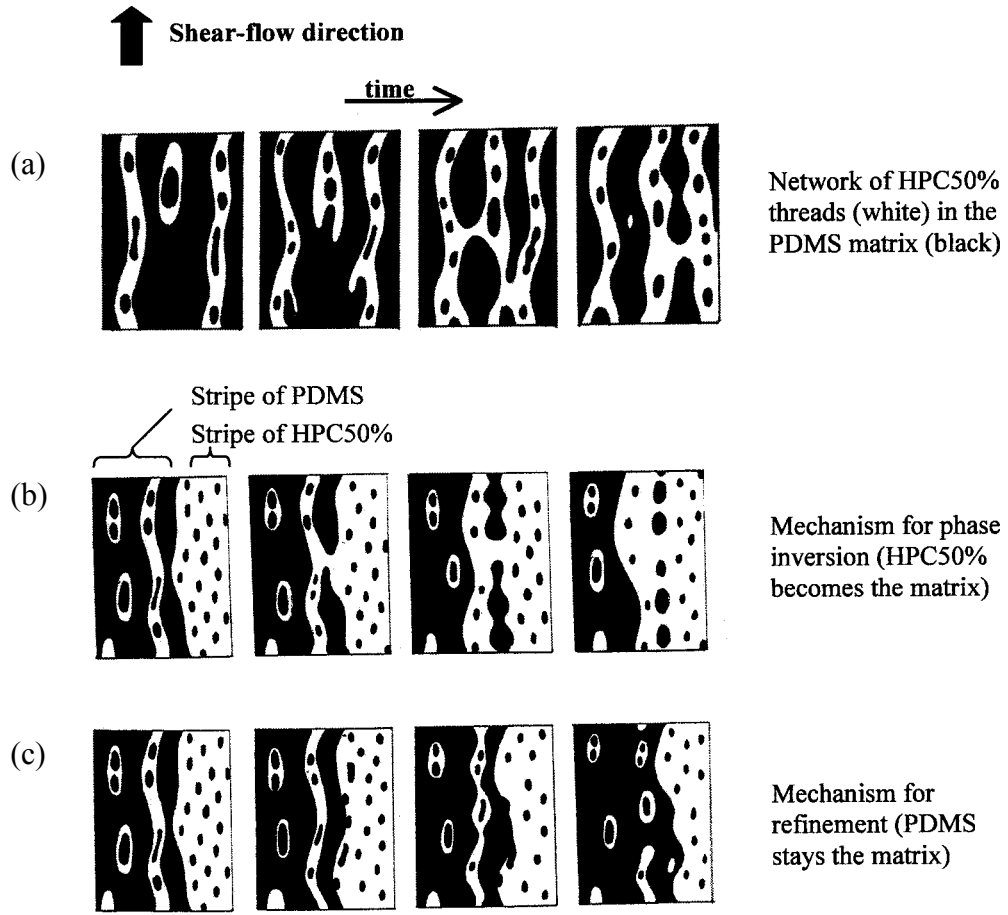


Figure 5: (a) Schematic representation of the network of threads of HPC50% in the stripes where the PDMS is the continuous phase observed during the 4th stage. (b) Schematic representation of the mechanisms observed at the edge of the stripes during the 4th stage when a filament of HPC50% is close to the edge: the edge of PDMS breaks-up and the stripe of HPC50% enlarges; (c) the filament of HPC50% breaks-up and the stripe of HPC50% thins.

- In the stripes where the HPC50% is continuous, filaments and inclusions of PDMS break to form small droplets. Though it is not easy to measure it by optical microscopy, their size distribution seems to be very narrow compared with the size distribution of the inclusions of HPC50% in the stripes of PDMS. This could be due to an absence of coalescence of PDMS droplets in these stripes.
- At the boundary between PDMS and HPC50% stripes, several complex mechanisms compete. Droplets of PDMS dispersed in the matrix of HPC50% can coalesce with the stripes of PDMS and contribute, in this way, to the broadening of the PDMS stripes.
The existence of a filament of HPC50% at the edge of a stripe of PDMS can lead to two opposite mechanisms.

The layer of PDMS between the filament of HPC50% and the stripe of HPC50% can also constitute a filament. Depending on the breakage time of this filament (whether it is shorter or longer than that of HPC50%), the stripe of PDMS will be broader or become thinner. In the case of the development of Rayleigh instabilities in the thread of PDMS, the drops created will disperse in the stripe of HPC50%. The filament of HPC50% joins the continuous phase of HPC50% and the sub-inclusions of PDMS encapsulated in this filament are thus dispersed in the stripe of HPC50% too. This mechanism leads to the broadening of the stripes of HPC50% and so to the phase inversion. It is schematized in Fig.5b. If the breakage time of the filament of HPC50% is shorter than that of the filament formed by the layer of PDMS, most of the droplets of HPC50% created will contain sub-inclusions of PDMS. This mechanism leads to the broadening of the stripes of PDMS and to the refinement of the initial morphology. This mechanism is schematized in Fig.5c.

After such long shearing times, two different equilibrium morphologies can thus be obtained. In some cases, due to the thinning of the stripes of PDMS, the local phase inversion propagates into the whole sample (Fig.4c. and Fig.4d). Consequently, a general flow-induced phase inversion occurs. In other cases, the stripes of HPC50% thin and disappear. The flow-induced phase inversion does not take place. As can be seen in Fig.4e, the resulting final morphology is in this case a continuous phase of PDMS with filaments and droplets of HPC50% that themselves contain sub-inclusions of PDMS.

We did not note any influence of the radial gradient of the shear rate over the width of visualization during these experiments. Indeed the formation and the broadening of the different stripes did not occur preferentially at one side of the window.

Some experiments were performed at higher gaps (up to 500 μ m) to check the weak influence of the gap. We observed with less sharpness the morphologies of the blends but their evolution was similar as for small gaps (50 or 100 μ m). This was confirmed once the shear was stop at different stages, and the gap was slowly decreased up to the point it was possible to observe the morphology distinctly. This is not direct in-situ experiments, but interrupted ones.

III.1.3. Evolution of the final morphology after cessation of flow

Once the final morphology was reached, the shear was stopped. For the blends where the phase inversion did not occur, a morphology similar to the initial morphology before shearing, but much finer, develops a few minutes after cessation of flow. The PDMS is the continuous phase, and the dispersed phase is composed of droplets of HPC50% that encapsulate between one and three droplets of PDMS. This morphology is similar to the morphology of high-impact polystyrene.

If the flow is stopped after a phase inversion, a completely opposite morphology is observed. Immediately after stopping, the shear-deformed droplets of PDMS relax into spherical drops. The drops of PDMS coalesce but remain the dispersed phase. In order to confirm the stability of the inverted morphology (blends with HPC50% continuous and PDMS dispersed) and the non-reversibility of the phase inversion, these blends were re-sheared two minutes after cessation of flow at 0.2s^{-1} , a shear rate where PDMS should be the continuous phase. But even after 15 hours of shear, the HPC50% was still the continuous phase as shown on Fig.4f.

III.2. Influence of polymer concentration and shear rate on the final steady-state morphology

At 10 s^{-1} , whether a phase inversion is induced or not depends on concentration. As shown on Fig. 6, the occurrence of phase inversions observed during the tests at a given concentration increases with the concentration of HPC50%. With 60% of PDMS, the phase inversion is always observed. With 70% of PDMS, a phase inversion is never induced. Between these two limits, there is a range of concentrations where, for the same blend, we obtain in some cases the inverted morphology after shearing and in other cases not. The HPC50% viscosity being very sensitive to temperature, small variations could modify the viscosity ratio. Furthermore the initial morphologies being not well controlled for the reasons discussed above, small differences in the at-rest morphologies (size of the inclusions, volume of PDMS encapsulated or small variations of concentrations) could influence the final morphology after shearing at 10 s^{-1} near the region of phase inversion. All these parameter variations could be sufficient to shift the system into or out of the region of phase inversion.

As co-continuity was observed for a range of concentrations instead of a single point of phase inversion, the critical concentration for flow-induced phase inversion cannot be determined by one point. There is rather a range of concentration for the blend to “hesitate” between both morphologies. Nevertheless, without extraction experiments we cannot confirm that the final steady-state morphology is passing through a transient co-continuous morphology.

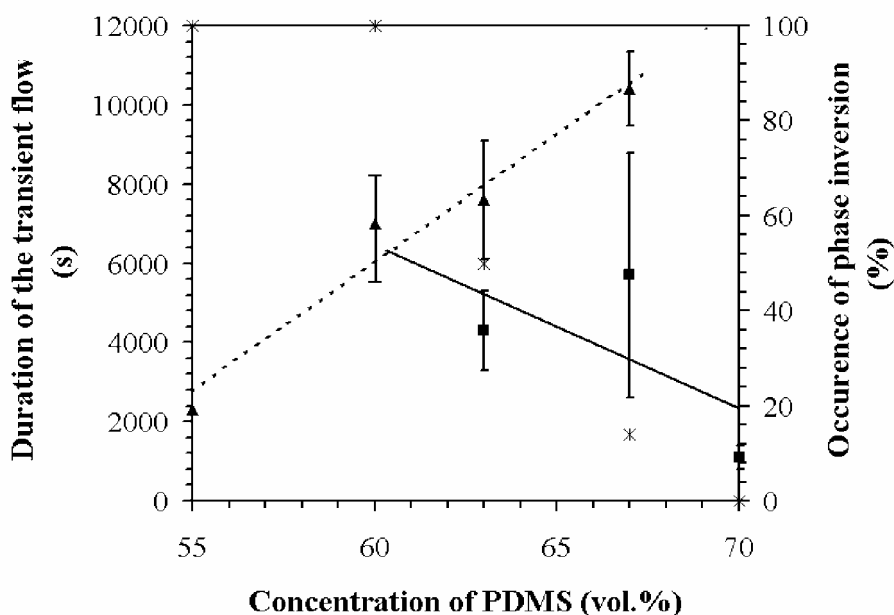


Figure 6: Blends sheared at $10s^{-1}$. Occurrence of phase inversion (✕) versus concentration of PDMS. Duration of the transient flow t_3 versus concentration of PDMS in case of phase inversion (▲) and refinement (■). The lines (- -) and (—) are linear fits of the experimental points.

III.2.1. Comparison with models based on viscosity ratio and elasticity ratio

Our observations can be compared with the different models presented in literature. From equations (Eq.1), (Eq.2) and (Eq.5), the viscosity ratio necessary to have HPC50% as the continuous phase can be calculated for each concentration. The minimal shear rate to apply for having a continuous phase of HPC50% can be inferred from the rheological data in steady-state (see Fig.1a). But since in the absence of interfacial slip the stresses are continuous across the interface while the deformation rates are not, the models having in common that they consider only the viscosity ratio should be used at constant stress as reported by Utracki [Utracki 1991]. Calculations based on constant stress of one of the two phases give similar results as made at constant shear rate for the models of Miles and Zurek (Eq.1) and Metelkin and Blekht (Eq.2) (see Table II). Data calculated with the model of Utracki (Eq.5) depends on the way the viscosity ratio is calculated and cannot be compared with our experimental results. In the case of Bourry and Favis (Eq.6), the necessity to know G' and G'' at constant shear stress (that we did not measure) does not allow to perform such comparison.

Blend		Shear rate (s^{-1}) calculated with the different equations			
		(Eq.1)	(Eq.2)	(Eq.5)	(Eq.7) ^(*)
PDMS55	(i)	1.8	1.7	3.1	
	(ii)	1.8	1.7	2.9	7.5
	(iii)	1.5	1.2	1.8	
PDMS60	(i)	2.2	1.7	7	
	(ii)	2.2	1.7	5.5	7.8
	(iii)	1.6	1.2	2.1	
PDMS63	(i)	3.1	1.7	No	
	(ii)	2.9	1.7	9	8.5
	(iii)	1.8	1.2	2.5	
PDMS67	(i)	4.6	1.8	No	
	(ii)	4	1.8	13	10
	(iii)	2	1.5	2.8	
PDMS70	(i)	7	1.8	No	
	(ii)	5.5	1.8	30	14
	(iii)	2.1	1.5	31	

(i) calculated at constant shear rate

(ii) calculated at constant shear stress of HPC50%

(iii) calculated at constant shear stress of PDMS

(*) fitted at $10s^{-1}$ with our experimental results, using $R_0=23\mu m$.

Table II. Minimal shear rate to apply to have HPC50% as the continuous phase determined with the models of Miles and Zurek (Eq.1), Metelkin and Blekht (Eq.2), Utracki (Eq.5) and Willemse and al. (7) for blends of different concentrations.

At $10s^{-1}$, PDMS and HPC50% have about the same elasticity (see Table I), which strongly simplifies evaluation of the influence of viscosity and elasticity on the point of phase inversion. Nevertheless, the models of Miles and Zurek (Eq.1) and Metelkin and Blekht (Eq.2) have limits. For shear rates above $7s^{-1}$, they predict a phase inversion on all of our blends. However, refinement is observed for some blends with 63% of PDMS or more.

For shear rates below unity, the elasticity ratio and viscosity ratio are greater than unity. They should have opposite effects on the morphology. In order to test the influence of elasticity on the final

morphology, a blend of PDMS63 was sheared at 0.8 s^{-1} (viscosity ratio = 1) during 30 hours (i.e. 86 400 strain units). After a few hours, the stripe morphology appeared and no more evolution of the morphology was observed during the following 20 hours of shearing. We did not get a phase inversion, as predicted by equation Eq.1 and equation Eq.2 that nevertheless do not take into account the elasticity ratio.

Between 10 and 30 s^{-1} , the elasticity ratio changes with the shear rate (from 1 to 0.5) while the viscosity ratio remains at a constant value of 0.4. By increasing the shear rate and so decreasing the elasticity ratio, elasticity should limit the phase inversion. On the contrary, we observed with PDMS63 blends either phase inversion or refinement with even a slight increase of the rate of occurrence of phase inversion (Fig. 7).

The elasticity ratio does not seem to influence the concentration of shear-induced phase inversion for elasticity ratios between 0.5 and 10. But we have clear experimental limitations for exploring higher elasticity differences.

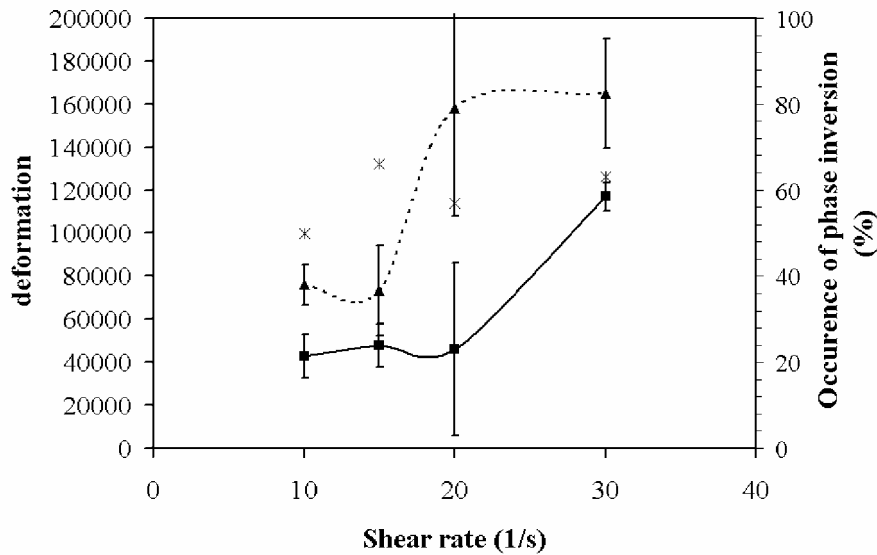


Figure 7: Deformation in strain units necessary to reach either the refined (■) or the phase inverted morphology (▲) and frequency of occurrence (✱) of phase inversion versus shear rate for the blend PDMS63.

III.2.2. Comparison with the model of Willemsse et al.

Although the model of Willemsse et al. (Eq.7) presents the disadvantage to have the phase dimension as an unknown parameter, it has the advantage to take into account more mixing parameters such as viscosity of the major phase, shear rate and interfacial tension that are well defined in our experiments. Contrary to the others models, this model does not allow to predict a point of phase inversion but a minimal concentration so that the initial dispersed phase becomes a continuous phase. Equation (Eq.7)

was used to predict the effects of concentration or shear rate by using the phase dimension (R_0) as a fit parameter.

At 10s^{-1} , the minimal concentration to have HPC50% as a continuous phase is experimentally known: phase inversion is observed with a minimal concentration of HPC50% of 33% (blend PDMS67). Knowing the shear rate, concentration of HPC50% ($\Phi_{\text{HPC50\%,cc}}$), matrix viscosity and interfacial tension, R_0 can be calculated with equation (7). This is justified because the phase dimension (R_0) only changes during the initial stage of mixing. By supposing that the phase dimension is slightly influenced by concentration on this concentration range, the critical shear rates for phase inversion can be calculated for the different concentrations. The results are presented in Table II (with $R_{0\text{HPC50\%}}=23\mu\text{m}$ for PDMS67).

Ghodgaonkar and Sundararaj proposed a formulation to predict D , the dispersed phase drop diameter in viscoelastic blends:

$$D = \frac{2\sigma}{\eta_m \dot{\gamma} - 2(G'_d - G'_m)} \quad (\text{Eq.8})$$

with G'_d and G'_m the storage moduli of the dispersed and matrix phases [Ghodgaonkar and Sundararaj 1996]. If we calculate D with HPC50% as the dispersed phase and PDMS as the matrix, we do not find major differences on the range of shear rates calculated with Eq.7 (see Fig.8). This can justify the use of a constant phase dimension R_0 in Table II. Because of the qualitative determination of $\Phi_{\text{HPC50\%,cc}}$ and R_0 , these results do not allow to determine quantitative values but to highlight a trend: the minimal shear rate to apply for having HPC50% as the continuous phase increases with concentration of PDMS.

By reversing the role of PDMS and HPC50% in Eq.7, the apparent stability of the inverted morphology (blends with HPC50% continuous and PDMS dispersed) and the non-reversibility of the phase inversion at low shear rates can be understood. We calculated at 0.2, 0.8 and 10s^{-1} the minimal phase dimension R_0 of PDMS necessary to return as the continuous phase. With 67% of PDMS, R_0 of PDMS should be larger than $263\mu\text{m}$ at 0.2s^{-1} , $108\mu\text{m}$ at 0.8s^{-1} and $46\mu\text{m}$ at 10s^{-1} to return as the continuous phase. This is much larger than what is experimentally observed at 0.2s^{-1} (Fig.4f) and 10s^{-1} (Fig.4d) or calculated with Eq.8 (see Fig.8).

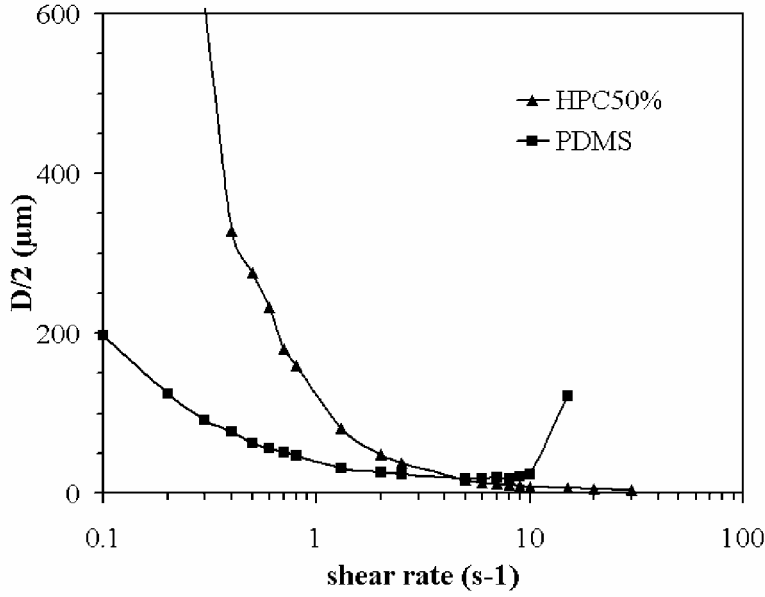


Figure 8: Radius of the dispersed phase versus shear rate calculated with Eq.8 proposed by Ghodgaonkar and Sundararaj [Ghodgaonkar and Sundararaj 1996].

III.3. Phase change dynamics: time necessary to reach the steady-state morphology

The existing models give no information about the duration of the flow before the occurrence of phase inversion. Lazo and Scott made the assumption that the relevant parameter in the kinetics of phase inversion of PS/PE blends is the rate of hole nucleation in the forming sheets [Lazo and Scott 1999]. But the sheets are formed with the least viscous component. They are so more easily stretched than if they would be formed with the most viscous component. Phase inversion occurs after 1000-3500 strain units. In our case, the sheets of PDMS seem to be more stable. Our observations have shown that the time necessary to reach the inverted morphology is very long. The mechanisms leading to the final steady-state morphology seem to occur at the edge of the sheets and not on their whole surface as proposed by this hole nucleation theory. Furthermore, it does not allow to explain the case of refinement. This mechanism is certainly present but not prevalent in our blends.

We can attribute a characteristic time to the different identified transient stages of the flow. For each type of blend, measurements were carried out for at least 4 or 5 samples. We define t_0 as the start of shearing, t_1 the time when the large domains of PDMS emerge (equivalent to the beginning of the 2nd stage of morphology as described in the preceding paragraph), t_2 the beginning of the stripe morphology (equivalent to the beginning of the 4th stage of morphology) and t_3 the time necessary to reach the steady-state morphology (equivalent to the end of the 4th stage of morphology). The boundary between the different stages is not very sharp, especially between the second and third stage.

Actually, formation of the large domains of PDMS can continue while others are already being stretched to form stripes. Furthermore, it is difficult to determine the end of the last stage for the blends for which the inverted morphology does not occur. By contrast, for the blends that invert their morphology, we can easily determine the time t_3 when the last filament of PDMS breaks-up in the matrix of HPC50%. The results are given in Tables III and IV. It is clear that most of the time necessary to reach the steady-state morphology (refinement or phase inversion) is devoted to the t_3 process. Compared to t_2 and t_3 , the time necessary to obtain the bi-fibrillar morphology is very short, being nevertheless a few hundred strain units. The time t_2 necessary for obtaining the stripe morphology is much larger, and the corresponding deformation is a few thousands strain units.

Final steady-state morphology	Blend	t_1 (s)	t_2 (s)	t_3 (s)	$\dot{\gamma} t_3$ (strain units)
Phase inversion	PDMS60	23	310	7 000	70 000
	PDMS63	47	160	7 600	76 000
	PDMS67	60	260	10 400	104 000
Refinement	PDMS63	54	180	4 300	43 000
	PDMS67	330	910	5 700	57 000
	PDMS70	23	61	1 100	11 000

Table III. Characteristic times of the three identified steps to reach the final steady-state morphology, for blends of different concentrations sheared at 10 s^{-1} .

The limiting process is the interplay between coalescence and breakup that occurs during the fourth stage. It is also during this stage that the system will either refine its morphology or phase invert. The description of the phase inversion must thus take into account this stage. The other stages can be ignored as a first approximation. We will now look in more details into the influence of concentration and shear rate on the transition to the final morphology.

III.3.1. Influence of the concentration at a shear rate of 10 s^{-1}

We recorded large discrepancies (up to 20%) in characteristic times between samples at the same concentration. These discrepancies can be explained by the different initial morphologies. The size of the inclusions of HPC50% and the size and especially the volume of encapsulated droplets of PDMS can be slightly different from one sample to another. The presence of and the total volume of encapsulations of PDMS in the sample probably influences the duration of the mechanism of phase inversion. For samples of the same concentration, the phase inversion occurs earlier in blends

containing a larger volume of encapsulated PDMS. Considering the experimental variability due to the different initial morphologies and the difficulty of identifying t_1 and t_2 , it is difficult to measure very precisely the influence of concentration on t_1 and t_2 . On the other hand, its influence on t_3 can easily be measured.

The results for t_1 , t_2 and t_3 are reported in Table III. Only t_3 is plotted in Fig.6. It is important to observe how, in term of t_3 , concentration has opposite effects on phase inversion and refinement. Below a concentration of 60%, only phase inversion occurs. Increasing the concentration increases the time taken for phase inversion. The time taken for follows the reverse trend, decreasing with increasing concentration. At 63%, refinements are sometimes obtained. At 70%, we observe only refinement as the steady-state morphology.

If we fit the two sets of points on Fig.6 with straight lines, it is interesting to note that the two slopes have similar absolute values. This may indicate that these phenomena are similarly proportional to concentration, in this range of concentration. This makes sense if we recall that both steady-state morphologies are reached through the same mechanism of breaking fibers as schematized in Fig.9.

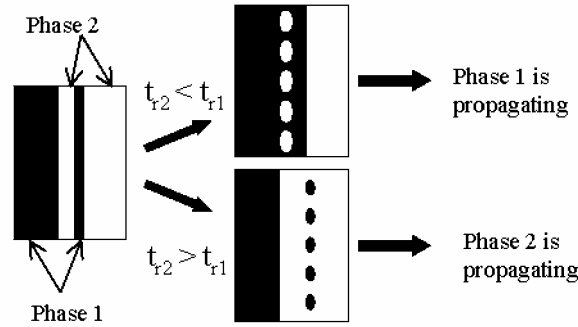


Figure 9: Schematized mechanisms of breakage of one filament occurring at the boundary of the stripes that leads to the propagation of one phase.

By making the assumption that the relevant parameter is t_b , the time of breakage of the filaments at the boundary of the stripes, t_3 will be the number of filaments which must be broken multiplied by the time of breakage of one filament:

$$\begin{cases} t_3 = n_{HPC50\%} \cdot t_{bHPC50\%} < n_{PDMS} \cdot t_{bPDMS} & \text{in the case of refinement} \\ t_3 = n_{PDMS} \cdot t_{bPDMS} < n_{HPC50\%} \cdot t_{bHPC50\%} & \text{in the case of phase inversion} \end{cases} \quad (\text{Eq.9})$$

where $n_{HPC50\%}$ and n_{PDMS} are respectively the average number of filaments of HPC50% per stripe of PDMS and the average number of filaments of PDMS per stripe of HPC50% and $t_{bHPC50\%}$ and t_{bPDMS} respectively the time of breakage of one filament of HPC50% and one filament of PDMS.

Tsakalos *et al.* estimated t_b , the time necessary for a drop to break through the development of capillary instabilities in blends of PDMS / HPC50% [Tsakalos, *et al.* 1998]:

$$t_b = \frac{1}{\dot{\gamma}} \cdot \left(\frac{D_0}{d_b(\dot{\gamma})} \right)^2 \quad (\text{Eq.10})$$

with

$$d_b \propto \frac{1}{\dot{\gamma}} \quad (\text{Eq.11})$$

where D_0 is the initial diameter of the drop before shearing and $d_b(\dot{\gamma})$ the thread diameter necessary for capillary instabilities leading to breakup. By supposing that:

$$\begin{cases} n_{HPC50\%} \propto (1 - \Phi_{PDMS}) \\ n_{PDMS} \propto \Phi_{PDMS} \end{cases} \quad (\text{Eq.12})$$

and that d_b is independent of concentration [Tsakalos, *et al.* 1998]:

$$\begin{cases} t_3 \propto (1 - \Phi_{PDMS}) \cdot A(\dot{\gamma}) & \text{in the case of refinement} \\ t_3 \propto \Phi_{PDMS} \cdot B(\dot{\gamma}) & \text{in the case of phase inversion} \end{cases} \quad (\text{Eq.13})$$

where $A(\dot{\gamma})$ and $B(\dot{\gamma})$ are the terms describing dependence on the shear rate. At a given shear rate, the time to obtain a given phase as the continuous phase should be proportional to the concentration of this phase. This is what we observe in Fig.6.

III.3.2. Influence of the shear rate

PDMS63 blends were sheared at various shear rates above 10 s^{-1} , i.e., 15, 20 and 30 s^{-1} . As shown in Table I, the viscosity ratio is the same at these shear rates, but not the elasticity ratio. Increasing the shear rate decreases $G'_{HPC50\%}/G'_{PDMS}$ by a factor two at 30 s^{-1} (compared to $G'_{HPC50\%}/G'_{PDMS}=1$ at 10 s^{-1}).

Fig.7 shows that the amount of deformation necessary to reach equilibrium is an apparently non-monotonically function of the shear rate. Deformation versus shear rate for refinement and phase inversion both increase with shear rate, but not at the same rate. Once more, we see here that since the same mechanisms are responsible for both morphologies, external parameters have the same influence on both morphologies. The question remains whether to consider the plateau of deformation between

10 and 20 s⁻¹ for refinement and between 20 and 30 s⁻¹ for phase inversion as real, or as being simply due to the difficulty of measuring when the steady-state is really reached. The only relevant parameters acting in the process are breakup and coalescence, which are monotonically dependent on the shear rate. In addition, the viscosity ratio is constant and the elasticity ratio varies monotonically between 10 and 30 s⁻¹.

Final steady-state morphology	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	t_1 (s)	$\dot{\gamma} t_1$	t_2 (s)	$\dot{\gamma} t_2$	t_3 (s)	$\dot{\gamma} t_3$
Phase inversion	10	47	470	160	1 600	7 600	76 000
	15	32	480	90	1 350	4 900	73 500
	20	11	220	440	8 800	7 900	158 000
	30	23	690	100	3 000	5 500	165 000
Refinement	10	53	530	140	1 400	7 300	73 000
	15	24	360	116	1 700	3 200	48 000
	20	35	700	120	2 400	3 800	76 000
	30	29	870	88	2 640	2 700	81 000

Table IV. Characteristic times and deformation necessary to reach the steady-state morphology at different shear rates, for the blend PDMS63.

If we consider the breakage of filaments as the relevant process, it is found from equations (Eq.10) and (Eq.11) that t_b is proportional to $\dot{\gamma}$. Also, at a given concentration, the deformation for having one phase to be the continuous one should be:

$$\text{Deformation} = \dot{\gamma} \cdot t_3 \begin{cases} \propto \dot{\gamma}^2 \cdot C(1 - \Phi_{PDMS}) & \text{in the case of refinement} \\ \propto \dot{\gamma}^2 \cdot D(\Phi_{PDMS}) & \text{in the case of phase inversion} \end{cases} \quad (14)$$

where $C(1 - \Phi_{PDMS})$ and $D(\Phi_{PDMS})$ regroup terms dependent on concentration. At a given concentration of 63 % vol., this is not what we observe experimentally (Fig.7). This demonstrates the limits of this simplified model. The equations for the time necessary for a drop to break (Eq.10) and the critical diameter of the filament for breakup (Eq.11) proposed by Tsakalos *et al.* [Tsakalos, *et al.* 1998] have been established for isolated droplets and so do not take into account the influence of neighboring threads nor the influence of coalescence. Nevertheless, for highly concentrated blends, the surrounding drops and threads probably have an effect on the stability on the filaments. Furthermore,

elasticity of the components has not been considered. But the decrease of $G'_{HPC50\%}/G'_{PDMS}$ with increasing shear rate certainly influences d_b and t_b . Another question is which D_0 to consider in Eq.10, especially in the case of t_{bPDMS} where PDMS is the continuous phase at rest.

IV. CONCLUSIONS

By varying the shear rate applied to blends of PDMS/HPC50%, a flow-induced phase inversion can be observed and studied with rheo-optical microscopy. These observations show that phase inversion occurs after the blend passes through several different transient morphologies. A bi-fibrillar network structure appears during the transient flow, as proposed by Luciani *et al.* [Luciani, *et al.* 1993]. But the subsequent transient stripe morphologies that follow the formation of sheets of PDMS demonstrate that the mechanisms leading to the inverted morphology are more complex. The blends must be subjected to larger deformations (strain units above 70 000) than it was previously reported in a blend where the phase to disperse is the minor and least viscous component [Lazo and Scott 1999]. In our system, the phase to disperse is the major and most viscous component. Fixing concentration and viscosity ratio, the amount of deformation necessary to reach the phase inversion is not constant and seems to depend on shear rate. This suggests that one of the controlling parameters is the amount of deformation needed to break a filament, which is known to be shear rate dependent. At a fixed shear rate of 10 s^{-1} , we did not observe a single clear concentration above which phase inversion would not occur. On the contrary, we rather observed a range of concentration for which either phase inversion or refinement occurs. Again, if the rupture of filaments mechanism is important, its dependence on the elasticity of the matrix and the filament must be taken into account.

REFERENCES

- [Avgeropoulos, *et al.* 1976] G. N. Avgeropoulos, F. C. Weissert, P. H. Biddison, G. G. A. Böhm, *Rubber Chem. Technol.* **49**, 93-104 (1976).
- [Bouilloux, *et al.* 1997] A. Bouilloux, B. E. B, A. Lobbrecht, R. Muller, *Polymer* **38**, 4775-4783 (1997).
- [Bourry and Favis 1998] D. Bourry, B. D. Favis, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **36**, 1889-1899 (1998).
- [Chapoy 1986] L. L. Chapoy, *Chem. Phys.* **84**, 1530-1532 (1986).
- [Chappelear 1964] D. C. Chappelear, *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **5**, 363-371 (1964).
- [Favis and Chalifoux 1988] B. D. Favis, J. P. Chalifoux, *Polymer* **29**, 1761-1767 (1988).
- [Ghodgaonkar and Sundararaj 1996] P. G. Ghodgaonkar, U. Sundararaj, *Polym. Eng. Sci.* **36**, 1656-1665 (1996).
- [Guido and Grizzuti 1995] S. Guido, N. Grizzuti, *Rheol. Acta* **34**, 137-146 (1995).
- [Krieger and Dougherty 1959] I. M. Krieger, T. J. Dougherty, *Trans. Soc. Rheol.* **3**, 137-152 (1959).
- [Lazo and Scott 1999] N. D. B. Lazo, C. E. Scott, *Polymer* **40**, 5469-5478 (1999).
- [Luciani, *et al.* 1993] A. Luciani, J. Jarrin, B. Dewimille, *J. Phys. IV. France* **3**, 1577-1580 (1993).
- [Mekhilef and Verhoogt 1996] N. Mekhilef, H. Verhoogt, *Polymer* **37**, 4069-4077 (1996).
- [Mekhilef and Verhoogt 1997] N. Mekhilef, H. Verhoogt, *Proceedings ANTEC'97* **2**, 2156-2160 (1997).
- [Metelkin and Blekht 1984] V. I. Metelkin, V. S. Blekht, *Colloid. J. USSR* **46**, 425-429 (1984).
- [Miles and Zurek 1988] I. S. Miles, A. Zurek, *Polym. Eng. Sci.* **28**, 796-805 (1988).
- [Moldenaers 1987] P. Moldenaers, Ph. D. Thesis, Katholieke Universiteit (1987).
- [Paul and Barlow 1980] D. R. Paul, J. Barlow, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* **C18**, 109-168 (1980).
- [Ratnagiri and Scott 1996] R. Ratnagiri, C. E. Scott, *Proceedings ANTEC'96* **1**, 59-63 (1996).
- [Ratnagiri and Scott 1997] R. Ratnagiri, C. E. Scott, *Proceedings ANTEC'97* **1**, 170-174 (1997).
- [Shih 1992] C. K. Shih, *Advances Polym. Technol.* **11**, 223-226 (1992).
- [Shih 1995] C. K. Shih, *Polym. Eng. Sci.* **35**, 1688-1694 (1995).
- [Sundararaj, *et al.* 1995] U. Sundararaj, Y. Dori, C. Macosko, *Polymer* **36**, 1957-1968 (1995).
- [Tsakalos 1995] V. Tsakalos, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris (1995).

- [Tsakalos, *et al.* 1998] V. Tsakalos, P. Navard, E. Peuvrel-Disdier, *J. Rheol.* **42**, 1403-1416 (1998).
- [Utracki 1991] L. A. Utracki, *J. Rheol.* **35**, 1615-1637 (1991).
- [Willemse, *et al.* 1998] R. C. Willemse, A. P. d. Boer, J. v. Dam, A. D. Gotsis, *Polymer* **39**, 5879-5887 (1998).
- [Willemse, *et al.* 1999a] R. C. Willemse, A. P. d. Boer, J. v. Dam, A. D. Gotsis, *Polymer* **40**, 827-834 (1999a).
- [Willemse, *et al.* 1999b] R. C. Willemse, E. J. J. Ramaker, J. v. D. A., P. d. Boer, *Polymer* **40**, 6651-6659 (1999b).

Influence of the Elasticity Ratio on the Point of Phase Inversion in an Immiscible Polymer Blend.

Marianne Astruc, Patrick Navard*

Ecole des Mines de Paris, Centre de Mise en Forme des Matériaux, UMR CNRS 7635, BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex, France

SUMMARY: At a shear rate of 10 s^{-1} , a flow-induced phase inversion has been observed *in-situ* by optical microscopy on a blend of polydimethylsiloxane with solution of 50% of hydroxypropylcellulose in water for a range of concentrations. By increasing the shear rate up to 30 s^{-1} , the elasticity ratio of the components can be changed without changing the viscosity ratio. The resultant steady-state morphology is not influenced by the variation of the elasticity ratio, contrary to a theoretical model.

Introduction

For two-phases immiscible polymer blends, several parameters are important in determining the final morphology : composition of the blend, shear rate, viscosity and elasticity of the two phases, interfacial tension and time of mixing. Several authors as Paul and Barlow¹⁾, Miles and Zurek²⁾ and Utracki³⁾ have proposed semi-empirical equations based on volume fraction and viscosity of each component to predict the point of phase inversion. They assume that the least viscous component tends to constitute the continuous phase. But they do not describe satisfactorily the inversion in a general case, and more especially for viscosity ratios diverging from unity³⁻⁵⁾ and for systems with large differences in elasticity of the components^{6,7)}. More recently, a model where elasticity is explicitly included was devised by Bourry and Favis⁸⁾. Because the more elastic phase tends to encapsulate the less elastic one and to form the matrix, they proposed the following expression for the point of phase inversion:

$$\frac{\Phi_A}{\Phi_B} = \frac{G'_B}{G'_A} \cdot \frac{G''_A}{G''_B}$$

1

where Φ_i , G'_i and G''_i are respectively the volume fraction, the storage and the loss moduli of the component i .

In the literature, the lack of results about the influence of elasticity on the co-continuity conditions can be easily explained by the faced experimental difficulties in separating the influence of elasticity ratio from the influence of viscosity ratio. The only acceptable solution is to find a polymer blend that permits a variation of elasticity ratio with shear rate while keeping the viscosity ratio constant.

The aim of this work is to take advantage of the fact that a polydimethylsiloxane (PDMS) and a solution of 50 % wt. of hydroxypropylcellulose in water (HPC50%) responds to this criteria. We will first determine the concentration of flow-induced phase inversion at the shear rate where components have the same elasticity with optical observations during processing. Then we will evaluate at this concentration, the influence of elasticity ratio on the morphology by changing the shear rate, but keeping the viscosity ratio constant.

Materials

The experiments were performed on PDMS/HPC50% blends that are liquid at room temperature. The PDMS (Rhodorsil 47V200000, $\overline{M}_w = 149350$) is produced by Rhône-Poulenc and the HPC (Klucel L, $\overline{M}_w = 100000$) by Aqualon.

Rheological measurements were carried out at 18°C on a controlled stress Stresstech Rheologica rheometer, in parallel plate geometry. The results are presented in Table 1.

Table 1. Viscosity ratios and storage modulus ratios of the HPC50% and the PDMS at 18°C.

Shear rate 1/s	$\eta_{HPC50\%}/\eta_{PDMS}$	$G'_{HPC50\%}/G'_{PDMS}$	$G''_{HPC50\%}/G''_{PDMS}$
0.2	1.7	40	1.4
0.8	1	9.8	0.7
10	0.4	1	0.4
15	0.4	0.8	0.4
20	0.4	0.7	0.4
30	0.4	0.5	0.3

Before being introduced in the shearing device and let to relax 30 minutes, the blends are slowly hand mixed. Blends with concentrations of PDMS varying from 55 to 70% vol. have been prepared. The flow-induced morphology observations were performed on a Linkam CSS 450 transparent shearing

device permitting the observation on the blends by optical microscopy during a simple shear-flow. The blends are visualized in the flow direction-vorticity plane, between crossed polarizers. Because the HPC50% solution is a liquid crystal, it appears bright between crossed polarizers, while the PDMS will be black. This will easily allow an identification of the phases.

Results and discussion

The at rest morphology is for all of our blends a continuous phase of PDMS with droplets of HPC50% that encapsulate droplets of PDMS (Fig. 1a). This morphology is in accordance with the viscosity ratio (see Table 1): the least viscous component (PDMS) is the continuous phase.

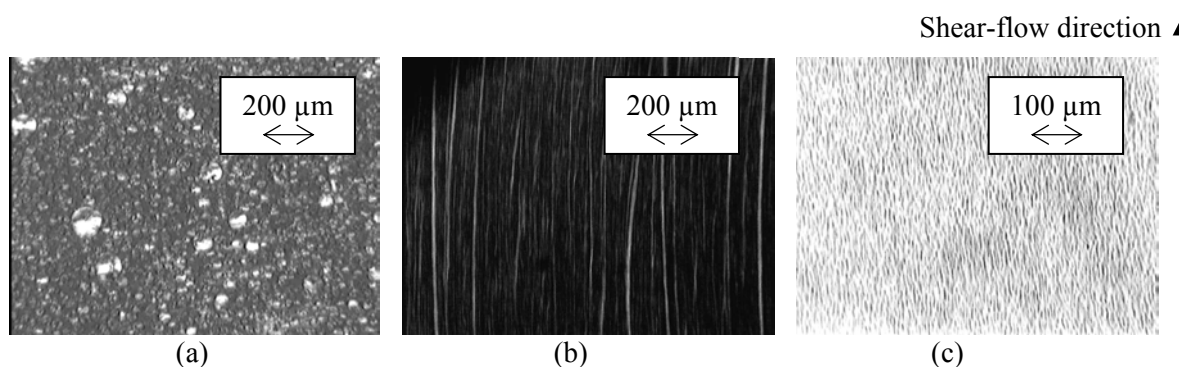


Fig. 1: Blends PDMS/HPC50% observed in the shearing device: (a) the at rest morphology of a 60/40 blend 30 min after filling; (b) final steady-state morphology of a 70/30 blend at 10 s^{-1} and (c) final steady-state morphology of a 60/40 blend at 10 s^{-1} .

Under a shear rate of 10 s^{-1} , the elastic ratio of PDMS and HPC50% equals unity while viscosity ratio equals 0.4 (Table 1). Depending on concentration, two different final steady-state morphologies are observed.

- Above 70% of PDMS, the steady-state morphology is a continuous phase of PDMS with filaments and droplets of HPC50% (Fig. 1b). Phase inversion did not occur since PDMS is the continuous phase, as before shearing. We just observe a refinement of the at rest morphology after a long time of shear.
- Below 60% of PDMS, we can distinguish, droplets of PDMS dispersed in a continuous phase of HPC50% once the steady-state is reached (Fig. 1c). A phase inversion of the at rest morphology is induced by the flow.

Between these two boundaries, there is a range of concentrations where the two morphologies can occur. So we cannot measure a point but a region of phase inversion. With 63% of PDMS, a phase inversion is observed on half of our carried out experiments. The concentration of PDMS at the phase inversion versus the applied shear rate were calculated with the model of Bourry and Favis (equation 1). We made the assumption that the Cox-Merz rule is verified for each of the individual component.

The curve is shown on Fig. 2. Our experimental points are plotted with squares and circles. The increase of shear rates from 0.8 to 30 s^{-1} is only slightly varying the viscosity ratio, but strongly varying the elasticity ratio (see Table 1).

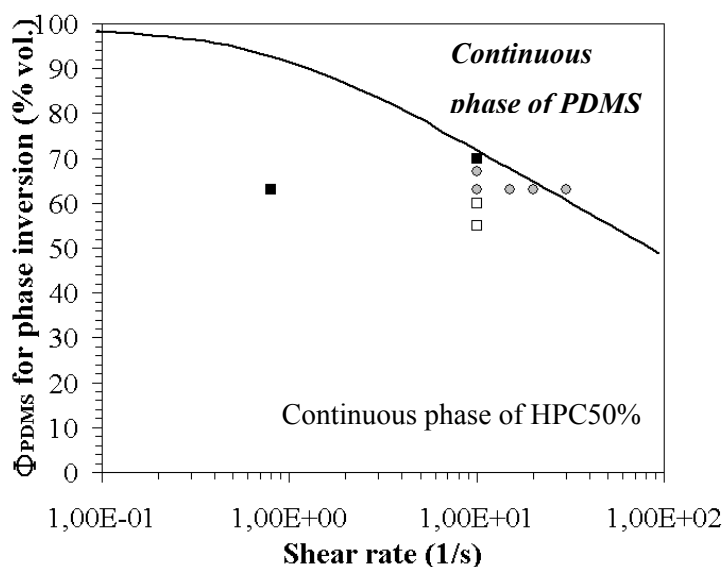


Fig.2: Concentration of PDMS that will give a phase inversion versus shear rate as predicted by the model of Bourry and Favis (—). Comparison with the experimental data: observation of shear-induced phase inversion (□), refinement (■) or the two morphologies (●).

At 10 s^{-1} where elasticity ratio equals unity, equation 1 predicts a phase inversion below 71% of PDMS. It just slightly overestimates the experimental data. But for shear rates below unity where the elasticity ratio and viscosity ratio are greater than unity and should act in opposite effect on the morphology, the model of Bourry and Favis predicts at low shear rates (shear rates under 10 s^{-1}) a continuous phase of HPC50% for our concentration range. This is not experimentally observed: the at rest matrix is always the PDMS component. The model of Bourry and Favis is not in agreement with the experimental data at low shear rates, for example at 0.8 s^{-1} for a blend with 63% of PDMS. For this blend, the components have same viscosity whereas the elasticity ratio equals 9.8. The theory predicts a phase inversion that we did not observe.

Between 10 and 30 s^{-1} , the elasticity ratio is changing with the shear rate (from 1 to 0.5) while the viscosity ratio keeps a constant value of 0.4. By increasing the shear rate and so decreasing the elasticity ratio, elasticity should strongly suppress the phase inversion as predicted by equation 1. On the contrary, we observed with the 63% vol. of PDMS blend either phase inversion or refinement with even a slight increase of rate of occurrence of phase inversion (Table 2).

Table 2. Number of cases of phase inversion at different shear rates for blends with 63% vol. of PDMS.

Shear rate	Number of cases of phase inversion
1/s	%
10	50
15	66
20	57
30	63

Conclusion

It is shown that viscosity ratio strongly influences the morphology of PDMS/HPC50% immiscible polymer blends, but not the elasticity ratio. A variation of viscosity ratio from 1 to 0.4 is sufficient to invert the morphology of a blend of 63% of PDMS with HPC50% even if elasticity acts in the opposite effect (elasticity ratio varying from 9.8 to 1). By varying the elasticity ratio from 1 to 0.5 at the point of phase inversion (concentration of PDMS fixed at 63% and viscosity ratio at 0.4), we observe an inverse influence of the elasticity ratio. These results are not in agreement with the model proposed by Bourry and Favis which places on the same level the influence of elasticity and viscosity ratios. The experimental data that have been published do not allow a decoupling of viscosity and elasticity.

References

1. D. R. Paul, J. Barlow, *J. Macromol. Sci.: Part C* **18**, 109 (1980)
2. I. S. Miles, A. Zurek, *Polym. Eng. Sci.* **28**, 796 (1988)
3. L. A. Utracki, *J. Rheol.* **35**, 1615 (1991)
4. N. Mekhilef, H. Verhoogt, *Polymer* **37**, 4069 (1996).
5. N. Mekhilef, H. Verhoogt, *ANTEC'97* **2**, 2156 (1997).
6. B. D. Favis, J. P. Chalifoux, *Polymer* **29**, 1761 (1988)
7. A. Valenza, G. B. Demma, D. Acierno, *Polym. Networks. Blends* **3**, 15 (1993)
8. D. Bourry, B. D. Favis, *J. Polym. Sci.: Part B* **36**, 1889 (1998)

PARTIE II

ÉTUDE RHÉO-OPTIQUE DE MÉLANGES CHARGES-POLYMÈRE

CHAPITRE II.1

Résumé des travaux.

Ce chapitre résume les travaux que nous avons réalisés sur les mélanges charge-polymère. Après une présentation des objectifs de l'étude, nous faisons quelques rappels de bibliographie concernant l'utilisation du noir de carbone pour le renforcement des élastomères et les mécanismes de dispersion de ces charges. Nous présentons ensuite notre démarche expérimentale et les principaux résultats.

SOMMAIRE

I. INTRODUCTION.....	61
Objectifs de l'étude	62
II. QUELQUES RAPPELS DE LA LITTÉRATURE.....	63
II.1. Généralités concernant les élastomères et le noir de carbone.....	63
II.1.1. Les élastomères	63
II.1.2. Le noir de carbone	64
II.1.3. Les interactions noir de carbone - élastomère.....	68
II.2. La dispersion des charges	70
II.2.1. Le mélangeage	70
II.2.2. Les mécanismes de dispersion.....	71
II.2.3. L'imprégnation des charges	73
III. MATÉRIAUX ET DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX.....	74
III.1. Matériaux	74
III.1.1. Les agglomérats	74
III.1.2. Les fluides suspendants	75
III.2. Dispositifs expérimentaux.....	76
III.2.1. La platine de cisaillement	76
III.2.2. Le rhéomètre contra-rotatif.....	77
IV. RÉSUMÉ DU CHAPITRE II.2: INFLUENCE DE LA VISCOÉLASTICITÉ DE LA MATRICE SUR LES MÉCANISMES DE DISPERSION DE CHARGES.....	81
IV.1. Étude expérimentale.....	81
IV.1.1. Influence sur le mouvement.....	82
IV.1.2. Influence sur l'érosion.....	83
IV.2. Étude numérique	84
V. RÉSUMÉ DU CHAPITRE II.3: DISPERSION DE CHARGES DANS DES ÉLASTOMÈRES PAR RHÉO-OPTIQUE	85
V.1. Étude rhéo-optique des mécanismes de dispersion d'agglomérats de noir de carbone dans des élastomères non-réticulés	85
V.1.1. Les mécanismes d'érosion	85
V.1.2. Mécanisme de décohésion.....	86
V.1.3. Comparaison entre les deux noirs de carbone.....	87
V.2. Imprégnation d'agglomérats de silice par des élastomères non-réticulés	88
V.3. Décohésion autour des agglomérats de silice.....	89

VI. RÉSUMÉ DU CHAPITRE II.4: DISPERSION DE CHARGES DANS DES ÉLASTOMÈRES AVEC UN MALAXEUR	90
VI.1. Faible concentration de noir de carbone	90
VI.2. Forte concentration de noir de carbone.....	91
RÉFÉRENCES.....	93

I. INTRODUCTION

Depuis la découverte du pouvoir renforçant du noir de carbone dans le caoutchouc au début du siècle, son utilisation n'a cessé de croître dans l'industrie du caoutchouc et plus particulièrement dans le secteur des pneumatiques. Depuis le début des années 90, il a été rejoint par les silices à haute dispersibilité.

L'amélioration des propriétés mécaniques des caoutchoucs par incorporation de noir de carbone est liée aux interactions spécifiques entre le noir et l'élastomère et à la qualité de dispersion du noir. L'opération consiste à incorporer dans l'élastomère des agglomérats dont la taille peut atteindre plusieurs centaines de microns puis, lors du processus de mise en oeuvre, à les disperser et à les distribuer de façon homogène dans l'ensemble du mélange. En fonction des caractéristiques spécifiques du noir et de l'élastomère, ce processus peut être plus ou moins long et difficile à réaliser selon les couples noir-élastomère. Une meilleure compréhension des mécanismes de dispersion des charges et des paramètres régissant ces mécanismes devrait permettre d'optimiser les conditions de dispersion et donc d'améliorer les qualités et les performances des produits finaux tout en réduisant leur coût.

De nombreux travaux ont été réalisés sur ce sujet et ont contribué à une meilleure compréhension du processus de mélangeage élastomère-charges. Nous recommandons à ce sujet l'ouvrage de Leblanc qui présente une approche phénoménologique de la rhéologie des élastomères chargés [Leblanc 1996b]. Nous ne citerons par ailleurs que quelques auteurs à titre d'exemple. Nakajima [Nakajima 1981], Medalia [Medalia, *et al.* 1982] et Palmgren [Palmgren 1984] ont décrit le processus de mélangeage en trois étapes distinctes: l'incorporation, la dispersion et la distribution. Cotten [Cotten 1984] et Dizon [Dizon 1976] ont relié ces différentes étapes aux variations du couple enregistré lors du mélangeage dans un mélangeur interne. Ils remontent ainsi à des cinétiques de dispersion. Jusqu'à ce que Shiga et Furuta [Shiga et Furuta 1985] mettent en évidence un mécanisme de dispersion d'agglomérats de noir de carbone par érosion (modèle de pelure d'oignon), le seul mécanisme de dispersion considéré était la rupture. Mais Kao et Mason ont été les premiers à étudier par observation directe, dans une géométrie d'écoulement simple, la dispersion de suspensions concentrées de sphères de polyméthylmethacrylate dans une huile silicone [Kao et Mason 1975]. Depuis, Manas-Zloczower *et al.* ont utilisé cette approche pour étudier in-situ des mécanismes d'imprégnation et de dispersion [Li, *et al.* 1995, Manas-Zloczower et Feke 1988, Manas-Zloczower, *et al.* 1982, Rwei, *et al.* 1990, Rwei, *et al.* 1992]. Les travaux ont porté sur des systèmes "idéaux" contenant une très faible concentration de charges dans des fluides newtoniens de faible masse molaire (huiles polydiméthylsiloxane). Plus récemment, Seyvet a étudié, par rhéo-optique, l'imprégnation et la dispersion d'agglomérats de silice en suspension dans différents polymères modèles [Seyvet 1999].

Objectifs de l'étude

Le but du présent travail est d'appliquer la démarche basée sur l'observation directe in-situ des phénomènes pendant un écoulement à l'étude de systèmes plus proches des mélanges industriels. Plus particulièrement, nous voulons étudier, par rhéo-optique, la dispersion de charges poreuses dans des élastomères non-vulcanisés. Les étapes de ce travail sont les suivantes :

1) *La mise au point d'un appareil rhéo-optique contra-rotatif et des conditions expérimentales permettant de disperser sous cisaillement simple des charges isolées dans des élastomères.*

Les études antérieures de dispersion de charges isolées par des outils rhéo-optiques ont été réalisées dans des fluides newtoniens, liquides à température ambiante. Or les élastomères utilisés dans l'industrie des pneumatiques ont un comportement rhéologique non newtonien (polymères très visqueux et très élastiques). Il a donc été nécessaire de réaliser un appareillage adapté, capable de supporter des contraintes de cisaillement élevées et permettant de travailler en température.

2) *L'étude in-situ de l'effet du caractère viscoélastique de la matrice sur les mécanismes de dispersion de charges poreuses en utilisant des fluides modèles.*

L'influence de l'élasticité sur la stabilisation de charges, comme des fibres par exemple, a déjà été reportée dans la littérature [Gauthier, *et al.* 1971, Harlen et Koch 1993, Iso, *et al.* 1996a, Iso, *et al.* 1996b]. Mais son éventuel effet sur les mécanismes de dispersion n'avait, à notre connaissance, jamais été étudié. Nous avons donc travaillé avec des matrices viscoélastiques que nous qualifierons de « modèles » dans la mesure où elles permettent de découpler les effets liés à l'élasticité de ceux liés à la viscosité et à d'autres aspects physico-chimiques. Nous nous sommes d'abord intéressés à l'influence de la viscoélasticité de la matrice sur le mouvement de différents types de charges (sphères et fibres de verre, agglomérats de noir de carbone). Puis nous avons étudié si son influence sur le mouvement influe sur les mécanismes de dispersion de charges poreuses (agglomérats de noir de carbone) ou si elle les modifie par d'autres biais. Il s'agissait donc d'étudier si les mécanismes de dispersion d'agglomérats isolés sont identiques à ceux identifiés précédemment dans des matrices newtoniennes.

3) *L'étude in-situ de la dispersion de charges poreuses dans des élastomères.*

Nous avons ensuite étudié la dispersion de ces mêmes charges poreuses (agglomérats de noir de carbone) dans trois élastomères commerciaux non-vulcanisés couramment utilisés dans l'industrie du pneumatique. Il s'agit maintenant de trois fluides de viscosités et d'élasticités élevées et de natures moléculaires différentes. On s'attend donc à avoir des interactions charge-élastomère très différentes d'un système à l'autre qui devraient se traduire par des différences en termes de mécanismes de dispersion sur des charges isolées. L'objectif est d'identifier les mécanismes de dispersion, de

déterminer les conditions d'apparition de ceux-ci et de comparer les résultats à ceux obtenus dans des matrices newtoniennes.

4) *L'étude des mêmes systèmes élastomère- noir de carbone dispersés dans un mélangeur interne.*

Après avoir identifié comment se dispersent des agglomérats de noir de carbone dans les différents élastomères sélectionnés dans des conditions « académiques » (agglomérats isolés sous cisaillement simple), nous nous sommes intéressés à leur dispersion dans des conditions plus « standard » (dispersion dans un mélangeur interne, concentrations élevées). Dans ce cas, il n'est plus possible de réaliser des observations directes pendant le procédé de mélangeage. Il s'agit donc de comprendre les mécanismes engendrés pendant la phase de mélangeage à l'aide des seuls paramètres accessibles pendant le procédé (température, couple) et d'analyses a posteriori des mélanges (observations par microscopie optique ou électronique, rhéologie).

5) *La corrélation entre l'étude réalisée par rhéo-optique et l'étude réalisée à l'aide d'un mélangeur interne.*

Dans une dernière partie et bien que réalisées dans des conditions restrictives (faibles concentrations, écoulements simples), nous utilisons les observations faites en rhéo-optique pour essayer de comprendre la dispersion dans ces systèmes complexes (concentrations élevées, mélangeage interne).

II. QUELQUES RAPPELS DE LA LITTÉRATURE

II.1. Généralités concernant les élastomères et le noir de carbone

II.1.1. Les élastomères

Les élastomères, comme les matières plastiques, sont des composés macromoléculaires constitués de longues chaînes homo- ou co-polymères, linéaires ou ramifiées, enchevêtrées les unes dans les autres. Ce sont, à quelques rares exceptions près, des polymères amorphes qui possèdent une température de transition vitreuse largement inférieure à la température ambiante. Au cours des opérations de leur mise en œuvre, il n'y a donc pas de changement de phase.

Les élastomères se distinguent des polymères thermoplastiques par les trois caractéristiques suivantes :

- leur faible rigidité à température ambiante (module de quelques mégapascals) ;
- leur grande déformabilité ; c'est-à-dire qu'ils peuvent supporter des déformations importantes sans rupture ;
- leur résilience ; c'est-à-dire leur capacité à retrouver leur géométrie initiale après des sollicitations répétées ou non, en restituant quantitativement au milieu extérieur l'énergie qui leur avait été fournie pour se déformer.

Pour éviter le glissement des chaînes macromoléculaires et faire d'un élastomère un matériau susceptible d'être déformé et de revenir à son état initial aussi souvent que l'on veut, il est nécessaire, lorsque le matériau a été mis en forme, de le réticuler, c'est-à-dire de « bloquer » chimiquement les macromolécules les unes par rapport aux autres en créant un nombre réduit de liaisons covalentes entre les chaînes macromoléculaires. La grande majorité des élastomères résulte de la polymérisation ou copolymérisation de l'un ou de plusieurs des trois diènes suivants: butadiène, isoprène, chloroprène. Les chaînes macromoléculaires présentent donc une double liaison tous les quatre atomes de carbone, susceptible de s'ouvrir lors de la réticulation, ou de servir de site d'attaque par l'oxygène ou l'ozone lors du vieillissement. L'utilisation du soufre qui, associé à des activateurs et des accélérateurs, va se fixer sur les chaînes macromoléculaires, est l'agent de vulcanisation le plus largement employé. Mais des peroxydes organiques ou des systèmes plus spécifiques comme les oxydes métalliques peuvent également être utilisés.

En outre, en vue de conférer au produit fini des propriétés physiques suffisantes et un prix de revient convenable, on ajoute le plus souvent aux élastomères des charges renforçantes (noir de carbone, silice) ou des charges de dilution (argile, talc, etc.). Viennent parfois s'ajouter des huiles de transformation ou d'extension. On est donc en présence de matériaux très hétérogènes formés de corps viscoélastiques, de solides pulvérulents et de liquides visqueux.

II.1.2. Le noir de carbone

Le noir de carbone est la principale charge utilisée pour le renforcement des élastomères. Nous recommandons le livre de Donnet *et al.* comme l'ouvrage de référence complet à ce sujet [Donnet, *et al.* 1993].

Il existe différents procédés de fabrication du noir de carbone (lampblack, channel, thermal, acétylène et furnace). A ce jour, la quasi-totalité du noir est produite par le procédé furnace. Le principe consiste à produire dans des fours en acier à revêtement réfractaire une flamme extrêmement chaude (1700°C) par combustion d'un gaz ou d'une huile de raffinerie avec un excès d'air. On injecte dans ce four un hydrocarbure liquide (feedstock) constitué d'huiles résiduelles aromatiques. Le feedstock se compose essentiellement de carbone (90%), d'hydrogène (7%) et de soufre (3%). Une partie du feedstock est brûlée de façon à élever la température du réacteur alors que le reste subit un crackage thermique et donne du carbone, de l'hydrogène et du méthane. Le carbone passe dans un système de filtration qui permet de le récupérer en sortie de réacteur.

Pour comprendre comment les agglomérats de noir de carbone vont se disperser dans les élastomères et jouer le rôle de charges renforçantes, il faut décrire les agglomérats à trois échelles spatiales différentes. A la plus petite échelle, les particules de noir de carbone sont des masses sphéroïdales constituées par des atomes de carbone ayant une organisation plus ou moins graphitique (Figure II-1). Ces particules élémentaires ont des tailles de quelques dizaines de nanomètres. Elles sont liées entre

elles par des liaisons iono-covalentes et s'organisent en clusters pour former des entités colloïdales rigides appelées agrégats (Figure II-2). Les agrégats constituent ainsi des objets tridimensionnels complexes d'une centaine de nanomètres, semblables à des grappes de raisins. Ces agrégats s'assemblent en amas par des forces attractives du type Van der Waals pour former des agglomérats dont la taille peut atteindre plusieurs centaines de microns.



Figure II- 1: Vue en coupe d'une particule de noir de carbone (d'après [Heidenreich, et al. 1968]).

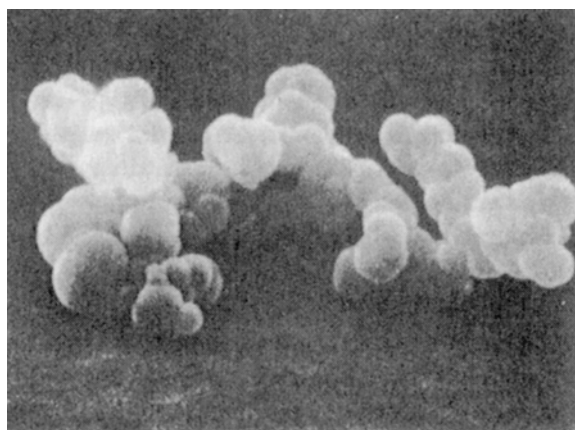


Figure II- 2: Micrographe d'un agrégat de noir de carbone [Donnet, et al. 1993].

Sous l'action de contraintes hydrodynamiques supérieures aux contraintes cohésives des agglomérats, le mélangeage du noir de carbone dans une matrice élastomère va conduire à la dissociation des agglomérats en agrégats, l'agrégat étant la plus petite entité accessible par dispersion. C'est principalement à cette échelle que la taille et l'organisation des entités vont jouer sur la dispersion du noir et sur son pouvoir renforçant. Les noirs de carbone sont donc principalement caractérisés par la taille des particules, la structure et la surface spécifique des agrégats.

La structure

La structure caractérise l'arrangement tridimensionnel des particules ultimes dans les agrégats. On définit par "structure" le degré d'agrégation des particules ultimes qui constituent l'agrégat. Ainsi, un noir de carbone est dit de « haute structure » lorsque ses agrégats contiennent un grand nombre de particules élémentaires (jusqu'à 200) qui forment de nombreuses ramifications (voir Figure II-3a). Les agrégats d'un noir de « faible structure » ont au contraire peu de particules ultimes (~ 30) et donc peu de ramifications (voir Figure II-3b).

Les formes complexes liées à une structure élevée induisent un espace inter-particulaire supérieur à l'espace résultant d'un simple entassement de particules sphériques. La structure se mesure par absorption de liquides dans les espaces intra-agrégats ainsi formés. La mesure de DBPA (absorption de di(n-dibutyl)phthalate) est la plus largement utilisée. Elle consiste à mesurer le taux de DBP absorbé lorsque par adjonction continue de DBP sur du noir de carbone, on passe d'une poudre libre à un mélange semi-plastique. Une autre version de ce test consiste à mesurer le taux d'absorption de DBP sur du noir préalablement compressé (CDBPA). Son but est de mesurer une structure qui se rapprocherait de celle du noir après mélangeage. Les différences mesurées entre le DBPA et le CDBPA permettent de mesurer la stabilité de la structure avant et après mélangeage.

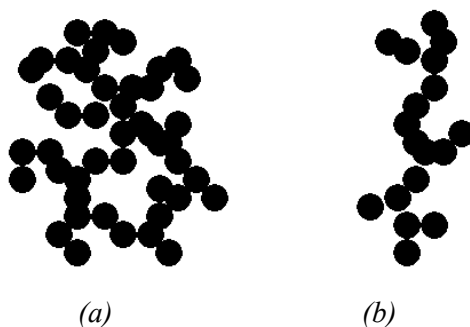


Figure II- 3: agrégat de (a) forte structure et (b) de faible structure.

La surface spécifique

Pour des noirs non-poreux, la surface spécifique est inversement proportionnelle à la taille des particules:

$$S=6000/d\rho \quad (Eq.II- 1)$$

avec S la surface spécifique en m²/g, d le diamètre des particules en nm et ρ la densité en g/cm³.

La mesure de la surface spécifique se fait usuellement par adsorption de molécules spécifiques à la surface des noirs de carbone. Pour remonter aux surfaces spécifiques accessibles par les élastomères, on utilise des molécules de céthyltriméthyl ammonium bromide (CTAB) qui sont de grosses molécules. Ainsi, il n'y a pas de contribution des pores dans le calcul de la surface spécifique. Une mesure réalisée à partir de molécules d'azote (BET) permet au contraire de prendre en compte la

surface spécifique liée aux pores. Une comparaison de la surface spécifique mesurée par BET et par CTAB permet donc de remonter à la porosité des agrégats. On utilise également des mesures par adsorption d'iode (NI_2). Le nombre d'iode est exprimé en milligrammes d'iode adsorbé par gramme de noir de carbone. Mais ce nombre est affecté par la porosité, les impuretés et l'oxydation en surface des noirs.

La porosité

La porosité des noirs de carbone peut être divisée en deux catégories :

- une porosité dite « externe » car accessible de la surface par le milieu extérieur ;
- une porosité dite « interne » car constituée de petits trous fermés.

On parle de « macropores » pour des pores inter-agrégats supérieurs à 50 nm, de « mésopores » pour des pores compris entre 50 et 2 nm, généralement intra-agrégats, et de « micropores » pour des pores inférieurs à 2 nm.

Les propriétés du mélange élastomère-noir de carbone, durant sa mise en œuvre comme dans son état final, sont directement liées à ces paramètres [Blow et Hepburn 1982, Donnet, *et al.* 1993, Leblanc 1996b]. Leurs effets sur le mélange noir-élastomère sont résumés dans le tableau II-1.

Caractéristiques des noirs de carbone	Effet sur les propriétés de mise en œuvre et finales du mélange noir-élastomère
Structure	Une augmentation de la structure : - augmente le temps de chargement du noir dans l'élastomère - diminue le B.I.T. - facilite la dispersion (plus rapide) - augmente la viscosité
Taille des particules et surface spécifique	Une diminution de la taille des particules ou une augmentation de la surface spécifique : - diminue le temps de chargement du noir dans l'élastomère - augmente le B.I.T. - diminue la dispersibilité - augmente la viscosité
Porosité	Une augmentation de la porosité : - augmente la viscosité

Tableau II- 1 : Influence de quelques caractéristiques des noirs de carbone.

II.1.3. Les interactions noir de carbone - élastomère

Les interactions noir-élastomère sont à l'origine du renforcement des élastomères et font du noir de carbone une charge irremplaçable. Ces interactions sont d'autant plus importantes que la structure des charges est complexe. La nature de ces interactions n'est pas encore complètement élucidée, mais il est admis qu'elles se situent entre des interactions physico-chimiques simples (adsorption) et des interactions chimiques [Leblanc 1996b]. Ces deux phénomènes impliquent une réduction de la mobilité des chaînes de polymère à la surface des charges. Dans les mélanges élastomère-noir de carbone, vulcanisés ou non, des couches de chaînes d'élastomère plus ou moins immobilisées vont donc se former autour des particules de noir de carbone [Donnet, *et al.* 1993]. Il y a une restriction des mouvements des chaînes et une augmentation de leur densité d'enchevêtrement dû aux points de liaisons entre charges et élastomères.

Le concept de caoutchouc lié

Le caoutchouc lié, plus couramment appelé "bound rubber", est défini comme la fraction de polymère dans un mélange noir de carbone-élastomère non-vulcanisé, qui ne peut pas être extraite par dissolution dans un bon solvant de l'élastomère. Bien que de nombreux articles traitent de ce sujet, la nature des interactions charges-élastomères qui interviennent dans ce concept et les facteurs qui peuvent influencer les mesures sont très controversés [Donnet, *et al.* 1993, Leblanc 1997]. La formation de caoutchouc lié implique de l'adsorption physique, de la chimisorption et des interactions mécaniques. La quantité de caoutchouc lié va dépendre d'une part de la morphologie et de la physico-chimie de surface de la charge, et d'autre part de la structure chimique des molécules de polymère (saturées, insaturées, polaires, non-polaires) et de leur microstructure (configuration, conformation, masse molaire, distribution de masses). Le mélangeage va favoriser, aussi bien du côté de l'élastomère que du noir de carbone, la création de « sites actifs ». La quantité de caoutchouc lié va donc aussi dépendre des conditions de mise en œuvre (temps de mélangeage, de stockage).

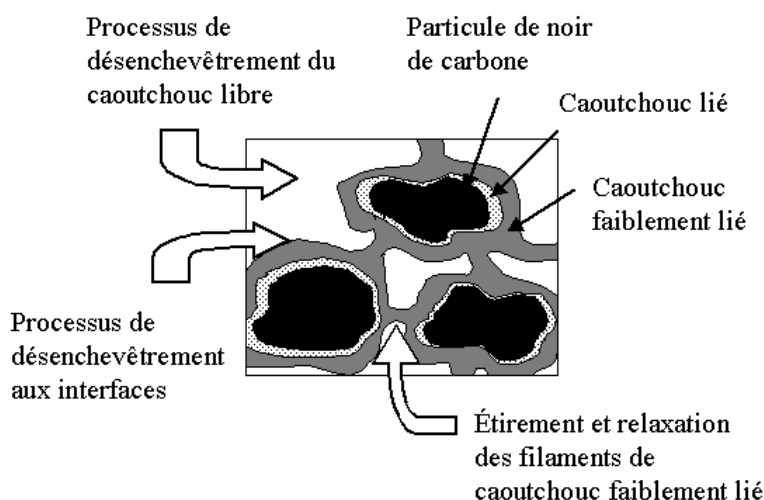


Figure II- 4: Morphologie des mélanges caoutchouc-charge et mécanismes d'écoulement (d'après [Leblanc 1996b]).

Pour des mélanges de caoutchouc et de noir de carbone bien dispersés, on peut distinguer trois régions de polymères entourant les agrégats selon le degré de mobilité des chaînes macromoléculaires [Leblanc 1996b] (Figure II- 4):

- une première couche de caoutchouc fortement lié qui entoure les particules de charge (de l'ordre d'un nanomètre d'épaisseur);
- une deuxième couche de caoutchouc faiblement liée et aisément déformable (de quelques nanomètres d'épaisseur). Elle intervient dans la formation de filaments reliant entre-elles les entités élastomère-charge;
- la troisième couche constituée du caoutchouc libre, extractible par un bon solvant.

Cette représentation permet de comprendre la complexité des mécanismes d'écoulement de tels systèmes. Sous l'effet d'un champ de contraintes le mélange va donc fluier via différents mécanismes. On aura, d'une part un processus de désenchevêtrement des macromolécules dans la région de caoutchouc libre, d'autre part un désenchevêtrement entre les macromolécules libres et les macromolécules dont le mouvement est restreint au voisinage des charges, et enfin des mécanismes d'extension et de relaxation des filaments liant entre-elles les différentes entités charge-élastomère.

Un réseau de charges peut se former dans les mélanges fortement chargés en noir de carbone (au delà du seuil de percolation) [Donnet, *et al.* 1993]. Une fois les agglomérats dispersés, les agrégats peuvent s'organiser en réseaux. Ce réseau peut être lié soit aux interactions directes entre les charges, du type Van der Waals, soit résulter de la combinaison des interactions charge-polymère et charge-charge. Ce réseau se détruit sous de fortes déformations. Sa cohésion augmente avec la surface spécifique et la structure.

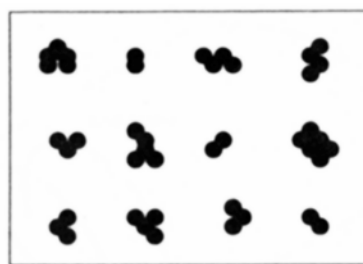
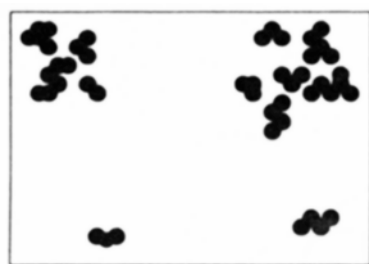
II.2. La dispersion des charges

II.2.1. Le mélangeage

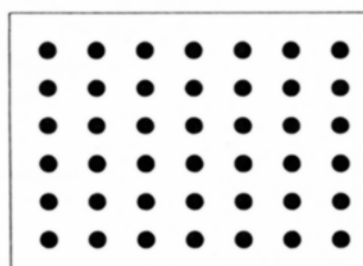
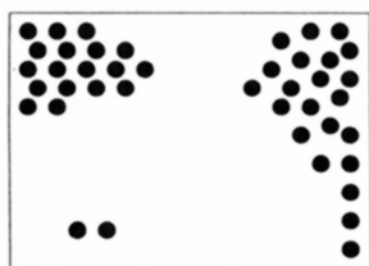
Le mélangeage charges-élastomère est un procédé dispersif et distributif qui consiste à introduire les charges dans la matrice et à les disperser de façon aussi homogène que possible (Figure II-5).

Le processus de mélangeage dans un malaxeur peut se décomposer en trois étapes distinctes: l'incorporation, la dispersion et la distribution (Figure II-6).

Après subdivision ou rupture des plus gros agglomérats lors de l'introduction des charges dans le malaxeur, on a l'étape d'incorporation. Le polymère va envelopper les agglomérats et les mouiller. Selon la porosité des charges et la viscosité du polymère, les agglomérats vont être plus ou moins imprégnés. Pendant la dispersion, la taille des agglomérats va être réduite jusqu'à la taille ultime de l'agrégat. Pendant l'étape de distribution, les agrégats vont se répartir de façon homogène dans l'ensemble du mélange. Selon la procédure expérimentale adoptée, la nature des polymères et celle des charges, ces différentes étapes peuvent arriver successivement ou bien se superposer.



Mauvaise dispersion; mauvaise distribution Mauvaise dispersion; bonne distribution



Bonne dispersion; mauvaise distribution Bonne dispersion; bonne distribution

Figure II- 5: Représentation schématique des mélanges dispersifs et distributifs (d'après [Manas-Zloczower 1997]).

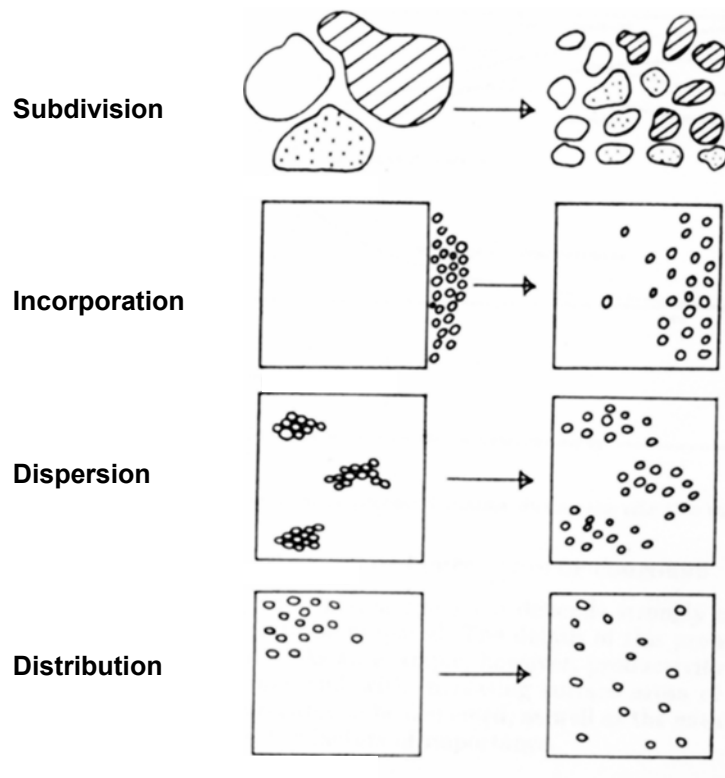


Figure II- 6: Représentation schématique des différentes étapes du mélangeage charges-élastomère (d'après [Palmgren 1984]).

II.2.2. Les mécanismes de dispersion

Les principaux mécanismes de dispersion sont la rupture et l'érosion [Rwei, *et al.* 1990]. On a cassure de l'agglomérat lorsque les contraintes hydrodynamiques appliquées sur l'agglomérat dépassent ses contraintes de cohésion.

La rupture

Elle est caractérisée par une cassure brutale de l'agglomérat en différents gros morceaux. Différents modèles ont été proposés dans la littérature pour déterminer les conditions critiques de rupture [Bagster et Tomi 1974, Dizon 1976, Horwatt, *et al.* 1992, Manas-Zloczower, *et al.* 1982, Nakajima 1981, Rwei, *et al.* 1990, Shiga et Furuta 1985]. Si les contraintes hydrodynamiques autour de la particule peuvent facilement être calculées dans des fluides newtoniens, différentes théories existent pour le modèle de rupture et l'expression des contraintes de cohésion.

L'érosion

C'est un processus beaucoup plus lent que la rupture qui a lieu à des contraintes hydrodynamiques inférieures à celles nécessaires pour induire de la rupture [Rwei, *et al.* 1990]. Shiga et Furuta [Shiga et Furuta 1985] ont été les premiers à décrire un nouveau mécanisme de diminution de la taille des

agglomérats par pelure d'oignon. Ce mécanisme se caractérise par le détachement de petits fragments de la surface de l'agglomérat. La figure II-7 illustre le mécanisme d'érosion dans le cas d'un agglomérat suspendu dans un fluide newtonien dans un champ de cisaillement simple. Une particule sphérique (poreuse ou non) dans cette situation a un mouvement de rotation autour de l'axe de vorticité liée à la différence des vitesses de chaque côté de la sphère. En fait, sous l'action d'un cisaillement simple, un agglomérat va tourner sur lui-même autour de l'axe de vorticité. Dans le cas de particules sphériques sous cisaillement dans un fluide newtonien, la période de rotation de la particule est inversement proportionnelle au taux de cisaillement [Jeffery 1922]:

$$T = \frac{4\pi}{\dot{\gamma}} \quad (Eq.II- 2)$$

Si les contraintes hydrodynamiques sont supérieures aux contraintes de cohésion de l'agglomérat, on peut observer le détachement d'agrégats à 45° et 225° par rapport à la direction de l'écoulement [Seyvet 1999], là où les contraintes normales sont maximales [Brenner 1964]. Comme pour la rupture, on peut déterminer expérimentalement des conditions critiques d'érosion.

Des cinétiques d'érosion ont été décrites par plusieurs auteurs et différents modèles sont proposés [Kao et Mason 1975, Powell et Mason 1982, Rwei, *et al.* 1990, Rwei, *et al.* 1992]. Connaissant le rayon initial de l'agglomérat et le nombre de particules détachées au temps t en fonction de la contrainte locale, ils expriment le rayon de l'agglomérat au temps t . Nous ne citerons à titre d'exemple que le modèle de Kao et Mason pour lequel Seyvet a trouvé un accord satisfaisant avec ses mesures expérimentales (dispersion d'agglomérats de noir de carbone dans du polyisobutylène) [Seyvet 1999]. Les auteurs remontent à une proportionnalité directe entre le volume érodé et le temps t :

$$R_0^3 - R_t^3 = kt \quad (Eq.II- 3)$$

où R_0 est le rayon de l'agglomérat au temps initial, R_t au temps t et k une constante qui caractérise l'efficacité de la dispersion.

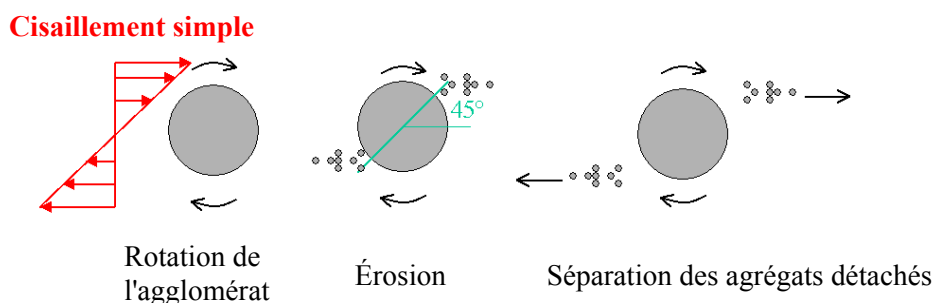


Figure II- 7: Représentation schématique du mécanisme d'érosion.

La rupture par collision

C'est un mécanisme récemment mis en évidence par Seyvet [Seyvet et Navard 2000]. Il peut apparaître à des contraintes hydrodynamiques appliquées bien inférieures à celles nécessaires à l'érosion (et donc à la rupture) et sera d'autant plus important que la concentration sera élevée.

II.2.3. L'imprégnation des charges

Bohin *et al.* ont établi une loi générale d'imprégnation des charges poreuses [Bohin, *et al.* 1994, Yamada, *et al.* 1998b]. La pénétration du fluide dans une particule sphérique poreuse est décrite en termes de force capillaire favorisant l'infiltration et de force visqueuse résistant au déplacement de ce fluide. Les hypothèses sont les suivantes:

- la taille des molécules pénétrant dans l'agglomérat est inférieure à la taille des pores à travers lesquels passe le fluide;
- le flux d'un fluide à travers une sphère poreuse est: $Q = -4\pi r^2 v_0$ où r représente le rayon des pores de la particule et v_0 la vitesse superficielle dans le pore.

A partir de l'équation de Blake-Kozeny [Bird, *et al.* 1960] qui permet de calculer la vitesse d'avancée du front de fluide dans un milieu de porosité ε , les auteurs relient la profondeur de l'imprégnation dans l'agglomérat au temps de séjour dans le fluide par:

$$F(X) = -3X + 2X^{3/2} + 1 = \Gamma t \quad (\text{Eq.II- 4})$$

où $X = (R/R_0)^2$ avec R le rayon non-imprégné de l'agglomérat et R_0 le rayon de l'agglomérat et:

$$\Gamma = \frac{36 D_p \varepsilon^2 \gamma_{lv} \cos \theta}{150 \eta (1 - \varepsilon) R_0^2} \quad (\text{Eq.II- 5})$$

avec D_p le diamètre des agrégats, γ_{lv} la tension superficielle de la matrice, θ l'angle de mouillage entre le substrat et le liquide, η la viscosité de la matrice.

L'imprégnation des agglomérats par la matrice influence fortement les mécanismes de dispersion [Bohin, *et al.* 1994, Li, *et al.* 1995, Yamada, *et al.* 1998a] car le niveau d'imprégnation influence directement les contraintes de cohésion de l'agglomérat [Rumpf 1962].

Dans le cas d'agglomérats totalement imprégnés, le principal mécanisme de dispersion est la rupture [Li, *et al.* 1995]. Le fluide constitue un réseau qui augmente les forces de cohésion entre les agrégats en agissant comme des ponts entre eux. Pour des contraintes inférieures à la contrainte de rupture, un tel réseau se déforme et évite la propagation de fissures.

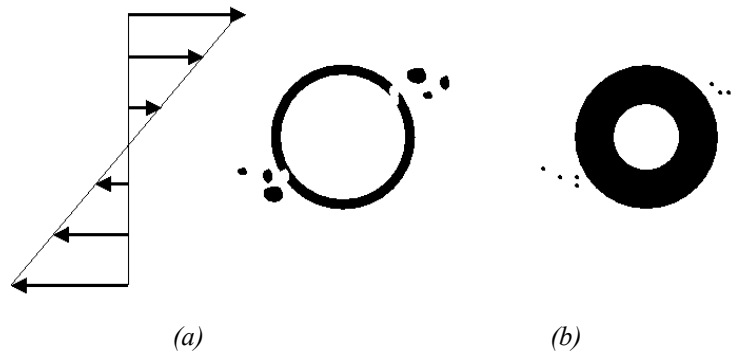


Figure II- 8: Les deux mécanismes d'érosion dépendant de l'imprégnation: (a) faible imprégnation et érosion rapide, (b) forte imprégnation et érosion lente (d'après [Yamada, et al. 1998a]).

Dans le cas d'agglomérats partiellement imprégnés, le principal mécanisme est l'érosion. Yamada *et al.* [Yamada, et al. 1998a] identifient deux mécanismes distincts d'érosion en fonction du rapport (δ/L_p) où δ représente la profondeur imprégnée de l'agglomérat et L_p la profondeur jusqu'à laquelle le fluide peut s'écouler dans l'agglomérat sous l'effet du cisaillement:

- lorsque l'agglomérat est peu imprégné ($\delta < L_p$), la contrainte hydrodynamique est transmise dans toute la région imprégnée. Elle agit à l'interface entre la couche imprégnée et la couche "sèche", qui est une zone fragile car hétérogène. Le mécanisme de dispersion est une érosion rapide, avec un détachement de fragments de l'épaisseur de la couche imprégnée (Figure II-8a);
- lorsque la couche imprégnée dépasse la profondeur sollicitée par la matrice ($\delta > L_p$), l'interface entre la zone "sèche" et la couche imprégnée n'est pas affectée directement par le cisaillement. L'érosion se passe donc en surface de l'agglomérat, là où les contraintes normales sont maximales. Le mécanisme est une érosion lente avec un détachement de petits fragments (Figure II-8b).

III. MATÉRIAUX ET DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

III.1. Matériaux

III.1.1. Les agglomérats

Noir de carbone

Nous avons utilisé deux noirs de carbone différents. Le Vulcan 10H est produit par Cabot et le CD2038 est produit par la Columbian Chemicals Company. Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau II-2. Bien que ces deux noirs aient des surfaces spécifiques et des tailles de particules très proches, le CD2038 est beaucoup plus structuré.

Noir de carbone	Surface spécifique		Structure		Taille des agrégats	
	CTAB (m ² /g)	NI ₂ (mg/g)	DBPA (ml/100g)	CDBPA (ml/100g)	Moyenne (nm)	Médiane (nm)
Vulcan 10H	131.6	130.6	126.3	99.3	75	45
CD2038	121.6	133	182.3	136.2	85	55

Tableau II- 2: Caractéristiques des noirs de carbone utilisés dans l'étude (données industrielles).

La Figure II-9 représente des photographies des agrégats de ces deux noirs que nous avons réalisées au M.E.T. On arrive à distinguer un arrangement plus complexe des particules élémentaires dans le cas du noir le plus structuré.

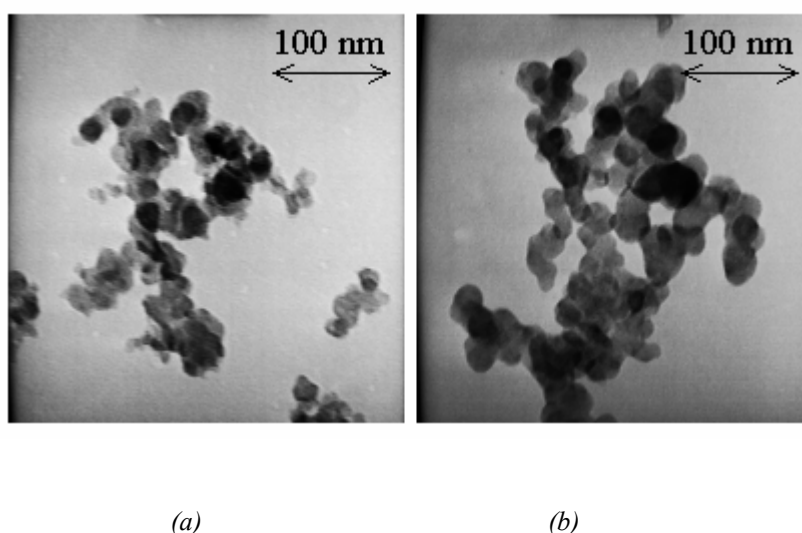


Figure II- 9: Microphotographies réalisées au MET d'agrégats (a) de Vulcan 10H et (b) de CD2038.

Silice

Quelques tests ont été réalisés sur des agglomérats de silice (Z1165MP) produits par Rhodia et préparés par précipitation. Ces agglomérats ont une surface spécifique de 148 m²/g (mesurée par BET) et une porosité de 66%. La taille moyenne des agrégats est de 48 nm.

III.1.2. Les fluides suspendants

Les fluides modèles

Une partie de notre étude a été réalisée dans des fluides modèles, transparents et liquides à température ambiante.

Des solutions aqueuses d'hydroxypropylcellulose (HPC) produit par Aqualon ont été choisies comme fluides viscoélastiques modèles. Nous avons utilisé trois types d'HPC de masses molaires différentes: le Klucel M ($M_w = 1\,000\,000$), le Klucel L ($M_w = 100\,000$) et le Klucel E ($M_w = 60\,000$). Nous avons utilisé le protocole de préparation décrit par Tsakalos [Tsakalos 1995]. En préparant des solutions de différentes concentrations et de différentes masses molaires, nous avons pu obtenir un ensemble de fluides aux viscosités et aux élasticités variées. D'autre part, les solutions étant toutes préparées à partir du même polymère et les tensions de surface des solutions dépendant peu de la masse molaire, les interactions charge-fluide pour un type de substrat doivent être similaires.

A titre de comparaison, nous avons également réalisé quelques expériences dans des milieux considérés comme newtoniens pour la gamme des taux de cisaillement utilisés. Il s'agit de deux polydiméthylsiloxanes (PDMS) produits par Rhône-Poulenc (47V30000 et 47V200000).

Les élastomères

Nous avons utilisé des élastomères commerciaux non-vulcanisés. Un polybutadiène (BR) produit par EniChem, un polyisoprène (IR) produit par Goodyear et un copolymère vinyl-styrène-butadiène (SBR) produit par Bayer ont été sélectionnés. Quelques caractéristiques de ces élastomères sont présentées dans le tableau II-3.

élastomère	BR	IR	SBR
nom commercial	Neocis BR-40	Natsyn RNS7477	Buna VSL5025-1
densité	0.92	0.92	0.94
M_w (kg/mol)	508	766	620
M_n (kg/mol)	132	205	260
Cis 1,4 (%)	97.5	élevé	10
huile (pce)	0	0	37.5
Viscosité de Mooney (ML 1+4 (100°C))	38-44	74	45-55

Tableau II- 3: Caractéristiques des élastomères utilisés dans l'étude (données industrielles).

III.2. Dispositifs expérimentaux

III.2.1. La platine de cisaillement

Nous avons utilisé le montage rhéo-optique décrit dans le chapitre I.1. Ce système est constitué d'une platine de cisaillement LINKAM CSS450 montée sur un microscope optique. Nous rappelons que cette platine permet de travailler en température, mais que le cisaillement imposé par rotation du plan

inférieur ne permet pas de fixer, sous cisaillement, une particule dans le référentiel du laboratoire (voir figure II-10a).

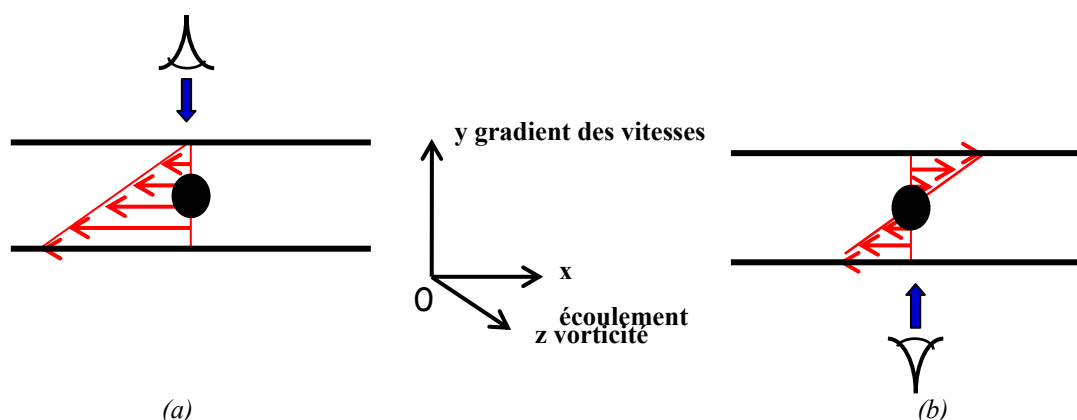


Figure II- 10: Comparaison du profil de vitesses dans (a) la platine de cisaillement et (b) le rhéomètre contra-rotatif.

Quelques tests réalisés avec les élastomères ont permis de montrer qu'il est possible de cisailier jusqu'à des taux de cisaillement de l'ordre de 30s^{-1} des échantillons d'élastomère contenant quelques agglomérats isolés dans la mesure où :

- on travaille avec des épaisseurs d'échantillon suffisamment faibles ($<300\text{ }\mu\text{m}$);
- on travaille à des températures suffisamment élevées ($>120^{\circ}\text{C}$);
- le cisaillement est imposé à l'échantillon de manière progressive (pas de saut brutal de 0 à 30s^{-1} , par exemple).

III.2.2. Le rhéomètre contra-rotatif

Le rhéomètre contra-rotatif développé par Seyvet [Seyvet 1999] permettait de travailler à température ambiante et de cisailier des échantillons de relativement faible viscosité ($<1\text{ }000\text{ Pa.s}$). Pour pouvoir travailler sur des élastomères, il a donc fallu modifier ce dispositif. Les premiers tests réalisés avec les élastomères dans la platine de cisaillement s'étant avérés concluants, nous avons développé au CEMEF un nouveau rhéomètre contra-rotatif permettant de travailler en température (jusqu'à 200°C) sur des produits très visqueux (outils pouvant être sollicités jusqu'à des couples de 13 N.m). Cet appareil, schématisé sur la figure II-11, se décompose en quatre parties principales :

- un dispositif permettant la rotation, à vitesse contrôlée, du plan inférieur composé des éléments suivants :
 - un plan en verre de silice fondue (60 mm de côté et 3mm d'épaisseur) logé dans un support monté sur roulement à billes,
 - un moteur entraînant la rotation du support mobile par une courroie de transmission,

- un four fixe avec une petite ouverture pour visualiser l'échantillon, maintenu en contact avec le plan en verre à l'aide de trois ressorts (chauffage par conduction);
- un système de cisaillement imposé par le plan supérieur composé des éléments suivants:
 - un rhéomètre à vitesse imposée (Instron 3250) dont la cellule de cisaillement a été remplacée par un plan en verre de silice fondue de 40 mm de diamètre,
 - un four amovible qui réfléchit la chaleur délivrée par un fil incandescent (chauffage par rayonnement) et qui permet de limiter les pertes de chaleur par le haut;
- un système optique composé d'une source de lumière blanche réfléchi perpendiculairement à travers les outils en verre par un prisme à 45° vers un microscope Wild-Leitz. Ce microscope peut se déplacer sous le plan inférieur dans les trois directions grâce à trois vis micrométriques;
- un système d'acquisition d'images composé d'une caméra vidéo COHU CCD adaptée sur le microscope et reliée à un moniteur, d'un magnétoscope et d'un générateur de code qui attribue un code à chaque image enregistrée.

La figure II-13 montre une vue d'ensemble du dispositif expérimental. La figure II-14 montre en plus gros plan la cellule de cisaillement.

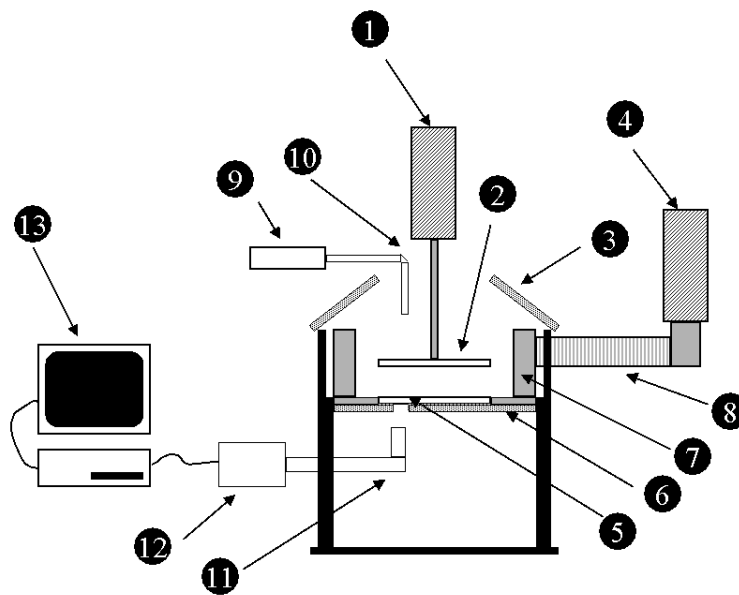


Figure II- 11: Schéma du rhéomètre contra-rotatif: (1) moteur du plan supérieur, (2) plan supérieur, (3) four supérieur, (4) moteur du plan inférieur, (5) plan inférieur, (6) four inférieur, (7) support mobile du plan inférieur, (8) courroie d'entraînement du plan inférieur, (9) source de lumière blanche, (10) prisme à 45°, (11) microscope, (12) caméra, (13) ensemble vidéo (moniteur et magnétoscope).

La rotation des plans permet d'appliquer un cisaillement. Si les deux plans tournent dans des directions opposées, il existe une hauteur dans l'échantillon où la vitesse du fluide est nulle (Figures II-10b et II-

12). Un agglomérat positionné à cette hauteur dans l'entrefer sera donc immobilisé dans le repère du laboratoire et soumis à un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ tel que:

$$\dot{\gamma} = \frac{(\omega_{\text{sup}} - \omega_{\text{inf}})R}{h} \quad (\text{Eq.II- 6})$$

avec ω_{sup} la vitesse de rotation du plan supérieur, ω_{inf} la vitesse de rotation du plan inférieur, R la distance de l'agglomérat par rapport à l'axe de rotation du système et h la hauteur d'entrefer.

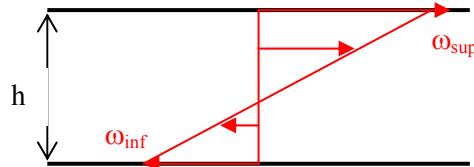


Figure II- 12: Représentation schématique du profil de vitesses dans le contra-rotatif.



Figure II- 13: Le rhéomètre contra-rotatif, vue d'ensemble.

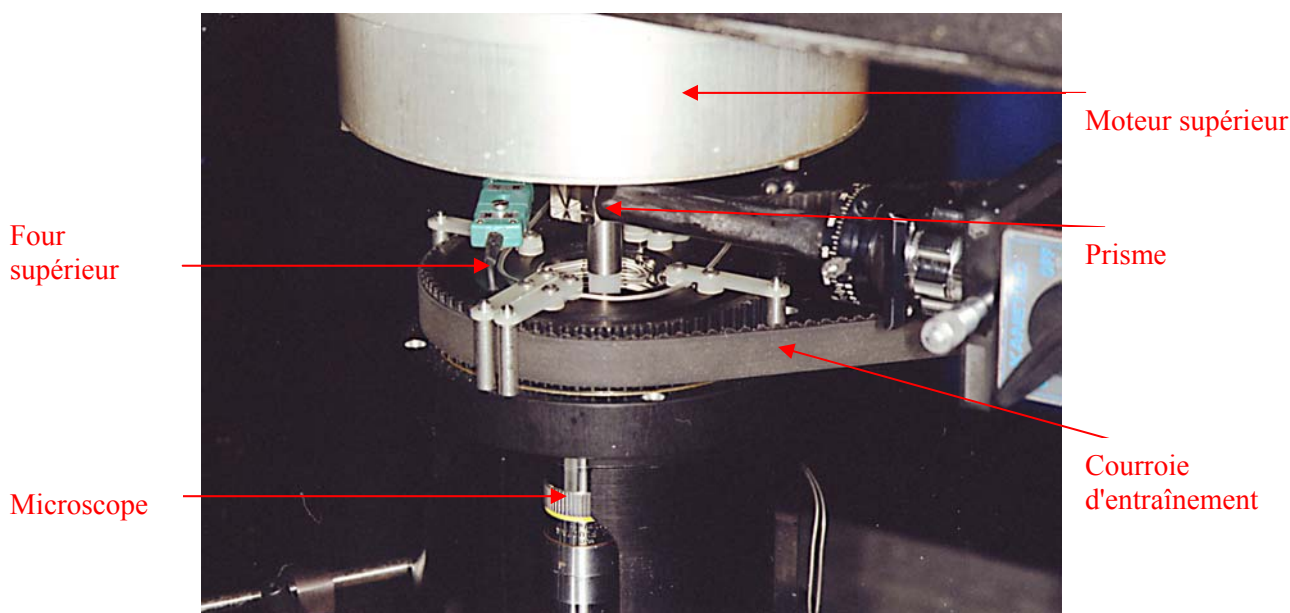


Figure II- 14: Le rhéomètre contra-rotatif, gros plan sur la cellule de cisaillement.

Les points forts de cet outillage sont sa capacité à cisailer des polymères de forte viscosité et un bon contrôle de la température. Sa principale faiblesse est l'incertitude sur le taux de cisaillement appliqué. L'erreur relative sur le taux de cisaillement est calculée comme la somme des erreurs relatives des différents paramètres déterminant le taux de cisaillement:

$$\frac{\Delta \dot{\gamma}}{\dot{\gamma}} = \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta \omega_{\text{sup}} + \Delta \omega_{\text{inf}}}{|\omega_{\text{sup}} - \omega_{\text{inf}}|} \quad (\text{Eq.II- 7})$$

On estime l'erreur maximale réalisée sur la hauteur d'entrefer à 20µm (étalonnage, défauts de planéité) et à 350µm sur le rayon (légère dérive des particules selon l'axe de vorticité). L'erreur sur la vitesse de rotation des plans supérieur et inférieur est liée à de petites variations de la tension d'alimentation des moteurs. Après étalonnage de chacun des moteurs, on a estimé l'erreur maximale sur la vitesse de rotation de 0.0145 rad.s⁻¹. Ainsi pour une hauteur d'entrefer et un rayon d'observation donnés, l'erreur relative sur le taux de cisaillement va diminuer avec l'augmentation du taux de cisaillement (voir Figure II-15).

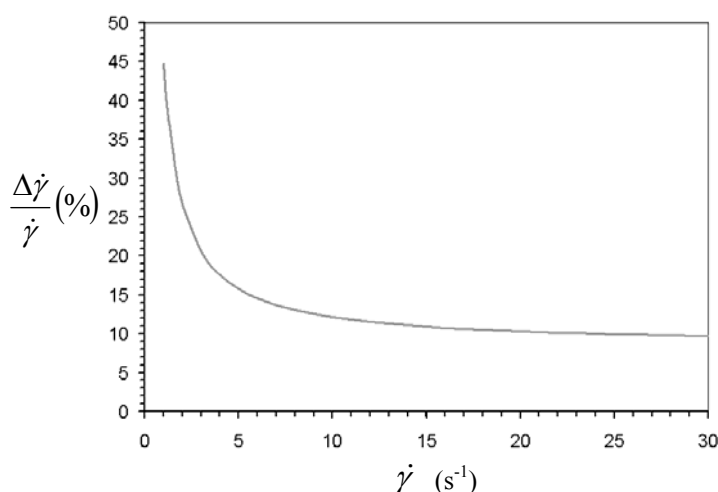


Figure II- 15: Erreur relative sur la mesure du taux de cisaillement dans le rhéomètre contra-rotatif pour une hauteur d'entrefer de 400 μ m et un rayon de 1mm.

IV. RÉSUMÉ DU CHAPITRE II.2: INFLUENCE DE LA VISCOÉLASTICITÉ DE LA MATRICE SUR LES MÉCANISMES DE DISPERSION DE CHARGES

Jusqu'à présent, les études in-situ des mécanismes de dispersion de charges isolées ont été réalisées dans des fluides newtoniens. Mais des charges comme le noir de carbone ou la silice sont généralement utilisées comme charges renforçantes dans les élastomères. Elles sont donc le plus souvent dispersées dans des fluides très visqueux et très élastiques. Or nous savons que la viscoélasticité du fluide suspendant va influencer sur le mouvement et l'orientation de ces charges sous l'action d'un champ de cisaillement [Bartram et Goldsmith 1975, Gauthier, *et al.* 1971, Iso, *et al.* 1996a, Iso, *et al.* 1996b, Karnis et Mason 1966, Leal 1975]. Nous nous sommes donc demandé si la viscoélasticité de la matrice avait également un effet sur les mécanismes de dispersion de ces charges. Nous avons donc choisi d'étudier la dispersion d'agglomérats de noir de carbone dans un ensemble de fluides modèles viscoélastiques par des méthodes d'observation in-situ.

Nous avons d'abord estimé l'influence de l'élasticité sur le mouvement de différentes particules. Puis nous avons essayé de déterminer si l'influence de l'élasticité sur l'érosion était liée à son effet sur le mouvement.

IV.1. Étude expérimentale

Nous avons préparé un ensemble de solutions aqueuses d'hydroxypropylcellulose (HPC) de différentes masses molaires et de différentes concentrations comme fluides modèles. Nous avons ainsi obtenu

toute une gamme de fluides permettant de couvrir une large plage d'élasticité (ou temps de relaxation) et de viscosités, tout en gardant des propriétés physico-chimiques similaires. Il existe des taux de cisaillement pour lesquels deux solutions peuvent avoir la même viscosité, mais une élasticité différente. En utilisant différents couples de solutions d'HPC et en jouant sur les taux de cisaillement, il est donc possible de faire varier indépendamment l'élasticité et la viscosité.

IV.1.1. Influence sur le mouvement

A l'aide du rhéomètre contra-rotatif, nous avons étudié l'influence de l'élasticité sur le mouvement et l'orientation de particules non-poreuses (sphères et fibres de verre) et d'agglomérats de noir de carbone. Nous avons quantifié l'influence de l'élasticité sur le mouvement, en comparant dans les différents fluides pour plusieurs taux de cisaillement la période de rotation des particules autour de leur axe de symétrie avec la période de rotation définie par Jeffery [Jeffery 1922] dans un milieu newtonien (Eq.II- 2). Nous avons caractérisé l'élasticité par le nombre de Weissenberg [White 1964]. Ce nombre caractérise le rapport entre les forces d'élasticité et les forces de viscosité en cisaillement simple. Dans le cas d'un comportement de Maxwell, en appliquant la règle de Cox-Merz, nous avons exprimé l'élasticité du fluide pour chaque taux de cisaillement par:

$$We(\dot{\gamma}) \approx \lambda(\omega) \cdot \omega \approx \frac{G'(\omega)}{G''(\omega)} \quad (Eq.II- 8)$$

où We est le nombre de Weissenberg, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement, ω la pulsation, et G' et G'' les modules élastique et visqueux du fluide.

Nous avons pu observer une influence du nombre de Weissenberg sur l'orientation des fibres et des agglomérats de forme ellipsoïdale ainsi que sur la rotation de toutes les charges autour de leur axe de symétrie. Nous avons mesuré une croissance du rapport $T/T_{Jeffery}$ en fonction de We . On diminue donc la vitesse de rotation des particules par rapport à la vitesse qu'elles auraient dans un milieu newtonien en augmentant les forces élastiques par rapport aux forces visqueuses. Nous avons observé la même croissance sur les trois types de charges (sphères et fibres de verre, agglomérats de noir de carbone). Nous avons établi la loi empirique suivante:

$$\frac{T}{T_{Jeffery}} = \exp(0.7 \cdot We) \quad (Eq.II- 9)$$

Compte-tenu de la dispersion des mesures expérimentales, cette loi ne permet d'exprimer qu'une tendance générale.

IV.1.2. Influence sur l'érosion

Afin d'étudier l'influence de l'élasticité sur l'érosion, nous avons mesuré le taux de cisaillement minimal à appliquer au système pour observer de l'érosion à la surface des agglomérats dans les différentes solutions d'HPC.

Pour des taux de cisaillement suffisamment élevés, le mécanisme d'érosion observé dans chacune des solutions d'HPC est une érosion lente avec un détachement de petites particules à la surface de l'agglomérat. Ce mécanisme ressemble à celui décrit par Yamada [Yamada, *et al.* 1998a] dans le cas d'agglomérats imprégnés au-delà de la profondeur sollicitée par la matrice (voir Figure II-8b). Donc dans chacune des solutions, l'érosion se fera sans doute à partir de la rupture de ponts liquides entre des agrégats en surface et le reste de l'agglomérat.

Dans les fluides newtoniens, la contrainte de cohésion de l'agglomérat va dépendre des effets combinés de l'adhésion du polymère avec les agrégats, de la tension de surface de la matrice, de la structure, de la densité des charges et de l'imprégnation de l'agglomérat par la matrice [Horwatt, *et al.* 1992, Rumpf 1962, Yamada, *et al.* 1998a, Yamada, *et al.* 1998b]. Dans les polymères, l'influence de la masse molaire sur la tension de surface est négligeable [Brandrup, *et al.* 1999]. Donc les différentes solutions d'HPC devraient avoir des tensions de surface très proches.

Pour les mêmes agglomérats immergés dans des fluides de même nature moléculaire, on s'attend à avoir des contraintes de cohésion relativement proches, donc des contraintes critiques d'érosion du même ordre de grandeur, si celles-ci ne dépendent que des interactions physico-chimiques entre le polymère et la charge. Cette conclusion suppose que le comportement rhéologique du fluide suspendant n'intervient pas. Néanmoins, les charges étant imprégnées par la matrice, le détachement de fragments pendant l'érosion implique une sollicitation élongationnelle des ponts liquides. Nous pouvons donc nous attendre à ce que la viscosité élongationnelle soit un paramètre important. Une différence de comportement entre les différentes solutions est donc attendue. Nos mesures montrent une augmentation des contraintes critiques d'érosion d'un facteur ~ 10 en passant de solutions newtoniennes ou faiblement élastiques à des solutions fortement élastiques.

Nous avons réalisé d'autres expériences au delà des conditions critiques d'érosion dans deux solutions d'HPC différentes. Nous avons comparé qualitativement l'érosion, d'abord à même contrainte appliquée, puis à même période de rotation des agglomérats.

Dans les deux cas, l'érosion la plus nette a été observée dans la solution d'HPC la moins élastique.

Ces différentes expériences ont permis de montrer que:

- l'élasticité augmente la période de rotation de la charge, c'est-à-dire diminue la vitesse relative de l'agglomérat par rapport à celle de la matrice;
- l'élasticité augmente les contraintes critiques d'érosion;

- mais l'effet de l'élasticité sur le mouvement ne permet pas d'expliquer cette augmentation de la contrainte à appliquer pour avoir érosion. L'influence de l'élasticité sur le mouvement va en fait intervenir sur la vitesse de détachement des agrégats et donc sur la cinétique d'érosion.

On arrive donc à deux hypothèses:

- soit les forces de cohésion des agglomérats sont modifiées par la viscoélasticité du fluide qui les imprègne;
- soit les contraintes agissant à la surface des agglomérats ne sont plus simplement proportionnelles à la contrainte macroscopique appliquée, mais diminuent avec l'augmentation de la viscoélasticité.

IV.2. Étude numérique

Afin de répondre à la deuxième hypothèse, nous avons modélisé, à l'aide d'un code éléments finis développé au CEMEF (REM3D), l'écoulement de différents fluides viscoélastiques autour d'une particule dans le rhéomètre contra-rotatif. Nous avons calculé la répartition des contraintes normales et tangentielles à la surface de la particule, en variant indépendamment la contrainte de cisaillement appliquée en paroi de l'outil, le taux de cisaillement et le nombre de Weissenberg. Nous avons utilisé un modèle viscoélastique de Maxwell convecté monomode généralisé.

Dans les limites de validité de notre modélisation ($We \leq 0.6$), cette étude nous a permis de montrer que:

- l'élasticité ralentit le mouvement des particules;
- à même contrainte macroscopique appliquée et même période de rotation de la particule, les contraintes normales appliquées à la surface de la particule sont plus élevées dans le milieu le plus élastique;
- à même contrainte macroscopique appliquée et même nombre de Weissenberg, les contraintes appliquées à la surface de la particule sont les mêmes.

Nous en déduisons que les contraintes agissant à la surface des agglomérats ne sont plus simplement proportionnelles à la contrainte macroscopique appliquée, mais augmentent avec l'élasticité du fluide suspendant. En réfutant notre deuxième hypothèse nous en arrivons donc à la conclusion que les forces de cohésion des agglomérats sont modifiées par la viscoélasticité du fluide qui les imprègne. Une augmentation de la viscoélasticité du fluide suspendant induit une augmentation des contraintes de cohésion des agglomérats imprégnés. Ceci peut sans doute s'expliquer par une augmentation de la masse molaire et de la concentration avec l'élasticité dans les différentes solutions d'HPC. Ceci a pour conséquence une augmentation de la viscosité élongationnelle et donc une augmentation des contraintes nécessaires à la rupture des ponts liquides entre les agrégats. Cette cohésion de l'agglomérat renforcée par la pénétration d'une matrice viscoélastique explique la nécessité d'appliquer

des contraintes plus élevées pour pouvoir éroder des agglomérats de carbone dans des matrices viscoélastiques par rapport à des fluides newtoniens.

V. RÉSUMÉ DU CHAPITRE II.3: DISPERSION DE CHARGES DANS DES ÉLASTOMÈRES PAR RHÉO-OPTIQUE

L'étude que nous avons réalisée dans les fluides modèles viscoélastiques a permis de mettre en évidence des différences dans la dispersion d'agglomérats isolés par rapport à dans des fluides newtoniens. Les contraintes de cisaillement nécessaires à l'érosion dans un milieu viscoélastique sont supérieures à celles nécessaires dans un milieu newtonien. Nous l'expliquons par un renforcement des forces de cohésion des agglomérats lié à leur imprégnation par un fluide viscoélastique.

Il s'agit maintenant d'observer, par rhéo-optique sous cisaillement simple, comment se dispersent ces mêmes charges isolées dans des élastomères non vulcanisés (BR, IR, SBR étendu à l'huile). Ce sont des fluides très visqueux et très élastiques de natures moléculaires différentes. On s'attend à avoir des interactions charge/élastomère différentes d'un élastomère à l'autre. Le but de ce chapitre est d'étudier les mécanismes de dispersion de charges isolées dans des matrices élastomères et d'essayer de comprendre le rôle des différents paramètres susceptibles d'intervenir dans ces mécanismes (interactions charge/élastomère, viscoélasticité du milieu suspendant, structure de la charge, imprégnation de l'agglomérat...).

V.1. Étude rhéo-optique des mécanismes de dispersion d'agglomérats de noir de carbone dans des élastomères non-réticulés

Les différentes observations que nous avons réalisées ont mis en évidence la complexité des mécanismes de dispersion, différents pour presque chaque couple élastomère/noir de carbone.

V.1.1. Les mécanismes d'érosion

Comme préalablement observé dans les solutions d'HPC, l'érosion ne semble pas être un mécanisme prépondérant de la dispersion. L'érosion est observée pour des contraintes de cisaillement bien plus élevées (plus de 100 000 Pa) que dans des matrices newtoniennes (moins de 1 000 Pa) et les cinétiques d'érosion sont beaucoup plus lentes. Deux mécanismes d'érosion ont été observés.

- un mécanisme dit de "pelage d'oignon", caractérisé par le détachement de petits fragments autour de l'agglomérat, mécanisme déjà observé dans des matrices newtoniennes [Seyvet et Navard 2001, Yamada, *et al.* 1998a] et dans les solutions d'HPC;
- un nouveau mécanisme dit de "pelage en ruban" dans lequel une épaisseur importante se détache très lentement de l'agglomérat, telle une bobine de ruban se déroulant. Nous attribuons cela au

détachement de la couche imprégnée avec une propagation de la fracture à l'interface entre la couche imprégnée et la couche non-imprégnée. Le ruban ainsi formé n'apparaît pas comme un ensemble de gros fragments qui se seraient détachés de l'agglomérat, mais comme un matériau mou qui s'étire et relaxe en écoulement. Il est en fait constitué de paquets d'agrégats liés entre eux par une matrice continue d'élastomère qui lui confère une certaine cohésion.

Nous attribuons ces deux mécanismes à des différences de niveaux d'imprégnation des agglomérats. Si l'épaisseur imprégnée est faible, la contrainte normale maximale transmise à l'interface zone imprégnée/cœur non imprégné permet de détacher des fragments de la taille de la couche imprégnée. Si l'épaisseur de la couche imprégnée est trop importante, la contrainte transmise à l'interface zone imprégnée/cœur non imprégné ne permet pas de détacher des fragments ayant la taille de la couche imprégnée. A ce moment seuls des petits fragments sont progressivement détachés de la surface de l'agglomérat. Ces mécanismes impliquent donc différents niveaux d'imprégnation des agglomérats. Plus particulièrement le mécanisme d'érosion par détachement de rubans (observé dans le BR et dans l'IR) montre que, bien que très visqueux, ces élastomères imprègnent bien les agglomérats.

V.1.2. Mécanisme de décohésion

Dans le SBR et dans l'IR, nous avons observé, au delà d'une contrainte critique de cisaillement appliquée au système, un détachement de l'élastomère de la surface de l'agglomérat. Ce phénomène de décohésion n'a, à notre connaissance, jamais été observé auparavant dans des élastomères non-vulcanisés. Nous avons établi, par analogie avec les travaux de Gent et Park [Gent 1980, Gent et Park 1984], une relation entre la contrainte de cisaillement critique de décohésion (σ_a), le nombre de Weissenberg au taux de cisaillement critique de décohésion (We), le diamètre de l'agglomérat (D) et l'énergie d'adhésion (Γ_a) entre la charge et l'élastomère:

$$\sigma_a We \propto \frac{\Gamma_a}{D} \quad (Eq.II- 10)$$

avec $\Gamma_a = \gamma_{el}(1 + \cos\theta)$, γ_{el} étant la tension de surface de l'élastomère et θ l'angle de mouillage.

En réalisant des mesures de contrainte critique de décohésion sur des agglomérats de même diamètre, cette relation permet de comparer les énergies d'adhésion entre les différents couples élastomère/noir de carbone. Ainsi, nous avons pu établir le classement suivant:

$$[\sigma_a We]_{BR} > [\sigma_a We]_{IR} > [\sigma_a We]_{SBR} \quad (Eq.II- 11)$$

Ce résultat signifie que l'adhésion noir/élastomère est meilleure avec le BR qu'avec l'IR puis le SBR étendu à l'huile.

Puisqu'il n'existe pas de données sur l'angle de contact entre un élastomère et du noir de carbone et qu'il n'est pas possible de remonter à ce paramètre par une mesure indirecte comme l'imprégnation,

nous n'avons pas pu vérifier la validité de la relation (Eq.II-10) en comparant l'énergie d'adhésion ($\Gamma_a = \gamma_{el}(1 + \cos\theta)$) pour les différents élastomères.

Néanmoins, afin de comprendre la classification des énergies d'adhésion (Eq.II-11), nous avons examiné plusieurs hypothèses pour essayer de déterminer le mécanisme responsable de la décohésion: rupture adhésive ou cohésive, présence d'ancrage mécanique dû à la rugosité de la surface de l'agglomérat de noir de carbone et/ou à l'infiltration d'élastomère dans les pores de l'agglomérat.

Ainsi une meilleure adhésion entre le BR et les agglomérats de noir de carbone peut être expliquée par un meilleur ancrage mécanique (imprégnation plus importante dans le BR que dans les 2 autres élastomères). Une meilleure cohésion peut résulter d'une mobilité plus importante des chaînes de BR (temps de reptation plus court que pour l'IR et le SBR) ce qui favorise la cicatrisation des fissures susceptibles de se propager au voisinage de l'interface élastomère/agglomérat.

La moins bonne adhésion entre le SBR et le noir de carbone peut s'expliquer par l'absence d'imprégnation (moins bon ancrage mécanique) ou par sa polarité plus élevée par rapport à l'IR et au BR (moins bon mouillage de la surface devant entraîner une adhésion plus faible). Mais la présence d'huile aromatique (37,5 p.c.e; soit 37,5 grammes d'huile pour cent grammes d'élastomère) dans le SBR permet également d'expliquer une moins bonne cohésion du SBR étendu à l'huile par rapport aux autres élastomères purs (densité d'enchevêtrements plus faible).

Mais les résultats de décohésion sur le noir de carbone n'ont pas permis de discriminer une hypothèse par rapport à une autre.

V.1.3. Comparaison entre les deux noirs de carbone

Les deux noirs que nous avons utilisés (CD2038 et Vulcan 10H) se distinguent par leur différente structure. Le CD2038 étant le plus structuré, c'est celui qui présente le moins de contacts entre les agrégats et c'est aussi le moins dense [Li, *et al.* 1995]. Le comportement des deux noirs dans les différents élastomères peut être expliqué en considérant la structure des agrégats ou la densité des agglomérats et le degré d'imprégnation des agglomérats par l'élastomère. La cohésion de l'agglomérat dépend de la contribution respective des forces de Van der Waals (forces entre les agrégats non imprégnés) et de la résistance du fluide interstitiel (dans les parties imprégnées) au niveau de la surface où la fracture va se produire. Si l'agglomérat est faiblement ou pas imprégné, l'effet de la structure (via le nombre de contacts entre agrégats) va être visible. Si l'imprégnation est importante, seule la résistance élastique du fluide interstitiel va définir la cohésion de l'agglomérat. Ceci explique que, dans le SBR étendu à l'huile ou dans l'IR où l'on suppose que l'imprégnation est faible ou quasi-inexistante, le noir le plus structuré (CD2038) nécessite des contraintes de cisaillement plus faibles pour être dispersé (que ce soit en termes d'érosion ou de rupture). Dans le BR où les agglomérats sont plus fortement imprégnés, les contraintes à appliquer pour éroder sont les mêmes pour les deux noirs de carbone et sont plus élevées que dans le cas où l'imprégnation est faible ou inexistante.

V.2. Imprégnation d'agglomérats de silice par des élastomères non-réticulés

Contrairement au noir de carbone, il est possible d'observer et de mesurer des cinétiques d'imprégnation dans des agglomérats de silice [Bohin, *et al.* 1994, Seyvet 1999]. Nous nous sommes donc intéressés à l'imprégnation d'agglomérats de silice par les élastomères précédemment utilisés. Le but de cette étude est de:

- confirmer que, bien que très visqueux, les élastomères sont capables d'imprégner les agglomérats;
- vérifier si, selon les élastomères, d'importantes différences dans les cinétiques d'imprégnation peuvent exister;
- et enfin remonter en mesurant des cinétiques d'imprégnation à un angle de contact pour les différents couples élastomère/silice afin d'estimer des énergies d'adhésion, l'idée étant de comparer ces valeurs avec celles déduites des mesures de décohésion.

Nos observations ont confirmé que les élastomères s'infiltrèrent dans les agglomérats de silice. Mais elles ont également mis en évidence que le mécanisme d'imprégnation n'est pas aussi simple que dans des matrices newtoniennes. Il existe un temps de latence avant que l'imprégnation ne commence réellement. Celui-ci est interprété comme le temps nécessaire pour que l'air emprisonné à la surface de l'agglomérat puisse s'évacuer et que le mouillage du substrat par l'élastomère commence. Ce temps de latence est plus long dans le SBR que dans l'IR puis dans le BR. Une fois ce temps de latence passé, l'infiltration même de l'élastomère au sein de l'agglomérat a lieu. L'imprégnation semble d'abord se faire via les pores de plus grande taille de part leur plus faible résistance par rapport aux pores de plus petits diamètres puis via les plus petits pores.

Même si l'imprégnation ne se passe pas tout à fait comme dans les fluides newtoniens, les données d'imprégnation tracées selon le modèle d'infiltration proposé par Bohin ($F(X)$ en fonction du temps (voir Eq.II-4)) donnent des droites dont la pente permet de calculer le rapport $(\gamma_{el} \cos\theta / \eta)$.

Néanmoins, il n'est pas possible de remonter à partir des valeurs de ce rapport (tensions superficielles relevées dans la littérature et estimation de la viscosité pendant l'imprégnation) à des valeurs raisonnables d'angle de contact ($\cos\theta > 1$). Nous attribuons cela au fait que contrairement au modèle de Bohin, développé pour des matrices newtoniennes, la taille des chaînes des élastomères est du même ordre de grandeur que celle des pores. La viscosité n'est donc pas le paramètre approprié pour représenter la force qui résiste aux forces capillaires. Ainsi $(\gamma_{el} \cos\theta / \eta)$ calculé à partir de la pente de $F(X)$ en fonction du temps peut être simplement vu comme le rapport entre la force de mouillage et la force qui résiste à l'écoulement dans l'agglomérat.

Bien que les mesures de cinétiques d'imprégnation n'aient pas permis de remonter à des valeurs quantitatives de l'angle de mouillage, elles ont cependant permis de mettre en évidence des différences dans les cinétiques d'imprégnation (pente de $F(X)$ en fonction du temps). Bien que le SBR étendu à

l'huile soit l'élastomère le moins visqueux, c'est également celui qui a la cinétique d'imprégnation la plus lente. Le BR présente au contraire la cinétique d'imprégnation la plus rapide.

Le temps de latence et la cinétique d'imprégnation étant deux mécanismes directement liés à la propriété de mouillage de l'élastomère vis-à-vis de la silice, il n'est pas surprenant que l'on retrouve pour ces deux mécanismes la même classification.

V.3. Décohésion autour des agglomérats de silice

Afin de mieux comprendre l'effet de l'imprégnation et du mouillage sur le mécanisme de décohésion, nous avons dans une dernière partie étudié la décohésion autour d'agglomérats de silice où l'imprégnation peut être contrôlée.

Les principaux résultats sont les suivants:

- comme avec le noir de carbone, nous n'avons pas observé de décohésion dans le BR où l'imprégnation est la plus importante. La décohésion est observée dans les matrices où le mouillage et l'imprégnation sont faibles (cas de l'IR ou du SBR);
- les contraintes de décohésion autour des agglomérats de silice sont du même ordre de grandeur que celles déterminées autour d'agglomérats de noir de carbone;
- l'imprégnation d'un agglomérat par l'IR (soit l'ajout d'un ancrage mécanique) n'empêche pas l'apparition du phénomène de décohésion. La décohésion se produit à la même contrainte critique de cisaillement pour un agglomérat imprégné et pour des agglomérats non imprégnés.

L'ensemble des résultats sur la décohésion montre que la décohésion est principalement contrôlée par les propriétés des élastomères. La confrontation de l'ensemble des résultats sur la décohésion et des données sur l'imprégnation nous amène à proposer un mécanisme de décohésion se propageant par une rupture cohésive mais ne pouvant se produire que si des défauts de contact entre l'agglomérat et l'élastomère existent à l'interface entre les deux phases. Ainsi dans le BR qui a de bonnes propriétés de mouillage par rapport à la silice (ce qui se traduit par un temps de latence plus court et une imprégnation plus rapide), l'interface BR/silice devrait présenter peu ou pas de défauts de contact. A l'opposé dans le cas du SBR étendu à l'huile qui a lui un mauvais mouillage vis-à-vis de la silice (temps de latence long et imprégnation très lente donc inexistante), l'interface SBR/silice doit présenter de nombreux défauts de contact comme les pores non imprégnés. Ces zones de mauvais contact doivent constituer des zones de faiblesse et être à l'origine de la décohésion. La présence de ces défauts semblent être une condition nécessaire pour que la décohésion ait lieu. La rugosité de la surface de l'agglomérat, le temps de mouillage (ou temps de latence) et la facilité de mouillage de l'élastomère par rapport à la surface vont déterminer la qualité du contact entre les deux phases et donc la possibilité d'avoir décohésion ou non. D'un autre côté, si la décohésion est initiée, la propagation de la fissure doit être déterminée par les interactions élastomères/charge (adsorption de chaînes polymères à la surface), la réactivité de la surface (densité de chaînes adsorbées) et la longueur des

chaînes polymères (quantité d'enchevêtrement). Les résultats actuels semblent montrer que le mécanisme de décohésion est contrôlé au premier ordre par les propriétés de l'élastomère.

Par ailleurs et contrairement aux prédictions de l'équation II-10, la contrainte critique de décohésion ne semble pas dépendre de la taille des agglomérats tout au moins dans le domaine de taille considéré (diamètres variant entre 50 μm et 145 μm). La question de la validité de l'équation II-10 pour décrire la décohésion reste donc entière.

VI. RÉSUMÉ DU CHAPITRE II.4: DISPERSION DE CHARGES DANS DES ÉLASTOMÈRES AVEC UN MALAXEUR

Les travaux réalisés en rhéo-optique sur les élastomères ont permis de mettre en évidence des différences en termes de mécanismes et de cinétiques de dispersion, mais aussi en termes d'imprégnation selon les couples élastomère/noir de carbone étudiés dans des conditions académiques (agglomérats isolés, cisaillement simple). Nous avons donc choisi d'étudier ces mêmes couples dans des conditions plus proches des conditions industrielles de mélangeage (concentration en noir élevées, dispersion dans un mélangeur interne). Dans ces conditions, il n'est plus possible d'utiliser des outils rhéo-optiques. Il s'agit donc de comprendre les mécanismes engendrés pendant la phase de mélangeage à l'aide des seuls paramètres accessibles pendant le procédé (température, couple) et d'analyser a posteriori des mélanges (observations microscopiques, rhéologie). Nous avons donc étudié comment les agglomérats de noir se dispersent dans chacun des élastomères (BR, IR et SBR étendu à l'huile) dans un mélangeur interne, à faible, puis à forte concentration de noir.

VI.1. Faible concentration de noir de carbone

Les premiers tests de malaxage élastomère/noir de carbone ont été réalisés avec une faible concentration de noir (concentrations proches de celles utilisées dans le rhéomètre contra-rotatif) dans le mélangeur interne du CEMEF. Nous avons malaxé 0.1 p.c.e. de Vulcan 10H avec le BR, l'IR et le SBR. Des échantillons ont été prélevés après 1 min et 3 min de mélangeage dans différentes zones du malaxeur. Ils ont ensuite été observés par microscopie optique. Une analyse de la distribution de taille des agglomérats dans chacun des échantillons a permis de mettre en évidence les points suivants:

- Après 1 min de malaxage:
 - nous avons une mauvaise distribution des agglomérats dans la chambre du malaxeur. Mais nous n'avons pas observé de zone morte (excepté au bout des rotors où aucun échantillon n'a été prélevé);
 - les agglomérats sont en moyenne plus petits dans le SBR que dans l'IR et plus petits dans l'IR que dans le BR. Donc après 1 min de malaxage dans les mêmes conditions opératoires

(mêmes température initiale, vitesse des rotors, coefficient de remplissage et concentration), la dispersion est plus rapide dans le SBR.

- Après 3 min de malaxage:
 - les mélanges sont plus homogènes;
 - la taille des agglomérats a encore diminuée (distribution de taille plus étroite) dans les trois élastomères;
 - on rencontre toujours un plus grand nombre de petites particules dans le SBR que dans les autres élastomères. Néanmoins la distribution de taille dans l'IR se rapproche de celle du SBR. La taille médiane des agglomérats reste bien supérieure dans le BR (46 μ m) que dans l'IR (16 μ m) et le SBR (12 μ m). Si on suppose que le volume de particules de noir dont la taille ne peut pas être accessible par microscopie optique reste négligeable, on a bien une dispersion plus rapide dans le SBR que dans l'IR puis le BR.

Ces différences de cinétique de dispersion ne peuvent pas s'expliquer par des différences de viscosité entre les élastomères puisque le SBR génère les plus faibles contraintes maximales (0.22MPa pour le SBR contre 0.47MPa pour le BR).

VI.2. Forte concentration de noir de carbone

Plusieurs auteurs ont montré que la mesure du couple exercé sur les rotors en fonction du temps pendant le mélangeage permet de remonter aux différentes étapes de celui-ci (incorporation du noir de carbone, mouillage, dispersion et distribution) [Cantaloube 1996, Cotten 1984, Dizon 1976]. La variation du couple en fonction du temps doit présenter un maximum appelé "Black Incorporation Time" (B.I.T.) quand le mélange atteint un état de dispersion satisfaisant. Plus le B.I.T. apparaît tôt, plus la dispersion doit être rapide. Mais cette interprétation reste très controversée [Cantaloube 1996, Leblanc 1996a]. Le mélange ne présente pas toujours un bon état de dispersion au B.I.T. De plus, le B.I.T. n'est pas toujours mesurable. La détermination du B.I.T. nécessite un ajustement délicat des conditions de malaxage (concentration, coefficient de remplissage, température, vitesse des rotors...).

Nous avons donc essayé de réaliser des mesures de B.I.T. sur nos matériaux en utilisant toujours la même procédure expérimentale. L'idée est de pouvoir, dans des mêmes conditions de malaxage, à forte concentration de noir, comparer les cinétiques de dispersion des deux noirs de carbone dans les trois élastomères. Nous avons utilisé une concentration en noir de 50 p.c.e. Après des tests préalables pour mettre au point la procédure expérimentale à adopter, nous avons pu réaliser une série de mesures de B.I.T. Nous avons également effectué une analyse par M.E.B. de l'état de dispersion et des mesures rhéologiques sur les mélanges prélevés avant et après le B.I.T.

Ces tests ont montré que le B.I.T. était beaucoup plus long dans le BR (>600s) que dans l'IR (>300s). Des mesures de rhéologie réalisées sur des mélanges prélevés avant (5 minutes de malaxage) et après le B.I.T. (20 minutes de malaxage) montrent une diminution de η^* , de G' et de G'' avec le mélange noir/BR, mais peu de différences avant et après le B.I.T. avec le mélange noir/IR. Ceci confirme donc que, contrairement à dans l'IR, la dispersion est loin d'être optimale après 5 minutes de malaxage dans le BR.

Il n'a pas été possible de mesurer le B.I.T. dans le SBR. Ceci est probablement dû au fait que le temps d'introduction du noir de carbone dans la chambre du malaxeur (240s) est supérieur au B.I.T. On retrouve donc la même tendance qu'à faible concentration de noir: une dispersion plus rapide du noir dans le SBR que dans l'IR puis le BR.

Ces mesures de B.I.T. ont également permis de comparer les cinétiques de dispersion des deux noirs de carbone dans un même élastomère. Nous avons pu mesurer une dispersion légèrement plus rapide du CD2038 que du Vulcan10H dans l'IR. Ces résultats sont en accord avec les résultats de la littérature rapportant des cinétiques de dispersion plus rapides, à surfaces spécifiques et densités égales, pour les noirs les plus structurés (voir Tableau II-1). Par contre dans le BR, le CD2038 se disperse beaucoup plus lentement que le Vulcan10H.

Il semblerait que le plus long B.I.T. du CD2038 dans le BR soit lié à la plus lente incorporation du noir le plus structuré dans l'élastomère. Ceci peut s'expliquer par le fait que le noir le plus structuré présente plus de vides à remplir [Blow et Hepburn 1982]. Il semblerait que ce retard à l'incorporation du CD2038 ne soit pas rattrapé pendant l'étape de dispersion, qui elle devrait être plus rapide pour le noir le plus structuré (moins de contact entre les agrégats). Dans l'IR, le temps d'incorporation du noir semble identique pour les deux noirs. Dans ce cas-là, une cinétique de dispersion plus rapide pour le noir le plus structuré est bien observé.

Le couple s'avère un paramètre très sensible pour mettre en évidence des différences de comportement entre plusieurs couples élastomère/charge. Néanmoins l'interprétation des variations du couple mesuré reste difficile à la vue de ces seules mesures.

Les différentes étapes de ce travail sont développées dans les chapitres suivants et sont suivies d'une synthèse entre les travaux réalisés par rhéo-optique dans des conditions restrictives (faibles concentrations, écoulements simples) et les travaux réalisés dans le mélangeur interne.

RÉFÉRENCES

- [Bagster et Tomi 1974] D. F. Bagster, D. Tomi, *Chem. Eng. Sci.* **29**, 1773-1783 (1974).
- [Bartram et Goldsmith 1975] E. Bartram, H. L. Goldsmith, *Rheol. Acta* **14**, 776-782 (1975).
- [Bird, *et al.* 1960] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Stewart, E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena* (New York, ed. John Wiley, 1960).
- [Blow et Hepburn 1982] C. M. Blow, C. Hepburn, *Rubber technology and manufacture* (Butterworths, 1982).
- [Bohin, *et al.* 1994] F. Bohin, I. Manas-Zloczower, D. L. Keke, *Rubber Chem. and Technol.* **67**, 602-609 (1994).
- [Brandrup, *et al.* 1999] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer Handbook*. Wiley, Ed. (1999).
- [Brenner 1964] H. Brenner, *Chem. Eng. Sci.* **19**, 631-651 (1964).
- [Cantaloube 1996] B. Cantaloube, 4èmes journées franco-allemandes du caoutchouc., Paris (1996).
- [Cotten 1984] G. R. Cotten, *Rubber Chem. Technol.* **57**, 118-133 (1984).
- [Dizon 1976] E. S. Dizon, *Rubber Chem. Technol.* **49**, 12-27 (1976).
- [Donnet, *et al.* 1993] J. B. Donnet, R. C. Bansal, M. J. Wang, *Carbon Black, 2nd ed, rev. & expanded* (ed. Marcel Dekker, Inc, 1993).
- [Gauthier, *et al.* 1971] F. Gauthier, H. L. Goldsmith, S. G. Mason, *Rheol. Acta* **10**, 344-364 (1971).
- [Gent 1980] A. N. Gent, *J. Mater. Sci.* **15**, 2884-2888 (1980).
- [Gent et Park 1984] A. N. Gent, B. Park, *J. Mater. Sci.* **19**, 1947-1956 (1984).
- [Harlen et Koch 1993] O. G. Harlen, D. L. Koch, *J. Fluid Mech.* **252**, 187-207 (1993).
- [Heidenreich, *et al.* 1968] R. D. Heidenreich, W. M. Hess, L. L. Ban, *J. Appl. Cryst.* **1**, 1 (1968).
- [Horwatt, *et al.* 1992] S. W. Horwatt, D. L. Feke, I. Manas-Zloczower, *Powder Technol.* **72**, 113-119 (1992).
- [Iso, *et al.* 1996a] Y. Iso, C. Cohen, D. L. Koch, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **62**, 135-153 (1996a).
- [Iso, *et al.* 1996b] Y. Iso, D. L. Koch, C. Cohen, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **62**, 115-134 (1996b).
- [Jeffery 1922] G. B. Jeffery, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **102**, 161-179 (1922).
- [Kao et Mason 1975] S. V. Kao, S. G. Mason, *Nature* **253**, 619-621 (1975).
- [Karnis et Mason 1966] A. Karnis, S. G. Mason, *Trans. Soc. Rheol.* **10**, 571-592 (1966).
- [Leal 1975] L. G. Leal, *J. Fluid. Mech.* **69**, 305-337 (1975).

-
- [Leblanc 1996a] J. L. Leblanc, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **49**, 258-266 (1996a).
- [Leblanc 1996b] J. L. Leblanc, *Rhéologie des élastomères et mise en oeuvre des polymères* (ARTEL, Namur, 1996b).
- [Leblanc 1997] J. L. Leblanc, *J. Appl. Polym. Sci.* **66**, 2257--2268 (1997).
- [Li, et al. 1995] Q. Li, D. L. Feke, I. Manas-Zloczower, *Rubber Chem. and Technol.* **68**, 836-841 (1995).
- [Manas-Zloczower 1997] I. Manas-Zloczower, *Rheology Bulletin* **66**, 5-8 (1997).
- [Manas-Zloczower et Feke 1988] I. Manas-Zloczower, D. L. Feke, *Intern. Polym. Processing* **2**, 185 (1988).
- [Manas-Zloczower, et al. 1982] I. Manas-Zloczower, A. Nir, Z. Tadmor, *Rubber Chem. and Technol.* **55**, 1220 (1982).
- [Medalia, et al. 1982] A. I. Medalia, D. Rivin, D. R. Sanders, *Rubber Chem. Technol.* **55**, 257 (1982).
- [Nakajima 1981] N. Nakajima, *Rubber Chem. and Technol.* **54**, 266-276 (1981).
- [Palmgren 1984] H. Palmgren, *Rubber Chem. Technol.* **48**, 462-494 (1984).
- [Powell et Mason 1982] R. L. Powell, S. G. Mason, *AIChE Journal* **28**, 286-293 (1982).
- [Rumpf 1962] H. Rumpf, *Agglomeration*. W. A. Knepper, Ed. (New York, 1962).
- [Rwei, et al. 1990] S. P. Rwei, D. L. Feke, I. Manas-Zloczower, *Polym. Eng. and Sci.* **30**, 701-706 (1990).
- [Rwei, et al. 1992] S. P. Rwei, D. L. Feke, I. Manas-Zloczower, *Polym. Eng. and Sci.* **32**, 130-135 (1992).
- [Seyvet 1999] O. Seyvet, *Etude rhéo-optique de l'imprégnation et de la dispersion d'agglomérats de silice en suspension dans des polymères*, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, Sophia-Antipolis (1999).
- [Seyvet et Navard 2000] O. Seyvet, P. Navard, *J. Appl. Polym. Sci.* **78**, 1130-1133 (2000).
- [Seyvet et Navard 2001] O. Seyvet, P. Navard, *J. Appl. Polym. Sci.* **80**, 1627-1629 (2001).
- [Shiga et Furuta 1985] S. Shiga, F. Furuta, *Rubber Chem. and Technol.* **58**, 1-22 (1985).
- [Tsakalos 1995] V. Tsakalos, *Mécanismes d'établissement des morphologies dans les mélanges de polymères en cisaillement simple*, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, Sophia-Antipolis (1995).
- [White 1964] J. L. White, *J. Appl. Polym. Sci.* **8**, 2339 (1964).
- [Yamada, et al. 1998a] H. Yamada, I. Manas-Zloczower, D. L. Feke, *Rubber Chem. and Technol.* **71**, 1-16 (1998a).
- [Yamada, et al. 1998b] H. Yamada, I. Manas-Zloczower, D. L. Feke, *Chem. Eng. Sci.* **53**, 1963-1972 (1998b).

CHAPITRE II.2

Influence de la viscoélasticité de la matrice sur les mécanismes de dispersion de charges.

Jusqu'à présent, les études in-situ des mécanismes de dispersion de charges isolées ont été réalisées dans des fluides newtoniens. Mais lorsque le noir de carbone ou la silice sont utilisés comme charges renforçantes dans des élastomères, les agglomérats sont dispersés dans des matrices fortement viscoélastiques. Il est donc légitime de se demander si la viscoélasticité de la matrice modifie les mécanismes de dispersion. Afin de mieux comprendre comment l'élasticité du fluide suspendant influe sur la dispersion de charges poreuses, nous avons sélectionné un ensemble de fluides modèles permettant de découpler les effets liés à la viscosité de ceux liés à l'élasticité. Nous avons étudié, par rhéo-optique, l'effet du caractère viscoélastique du fluide suspendant sur le mouvement de particules modèles et sur les mécanismes d'érosion. Nous avons également utilisé une simulation numérique pour quantifier l'effet de la viscoélasticité sur les contraintes appliquées à la surface des agglomérats.

Le travail présenté dans ce chapitre a fait l'objet d'un article intitulé "Experimental and numerical study of the motion and the erosion of fillers suspended in viscoelastic fluids under simple shear flow" soumis pour publication dans Rheologica Acta.

TABLE OF CONTENTS

I. INTRODUCTION	97
II. EXPERIMENTAL STUDY ON MODEL FLUIDS.....	99
II.1. Materials and experimental set-up.....	99
<i>II.1.1. Particles</i>	<i>99</i>
<i>II.1.2. Fluids</i>	<i>99</i>
<i>II.1.3. Experimental set-ups</i>	<i>100</i>
II.2. Results: Effect of viscoelasticity on the motion of the fillers.....	102
II.3. Results: Effect of viscoelasticity on carbon black erosion.....	104
<i>II.3.1. Critical shear stress for carbon black erosion</i>	<i>104</i>
<i>II.3.2. Erosion at the same macroscopic shear stress.....</i>	<i>106</i>
II.4. Discussion	107
III. NUMERICAL SIMULATION	108
III.1. Presentation of the numerical simulation.....	108
III.2. Calculation of the period of rotation.....	109
<i>III.2.1. In Newtonian fluids</i>	<i>109</i>
<i>III.2.2. In Maxwell fluids.....</i>	<i>110</i>
III.3. Local stress calculations.....	111
<i>III.3.1. Calculations of the local stress in Newtonian fluids</i>	<i>111</i>
<i>III.3.2. Calculations of the local stress in Maxwell fluids.....</i>	<i>111</i>
IV. CONCLUSION.....	112
REFERENCES.....	114
APPENDIX THE NUMERICAL VISCOELASTIC COMPUTATION	116
<i>Governing equations</i>	<i>116</i>
<i>Variational formulation and numerical computation.....</i>	<i>117</i>

Experimental and numerical study of the motion and the erosion of fillers suspended in viscoelastic fluids under simple shear flow

Marianne Astruc ¹, Sylvie Vervoort ¹, Hervé O. Nouatin ¹, Thierry Coupez ¹, Yves De Puydt ², Patrick Navard ¹, Edith Peuvrel-Disdier ¹

¹ *Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF), UMR CNRS 7635, BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex, France.*

² *Pirelli Pneumatici, Viale Sarca 222, 20126 Milano, Italy*

Abstract The erosion of agglomerates suspended in a polymer fluid is known as one of the dispersion mechanisms occurring when the hydrodynamic stresses acting on the fillers exceed their cohesive strengths. This mechanism was previously observed by rheo-optics under simple shear flow in Newtonian fluids, but no in-situ observations were performed in viscoelastic fluids.

The present work reports upon a rheo-optical study of the effect of the viscoelastic character of the suspending matrix on the motion and the erosion of fillers. The experimental part shows that an increase of the Weissenberg number induces an increase of the period of rotation of the fillers, as expected. A general empirical relationship is found between the ratio of the rotation period with the period in a Newtonian fluid (Jeffery's theory). According to our measurements, the critical shear stress necessary to induce erosion increases as the agglomerates are embedded in a more viscoelastic medium.

Numerical calculation of the stresses acting on the agglomerate surface (using a finite element code) shows that an increase in elasticity induces a decrease of the motion of the filler and an increase of the local stress acting on the filler.

Thus, the increase of the critical shear stress for erosion with elasticity is due to a reinforcement of the cohesiveness of the agglomerates due to the elasticity of the suspending fluid.

Key words *particle motion, erosion, viscoelasticity, rheo-optics, finite element method*

I. INTRODUCTION

The dispersion and the distribution of porous fillers play an important role in a variety of technologies including compounding of plastics and elastomers. Among the various fillers, carbon black has a great importance as a reinforcing component in elastomers, mainly in the tire industry. Two general

mechanisms of dispersion of carbon black agglomerates have been identified, rupture which breaks the agglomerate in two or more large parts, and erosion which consists in the removal of very small fragments from the agglomerate surface. Rupture happens when the hydrodynamic stress acting on the agglomerate exceeds its cohesive stress (Dizon 1976). Erosion is a much slower process than rupture and occurs at a smaller hydrodynamic stress (Rwei et al. 1990). When subjected to shear, an agglomerate of carbon black executes a spinning motion around the vorticity axis, as would do any particle. The flow field also induces tensile stresses, which are maximal at 45° and at 225° (Brenner 1964). Seyvet (1999) showed that for particles suspended in a Newtonian matrix submitted to simple shear flow, this is exactly the location where erosion takes place. Due to the rotational motion, aggregates are pulled away from the agglomerate from all over the surface. Shiga and Furuta attributed this scraping to the motion of the matrix relative to the surface of the agglomerate (Shiga and Furuta 1985). The presence of dark clouds observed around agglomerates in Newtonian fluids confirmed this mechanism (Rwei et al. 1990; Rwei, et al. 1992; Seyvet 1999). However, Manas-Zloczower et al. (Bohin et al. 1994; Li et al. 1995; Yamada et al. 1997) identified two other erosion mechanisms which depend on the level of penetration of the matrix into the agglomerate.

All the reported experiments were performed in Newtonian fluids. However, numerous industrial applications concern uncured elastomers, which are highly viscoelastic fluids. Moreover, several authors showed that the viscoelasticity of the suspending fluid influences the motion and orientation of the fillers under shear (Karnis and Mason 1966; Gauthier et al. 1971; Bartram and Goldsmith 1975; Leal 1975; De Bonhomme and De Brouwer 1990; Iso et al. 1996 a and b). It is well known that the motion of an axisymmetric particle, suspended in a Newtonian matrix under simple shear flow, consists of a spin around its axis of symmetry and the precession of this axis around the vorticity axis of the undisturbed flow (Jeffery 1922; Bretherton 1962). The macroscopic applied shear rate ($\dot{\gamma}$) can be directly related to the period of the precession rotation (T) by (Jeffery 1922):

$$\dot{\gamma} = \frac{2\pi}{T} (r_p + r_p^{-1}) \quad (1)$$

with r_p the particle aspect ratio.

An increase of elasticity of the embedding medium slows down the motion of the suspended particles and drifts them to a confined position in the flow-vorticity plane. Since elasticity reduces the motion of suspended fillers, it might also entail a difference in the dispersion mechanisms whether the medium is viscoelastic or Newtonian. This is the aim of this work.

The first part of this paper is the experimental study on the effect of the viscoelastic character of the suspending medium on the motion of fillers on the one hand and on the dispersion mechanisms on the other hand. The observations will be compared with Newtonian fluids. In order to isolate the effect of elasticity, a set of model fluids were selected in which the elasticity could be varied independently of

the viscosity . Besides carbon black fillers, model fillers such as non-porous spheres and fibres were also used. All experiments were performed using rheo-optical tools.

The second part of this study deals with an interpretation of the observed phenomena using a viscoelastic modeling to estimate the stresses acting on the agglomerate surface.

II. EXPERIMENTAL STUDY ON MODEL FLUIDS

The effect of the elasticity of the suspending fluid on the motion of non-porous fillers will first be studied and compared with carbon black agglomerates. We will then investigate the erosion of carbon black in viscoelastic media and determine if the erosion is sensitive to elasticity. All experiments were performed at room temperature.

II.1. Materials and experimental set-up

II.1.1. Particles

The non-porous fillers used were rigid spheres and fibres. For the spheres, glass beads of diameter 40-70 μm were used. The cylindrical fibres were obtained by cutting 15 μm diameter Vetrotex glass fibres into pieces. Considering the size of the gap (400 μm) used in rheo-optical experiments, fibres with a length lower than 200 μm were selected for the measurements.

The CD2038 Columbian Chemicals Company carbon black agglomerates had many different shapes, intermediate between spherical and ellipsoidal. There was also a clear distribution of the dimensions but measurements were only performed on agglomerates smaller than 200 μm .

II.1.2. Fluids

Aqueous solutions of hydroxypropylcellulose (HPC) were chosen as viscoelastic model fluids. Three types of HPC of different molecular weights namely Klucel M ($M_w = 1\,000\,000$), Klucel L ($M_w = 100\,000$) and Klucel E ($M_w = 60\,000$), all produced by Aqualon, were used in this study. By mixing HPC types, solutions of different elasticity but of similar viscosity can be obtained. E38, L35, L30M5, L17,5M7,5, L12M10 and M15 were the prepared solutions. The letters indicate the molecular weight of the HPC used and the following numbers their weight fractions.

Two Newtonian polydimethylsiloxanes (PDMS 47V30000, PDMS 47V200000) produced by Rhône-Poulenc were also used.

The elasticity of the fluids was characterized for each shear rate by the Weissenberg number. In simple shear flow, the Weissenberg number gives the ratio of the elastic strength over the viscous strength. In the case of a Maxwell fluid, the Weissenberg number can be written as:

$$We = \lambda \dot{\gamma} \quad (2)$$

where λ is the relaxation time.

Assuming that the relaxation time for each pulsation is in fact given by:

$$\lambda(\omega) = \frac{\eta''(\omega)}{G''(\omega)} \quad (3)$$

and assuming that the Cox-Merz rule can be applied for these solutions ($\lambda(\omega) = \lambda(\dot{\gamma})$ with ω in rad.s^{-1} and $\dot{\gamma}$ in s^{-1}), the elasticity of the fluids for each shear rate can be expressed as:

$$We(\dot{\gamma}) \approx \lambda(\omega) \cdot \omega = \frac{G'(\omega)}{G''(\omega)} \quad (4)$$

This ratio was for example used by Iso et al. to quantify the elastic effects on the orientation of suspended fibres (Iso, et al. 1996, a and b).

The rheology of the fluids was determined with a Stresstech Rheologica plate-plate rheometer under continuous and dynamic regime at 21 °C. Viscosity versus pulsation or shear rate are plotted on Fig. 1. There is a good superposition of the data measured in the continuous and in the dynamic modes for the range of shear rates used in the rheo-optical experiments (between 0.1s^{-1} and 10s^{-1}). This justifies our estimation of the Weissenberg number with the ratio G'/G'' , which is plotted in fig. 2. Due to the fact that the complex viscosity (η^*) and the apparent viscosity (η) superimpose, all data are presented on a common plot.

For shear rates between 2 s^{-1} and 10 s^{-1} the viscosities of the L35, L30M5, L17.5M7.5 and L12M10 solutions are similar. The Weissenberg numbers of the fluids are very different and cover a range between 0.4 and 2.4. However, this number is not constant for a given solution, but varies with the shear rate. The E38 solution has a lower viscosity, constant at low shear rates, and a slightly elastic character with We varying from 0.29 to 0.40.

The advantage of this set of model fluids is that elasticity and viscosity can be varied independently, while the physico-chemical properties of the solutions relatively to carbon black (wetting angle, interfacial tension between carbon black and HPC) is kept constant.

II.1.3. Experimental set-ups

The suspensions of fillers were observed while subjected to a simple shear flow at room temperature (21°C) with either a counter-rotating optical rheometer or a CSS450 Linkam shearing system.

The counter-rotating rheometer consists of two 40 mm diameter glass plates rotating in opposite directions (Seyvet 1999). Each plate is independently driven by a motor. The suspension was filled between the plates as follows. First, a layer of fluid was introduced on the lower plate with a syringe. A few particles were placed on this first layer and then covered by another layer of fluid. Only a small

amount of particles were used to avoid filler-filler interactions. Before setting the gap, the system was left at rest for ten minutes to allow any entrapped air to escape. After the gap was set, one particle was selected and followed during the whole shear history. In order to do this, the relative rotation velocities of the two plates were adjusted so that the absolute velocity of the particle was zero in the reference framework of the laboratory (Seyvet 1999). The counter-rotating device enables the selected particles to be observed under shear during a long time. However, it also has some weaknesses, which are the uncertainty on the applied shear rate (from 30% error at 2s^{-1} to 10% error at 30s^{-1}) and the inability to apply shear rates lower than 2s^{-1} .

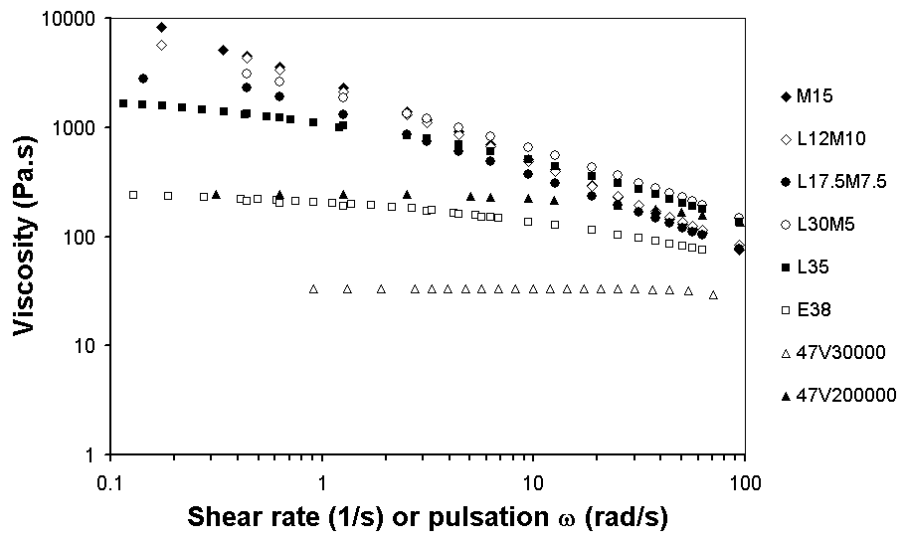


Fig. 1: Steady state and complex viscosities of the different HPC solutions and PDMS.

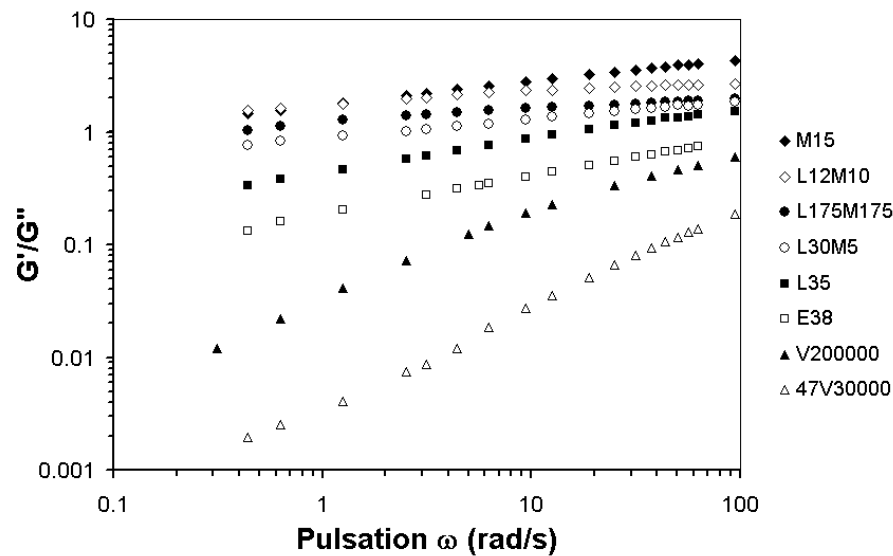


Fig.2: G'/G'' ratio versus pulsation for the different HPC solutions and PDMS.

The Linkam shearing device is also composed of two parallel transparent plates. In this system, as only one plate is rotating, it is not possible to fix the observed particles in the laboratory framework. Nevertheless, this device allows the application of more precise and lower shear rates.

The observations were made in a plane formed by the vorticity axis and the flow direction with a Wild Leitz optical microscope fitted on the rheo-optical devices. The images were captured by a video camera and stored on high-quality video tapes equipped with a frame counter giving a maximum time resolution of one 25th of a second.

II.2. Results: Effect of viscoelasticity on the motion of the fillers

The following experiments were performed on the counter-rotating device. Qualitative experiments were first done to investigate the effect of elasticity on the motion of various fillers using the different suspending fluids. Particular attention was paid to fibres where the effect of changing elasticity should be clearly visible on the particle orientation. The results of these observations on fibre motion at steady-state are summarised in Table 1.

Fluids	We	Main orientation	Rotation
PDMS 30000	0.01-0.04	Jeffery's orbits	spin and precession
HPC E38	0.2-0.5	vorticity axis	spin
HPC L35	0.5-0.9	vorticity axis	spin
HPC L30M5	>1.1	flow direction	no rotation
HPC L12M10	>2.1	flow direction	no rotation

Table 1: Orientation and rotation of the fibres embedded in fluids of different elasticity in steady-state.

Upon increasing the elasticity of the fluids, the motion of the fillers followed the tendencies already described in the literature (Jeffery 1922; Karnis and Mason 1966; Gauthier, et al. 1971; Bartram and Goldsmith 1975; Iso, et al. 1996, a and b). However the transitions between the different orientations were reported to happen at lower values of the Weissenberg number (Iso, et al. 1996, a and b). In a Newtonian fluid, the fibres spun over their axis of symmetry and rotated with precession around the vorticity axis. In weakly elastic fluids (in our case for $0.2 < We < 0.9$), the fibres aligned with the vorticity axis and spun, but in more elastic fluids (in our case for $We > 1.1$), the fibres aligned with the flow direction and stopped rotating.

The spheres were observed to rotate in all the fluids. As the elasticity increased, the period of rotation increased, i.e. the motion was slowed down.

The motion of carbon black agglomerates depended on its shape. The spherical agglomerates of carbon black rotated as the spheres, while the ellipsoidal ones followed the same trend as the fibres.

Flat agglomerates had the same precession motion as fibres oriented in the flow-gradient plane in Newtonian fluids. As the elasticity increased, the flat agglomerates aligned in the flow-vorticity plane and stopped rotating. The motion of flat agglomerates is not considered in the following since we only considered the spinning motion.

In order to quantify the influence of elasticity on the motion of the fillers, their period of rotation around their axis of symmetry, which is the spinning motion, was measured as a function of the shear rate. For all the cases where spinning was observed in the viscoelastic fluids, the spinning axis coincided with the vorticity axis. In this case, the spinning period of any filler is equal to the period of rotation of a sphere. The periods of rotation for fibres were only measured up to Weissenberg numbers around 0.9 since there was no rotation for more elastic fluids.

The measured period of rotation at a given applied shear rate ($\dot{\gamma}$) was compared with the theoretically predicted period of rotation (T_{Jeffery}) for spheres in a Newtonian fluid at the same shear rate, as given by Jeffery's model (Jeffery 1922):

$$T_{\text{Jeffery}} = \frac{4\pi}{\dot{\gamma}} \quad (5)$$

The results of the rotation experiments are presented in fig.3. Spheres, fibres and carbon black agglomerates followed the same trend (in conditions where the motions could be compared). For Weissenberg numbers below 0.2, the fillers behaved as in Newtonian fluids and the measured period was close to the period predicted by Jeffery's theory. As the Weissenberg number increased, the period of rotation increases in comparison with the period defined by Jeffery's theory. The same trend was observed for both porous and non-porous fillers. The dispersion of the experimental points is attributed to the uncertainty on the applied shear rate.

The increase of the period ratio (T/T_{Jeffery}) with the Weissenberg number (We) can be fitted by an empirical relation (shown in fig.3):

$$\frac{T}{T_{\text{Jeffery}}} \approx \exp(+0.7 \cdot We) \quad (6)$$

which seems to hold for all types of geometries in the $[0, 2.5]$ Weissenberg range.

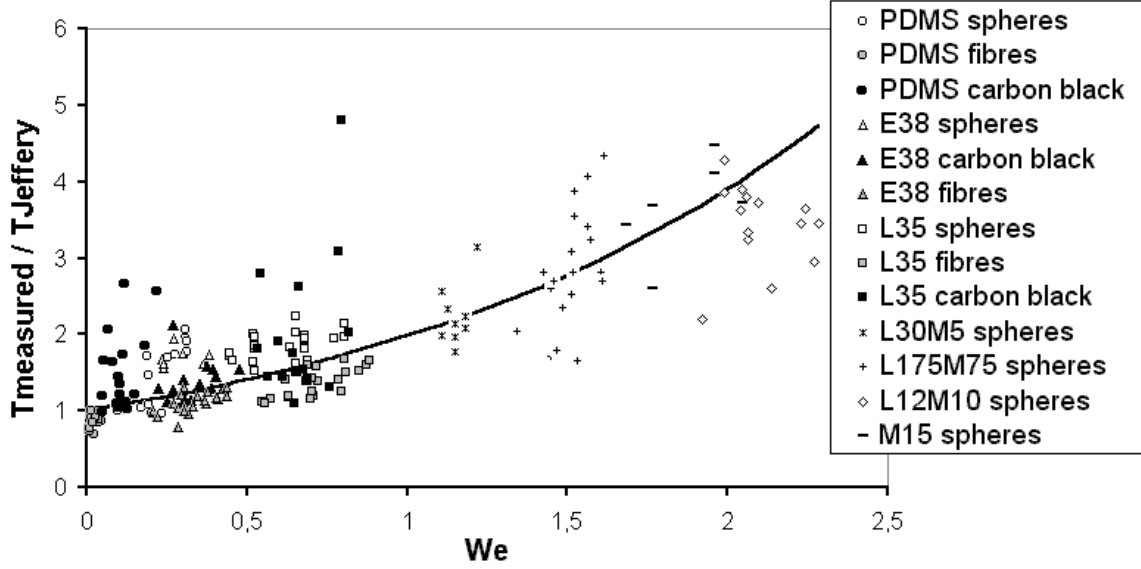


Fig.3: $T/T_{Jeffery}$ versus the Weissenberg number (We) for spheres, fibres and carbon black agglomerates suspended in different fluids. The full curve represents the empirical relation fitting the data.

II.3. Results: Effect of viscoelasticity on carbon black erosion

Since elasticity has an important effect on the motion of particles suspended in the fluid, it should also have an effect on erosion. Erosion experiments were performed with the Linkam shear cell. The elastic conditions were varied from one experiment to another, in order to get a qualitative image of how elasticity affects erosion.

II.3.1. Critical shear stress for carbon black erosion

The critical shear rate for the erosion of the carbon black agglomerates in the different matrices was determined experimentally. Above this minimal shear rate, erosion was observed. It should be noted that erosion happened in all fluids (Newtonian or viscoelastic) via the same mechanism, characterised by the detachment of small fragments from the surface of the agglomerates.

The smallest shear rate at which erosion could be observed ($\dot{\gamma}_{min}$) was determined for each fluid. Therefrom, the critical conditions, expressed as the minimal macroscopic shear stress to initiate erosion was calculated with equation (7). The results for the different fluids are given in table 2.

$$\sigma_{min} = \eta(\dot{\gamma}_{min}) \cdot \dot{\gamma}_{min} \quad (7)$$

where $\eta(\dot{\gamma}_{min})$ is the apparent viscosity at $\dot{\gamma}_{min}$.

Whereas rupture is related to the tensile stress acting on a large piece of agglomerate (Rumpf 1962; Bagster and Tomi 1974; Horwatt et al. 1992), erosion is a more local mechanism which implies that the local tensile stress distribution on the surface of the agglomerate has to be considered. Brenner calculated it for a Newtonian medium and found that the stress maxima are located at $\theta = 45^\circ$ and $\theta = 225^\circ$ relative to the flow direction. These angles for preferential erosion were confirmed by rheo-optical observations (Seyvet 1999). The maximum tensile stress at these angles in a Newtonian matrix is given by equation (8).

$$\sigma_{\max} = 5\eta\dot{\gamma}/2 \quad (8)$$

Following this relationship, the maximum local tensile stress ($\sigma_{N\max}$) acting on the agglomerates at critical conditions equals $5\sigma_{\min}/2$. These values are also indicated in table 2.

Fluid	PDMS 47V200000	HPC E38	HPC L35	HPC L30M5	HPC L17.5M7.5
We	0.01-0.02	0.09-0.2	0.3-0.4	0.8-0.9	1.1-1.2
$\sigma_{\min}$ (Pa)	84-130	22-110	640-1000	1240-1900	850-1300
$\sigma_{N\max}$ (Pa)	210-240	50-280	1600-2500	3100-4800	2100-3300

Table 2: Experimental critical shear stress for erosion and estimated maximum local tensile stress (Newtonian contribution calculated with Brenner analysis) for the different fluids of various elasticity.

Before the presentation of the quantitative results, it is important to recall the interest of the selected suspending matrices. The HPC solutions were chosen for this study because they enable to vary the rheological characteristics of the matrix and because by keeping the same chemical macromolecule, physico-chemicals properties of the solutions relatively to the carbon black should be similar. The agglomerates being similar, it was thus expected that the cohesive strengths of the agglomerates would be similar in the different suspending fluids. Since erosion happens as soon as the hydrodynamic stresses overshoot the cohesive stresses, it was thus expected that the critical stresses for erosion would be similar.

However, table 2 shows that the critical shear stress to be applied is not the same for the HPC solutions. As soon as the suspending medium has an elastic component, the stress necessary to erode the agglomerates is least one order of magnitude larger than in Newtonian fluids. A macroscopic shear stress around 100 Pa is necessary to erode agglomerates in PDMS 47V200000 and in HPC E38, whereas in the more elastic solutions, the macroscopic shear stress is about 1000 Pa. It should be noted that the critical shear stress for erosion does not seem to gradually increase with the elastic character (as given by the Weissenberg number).

The differences in critical conditions for erosion between agglomerates suspended in Newtonian or viscoelastic matrices lead to the conclusion that either the cohesive strengths of the agglomerates are different in viscoelastic fluids, or the maximal stress acting on their surface (called local stress in the following) cannot be described by the model of Brenner. In order to discriminate between these two possibilities, we will conduct a more detailed analysis of the stress data.

II.3.2. Erosion at the same macroscopic shear stress

The effect of viscoelasticity on the kinetics of erosion was also investigated qualitatively. Two solutions having similar viscosities but different elasticities (different Weissenberg numbers) were chosen for this purpose. Erosion was observed under two different conditions:

- agglomerates in both solutions were submitted to the same macroscopic shear stress;
- agglomerates having the same rotation period in both solutions (agglomerates having the same motion).

Agglomerates submitted to the same macroscopic shear stress.

The L35 and L17.5M7.5 solutions have the same apparent viscosity (850Pa.s) at 2.5s^{-1} (fig.1). Thus agglomerates embedded in L35 or in L17.5M7.5 are submitted via the matrix to the same macroscopic shear stress if sheared at 2.5s^{-1} . However, the Weissenberg number is different: $We = 0.6$ in L35 and $We = 1.4$ in L17.5M7.5 (fig.2).

Differences in erosion between these two suspensions were observed. In L35, we observed a clear erosion with detachment of small particles from the surface of the agglomerates. After a few minutes of shearing, the suspension was dark because of the distribution of the detached aggregates over the whole sample. Under the same shearing conditions, but in the L17.5M7.5 solution, we only observed the detachment of a few aggregates. Even after tens of minutes of shearing, the sample was not dark. By increasing elasticity (We from 0.6 to 1.4) at a constant apparent shear stress of 2125Pa, the kinetics of erosion is significantly reduced. However, since the elasticities of the two solutions were different, the rotations of the agglomerates were also different. If erosion is attributed to the motion of the matrix relative to the surface of the agglomerate, as proposed by Shiga and Furuta (Shiga and Furuta 1985), the slowing down of the rotation due to elasticity could explain the slower erosion kinetics. This is checked in the following paragraph.

Agglomerates having the same rotation period.

Experiments with agglomerates having the same rotation period were also performed. Using the same two fluids, the 5 second period of rotation is reached at a shear rate of 4.5s^{-1} in L35 and at 6s^{-1} in L17.5M7.5.

Once again, significant differences in kinetics of erosion were observed. In L35, erosion clearly happened (Fig.4a) whereas in L17.5M7.5, erosion was very weak (Fig.4b).

These two types of experiments, at equal shear stresses or at equal rotation, show that whenever elasticity increases, the kinetics of erosion decreases. The reduced rotation in an elastic medium does have an effect on the kinetics of dispersion. Despite a slower motion induces a slower detachment of the aggregates, the more or less rapid rotation does not affect the erosion critical conditions. The elasticity of the matrix decreases the erosion.

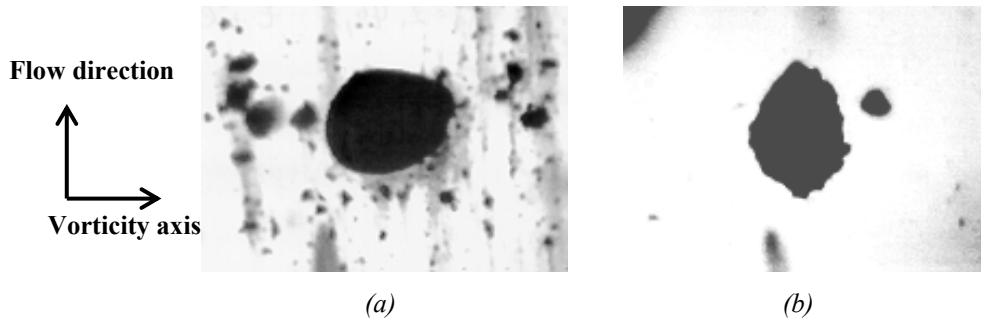


Fig.4: Comparison of erosion for two agglomerates submitted to a same period of rotation of 5s: **(a)** in L35, $We = 0.7$, $\dot{\gamma} = 4.5s^{-1}$ and **(b)** in L17.5M7.5, $We=1.5$, $\dot{\gamma} = 6s^{-1}$.

II.4. Discussion

This experimental study on model fluids allowed us to quantify how the elastic character of the matrix changes the motion of particles suspended in viscoelastic media: an increase of the Weissenberg number induced a slowing down of the rotation of the particles around the vorticity axis and a stabilisation of elongated particles as soon as they were oriented along the flow direction. By increasing the Weissenberg number from 0.1 to 1, the minimal shear stress required to erode agglomerates was multiplied by a factor 10. There is no clear relationship between the Weissenberg number and the critical shear stress for erosion. Observations in conditions where agglomerates were submitted to the same applied macroscopic shear stress show that an increase of elasticity strongly diminishes the dispersion by erosion. It was also demonstrated that the effect of the elastic character of the suspending medium via the particle motion is not the only reason for this diminished erosion.

These results thus raise two questions:

- Is the decrease of erosion in viscoelastic media due to a possible decrease of the local stresses on the particle (or in other words, is the local stress smaller than $5\eta\dot{\gamma}/2$, see eq. 8)?
- Or is the cohesiveness of the agglomerates reinforced by an embedding viscoelastic fluid?

There is no easy way to measure the local stress acting on the particle surface during a flow. We thus turned to a numerical modelling to answer the first question.

III. NUMERICAL SIMULATION

III.1. Presentation of the numerical simulation

A finite element software developed in our laboratory to model 3D viscoelastic flows (referred to as REM3D in a viscoelastic version (Nouatin 2000)) was used to calculate the local stress distribution at the surface of an agglomerate immersed in a viscoelastic fluid and subjected to a constant shear rate. The governing equations, the variational formulation of the problem and the numerical computation are described in the appendix of this paper.

The mesh and the flow geometry used in this study are given in fig.5. The particle was modelled by an infinite cylinder and invariant conditions were applied in the z-direction. Thus, the problem was reduced to a 2D flow geometry. The mesh contains 9536 nodes and 47960 elements. A gap of 400 μm for the shear cell and a diameter of the particle of 50 μm were chosen. The same velocities but in opposite directions were applied on the upper and the lower plates to model the counter-rotating geometry. As the numerical code did not enable us to leave the suspended particle free of rotation, the particle rotation was imposed by applying a constant velocity of the fluid around the particle and by defining a sticking contact between the fluid and the particle. The particle rotation speed was introduced via the non dimensional parameter which is the ratio of the imposed period of rotation over the period of rotation in a Newtonian fluid according to the applied shear rate (as defined by equation(5)). As in the experimental part, the ratio is represented by $T_{\text{imposed}} / T_{\text{Jeffery}}$.

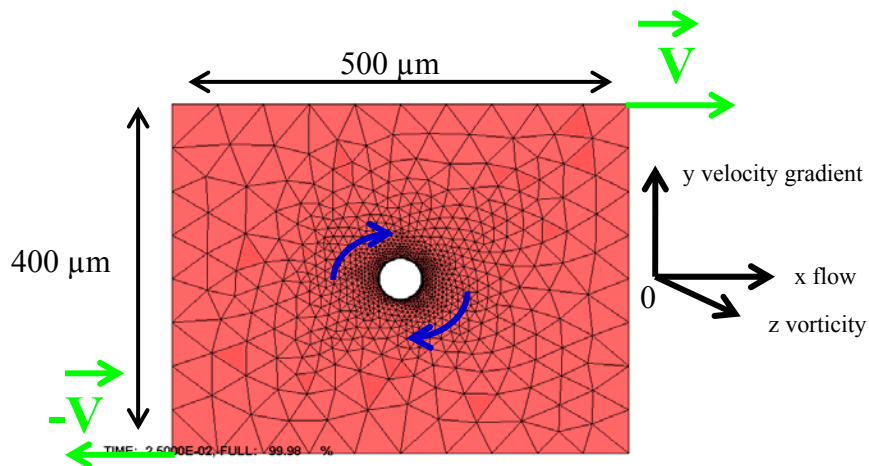


Fig.5: Mesh and flow geometry used in the numerical simulation.

The viscoelastic character of the fluids was captured using a generalized convected monomode Maxwell model:

$$\sigma' + \lambda \frac{d\sigma'}{dt} = 2\eta \varepsilon(u) \quad (9)$$

where λ is the relaxation time, σ' the stress tensor to within an arbitrary pressure and $\varepsilon(u)$ the rate of strain tensor.

The viscosity dependence and relaxation time dependence of the fluids on the shear rate were introduced via a Carreau-Yasuda law:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta^0 \left[1 + (\mu^2 \dot{\gamma}^2)^{s/2} \right]^{(m-1)/s} \quad (10)$$

with η^0 the zero-shear viscosity and s and m fluid dependent constants;

$$\lambda(\dot{\gamma}) = \lambda^0 \left[1 + (\beta^2 \dot{\gamma}^2)^{r/2} \right]^{-p/r} \quad (11)$$

with λ^0 the zero-shear relaxation time and r and p fluid dependent constants.

To model Newtonian and Maxwell fluids, $m = 1$ in equation (10) and $p = 0$ in equation (11) were chosen to have a constant viscosity and a constant time of relaxation. To determine the parameters for the HPC solutions, rheological data were fitted with a Carreau-Yasuda law for viscosity and relaxation time.

III.2. Calculation of the period of rotation

Before investigating the effect of elasticity on the stresses acting on the particle, the effect of the period of rotation on the calculated stresses was first checked.

III.2.1. In Newtonian fluids

The stress distribution acting on the surface of a particle in a Newtonian fluid was calculated. For a constant viscosity of 223 Pa.s, a shear rate of 0.1 s^{-1} and a constant relaxation time of 10^{-3} s , the period of rotation numerically imposed on the particle was varied. The tangential stress and the tensile stress (normal stress) were calculated as a function of the angular position on the particle surface (0° for the flow direction) for several ratios $T_{\text{imposed}} / T_{\text{Jeffery}}$ varying from 0.5 to infinite.

The results of this calculation showed that the tensile stress is independent of the rotation of the particle. It is maximal at 45° and 225° and minimal at 135° and 315° . Its variation with the angle is in agreement with the analytical calculation of Brenner (1958).

On the other hand, it is shown that the tangential stress strongly depends on the imposed motion. By integrating the shear stress on the periphery of the cylinder, one can calculate the torque applied to the

particle. The results of the modelling give a linear relation between the period of rotation of the particle and the torque. A zero torque is found for $T_{\text{imposed}} / T_{\text{Jeffery}} = 1$ (see fig.6) in agreement with Jeffery's theory. The minimisation of the torque (in absolute value) calculated from the shear stresses acting on the particle allows a correct determination of the motion of the particle.

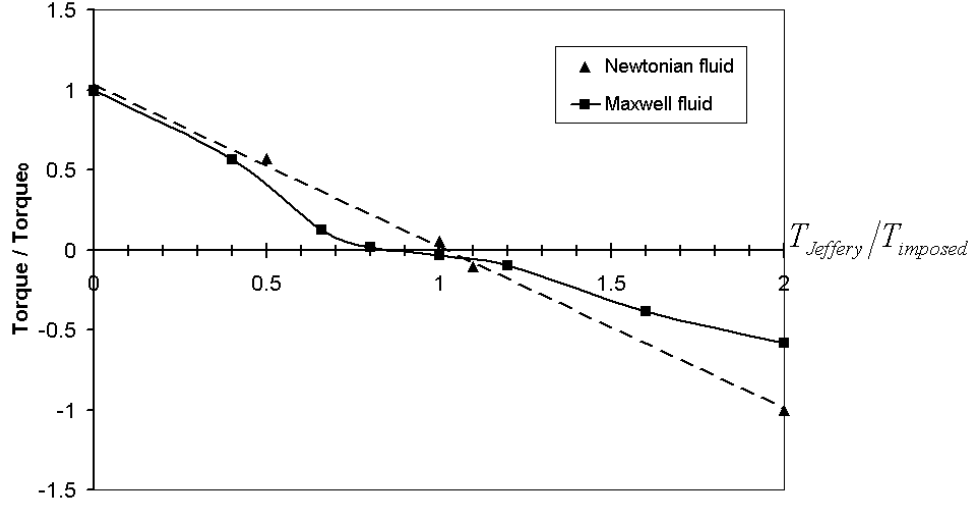


Fig.6: (Torque / Torque₀) versus ($T_{\text{Jeffery}} / T_{\text{imposed}}$) for a Newtonian fluid ($\lambda = 10^{-3}\text{s}$) and a Maxwell fluid ($\lambda = 6\text{s}$) with $\eta = 223\text{Pa.s}$ and $\dot{\gamma} = 0.1\text{s}^{-1}$. Torque₀ is the torque for $T_{\text{Jeffery}} / T_{\text{imposed}} = 0$. For sake of clarity of the curve (linear curve if plotted as a function $T_{\text{Jeffery}} / T_{\text{imposed}}$), it was chosen to represent the normalised torque as a function of $T_{\text{Jeffery}} / T_{\text{imposed}}$ which varies between 0 and 2, instead of $T_{\text{imposed}} / T_{\text{Jeffery}}$ which varies between 0.5 and infinite.

III.2.2. In Maxwell fluids

The same calculations of the tensile stress and the shear stress acting on a particle for different $T_{\text{imposed}} / T_{\text{Jeffery}}$ ratios were also performed for a Maxwell fluid (constant viscosity of 223Pa.s, shear rate of 0.1s^{-1} , relaxation time of 6s). In this case, the tensile stress is not maximum at 45° , but at an angle between 51° and 62° . More important, the tensile stress is found to depend on the motion of the particle. It is thus necessary to calculate the stresses acting on its surface with the correct rotation, the one minimising the torque. In viscoelastic fluids, the torque does not vary linearly with the period of rotation of the particle (see fig.6). For a Weissenberg number of 0.6, the torque is found to be minimum for $T_{\text{imposed}} / T_{\text{Jeffery}} = 1.25$. Taking into account the dispersion of the experimental points on fig.3, this result can be considered as quite close to the ratio determined using the empirical relation (6), giving $T / T_{\text{Jeffery}} = 1.4$.

III.3. Local stress calculations

It should be remembered that the geometry used in the modelling is a good approximation of the real spherical case. But the difference of geometry will bring some quantitative discrepancies between the local stresses acting on the numerical cylindrical case and the real spherical particle. In the following, only qualitative trends will be used to draw a conclusion on the origin of the inhibition of erosion in viscoelastic fluids.

III.3.1. Calculations of the local stress in Newtonian fluids

Although Brenner calculated that the local tensile stress should be equal to $5\eta\dot{\gamma}\sin\theta\cos\theta$, our simulation shows that the local tensile stress is approximately equal to $\eta\dot{\gamma}\sin\theta\cos\theta$. We attribute this difference to the geometry used in our simulation (an infinite cylinder) compared to a sphere for Brenner. At 45° , the maximal tensile stress is found to be approximately $0.5\eta\dot{\gamma}$.

η (Pa.s)	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	tensile stress at $\theta = 45^\circ$ (Pa)
223	10	1000
223	1	110
223	0.1	11
22.3	1	11
1000	10	4900

Table 3: Results from the numerical simulation. Maximal tensile stress in Newtonian fluids for different viscosities and shear rates.

III.3.2. Calculations of the local stress in Maxwell fluids

In order to determine the effect of the relaxation time (or the Weissenberg number) on the maximum local tensile stress acting on the particle, we performed several calculations, varying the Weissenberg number, but keeping the applied macroscopic shear stress constant. The results are presented in table 4.

It is important to note that the model is limited to moderate elasticity: the linear Maxwell model is unable to predict the experimental motion of the particle for Weissenberg numbers larger than 0.6 (shaded lines in table 4). The modelling predicted a period ratio of 1.4 for $We = 1.2$ and a period ratio of 1.1 for $We = 1.5$, although the experiments gave rise to period ratios between 1.8 and 3.3 for $We = 1.2$, and between 1.7 and 4 for $We = 1.5$.

In the range of $We \leq 0.6$, the introduction of a relaxation time induced a shift of the location of the maximal local stress of about ten degrees. At equal applied macroscopic shear stresses, the maximal

tensile stress increased with the Weissenberg number. Equal applied shear stress (but varying the shear rate and thus the viscosity) and equal Weissenberg number induce equal stresses acting on the particle, with just a shift of the location of the stress values. In the case of a particle submitted to the same applied shear stress and the same period of rotation ($\dot{\gamma}=0.08\text{s}^{-1}$, $We=10^{-4}$ and $\dot{\gamma}=0.1\text{s}^{-1}$, $We=0.6$), the maximal tensile stress is larger for the higher Weissenberg number.

σ (Pa)	$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	We	$\sigma_{N \max}$ (Pa)	$\theta_{\max}$ ($^{\circ}$)	$T_{\text{imposed}} / T_{\text{Jeffery}}$
22.3	0.08	10^{-4}	11	45	1
	0.1	10^{-4}	11	45	1
	0.4	0.24	14	57	0.9
	0.8	0.24	14	60	0.8
	0.1	0.6	18	56	0.8
	1	0.6	18	60	0.9
	0.1	1.2	17	51	0.7
223	1	10^{-4}	110	45	1
	0.1	0.6	170	56	0.9
	1	0.6	170	60	0.9
	1	1.5	150	52	0.9

Table 4: Location (angle $\theta_{\max}$) and value ($\sigma_{N \max}$) of the maximal local tensile stress and period ratio ($T_{\text{imposed}} / T_{\text{Jeffery}}$) for different values of the applied macroscopic shear stress (σ), shear rate ($\dot{\gamma}$) and Weissenberg number (We). The shaded lines correspond to cases where the simulation did not give a correct period of rotation in comparison to the experimental results on fig.3.

In all cases, increasing the viscoelastic character of the suspending fluid leads to an increase of the maximal local tensile stress on the surface of the particle. This goes to the opposite direction of the first of the two hypotheses brought at the end of part II.

IV. CONCLUSION

The experiments performed on model fluids showed that an increase in the viscoelasticity of the suspending fluid induced an increase of the critical shear stress for eroding carbon black agglomerates and a decrease of the kinetics of erosion. Although we measured a slowing down of the rotation velocity of the embedded particles relative to the matrix in viscoelastic fluids in comparison with Newtonian fluids, we also showed that this behaviour is not the only reason for the reduced erosion in viscoelastic media.

Numerical simulation was used to calculate the stresses acting on an infinite cylinder oriented along the vorticity axis embedded in a Maxwell fluid in the same flow geometry as in the experiments. This modelling showed that the local tensile stress responsible for the erosion mechanism is increased in the case of a viscoelastic matrix. If nothing else would change, this would mean that erosion should be easier in viscoelastic fluids, contrary to what we found experimentally. This clearly shows that erosion is strongly inhibited in viscoelastic fluids not because of the level of the local stresses generated by the flow, but because the cohesion of the agglomerate is enhanced due to the infiltration of the viscoelastic matrix into the agglomerate. This can be understood considering the resistance to tensile deformation of viscoelastic polymer fluids. Erosion is characterised by the detachment of a fragment from the agglomerate. Since we are dealing with porous particles, the matrix has penetrated into the pores. The detachment of fragments, on which chains are adsorbed, involves an elongation of a fluid bridge. It is well documented that the elongational viscosity of strongly elastic polymer fluids is increasing with the strain rate, or at least is not as much shear thinning as their shear viscosity. One hypothesis to explain the erosion inhibition in viscoelastic fluids is thus to consider that the cohesion of the impregnated agglomerate is enhanced due to the rheology of the matrix, its elongational behaviour strongly inhibiting the possibility of fragment detachment. If general, this result indicates that erosion is not a relevant mechanism during the dispersion of carbon black in mixers. Other mechanisms like collision or rupture should be more efficient to break agglomerates.

The work of S. Vervoort was supported by the European Socrates exchange program.

REFERENCES

- Bagster DF, Tomi D (1974) The stresses within a sphere in simple flow fields. *Chem. Eng. Sci.* 29:1773-1783
- Bartram E, Goldsmith HL (1975) Particle motions in non-Newtonian media. III. Further observations in elasticoviscous fluids. *Rheol. Acta* 14:776-782
- Bohin F, Manas-Zloczower I, Keke DL (1994) Penetration of silicone polymers into silica agglomerates and its influence on dispersion mechanisms. *Rubber Chem. and Technol.* 67:602-609
- Brenner H (1958) Dissipation of energy due to solid particles suspended in a viscous liquid. *Phys. Fluids* 1:338-346
- Brenner H (1964) The Stokes resistance of an arbitrary particle - III Shear fields. *Chem. Eng. Sci.* 19:631-651
- Bretherton FP (1962) The motion of rigid particles in a shear flow at low Reynolds number. *J. Fluid Mech.* 14:284-304
- Coupez T, Marie S (1997) From a direct solver to a parallel iterative solver in 3D forming simulation. *Int. J. of Supercomputer Applications* 11:205-211
- De Bonhomme G, De Brouwer T (1990) Etude de l'orientation des fibres courtes lors de la mise en oeuvre des matériaux composites. Research report, Université Catholique de Louvain.
- Dizon ES (1976) Processing in an internal mixer as affected by carbon black properties. *Rubber Chem. Technol.* 49:12-27
- Gauthier F, Goldsmith HL, Mason SG (1971) Particle motions in non-Newtonian media. *Rheol. Acta* 10:344-364
- Horwatt SW, Feke DL, Manas-Zloczower I (1992) The influence of structural heterogeneities on the cohesivity and break-up in simple shear flows. *Powder Technol.* 72:113-119
- Iso Y, Cohen C, Koch DL (1996) Orientation in simple shear flow of semi-dilute fiber suspensions. 2. Highly elastic fluids. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 62:135-153
- Iso Y, Koch DL, Cohen C (1996) Orientation in simple shear flow of semi-dilute fiber suspensions. 1. Weakly elastic fluids. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 62:115-134
- Jeffery GB (1922) The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid. *Proc. R. Soc. London Ser. A* 102:161-179
- Karnis A, Mason SG (1966) Particle motions in sheared suspensions. IX. Viscoelastic media. *Trans. Soc. Rheol.* 10:571-592
- Leal LG (1975) The slow motion of slender rod-like particles in a second order fluid. *J. Fluid. Mech.* 69:305-337

Li Q, Feke DL, Manas-Zloczower I (1995) Influence of aggregate structure and matrix infiltration on the dispersion behavior of carbon black agglomerates. *Rubber Chem. and Technol.* 68:836-841

Nouatin OH (2000) Méthode et analyse de simulation numérique d'écoulements 3D des polymères fondus. Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, Sophia Antipolis, France.

Pichelin E, Coupez T (1998) Finite element solution of the 3D mold filling problem for viscous incompressible fluid. *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* 163:359-371

Rumpf H (1962) Agglomeration. WA Knepper Publisher, New York

Rwei SP, Feke DL, Manas-Zloczower I (1990) Observation of carbon black agglomerate dispersion in simple shear flows. *Polym. Eng. and Sci.* 30:701-706

Rwei SP, Feke DL, Manas-Zloczower I (1992) Characterization of agglomerate dispersion by erosion in simple shear flows. *Polym. Eng. and Sci.* 32:130-135

Seyvet O (1999) Etude rhéo-optique de l'imprégnation et de la dispersion d'agglomérats de silice et de noirs de carbone en suspension dans des polymères. Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, Sophia Antipolis, France.

Shiga S, Furuta F (1985) Processability of EPR in an internal mixer (II) - Morphological changes of carbon black agglomerates during mixing. *Rubber Chem. and Technol.* 58:1-22

Yamada H, Manas-Zloczower I, Feke DL (1997) The influence of matrix viscosity and interfacial properties on the dispersion kinetics of carbon black agglomerates. *Rubber Chem. and Technol.* 71:1-16

APPENDIX The numerical viscoelastic computation

For more details about the method used, one can refer to (Nouatin 2000).

An incompressible flow in isothermal condition was considered. The computation was restricted to the linear Maxwell constitutive model. The simulation scheme has been developed for 3D viscoelastic flows. The method is based on low order mixed finite element formulation. Steady problems are performed as limit of unsteady scheme. The scheme is based on a Taylor Galerkin discontinuous method with a high order Taylor expansion regarding time. This method was successfully used by (Pichelin and Coupez 1998) for mould filling with viscous fluid.

Governing equations

Consider a domain Ω in IR^3 . Inertia and gravitational forces are neglected. The Cauchy stress tensor is defined by :

$$\sigma = -pId + 2\eta_s \varepsilon(u) + T \quad (A- 1)$$

η_s represents a shear viscosity, $\varepsilon(u)$ is the rate of strain tensor defined by :

$$\varepsilon(u)_{i,j} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (A- 2)$$

The unknowns are the pressure p , the velocity vector u and the extra-stress tensor T .

The relaxation time and the viscosity depend on the norm of the rate of strain tensor

$$I_2 = \sum_{i,j} \varepsilon(u)^2 \quad (A- 3)$$

and consequently:

$$\eta(I_2) = \eta^0 (1 + (\mu^2 I_2)^{s/2})^{(m-1)/s} \quad (A- 4)$$

and

$$\lambda(I_2) = \lambda^0 (1 + (\beta^2 I_2)^{r/2})^{-p/r} \quad (A- 5)$$

Variational formulation and numerical computation

The boundary Γ of Ω is separated into two parts corresponding to the inlet Γ_{in} and the wall Γ_w . The numerical computation are carried out with the finite element method. The variational mixed formulation for the problem can be written as follows:

Find (u, p, T) in (U, Q, Σ) such as for all (v, q, Φ) in (U_0, Q, Σ) :

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} 2\eta_s \varepsilon(u) : \varepsilon(v) d\Omega - \int_{\Omega} p \operatorname{div}(v) d\Omega + \int_{\Omega} T : \varepsilon(v) d\Omega &= 0 \\ \int_{\Omega} q \operatorname{div}(u) d\Omega &= 0 \\ \int_{\Omega} (T + \lambda \frac{dT}{dt} - 2\eta_v \varepsilon(u)) : \Phi d\Omega &= 0 \end{aligned} \quad (A-6)$$

where

$$\begin{aligned} U &= \{u \in (H^1(\Omega))^3 \text{ such as } u = u_d \text{ on } \Gamma_{in}\} \\ U_0 &= \{u \in (H^1(\Omega))^3 \text{ such as } u = 0 \text{ on } \Gamma_{in}\} \\ Q &= L^2(\Omega) \\ \Sigma &= \{T \in (L^2(\Omega))^{3 \times 3} \text{ such as } T \text{ is a symmetric tensor}\} \\ \eta &= \eta_s + \eta_v \end{aligned}$$

For the discrete formulation, the simplest mixed velocity-pressure element is used: the bubble stabilized P1/P1 (or P1+/P1). The stress interpolation is P0 (a piecewise constant per tetrahedron). We used a decoupled scheme to solve the equations. The problem is split in two sub-problems Pb1 (perturbed stokes problem) and Pb2 (constitutive model):

$$Pb1 \quad \begin{cases} \text{Find } (u, p) \text{ in } (U, Q) \text{ such as :} \\ \operatorname{div}(2\eta \varepsilon(u)) - \nabla p = \operatorname{div}(F) \quad (\text{for a given } F) \\ \operatorname{div}(u) = 0 \end{cases} \quad (A-7)$$

$$Pb2 \quad \begin{cases} \text{Find } T \text{ in } \Sigma \text{ such as :} \\ T + \lambda \frac{dT}{dt} = 2\eta_v \varepsilon(u) \quad (\text{for a given } u) \end{cases} \quad (A-8)$$

At each iteration, we solve successively Pb1 and Pb2. The two computations are linked by the term:

$$F = 2\eta_s \varepsilon(u) - T \quad (A-9)$$

The variational formulation of Pb1 is non-linear due to the viscosity model. The Newton-Raphson method is used to solve the non-linear equations which involves solving successively the linear systems (Coupez and Marie 1997). The computation of Pb2 supposed that the velocity field is known. To compute $T(t + \Delta t)$ for the order n , $T(t + \Delta t)$ is expanded in Taylor series:

$$T(t + \Delta t) = T(t) + \Delta t \frac{\partial T}{\partial t} + \dots + \Delta t^n \frac{\partial^n T}{\partial t^n} + E_n(t) \quad (A- 10)$$

where $E_n(t) = \frac{\Delta t^{n+1}}{(n+1)!} \left\| \frac{\partial^{n+1} T}{\partial t^{n+1}} \right\| + O(\Delta t^{n+2})$ represents the error of the expansion.

The time-step Δt is computed automatically by forcing the last term of the serial to be smaller than a given value β :

$$\Delta t = \left[(n+1)! \beta \left\| \frac{\partial^{n+1} T}{\partial t^{n+1}} \right\|^{-1} \right]^{1/(n+1)} \quad (A- 11)$$

The successive time derivatives of the extra stress are obtained by the time derivation of the constitutive equation. Indeed if we neglect the time derivative of the strain rate, we get the following:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{1}{\lambda} (2\eta_v \varepsilon(u) - T) - \nabla T \cdot u \\ \frac{\partial^i T}{\partial t^i} &= -\frac{1}{\lambda} \frac{\partial^{i-1} T}{\partial t^{i-1}} - \nabla \frac{\partial^{i-1} T}{\partial t^{i-1}} \cdot u \end{aligned} \quad (A- 12)$$

We used the expansion order $n=3$. The general algorithm of the simulation is the following:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Repeat until stabilization :} \\ \quad \text{Solve the perturbed Stokes problem Pb1} \\ \quad \text{Solve the constitutive equation Pb2} \end{array} \right. \quad (A- 13)$$

CHAPITRE II.3

Dispersion de charges dans des élastomères par rhéo-optique.

Les premiers travaux que nous avons réalisés dans des fluides modèles viscoélastiques (solutions aqueuses d'hydroxypropylcellulose) ont permis de mettre en évidence une inhibition de l'érosion. Cela ne peut pas s'expliquer par une diminution des contraintes locales à l'interface des agglomérats mais par un renforcement de la cohésion des charges lié au caractère viscoélastique du fluide qui les imprègne.

L'objet de cette partie est d'étudier maintenant la dispersion de ces agglomérats isolés dans des élastomères commerciaux, fluides fortement viscoélastiques. Il s'agit d'observer si les mécanismes de dispersion de charges isolées sont semblables à ceux identifiés dans les matrices newtoniennes ou si, là aussi, l'érosion est fortement diminuée. Afin de mettre en évidence d'éventuelles relations entre les mécanismes observés et l'imprégnation des charges, nous nous sommes également intéressés à l'imprégnation et à au cisaillement d'agglomérats de silice dans ces mêmes élastomères, les agglomérats de silice permettant d'observer, in-situ, la profondeur de la couche imprégnée. Le travail de ce chapitre se présente sous la forme de deux articles intitulés "Rheo-optical study on dispersion mechanisms of carbon black agglomerates in uncured elastomers" et "Penetration of uncured elastomers into silica agglomerates" soumis pour publication dans Journal of Applied Polymer Science. La dernière partie concernant la suspension d'agglomérats de silice sous cisaillement fait l'objet d'une note indépendante.

TABLE OF CONTENTS

<i>RHEO-OPTICAL STUDY ON DISPERSION MECHANISMS OF CARBON BLACK AGGLOMERATES IN UNCURED ELASTOMERS</i>	122
I. INTRODUCTION	122
II. EXPERIMENTAL	124
II.1. Materials	124
II.1. Experimental set-up and procedures	125
III. DESCRIPTION OF THE DISPERSION MECHANISMS	126
III.1. Dispersion in BR	127
III.2. Dispersion in oil extended SBR	128
III.3. Dispersion in IR	129
IV. DISCUSSION	130
IV.1. Erosion mechanisms	130
IV.2. Debonding mechanism	133
IV.3. Rupture induced by debonding	137
IV.4. Comparison between the two carbon blacks	138
V. CONCLUSION	139
REFERENCES	142
 <i>PENETRATION OF UNCURED ELASTOMERS INTO SILICA AGGLOMERATES</i>	 144
I. INTRODUCTION	144
II. EXPERIMENTAL	146
II.1. Materials	146
II.2. Experimental set-up and procedures	148
II.3. Image analysis procedure	148
III. RESULTS	150
IV. DISCUSSION	152
IV.1. Latent periods	153
IV.2. Impregnation stage	154
IV.3. Impregnation kinetics	154
IV.4. Final degree of filling	157

V. CONCLUSION	157
REFERENCES.....	159
Appendix A: Penetration kinetics of a polydimethylsiloxane matrix into silica.....	160
Appendix B: Complete penetration kinetics data of the three elastomers into silica	160
Appendix C: Estimation of the volumetric flow rate during the infiltration process	163
 <i>DEBONDING AROUND SILICA AGGLOMERATES</i>	<i>165</i>
I. INTRODUCTION.....	165
II. EXPERIMENTAL PART	166
III. RESULTS AND DISCUSSION	166
IV. CONCLUSION.....	169
REFERENCES.....	170

Rheo-optical Study on Dispersion Mechanisms of Carbon Black Agglomerates in Uncured Elastomers

MARIANNE ASTRUC¹, YVES DE PUYDT², EDITH PEUVREL-DISDIER¹

¹Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris,
Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF), UMR CNRS No 7635,
BP 207, 06904 Sophia Antipolis, France

²Pirelli Pneumatici
Viale Sarca 222, 20126 Milano, Italy

ABSTRACT: Agglomerates suspended in a polymer fluid are known to disperse in a flow through rupture, erosion or collision mechanisms. These elementary mechanisms were previously observed by rheo-optics under simple shear flow in Newtonian matrices. But we recently showed that the infiltration of a viscoelastic fluid into an agglomerate does reinforce the cohesiveness of the agglomerate and does affect the critical conditions for erosion. The aim of the present work is to study the dispersion of carbon black agglomerates in uncured elastomers (which are strongly viscoelastic) by rheo-optics. The behaviour of two carbon blacks characterized by different structures suspended in three different elastomers will be investigated.

The present observations confirm that critical shear stresses for erosion are higher in elastomeric fluids than in Newtonian ones and that erosion is a very slow process in elastomers. New dispersion mechanisms are also observed in elastomers. A new mechanism of erosion has been observed. Erosion happens via the detachment of a ribbon corresponding to the outside layer of the agglomerate infiltrated by the elastomer. A phenomenon of debonding of the elastomer from the filler particle has been observed. Depending on the carbon black type, this sudden detachment of the elastomer induces the rupture of the carbon black agglomerate. Critical conditions for the different dispersion mechanisms and the effect of different parameters (elastic character of the suspending fluid, infiltration of the agglomerate by the matrix, structure of the carbon black, ...) are discussed.

Key words: carbon black, elastomer, dispersion, debonding, rheo-optics

I. INTRODUCTION

The dispersion of carbon black agglomerates is a fundamental process during the manufacturing of reinforced elastomers. The main mechanisms of dispersion are rupture, erosion¹ and collision². Collision was recently studied by Seyvet and Navard and is an active mechanism as soon as the

concentration is large. Rupture happens when the hydrodynamic stress which is imposed on the agglomerate exceeds its cohesive stress ^{3, 4}. It is the most obvious mechanism but the calculation of the cohesive stress is not simple. The exact mechanisms which control erosion are not well understood. It is a much slower process than rupture which happens at smaller applied hydrodynamic stresses ¹. Shiga and Furuta first described this mechanism as a process of size reduction of the agglomerates by "onion peeling" ⁵. Erosion is characterized by the detachment of small fragments from the surface of the agglomerate due to the motion of the matrix relative to the surface of the agglomerate. The presence of dark clouds around the agglomerates in Newtonian fluids during rheo-optical experiments confirms this behaviour ^{1, 6, 7}. Manas-Zloczower and coworkers ⁸⁻¹⁰ experimentally showed that the impregnation of the agglomerate by the matrix strongly influences the mechanisms of erosion. In the case of totally impregnated agglomerates, the main mechanism of dispersion is rupture. The fluid constitutes a network which reinforces the forces of cohesion between the aggregates and avoids the propagation of cracks. When the agglomerate is partially impregnated by the suspending fluid, the mechanism of dispersion depends on the ratio between L_p , the thickness region within the agglomerate which is drained by the shear flow, and δ , the depth to which the liquid has infiltrated into the agglomerate by capillary action. With a weak impregnation ($\delta < L_p$), the mechanism of dispersion is a fast erosion with detachment of large fragments at the interface between the impregnated layer and the dry core. When the agglomerate is more impregnated ($\delta > L_p$), the mechanism of dispersion is a slow erosion with detachment of small fragments from the periphery. All these experiments were performed in Newtonian matrices.

Using carbon black agglomerates suspended in viscoelastic matrices (aqueous solutions of hydroxypropylcellulose), we recently showed that the mechanism of erosion is strongly affected by the viscoelasticity of the matrix ¹¹. In viscoelastic fluids, the rotation of the agglomerates is slowed down and the erosion process appears at much larger macroscopic shear stresses than in Newtonian fluids. We attributed these larger stresses for erosion to the reinforcement of the cohesiveness of the agglomerates due to the presence of a viscoelastic fluid inside the agglomerate.

Since uncured elastomers are highly viscoelastic fluids, the goal of the work presented in this paper is to investigate the dispersion mechanisms of carbon black agglomerates suspended in elastomers under a simple shear flow using a transparent counter-rotating rheometer.

II. EXPERIMENTAL

II.1. Materials

We used two types of carbon black agglomerates (CD2038 from Columbian Chemicals Company and Vulcan 10H from Cabot Corporation) of different structures. The physical properties of the fillers are presented in Table I.

Three commercial elastomers were selected as suspending matrices for their different rheological properties and for their expected different physico-chemical properties relatively to carbon black. Experiments were performed with a butadiene rubber (BR) produced by EniChem, an isoprene rubber (IR) produced by Goodyear and a vinyl-styrene-butadiene rubber prepared in solution (SBR) produced by Bayer. The SBR contains 25% of styrene and is extended with 37.5 p.h.r. of aromatic oil. Some molecular weight characteristics of these elastomers are presented in Table II. These types of elastomers were also chosen due to the fact that they represent the main families of elastomers entering in a formulation tyre.

Table I Filler Physical Properties

Fillers	Name	Structure (DPBA) (ml/100g)	Surface area (m ² /g)	Mean aggregate particle size (nm)
carbon black	CD2038	182.3	121.6 *	85
carbon black	Vulcan 10H	126.3	131.6 *	75

* Measured by CTAB method

Table II Elastomer molecular weight characteristics

Elastomer	BR	IR	SBR
Name	Neocis BR-40	Natsyn RNS7477	Buna VSL5025-1
M_w (kg.mol ⁻¹)	508	766	620
M_n (kg.mol ⁻¹)	132	205	260
M_e (kg.mol ⁻¹)	2.3 *	3.1 *	-
concentration Φ (%)	100	100	72.7
$M_w^3 \Phi$ (kg ³ .mol ⁻³) ($\propto$ reptation time)	$1.3 \cdot 10^8$	$4.5 \cdot 10^8$	$1.7 \cdot 10^8$

* from reference ¹²

Since we wanted to have the rheological characteristics of the three elastomers in terms of viscosity and elasticity, we chose to measure their rheological properties by oscillatory experiments using a

RMS800 Rheometrics rheometer (25mm in diameter) at a constant temperature of 140°C. We used a strain of 1%, which is in the linear viscoelastic regime, for the pulsation range of 0.1-100 rad/s. , The Cox-Merz rule ($|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma})$, with ω in rad/s and $\dot{\gamma}$ in s^{-1}) was used in order to know the rheological behaviour of the elastomer under a constant shear rate (conditions applied in rheo-optical experiments).

The complex viscosity (η^*), the ratio G'/G'' (where G' is the storage modulus and G'' the loss modulus) are plotted versus pulsation on Figure 1 for the three elastomers.

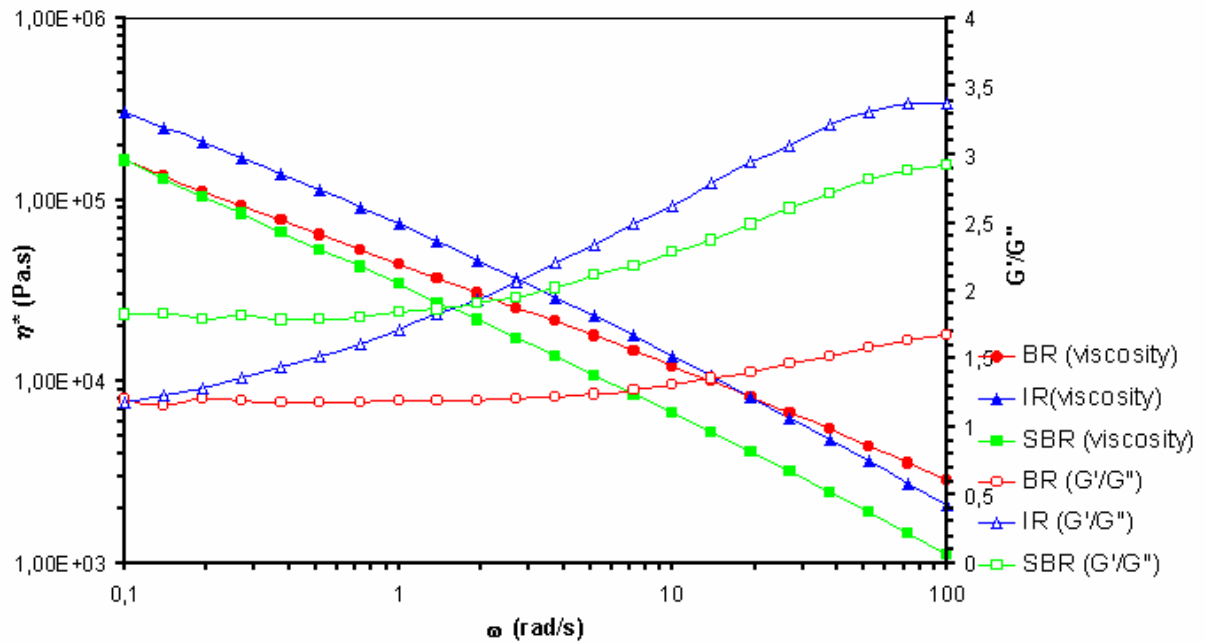


Figure 1 Complex viscosity (η^*) and ratio of storage over loss moduli (G'/G'') versus pulsation (ω) at 140°C for BR, IR and SBR.

We chose to use the ratio G'/G'' to represent the viscoelastic character of the elastomers. This ratio, assimilated to the Weissenberg number (We) in Maxwell fluids in simple shear flow, gives the ratio of the elastic strengths over the viscous strengths. This ratio was previously used by us to quantify the elastic effects of the suspending fluid on the rotation motion of fillers ¹¹.

The oil extended SBR has the lowest viscosity and IR the largest. BR has the lowest ratio G'/G'' over the whole pulsation range. Up to around 2 rad/s, G'/G'' is the highest for the oil extended SBR.

II.2. Experimental set-up and procedures

The dispersion mechanisms were observed in a transparent counter-rotating optical rheometer. This apparatus consists of two glass plates rotating in opposite directions (see figure 2). Each plate (40 mm

in diameter) is independently driven by a motor. Samples consist of a sandwich of two thin films of elastomers with a few agglomerates (less than 0.1 p.h.r.) randomly placed in between. The "sandwich" is compressed by adjusting the gap. All experiments were conducted at 140°C.

Shear is only started 30 minutes after the contact between the agglomerates and the matrix. This allows the relaxation of the elastomer and ensures that an equilibrium temperature in the system has been reached. Once a particle is selected, the relative rotation velocity of the two plates is chosen in order to keep the particle immobile in the reference frame of the laboratory. This allows the observation of a same particle during a whole shear history. A 200-400 micron range is used for the gap for agglomerate diameters between 40 and 150 μm . Due to the low content of fillers, collisions between agglomerates are scarce and as dispersion proceeds, no variation of the viscosity of the suspending medium is expected.

Observations are performed with a Wild Leitz optical microscope fixed on the optical rheometer. The images are captured by a video camera, and stored on high-quality video tapes equipped with a frame counter giving a maximum time resolution of one 25th of a second. All observations are performed in the plane containing the vorticity axis and the flow direction.

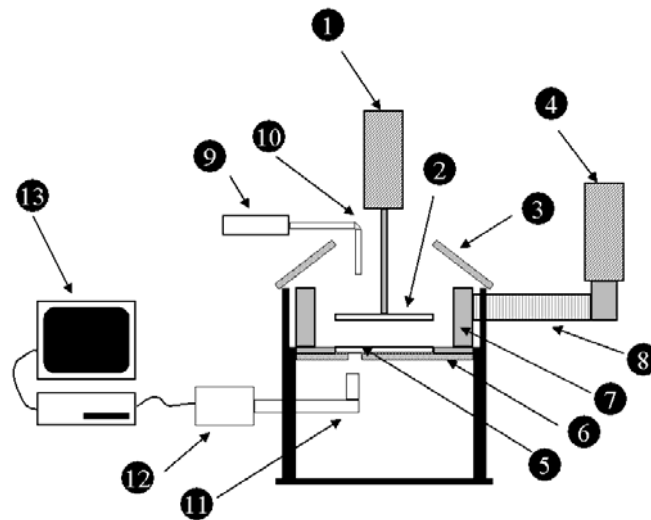


Figure 2 The counter-rotating device with (1) the upper motor, (2) the upper plate, (3) the upper oven, (4) the lower motor, (5) the lower plate, (6) the lower oven, (7) the moving support of the lower plate, (8) the driving belt, (9) the lighting system, (10) the prism, (11) the microscope, (12) the camera, (13) the monitor and video recorder.

III. DESCRIPTION OF THE DISPERSION MECHANISMS

Critical conditions for a given dispersion mechanism are determined by increasing the macroscopic shear rate applied to the suspending matrix. For each mechanism, measurements are performed on a large number of agglomerates. We found out that for a given mechanism and a given elastomer

/particle couple, the critical conditions do not give rise to an unique critical shear rate but rather to a range of shear rates in which the mechanism is observed to start. Different features can explain that critical conditions correspond to a range of shear rates:

- firstly, the identification of the beginning of a mechanism is not easy,
- secondly, carbon black agglomerates seldom have a perfect spherical shape, and a difference in the shape can induce a slight difference in the particle motion which may affect the beginning of a given mechanism. The effect of the size or the shape was not investigated in this study,
- the critical condition is determined by progressively increasing the shear rate but we cannot be sure that the shear rate ramps were applied with exactly the same increment,
- there exists an uncertainty on the applied shear rate (from 17% at 4 s^{-1} to 10% at 30 s^{-1}) inherent to the counter-rotating apparatus.

The observed mechanisms are presented separately for the three matrices.

III.1. Dispersion in BR

In BR, a minimal macroscopic shear rate around 8 to 9 s^{-1} is necessary to induce some erosion on carbon black agglomerates. This corresponds to an applied shear stress of about 180 000 Pa. This is much larger than the shear stress necessary to erode the same kind of carbon black agglomerates in a Newtonian fluid (less than 1 000 Pa) ⁷. Above this critical value, two main erosion mechanisms are observed:

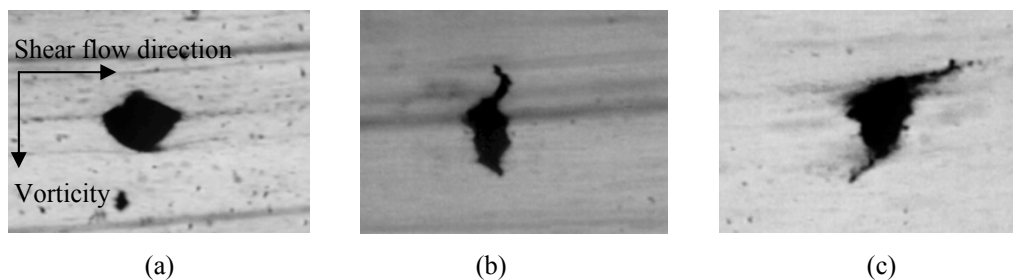


Figure 3 Erosion of an agglomerate of Vulcan 10H in BR, (a) "onion peeling" mechanism, (b) "ribbon peeling" mechanism and (c) both mechanisms.

- An erosion mechanism called "onion peeling" mechanism (described by Shiga and Furuta ⁵ and observed in Newtonian fluids) has been observed. Under shear, small particles are detached from the surface of the agglomerate. They get separated from the agglomerate, swept away by the velocity gradient (Figure 3a). They form dark clouds around the agglomerates. In comparison with observations in Newtonian fluids ⁷ but in agreement with results in viscoelastic fluids ¹¹, kinetics of erosion in BR are very slow. Within the duration of an experiment (about ten minutes), it was

not possible to measure a significant size reduction of the agglomerates dispersed by this mechanism and thus to measure erosion kinetics;

- An erosion mechanism via a "ribbon peeling" mechanism (schematized in Figure 4) has also been observed. This mechanism is characterized by a progressive detachment of a kind of ribbon from the agglomerate. This ribbon formation preferentially begins at an asperity of the agglomerate surface (steps 1 and 2 in Figure 4). After the ribbon peeling, the non-eroded part of the agglomerate has an elongated shape and orients along the vorticity axis (step 3 in Figure 4, Figure 3b). In fact two ribbons often form at the particle extremities. After some time, the ribbons are detached (step 4 in Figure 5). These ribbons appear as soft material and are a clear evidence that BR infiltrates into the agglomerates despite its very large viscosity. A few minutes are necessary to observe the formation and the detachment of these peels;
- Both mechanisms are observed on most agglomerates (Figure 3c).

No rupture of isolated agglomerates has been observed for the macroscopic shear rates which could be applied with this elastomer (below 40s^{-1}). We did not notice any differences between the two carbon blacks during the development of the erosion mechanisms.

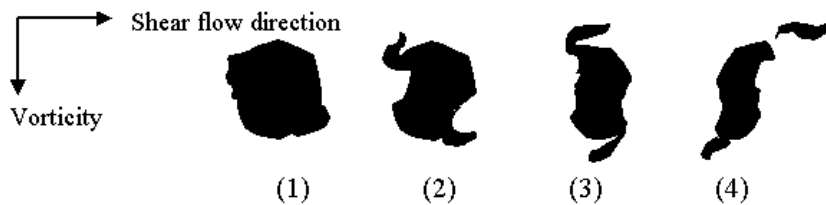


Figure 4 The different steps of the "ribbon peeling" mechanism.

III.2. Dispersion in oil extended SBR

In oil extended SBR, the mechanisms of dispersion are completely different. Above a critical shear rate, we observe the debonding of the elastomer from the agglomerate surface. Vacuoles alternatively grow and disappear around the agglomerates. This debonding is observed for shear rates above 4 to 9s^{-1} which corresponds to macroscopic shear stresses above 60 000 Pa. This phenomenon seems to happen more easily around irregular-shaped agglomerates, but this point was not investigated. We do not observe any erosion nor rupture of carbon black agglomerates for shear rates lower than the critical condition for debonding. For larger shear rates, the two carbon blacks behave differently. The behaviours are schematized on Figure 5.

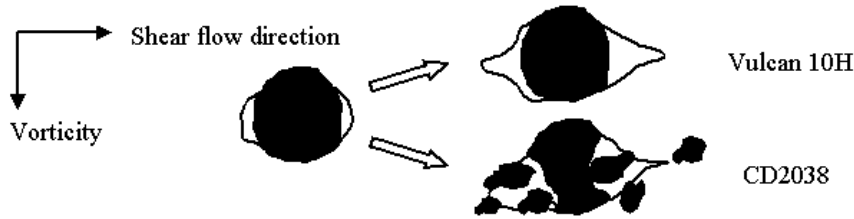


Figure 5 Debonding around carbon black agglomerates in oil extended SBR.

For the Vulcan 10H, the debonding of the matrix from the particle does not induce any change of the carbon black agglomerate (Figure 6a). Neither erosion nor rupture were observed following a debonding mechanism, at least for the investigated shear rates (up to 30 s^{-1}).

But for the CD2038, as soon as debonding happens, it induces the sudden rupture of the agglomerates into several pieces (Figure 6b).

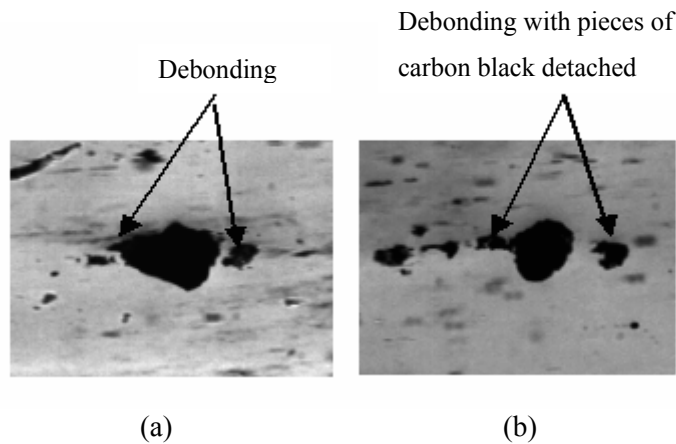


Figure 6 Debonding under shear in oil extended SBR (a) around an agglomerate of Vulcan 10H and (b) around an agglomerate of CD2038.

III.3. Dispersion in IR

Experiments in IR are very difficult to perform. IR cannot be sheared at as large shear rates as the other two elastomers and in any case not for long periods. IR rapidly detaches from the glass plates of the device. Only a few tests could thus be performed.

We observe a debonding of the matrix from the filler for shear rates around 7 to 12 s^{-1} , corresponding to macroscopic shear stresses above $130\,000 \text{ Pa}$. But as soon as debonding happens, the sample is torn and ejected and it is impossible to perform further observations.

With Vulcan 10H, we do not observe any erosion nor rupture below the macroscopic critical shear stress for debonding.

Some CD2038 agglomerates are also eroded for macroscopic shear stresses larger than 150 000 Pa, provided that there is no debonding around the agglomerate. In case of dispersion via erosion, we observe the two types of erosion (onion peeling and ribbon peeling). As soon as debonding happens, erosion is stopped. Rupture is not observed but samples could not be sheared for long times.

IV. Discussion

The different observations presented in the previous section highlight the complexity of the dispersion mechanisms which are almost different for each elastomer/carbon black couple. Figure 7 summarizes the observed mechanisms for each system. All the results are reported on a same scale that is the macroscopic applied shear stress. For sake of clarity of the diagram, only the minimal macroscopic shear stresses above which a mechanism happens are indicated (instead of the shear stress range in which a given mechanism can start to be observed). The aim of this part is to try to explain the different behaviours observed by taking into account the different parameters which will play a role in the dispersion mechanisms.

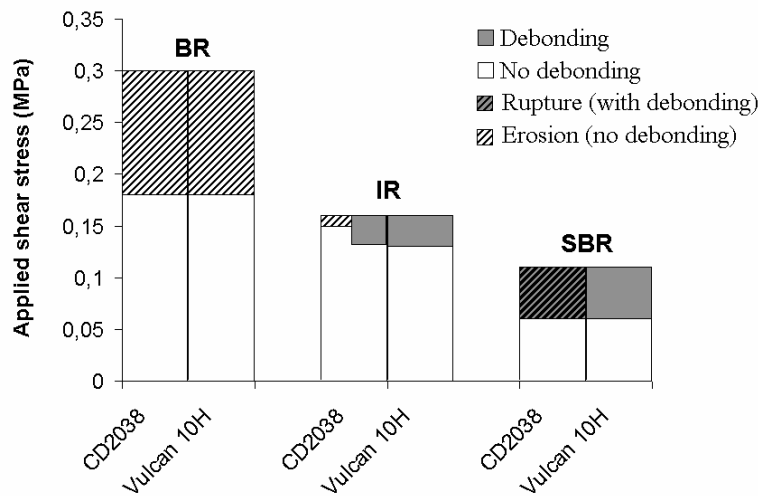


Figure 7 Critical macroscopic shear stresses for the dispersion mechanisms of carbon black in BR, IR and SBR. Comparison between the two carbon blacks CD2038 and Vulcan 10H.

IV.1. Erosion mechanisms

Before going into deeper details in the observed mechanisms, the process of erosion and the condition for this mechanism will be described considering the balance of the stresses implicated in this mechanism. Erosion is a local mechanism. It depends on the balance between the local tensile stress submitted to the surface of the particle and the cohesive strength of the interface between the fragment

to be detached and the agglomerate. In the following, this cohesion strength will simply be called the cohesive strength of the fragment. The local tensile stress is maximum at 45° and 225° relatively to the flow direction in the case of a Newtonian suspending fluid ³ and around these angles in the case of viscoelastic fluids ¹¹. Since the particle is rotating under shear, erosion proceeds through the gradual detachment of fragments all around the agglomerate. The cohesion strength of the agglomerate can be reinforced by the matrix penetration into the agglomerate (infiltration due to capillary forces). The presence of this interstitial fluid will also facilitate the stress transmission into the agglomerate. The stress will be transmitted down to the interface between the dry core and the impregnated layer of the agglomerate which constitutes a zone of weakness. If the stress transmitted to the interface is larger than the cohesive strength of the fragment to be detached, a fragment with a thickness equal to the impregnation depth should detach. The local tensile stress transmitted to the dry/impregnated interface should increase as the fluid penetrates more deeply into the agglomerate (the area on which the tensile force is imposed decreases). The cohesion strength should also increase with the impregnation depth but more rapidly than the hydrodynamic stress (see Figure 8).

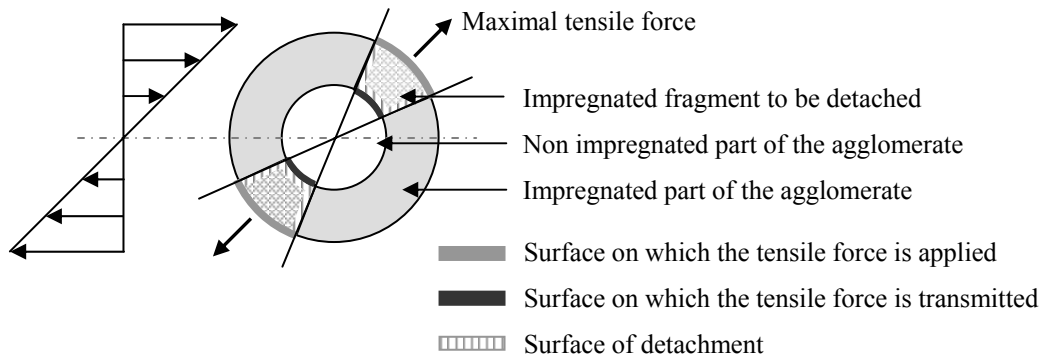


Figure 8 Schematic cross-section representation of interfaces involved during the detachment of an infiltrated fragment from an agglomerate due to a tensile force. The maximal tensile force is represented around 45° and 225° since the agglomerate is suspended in a fluid submitted to a shear flow.

This description based on stress consideration enables to explain that depending on the impregnation depth, different mechanisms should be observed. If we assume that the macroscopic shear stress applied to the suspending fluid is large enough to induce erosion, there should be a critical impregnation depth under which erosion should proceed through the detachment of fragments with a thickness equal to the impregnation depth and above which the detachment of the impregnated layer should not be possible and only small fragments should detach from the surface. These erosion mechanisms on impregnated agglomerates should happen at larger shear stresses than for non impregnated agglomerates ^{9,10} and agglomerates impregnated by a Newtonian fluid ¹¹. This can be understood by the fact that the detachment of fragments from an agglomerate implies an elongational solicitation of the liquid bridges in between the fragments and the resistance of viscoelastic fluids to

tensile deformation is much larger than for Newtonian fluids. It should last be mentioned that erosion via the detachment of small fragments can also happen with non-impregnated agglomerates. This mechanism should be observed at lower shear stresses in comparison to impregnated agglomerates.

The erosion mechanisms of carbon black agglomerates observed in the elastomeric matrices (BR and IR) confirm our observations in viscoelastic model fluids ¹¹. The minimal shear stress to induce erosion is much larger than it would be in a Newtonian matrix.

The two different mechanisms of erosion observed in both matrices can be explained by different depths of impregnation of the agglomerates by the matrix. The presence of the ribbon peeling mechanism is a clear evidence that carbon blacks are impregnated by these two elastomers. The fact that both mechanisms are observed for the same shear stresses let us think that the erosion via an onion peeling mechanism corresponds to cases where the impregnation depth is too large to have the detachment of large impregnated fragments. Infiltration experiments performed on silica agglomerates with the same elastomers in another work ¹³ confirm this hypothesis of impregnation of BR and IR into carbon black agglomerates. The ribbon peeling mechanism is very similar to the mechanism observed in Newtonian matrices with the detachment of large soaked fragments ¹⁰. But the elastomer ensures the cohesiveness of this infiltrated layer and gives rise to this kind of ribbon. This ribbon appears as a soft material and corresponds to a piece of elastomer reinforced by a large amount of carbon black.

Our observations in the IR matrix also showed that erosion does not happen anymore as soon as the phenomenon of debonding is observed. The critical condition for debonding seems to be an upper limit for the erosion mechanism.

We also observed that the erosion via a ribbon peeling mechanism leads to the formation of an elongated agglomerate which orients along the vorticity axis. This orientation is certainly due to the elastic character of the elastomer. However it was previously found that, for equivalent Weissenberg numbers ($We \sim 1.3$), fibers oriented along the flow direction and did not rotate anymore ^{11, 14, 15}. In elastomers, elongated agglomerates were never observed to orient along the flow direction (except if they had a flat shape) and clearly rotated around the vorticity axis. This is maybe due to the non-axisymmetrical shape of the elongated agglomerates.

No erosion was observed in the oil extended SBR matrix. According to the infiltration experiments on silica ¹³, we can assume that the oil extended SBR does not infiltrate into carbon black agglomerates. An easier erosion should thus be expected. The absence of erosion is maybe due to the fact that the critical shear stress for erosion is larger than the critical condition for debonding. But other physical reasons (such as a small impregnated layer or a layer of adsorbed chains preventing the easy detachment of fragments) can be at the origin of the absence of erosion in this fluid. The present study does not enable to discriminate between these different hypotheses.

IV.2. Debonding mechanism

It is the first time that debonding is observed in non vulcanized elastomers. Phenomena such as cavitation (the appearance of voids)¹⁶ and debonding (adhesive failure between matrix and filler)¹⁷⁻²³ were previously reported in the literature for filled vulcanized elastomers subjected to large strain levels. The parameters which affect these fractures include the particle size, the filler concentration, the surface treatments, the matrix and filler properties, the superimposed pressure and the strain rate. It is uncertain whether the failure takes place by a cohesive mechanism away from the particle surface or by an adhesive mechanism at the particle surface^{16, 19}. Debonding is also a classical phenomenon observed during tack measurements on adhesives (see for example reference²⁴).

Considering the condition for an adhesive mechanical rupture at an interface, Gent and Park¹⁹ established the following relationship between the critical applied tensile stress for debonding and parameters characterizing the rheological behaviour of the matrix and the adhesion between the filler and the elastomer:

$$\sigma \propto \sqrt{\frac{E\Gamma_a}{D}} \quad (1)$$

where E is the Young modulus of elastomer, Γ_a denotes the energy required to detach the elastomer from the agglomerate per unit area of interface (which is the energy of adhesion between the elastomer and the filler), and D is the filler diameter.

We chose to rewrite Eq. (1) established for viscoelastic solids (as vulcanized elastomers) under uniaxial tensile stress for the case of viscoelastic fluids (as uncured elastomers) under simple shear flow. The Young modulus E , considered as the elastic modulus of a Kelvin-Voigt element, is replaced by the elastic modulus of a Maxwell element ($G = \eta/\lambda$, where η is the viscosity of the fluid and λ is the relaxation time). Using the Cox-Merz rule, under simple shear flow, G becomes:

$$G = \frac{\eta}{\lambda} = \eta \cdot \omega \frac{G''}{G'} \approx \eta \cdot \dot{\gamma} \frac{G''}{G'} = \frac{\sigma_a}{We} \quad (2)$$

where σ_a is the macroscopic applied shear stress, ω is the pulsation, G' and G'' are the storage and loss moduli and We is the Weissenberg number.

Using equation (2), we find that the condition for debonding (macroscopic applied critical shear stress, σ_a) for a Maxwell fluid under simple shear should express as follows:

$$\sigma_a \propto \left(\sigma_a \frac{\Gamma_a}{WeD} \right)^{0.5} \quad \text{which also means} \quad \sigma_a \propto \frac{\Gamma_a}{WeD} \quad (3)$$

This relationship predicts that the macroscopic critical shear stress to be applied to the matrix to obtain the debonding of this fluid from the particle should depend on the energy of adhesion between the two materials, the viscoelastic character of the matrix via the Weissenberg number and the size of the particle. More specifically, debonding should be easier for more viscoelastic matrices, larger particles or worse adhesion.

The critical conditions for debonding (shown in Fig. 7) and the corresponding Weissenberg numbers are summarized in Table III for the different matrices.

Table III Critical conditions for debonding around carbon black agglomerates

We is the Weissenberg number, σ_a is the macroscopic applied critical shear stress for debonding, Γ_a is the adhesion energy between the particle and the elastomer, and D is the particle size.

Elastomer	BR	IR	SBR
We	$\gg 1.5$	2.5	2.1
$\sigma_a (MPa)$	> 0.3 MPa	0.13 MPa	0.06 MPa
$\sigma_a We \left(\propto \frac{\Gamma_a}{D} \right)$	> 0.45 MPa	0.33 MPa	0.13 MPa

This table shows that no debonding is observed for BR which is the less viscoelastic matrix. According to Eq. (3), this could mean that no debonding takes place in BR because we are not able to apply large enough shear stresses to observe this mechanism. The comparison of the results for IR and SBR shows that the variation of the Weissenberg number cannot alone explain the critical conditions for debonding. Despite similar Weissenberg numbers for the two matrices, the critical shear stress for debonding is larger in IR than in SBR. According to Eq. (3), a difference in adhesion energy must be at the origin of this behaviour. It is interesting to note that by writing Eq. (3) in another way, it appears that critical conditions for debonding should also give an indication of the adhesion energy between the particle and the matrix and should enable to classify the adhesion of different matrices relatively to a given particle:

$$\sigma_a We \propto \frac{\Gamma_a}{D} \quad (4)$$

Table III shows that, according to this relationship, the adhesion should be better between carbon black and BR than with IR and SBR:

$$[\sigma_a W_e]_{BR} > [\sigma_a W_e]_{IR} > [\sigma_a W_e]_{SBR} \quad (5)$$

The physical interpretation of this adhesion energy and the adhesion classification will be discussed in the following paragraphs.

If we assume an adhesive rupture and a simple contact between a fluid and a solid surface, the adhesion energy, Γ_a , only depends on the surface energy of the fluid (γ_{el}) and the wetting angle between the fluid and the solid substrate (θ):

$$\Gamma_a = \gamma_{el}(1 + \cos \theta) \quad (6)$$

If data concerning the surface energies of elastomers exist in the literature ²⁵⁻²⁷, no data could be found for the wetting angle between carbon black and elastomers. Impregnation experiments should enable to determine this parameter ^{7, 8}. However, this method requires to follow the gradual matrix infiltration into the porous filler as a function of time. This method was used in the case of silica agglomerates suspended in elastomeric matrices but kinetics data could not be interpreted by the model proposed for Newtonian fluids and contact angles could not be determined ¹³. In any case, this method cannot be employed with carbon black agglomerates. The absence of data makes it impossible to check the validity of relation (4).

The fact that agglomerates are porous and that the elastomer may infiltrate into it does complicate the interpretation of the adhesion energy. In this case, mechanical anchorage should also be considered (see Figure 9). Due to this mechanical anchorage, debonding should be more difficult and thus should happen at larger stresses if there is some infiltration of the matrix into the agglomerates.

If we assume that, contrary to BR and IR, SBR does not impregnate the agglomerates, the absence of mechanical anchorage can explain that debonding happens more easily in SBR than in the other matrices. We do not have any proof that the matrix impregnation can prevent debonding. However, the only elastomer in which no debonding phenomenon is observed (BR) is the one where the carbon black infiltration by the matrix is obvious.

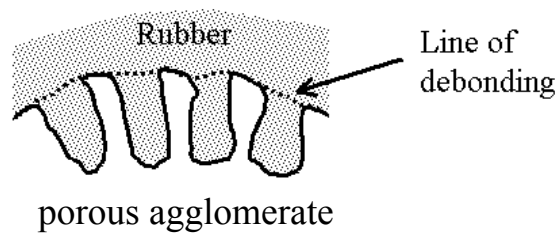


Figure 9 Schematic representation of the rubber-agglomerate interface.

A last assumption can be considered which is that debonding does not happen via an adhesive rupture at the particle-matrix interface but via a cohesive rupture inside the elastomer but close to the filler surface. The reason for this can be that adsorbed chains are difficult to detach and debonding would result from a cohesive rupture inside the elastomer at the frontier between adsorbed chains, fixed on the particle surface, and more mobile chains submitted to the macroscopic shear stress. In this case, our measurements should give an indication of the cohesion energy of the elastomer:

$$\sigma_a W_e \propto \frac{\Gamma_c}{D} \quad (7)$$

with Γ_c the energy required to propagate a crack in the elastomer.

In this case, the reptation times of the polymer chains should give an idea of how easy the crack healing should be and thus how difficult the debonding should be. The shorter the reptation times are, the easier the healing of the cracks should be and the higher the elastomer cohesion energy (Γ_c) should be²⁸. If we consider that the reptation time is mainly proportional to the molecular weight of the chain to the power 3 (times the polymer concentration, for the oil extended SBR), the reptation times of the three elastomers can be estimated (see Table II) and the resulting order for the three elastomers is given below:

$$[t_{reptation}]_{BR} < [t_{reptation}]_{SBR} < [t_{reptation}]_{IR} \quad (8)$$

This classification in terms of reptation time can explain that a higher cohesion energy is found for BR.

Different techniques (I.G.C., solid state N.M.R., bound rubber) also enable to grade substrate/elastomer interactions. Measurements performed by I.G.C. with low molecular weight molecules presenting similar chemical functions as the polymer chain show that aromatic groups present stronger interactions than other chemical groups with carbon black²⁹. According to these measurements, SBR should exhibit strong interactions with carbon black, followed by unsaturated rubbers such as BR. However more recent results found by solid state NMR performed on mixtures of carbon black with elastomers³⁰ contradict the ranking deduced from adsorption of small chemical species. The authors show that the interactions between carbon black and SBR should happen preferentially through the olefinic part of the polymer chain. Considering this result, stronger interactions between carbon black and BR should be expected rather than SBR. This is in agreement with debonding experiments.

However the comparison between adsorption experiments and our measurements is not straightforward. Experiments are not conducted on the same scale. Adsorption measurements estimate

the interactions between the more active sites of the carbon black surface and the polymer chains or chemical species characteristic of the polymer chain. Interactions at a molecular level and at equilibrium are considered. The adhesion energy scale deduced from debonding criteria estimate the interactions between an agglomerate and the elastomer under dynamic conditions (shear) and at a mesoscopic scale. As stressed in the previous paragraph, debonding critical conditions do not only depend on adsorption phenomena.

The particular case of the oil extended matrix presenting the weakest adhesion or cohesion energy with carbon black in comparison with BR or IR is considered separately. Different assumptions are successively examined.

The presence of the aromatic oil may be at the origin of the reduced adhesion between the carbon black and SBR. Aromatic species and SBR exhibit strong interactions with carbon black ^{29, 30}. However due to the difference in their molecular weight, oligomers of aromatic oil may first diffuse and adsorb at the carbon black surface. If we assume that the aromatic oil may saturate the carbon black surface of the agglomerate and interfere with the adsorption of the SBR chains onto the filler surface. The absence of entanglements between this adsorbed layer of oil and the polymer chains may result in a weak interface between the oil layer and the SBR and be at the origin of this easier debonding in SBR relatively to IR and BR.

The high polarity of the aromatic oil and of the styrene groups in the SBR chains and the presence of polar groups on the carbon black surface may also explain the poor adhesion of SBR towards carbon black. Liquids of high polarity spread less readily over polar surface than do liquid of low polarity ³¹. The absence of mechanical anchorage (due to the absence of impregnation) may also explain the poor adhesion of the oil extended SBR towards carbon black.

The fact that the oil extended SBR is a polymer solution in comparison to a molten polymer may explain the easier debonding of this SBR solution relatively to pure elastomers. In fact there are less entanglements in a polymer solution than in the molten polymer. The lower number of entanglements may explain a lower resistance of the oil extended SBR and thus a lower cohesion of the oil extended SBR relatively to pure BR or IR.

IV.3. Rupture induced by debonding

Another interesting result is that the dispersion of the CD2038 carbon black can be induced at small macroscopic shear stresses by the sudden debonding of the matrix from the agglomerate.

Debonding mechanisms observed in tack experiments can explain the reason for this induced rupture ²⁴. Tack measurements consist of a close contact between a surface probe and an adhesive followed by a mechanical tensile test. After a stress maximum, debonding is also observed in this type of experiment. It seems that at a critical tensile stress, cavitation suddenly appears. The detachment of the

matrix from the surface proceeds through the extension of fibrils at constant stress and then fibrils rupture. The fibrils will transmit the macroscopic tensile force submitted to the polymer matrix down to the agglomerate surface but the stress will be concentrated on very reduced anchoring points (the polymer fibrils). If we assume that debonding in our experiments also results in the formation of fibrils, the stress concentration on a few points seems to be sufficient to induce the rupture of the agglomerate at a macroscopic critical shear stress below the critical shear stress for simple shear-induced rupture. This is at least true for the CD2038 carbon black. It seems that the transmitted stress is not sufficient to induce the rupture of the Vulcan 10H carbon black. The reason for this different behaviour is due to the lower structure of the Vulcan 10H and will be discussed in the following paragraph.

IV.4. Comparison between the two carbon blacks

Figure 7 shows the differences in behaviour between the two types of carbon blacks.

In BR, where impregnation is evidenced (two types of erosion mechanism are observed), no difference between the two carbons is observed. In IR and SBR, the CD2038 seems to have a lower cohesiveness than the Vulcan 10H. In IR, the CD2038 also appears to be impregnated by the matrix since both erosion mechanisms are observed.

The two carbon blacks were chosen for their different structure. CD2038 has a higher structure than the Vulcan 10H. Li et al. ⁹ mentioned that commercial pelletized carbon blacks of high structure are supplied to the rubber industry at a lower bulk density (i.e. lower solid volume fraction) than low structure blacks. This direct relationship between the aggregate structure and the agglomerate density can explain differences in their behaviour at least when the agglomerates are dry. If the volume fraction is lower in higher structured agglomerates, there should be less contacts between aggregates and the global cohesion of the agglomerates should be lower. This can explain that the debonding of the SBR matrix can induce the rupture of the CD2038 and not of the Vulcan 10H.

As soon as the fluid infiltrates into the agglomerate, the expected behavior is not obvious. It is clear that in this case, the cohesion strength should take into account the resistance of the interstitial fluid in addition to Van der Waals forces between the aggregates (if there are not inhibited by the liquid). The fact that, erosion happens at the same macroscopic critical shear stress for both carbon blacks in BR, where the impregnation is obvious, tends to show that the main contribution to the cohesion strength between an impregnated fragment and the rest of the agglomerate is due to the interstitial viscoelastic fluid between the aggregates. This seems logical since the larger interface to be fractured will be in the infiltrated layer. On the other side, when the mechanism of rupture induced by debonding is concerned, the area to be fractured (if we assume a planar fracture) should be constituted by an outside corona which is infiltrated and where the cohesion will be due to the interstitial fluid and a core region where only Van der Waals forces will contribute. In this case, the total cohesion should depend on the

balance between the two contributions and the contribution due to Van der Waals forces should depend on the number of contacts and thus on the aggregate structure or the agglomerate density. If the impregnation layer is thin, the influence of the aggregate structure or of the agglomerate density should be visible. This explains the difference in behaviour between the two carbon blacks in IR although some impregnation is known to happen in this matrix.

The depth of impregnation of the agglomerates can also explain the level of macroscopic shear stresses necessary to induce dispersion. Agglomerates being the most impregnated in BR, they have the strongest cohesiveness and the stresses necessary to disperse them are the highest. In oil extended SBR, where we assume that there is almost no impregnation, the cohesiveness of the agglomerates is weaker and it is possible to break the agglomerates with lower applied shear stresses.

V. CONCLUSION

Dispersion mechanisms of isolated porous agglomerates in uncured elastomers are different than in Newtonian fluids.

Erosion mechanisms are different. Erosion happens at much larger shear stresses and the kinetics is much slower than in Newtonian matrices. The much larger shear stresses necessary to erode agglomerates suspended in BR or IR are caused by the reinforcement of the agglomerate cohesion due to their impregnation by a viscoelastic fluid. The slower erosion is caused by the slower rotation of agglomerates since they are suspended in viscoelastic fluids. Two different mechanisms are observed: a classical onion peeling mechanism and a new mechanism called ribbon peeling. The ribbon peeling mechanism happens via the detachment of a continuous ribbon constituted by the elastomer reinforced by a high fraction of carbon black aggregates. The elastic character of the elastomer is at the origin of the cohesiveness of this ribbon. The peeling mechanism is a clear evidence that impregnation happens in the case of elastomeric matrices (at least in BR, IR). The two types of mechanisms are explained by different depths of impregnation of the agglomerates by the matrix. A tentative explanation of the conditions for erosion in terms of stress balance and taking into account the effect of the interstitial liquid between the aggregates was proposed. Last the critical condition for debonding seems to constitute an upper limit for the erosion mechanism to happen. Erosion only happens if the critical shear stress for erosion is below the critical shear stress for debonding. A direct consequence of the different features characterizing the erosion mechanism in elastomers is that erosion must not be a preponderant dispersion mechanism in these matrices.

The phenomenon of debonding, observed for the first time in uncured elastomers under shear, is characterized by the detachment of the matrix from the agglomerate above a critical shear stress. A mechanical rupture analysis of the debonding phenomenon (assuming an adhesive rupture) has been proposed to interpret debonding measurements. A relationship between the macroscopic critical

condition for debonding, the viscoelastic character of the suspending fluid, the particle size and an adhesion energy has been proposed. Using this relationship, it is possible to use the macroscopic critical stresses for debonding to rank the three elastomers in terms of adhesion energy relatively to carbon black. According to this, the adhesion of carbon black should be better with BR than IR and SBR. The exact mechanism responsible for the matrix debonding and thus the physical meaning of the adhesion term has been considered. Different mechanisms were examined : adhesive versus cohesive rupture, presence of mechanical anchorage due to the infiltration of the elastomer into the agglomerate. The particular case of the oil extended SBR has been considered separately. Several potential explanations for the weak adhesion or cohesion energy of the oil extended SBR towards carbon black were discussed.

Different hypotheses were examined in this work to try to better understand the debonding mechanism. But the set of data did not enable to discriminate between the different assumptions. The comparison of debonding data with data obtained using other techniques (e.g. I.G.C., N.M.R. and tack measurements) should bring more information.

Debonding was also observed to be at the origin of the rupture of the high structured carbon black. The debonding of the matrix seems to result in a stress concentration which could induce the rupture of agglomerates in conditions where normally it would not happen. This is interesting since this could mean that rupture (if induced by debonding) could happen at lower stresses than the spontaneous rupture. The question is to know if debonding can happen in a mixer. One reason for the suppression of this mechanism could be that high pressures are applied on samples during mixing in an internal mixers. The effect of an external pressure will need to be investigated.

The differences between of the two types of carbon blacks in terms of dispersion mechanisms have been examined. All the behaviours could be explained by considering the effects of the aggregate structure and impregnation depth on the cohesion strength. In the case of an erosion mechanism, the effect of the aggregate structure is suppressed by the resistance of the interstitial liquid as soon as there is some impregnation of the agglomerates. In the case of a rupture mechanism, the cohesion strength of the surface to be fractured results from the combination of the Van der Waals forces between non-wetted aggregates and the resistance of interstitial bridges between wetted aggregates.

In our experiments, critical conditions for the different dispersion mechanisms are determined as the macroscopic shear stresses to be applied to the matrix to induce the dispersion of agglomerates. However the key parameter to be determined should be the local tensile stress subjected to the agglomerate and transmitted into the agglomerate to the interface to be fractured, since it is this stress which is opposed to the cohesive strength of the agglomerate. The determination of the critical local stress to be applied to induce dispersion is the only way to determine the cohesive strength of the agglomerate. The difficulty in viscoelastic fluids is that the relationship between the applied shear stress and the local stress is not as simple as a proportionality factor¹¹. Numerical modeling should be a solution to access this relationship.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank P. Navard for stimulating discussions during the whole work. L. Léger, B. Haidar and A. Vidal are also acknowledged for stimulating suggestions for the interpretation of the mechanisms.

REFERENCES

1. Rwei, S. P., Feke, D. L., Manas-Zloczower, I. Polym. Eng. and Sci. 1990, 30, 701.
2. Seyvet, O., Navard, P. J. Appl. Polym. Sci. 2000, 78, 1130.
3. Bagster, D. F., Tomi, D. Chem. Eng. Sci. 1974, 29, 1773.
4. Dizon, E. S. Rubber Chem. Technol. 1976, 49, 12.
5. Shiga, S., Furuta, F. Rubber Chem. and Technol. 1985, 58, 1.
6. Rwei, S. P., Feke, D. L., Manas-Zloczower, I. Polym. Eng. and Sci. 1992, 32, 130.
7. Seyvet, O., *Etude rhéo-optique de l'imprégnation et de la dispersion d'agglomérats de silice en suspension dans des polymères*, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, Sophia-Antipolis, 1999.
8. Bohin, F., Manas-Zloczower, I., Keke, D. L. Rubber Chem. and Technol. 1994, 67, 602.
9. Li, Q., Feke, D. L., Manas-Zloczower, I. Rubber Chem. and Technol. 1995, 68, 836.
10. Yamada, H., Manas-Zloczower, I., Feke, D. L. Rubber Chem. and Technol. 1998, 71, 1.
11. Astruc, M., Nouatin, H. O., Vervoort, S., Coupeze, T., De Puydt, Y., Navard, P., Peuvrel-Disdier, E. submitted to Rheol. Acta 2001.
12. Fetters, L. J., Lohse, D. J., Richter, D., Witten, T. A., Zirkel, A. Macromolecules 1994, 27, 4639.
13. Astruc, M., Rusch, S., Navard, P., Peuvrel-Disdier, E. will be submitted to be published in Journal of Applied Polymer Science, 2001.
14. Iso, Y., Koch, D. L., Cohen, C. J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1996, 62, 115.
15. Iso, Y., Cohen, C., Koch, D. L. J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1996, 62, 135.
16. Oberth, A. E., Bruenner, R. S. Trans. Soc. Rheol. 1965, 9, 165.
17. Nicholson, D. W. J. Adhesion 1979, 10, 255.
18. Gent, A. N. J. Mater. Sci. 1980, 15, 2884.
19. Gent, A. N., Park, B. J. Mater. Sci. 1984, 19, 1947.
20. Edwards, C. J. Mat. Sci. 1990, 25, 4175.
21. Anderson, L. L., Farris, R. J. Polym. Eng. Sci. 1988, 28, 522.
22. Anderson-Vratsanos, L., Farris, R. J. Polym. Eng. Sci. 1993, 33, 1458.
23. Anderson-Vratsanos, L., Farris, R. J. Polym. Eng. Sci. 1993, 33, 1466.
24. Lakrout, H., Creton, C. J. Polym. Sci. Part B 2000, 38, 965.
25. Krevelen, D. W. V., *Properties of polymers.*, Third completely edition, 1990.
26. Stachnik, M., *Mécanismes d'autohésion et d'adhésion d'élastomères chargés*, Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace, Mulhouse, 1991.
27. Majumder, P. S., Bhowmick, A. K. J. Adhesion Sci. Technol. 1998, 12, 831.
28. Schultz, J., Vallat, M. F., Haidara, H., Nardin, M.: Chapter 7, Etat de surface et adhesion in Physicochimie des polymères, volume 10, GFP Ed, 1990.
29. Donnet, J. B., Bansal, R. C., Wang, M. J., *Carbon Black, 2nd ed, rev. & expanded*, Marcel Dekker, Inc, 1993.
30. Dutta, N. K., Choudhury, N. R., Haidar, B., Donnet, J. B., Delmotte, L., Chezeau, J. M. Polymer 1994, 35, 4293.

31. Wu, S., *Polymer interface and adhesion*, New York and Basel, 1982.

Penetration of uncured elastomers into silica agglomerates

MARIANNE ASTRUC, STEVEN RUSCH, PATRICK NAVARD, EDITH PEUVREL-DISDIER

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF),

UMR CNRS/Ecole des Mines N°7635, BP 207, 06904 Sophia Antipolis, France

ABSTRACT: The degree of impregnation of an agglomerate by the suspending matrix is an important parameter since it influences the agglomerate cohesion and thus has a direct effect on the dispersion mechanisms. Impregnation kinetics were only measured in Newtonian or not very elastic matrices although one of the main applications is the dispersion of porous fillers in elastomers. The aim of this paper is to study the impregnation of porous silica agglomerates by uncured elastomers using optical microscopy. The application of Bohin's theory will be discussed.

Key words: impregnation kinetics, silica, agglomerate, elastomer

I. INTRODUCTION

The infiltration of a fluid into an agglomerate does change its cohesive strength ¹. This has a direct effect on its dispersion ability. Hydrodynamic stresses required to disperse impregnated agglomerates are larger than for dry agglomerates. The impregnation may also affect the type of dispersion mechanisms ²⁻³. For example, the erosion mechanism does depend on the depth of impregnation of the agglomerate by the matrix ³. The rheological behaviour of the penetrating matrix has also an effect on the cohesive force of the agglomerates and consequently on the erosion mechanism. We recently showed that the more viscoelastic the matrix is, the larger the stress required to erode agglomerates is and the slower the erosion proceeds ⁴. This was explained by an increase of cohesiveness of the agglomerate due to the elastic character of the penetrated fluid. One important field of application which involves dispersion concerns the incorporation of reinforcing fillers such as silica or carbon black fillers into elastomers. It is thus of prime importance to study the penetration of elastomers into

agglomerates.

Bohin et al. studied the kinetics of the penetration of a Newtonian silicon oil into silica agglomerates ². They proposed a model based on the capillary forces driving the penetration and viscous effects resisting it. The model predicts that the kinetics of the process can be described by the following equation:

$$F(X) = Kt \quad (1)$$

where

$$F(X) = -3X + 2X^{3/2} + 1 \quad (2)$$

with

$$X = \left(\frac{2R}{D_0} \right)^2 \quad (3)$$

and

$$K = \frac{36D_p \varepsilon^2 \gamma_{lv} \cos \theta}{150\eta(D_0/2)^2(1-\varepsilon)} \quad (4)$$

t is the impregnation time, R is the radius of the non-wetted core of the agglomerate, D₀ is the agglomerate radius, D_p is the aggregate mean size, ε is the agglomerate porosity, γ_{lv} is the surface tension of the suspending fluid, θ is the contact angle between the fluid and the material forming the agglomerate and η is the viscosity of the fluid.

This model assumes that the fluid is incompressible and Newtonian and that the size of the polymer chains penetrating into the agglomerate are substantially less than the size of the pores through which the fluid flows.

If the infiltration kinetics can be followed, the model predicts that plotting F(X) versus time should give a straight line which slope is equal to K (Equation (4)). Knowing D_p, ε and η, the term corresponding to the wetting property characterising the filler-suspending fluid couple (γ_{lv} cosθ) can be determined. If in addition the surface energy of the fluid is known, the wetting angle, parameter which cannot be measured directly on this kind of substrate which are agglomerates, can be estimated.

A similar idea was used by Seyvet ⁵. But instead of determining the γ_{lv}cosθ term from kinetics measurements, they used the fact that K can also be interpreted as the inverse of the total impregnation time. In this case, the wetting term can be determined from the proportionality between the total impregnation time and the square of the agglomerate diameter.

In any case, in order to follow the penetration kinetics, it is necessary implies to be able to visualise the impregnation. This is indeed possible for silica agglomerates. As soon as the matrix penetrates into the porous silica, the impregnated part becomes transparent in comparison to the non-wetted part which is black because of the strong light scattering due to the air contained in the pores.

Penetration experiments have also been reported on carbon black agglomerates, but in this case due to

the non transparency of the agglomerates, the information on infiltration were obtained from sedimentation experiments ^{3,6}.

The objectives of the present work are to investigate how the infiltration of a viscoelastic elastomer into agglomerates occurs and to measure impregnation kinetics. The final purpose is in fact to determine the wetting angle between an elastomer and silica. Where this parameter is obtained, we should be able to estimate the adhesion energy between the two phases which probably is a key parameter for predicting the critical conditions of rupture at the filler-elastomer interface.

II. EXPERIMENTAL

II.1. Materials

Silica agglomerates, Z1165MP produced by Rhodia, were used in this study. The physical properties of the fillers are presented in Table I. Silica particles were not submitted to any particular thermal treatment before their use.

Table I: Silica physical properties

Fillers	Name	Surface area (m ² /g)	Mean aggregate particle size (nm)	Porosity (%)
silica	Z1165MP	148 *	48	66

* Measured by BET method

Three commercial elastomers representing the main families of elastomers used in the formulation of tyres were chosen: a butadiene rubber (BR) produced by EniChem, an isoprene rubber (IR) produced by Goodyear and a vinyl-styrene-butadiene rubber prepared in solution (SBR) produced by Bayer. SBR contains 25% of styrene. It was extended with 37.5 p.h.r. of aromatic oil. Some characteristics of these elastomers are presented in Table II. All experiments were conducted on uncured elastomers.

The rheological behaviour of the three elastomers was characterised by oscillatory experiments using a RMS800 Rheometrics rheometer (25mm in diameter) at a constant temperature of 140°C. We used a strain of 1%, which is in the linear viscoelastic regime, for a pulsation range of 0.1-100 rad/s. The complex viscosity (η^*), and the G' and G'' moduli are plotted versus pulsation on figure 1 for the three elastomers.

The oil extended SBR has the lowest apparent viscosity. Below 3 rad/s, IR is the most viscous elastomer. For the larger pulsations, BR becomes the most viscous.

Table II : Elastomer characteristics

Elastomer	BR	IR	Oil extended SBR
Name	Neocis BR-40	Natsyn RNS7477	Buna VSL5025-1
M_w (kg.mol ⁻¹)	508	766	620
M_n (kg.mol ⁻¹)	132	205	260
γ_{lv} (mN/m)	32.5 ^a	35 ^a	30.6 ^b
M_e (kg.mol ⁻¹)	2.3 ^c	3.1 ^c	-
Unperturbed radius of gyration (nm)	62 ^c	72 ^c	-
Reptation tube diameter (nm)	4.3 ^c	4.7 ^c	-

γ_{lv} is the surface energy of the elastomers, M_e is the mean molecular weight between two entanglements

^a from reference ⁷, ^b measurements performed on pure SBR ⁸, ^c from reference ⁹, data at 25°C

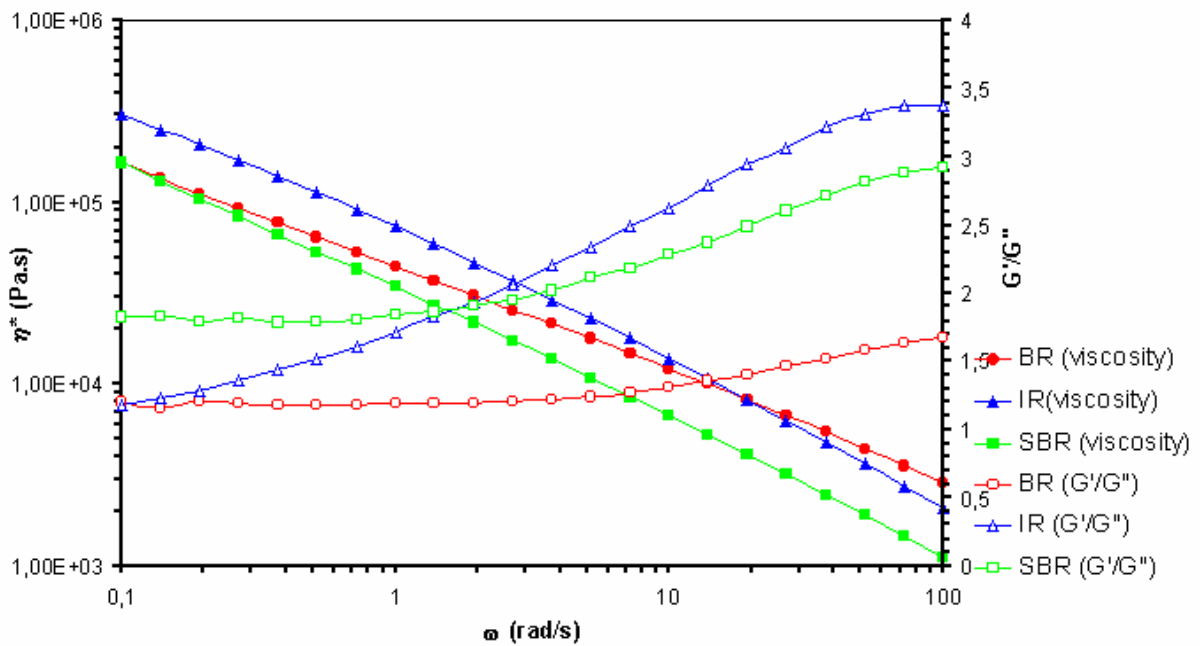


Figure 1 Complex viscosity (η^*) and ratio of storage over loss moduli (G'/G'') versus pulsation (ω) at 140°C for BR, IR and oil extended SBR.

II.2. Experimental set-up and procedures

Samples consisted of a sandwich of two thin films of elastomer with a few agglomerates (less than 0.1p.h.r.) randomly placed in between. The sample is set between two glass plates and its thickness is controlled. Observations were recorded via a CCD camera and a video recorder.

Since elastomers are very viscoelastic, very large sample thickness (more than half a millimetre) were used to minimise the time necessary for the system to relax when the sandwich is set between the two glass plates. During the sample set-up, the contact between the two films and between the elastomer and the silica particle is checked by optical microscopy. But once the contact was ensured, the sample was not squeezed further in order not to apply any external pressure on the sample (outside the pressure linked to the long relaxation time of the elastomers). Kinetics could start to be recorded 10 minutes after the contact between the agglomerates and the matrix. This time also took into account the time necessary to reach the equilibrium temperature.

The kinetics of impregnation was followed by optical microscopy by measuring the size reduction of the dry part of the silica agglomerates as a function of time. Non-embedded parts of the agglomerates appear black (due to the large difference of refractive index between air and silica), whereas, once penetrated by the matrix, imbedded parts are transparent (small difference of refractive indices between silica and the elastomers). Measurements were performed at rest.

II.3. Image analysis procedure

The determination of the non-wetted area (dark parts of the agglomerates, see Figure 2) for a given image was performed using an image analysis system (Visilog 5.3 software) for a given threshold value. But as it can be seen from figure 2, the determination of the radius of the non-penetrated part is not obvious. Two difficulties had to be solved.

First, after some impregnation time, there were a lot of remaining non-wetted areas in the middle of the infiltrated part. In order to take these areas into account for the calculation of the dry volume, the image analysis software measured the total 2D dark area. From this surface, the radius of an equivalent full sphere was calculated. By doing this, we artificially gathered all remaining non-wetted spots in the centre of the agglomerate.

Secondly, the non-wetted areas did not change abruptly from black to transparent, the effect of the threshold value on the impregnation kinetics was thus investigated. An example of analysis of a set of kinetic data is shown in figure 3. Kinetics measurements are represented according to the model proposed by Bohin et al. (see equations (1) to (3)).

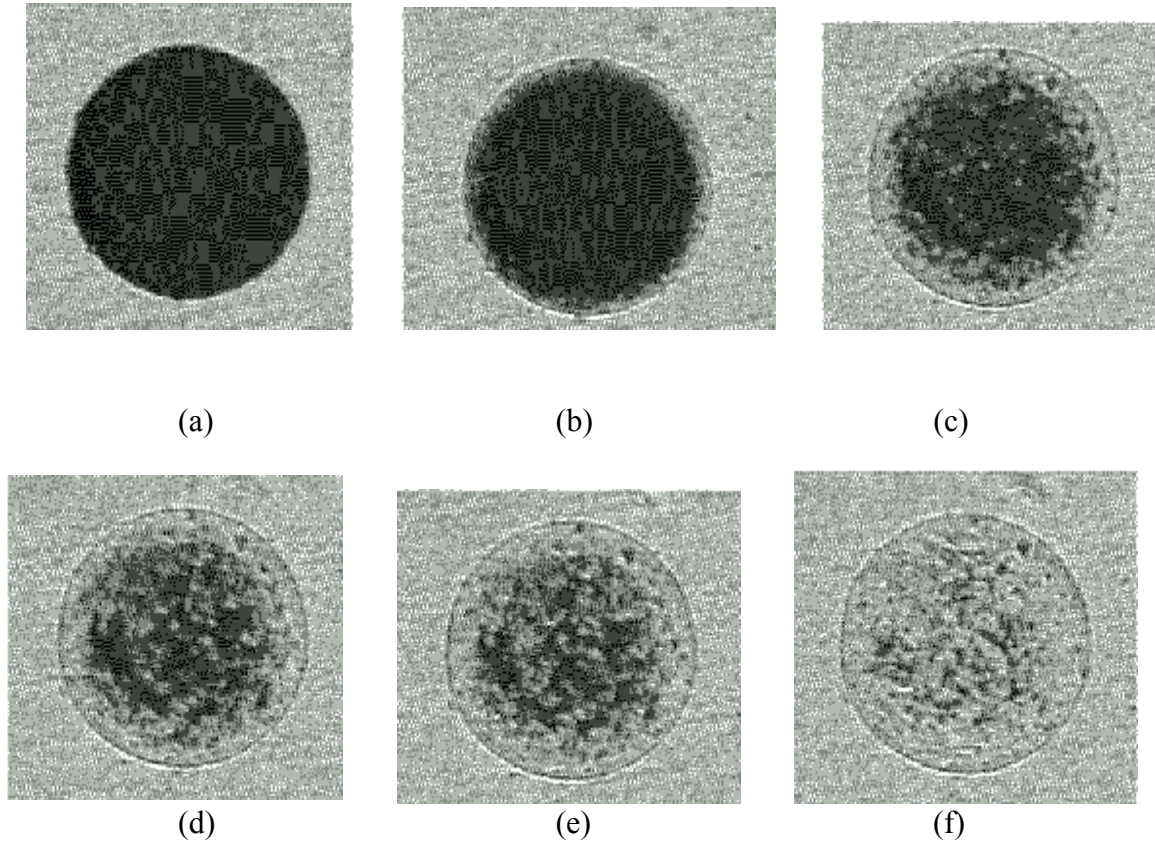


Figure 2 : Penetration of BR in a silica particle ($D_0 = 153\mu\text{m}$) at different times, (a = 15 min), (b = 165 min), (c = 250 min) ; (d = 295 min) ; (e = 320 min) ; (f = 540 min).

However the start of penetration and more particularly the slope of the central part of the curve are not very sensitive to the threshold value. Since these are the two important parameters, we can be confident that the image analysis operational parameters will not influence the obtained results.

The image analysis procedure being secured, the physical origin of the mechanism of impregnation and the interpretation of the kinetics curve can be discussed in the following.

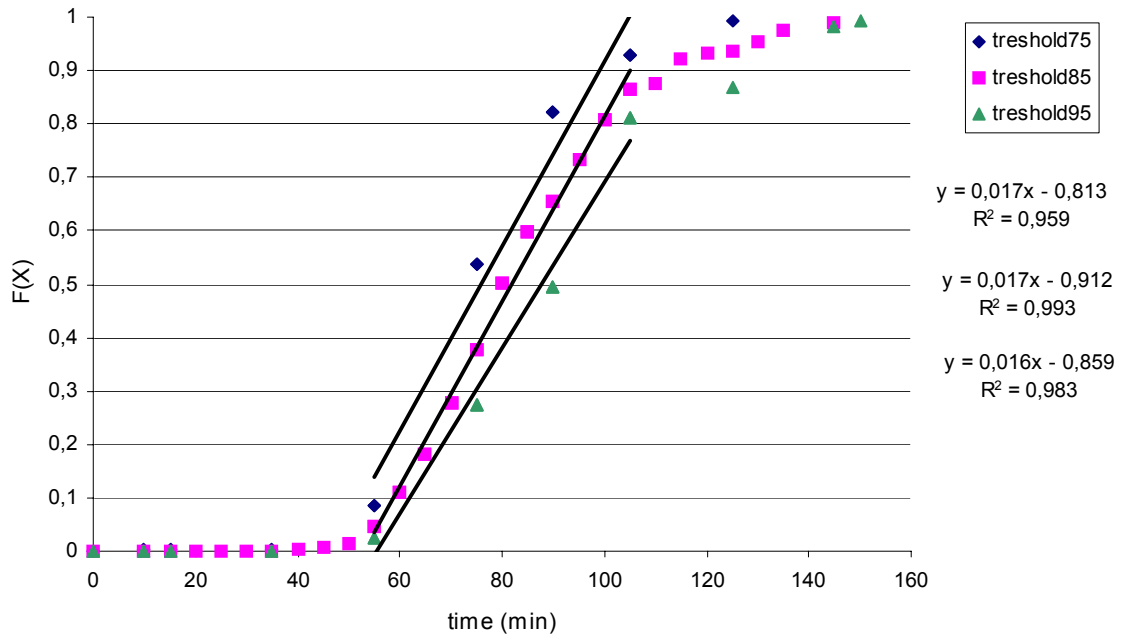


Figure 3: Effect of different threshold values on the slope of the curve $F(X)$ versus time (experiment on a silica particle with $D_o = 83\mu\text{m}$ in BR). The results of the linear regression for the different curves are indicated on the right side of the figure in the same order as the legend.

III. RESULTS

The first result is that, elastomers can infiltrate into porous fillers although they have a very large viscosity, as seen in figure 2.

The second result is that the impregnation happens in a different way in elastomers in comparison with Newtonian matrices. In low viscosity and low elasticity fluids, the matrix penetration is a gradual and homogeneous process^{2,5}. This is true even if Seyvet observed that the penetration occurred with Jerks (depending on the silica origin) except if a certain hydrostatic pressure was applied to the sample⁵. In the case of elastomers (figure 2), the infiltration does not happen in a homogeneous manner. The main fact is that impregnation does not start immediately after the macroscopic contact between the silica and the elastomeric matrix (contact followed by optical microscopy). A certain waiting time is necessary before the impregnation starts. And once the infiltration process has begun as a gradual process, a few spots corresponding to a deeper infiltration of the matrix into the porous filler can be observed. This leads to the presence of transparent areas (i.e. impregnated) in the middle of the dry

core. As an opposite mechanism, non-wetted spots can also be observed in the infiltrated areas. Some of these non-wetted spots are still present at the end of the infiltration process.

The third result is that the kinetics of impregnation of the three elastomers into silica agglomerates are very different. Figure 4 shows a comparison in the impregnation stages for the three matrices.

After 26 minutes of contact between the elastomers and the silica agglomerates, an impregnated depth of about ten microns is already observed in BR (figure 4.a) whereas in IR (figure 4.c) and in oil extended SBR (figure 4.e) no impregnation can be observed by optical microscopy. After a longer time of immersion (145 min), an agglomerate of 83 μm was almost completely penetrated by the BR matrix (b). For the same time of immersion, only a thin layer was infiltrated by IR (d) or by oil extended SBR (f). Kinetics of impregnation into silica is thus the fastest in BR and the slowest in oil extended SBR. This is also quantitatively confirmed by plotting the kinetics data according to Bohin's model (see figure 5). In order to compare the kinetics measured on different agglomerate diameters, the function $F(X)$ (see equations 1 to 3) is plotted versus time divided by the agglomerate diameter squared.

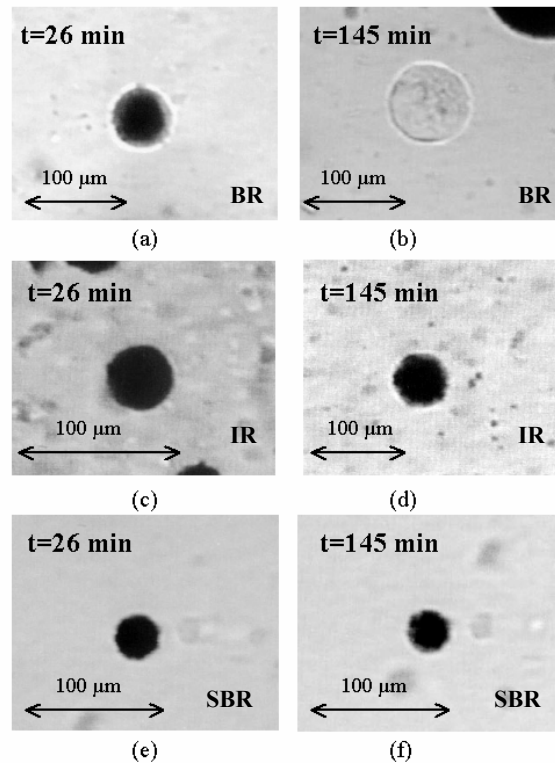


Figure 4 Comparison of the levels of impregnation of silica agglomerates in the three elastomers at two different immersion times (after 26 and 145 minutes). (a) and (b) correspond to observations performed in BR, (c) and (d) in IR, (e) and (f) in oil extended SBR.

Contrary to previous experimental observations ⁵ and to the predictions of Bohin's theory, three infiltration regimes can be distinguished. During a first regime, there is no impregnation. In the following, this first regime will be referred to the latent time. Later, in a second regime, impregnation occurs. Plotted according to the infiltration model, straight lines are obtained. And at the end of the impregnation process, a third regime is characterised by a slowing down of impregnation.

If we compare the infiltration kinetics for the three elastomers (fig. 5), the latent period is the shortest in BR and the longest in oil extended SBR. The slope of the $F(X)$ versus time curves is the largest in BR and the lowest in oil extended SBR. These two facts confirm that the impregnation of silica by the BR matrix is the fastest and the longest by the oil extended SBR matrix. These results will be discussed in the following section.

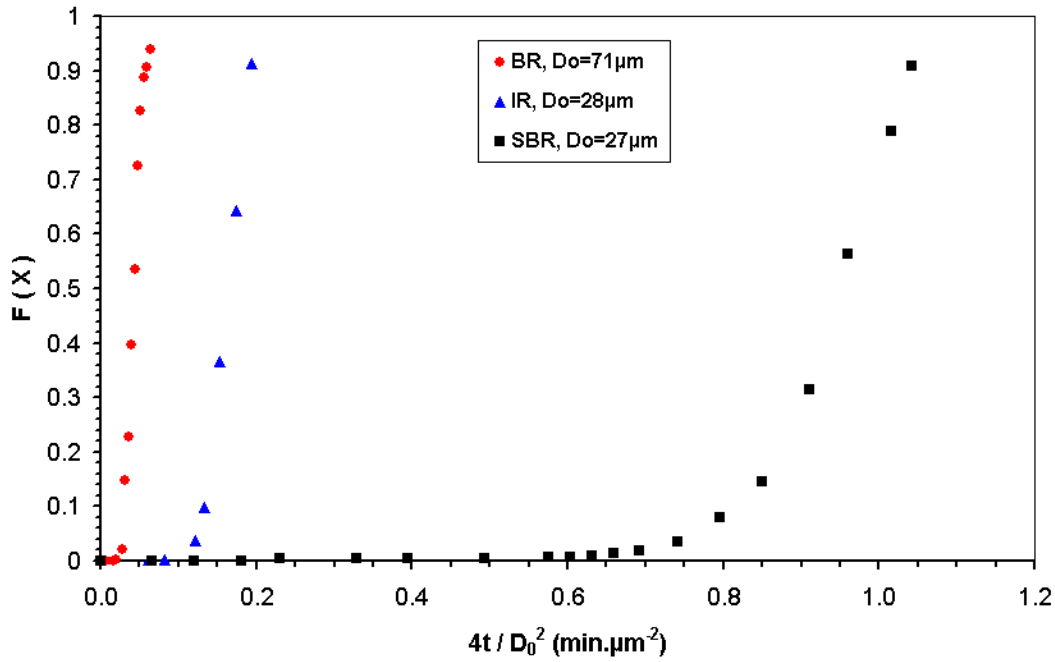


Figure 5 Kinetics of impregnation of silica agglomerates embedded in elastomers at 140°C. $F(X)$ versus $4t/D_0^2$ in BR ($D_0=71\mu m$), in IR ($D_0=28\mu m$) and in oil extended SBR ($D_0=27\mu m$).

IV. DISCUSSION

As seen above, the impregnation is mainly characterised by a latent period and then the fluid penetration itself. In this section we will consider these two regimes as well as the final state of filling.

IV.1. Latent periods

The existence of a certain delay time before the infiltration of the matrix into the agglomerate starts has not been previously reported ^{2, 5}. In order to check if the delay time is not due to an experimental artefact, two measurements were performed at room temperature with a polydimethylsiloxane (Rhodorsil oil referenced as 47V200000, which has a viscosity of 200 Pa.s). The impregnation kinetics with this fluid is reported in appendix A. It shows that no delay period preceding the infiltration exists with this low viscosity fluid. However even if the matrix infiltration starts immediately, the infiltration rate is at first slower. Seyvet ⁵ observed the same phenomena. We calculated the wetting term ($\gamma_{lv} \cos\theta$) from the linear part of the $F(X)$ versus time curve. We find a good agreement with their results (a value of 87 mN/m in our case in comparison with 85 mN/m for them for the same type of silica). It should be recalled that this agreement is quite good since the wetting term is obtained in our case from kinetics data whereas they estimated this term from the measurement of the maximal times necessary for complete impregnation of different agglomerate sizes (as already mentioned in the introduction part). This shows that there is no detectable artefact in the method used. The latent time is not only due to the heating and homogenisation of the temperature in the sample since the latent period is different for the three elastomers (the heating and the temperature homogenisation times should be equivalent for the three elastomers).

How can we understand the presence of a latent period before the impregnation stage for the three elastomers, period which is not present for much lower viscosity fluids. One possible explanation is that air is always present when bringing into contact the agglomerate and the fluid. In order for the elastomer to wet the agglomerate, air must diffuse out of the interface. The easier the diffusion will be, the faster the fluid will wet the agglomerate surface and will start to penetrate into the pores. In the case of highly viscoelastic fluids, it may take a certain time for the air to escape, this is the latent time which is measured.

The ranking of the BR and IR elastomers as far as the latent time is concerned is consistent with this diffusion process. IR is characterised by longer chains and a larger viscosity than BR and the latent period is longer in IR than in BR.

The ranking for SBR is less obvious. The viscosity of the SBR or the chain length does not enable to understand the ranking of SBR relative to BR and IR. SBR has the lowest viscosity and is characterised by the longest chains. But SBR is extended with 37.5% of low molar mass aromatic oil. Assuming that entrapped air may more easily move through the elastomer since some chains are more mobile would also lead to a shorter latent time. The high polarity of the aromatic oil and of the styrene groups in the SBR chains may explain the larger delay time. Liquids of high polarity spread less readily over polar surface than liquids of low polarity do ¹⁰. Silica does present polar groups. This should result in a worse wetting of the silica surface by the SBR chains or the aromatic oil than by BR

or IR and thus in a larger delay time before impregnation can start.

IV.2. Impregnation stage

Outside the latent period (which was not reported before), our observations of the impregnation process are in agreement with a description suggested by Yamada et al. ⁶. We observed that the penetration of elastomers seems to proceed through preferential pathways at the beginning and the final impregnation state does not correspond to a total impregnation. Concerning the beginning of the penetration process, Yamada et al. suggested that an array of larger pores in agglomerates should be the location of preferred pathways for the matrix infiltration. These larger pores should thus first be infiltrated because of their less resistance to penetration. As soon as larger pores are penetrated, infiltration should continue through smaller pores. In fact, this description is based on the comparison between the volume occupied by the polymer chains during infiltration and the distribution of pore sizes. It may explain that infiltration does not happen in a homogeneous manner in elastomers in comparison with low viscosity fluids.

It is interesting to note that even if the SBR matrix is oil extended, the low molar mass oil does not penetrate at first into the agglomerates. Otherwise the infiltration of the matrix would be more rapid and homogeneous. It is clear that it is not the case.

IV.3. Impregnation kinetics

Interpretation of the data according to Bohin's model

Since plotting $F(X)$ as a function of time resulted in a straight line, as soon as the impregnation really started ($F(X) > 0.1$), we decided to use Bohin's model to interpret the infiltration kinetics. However in order to access the wetting term ($\gamma_{lv}\cos\theta$) and due to the non-Newtonian character of the elastomers, we needed to estimate the shear rate submitted to the elastomer during infiltration in order to know its viscosity during the process. This was done by considering a Poiseuille flow in a tube representing the pore and by representing the rheological behavior of the elastomers by a power law. Table III summarises the results obtained from the infiltration kinetics plotted according to Bohin's model. The indicated results are average values which take into account all measurements performed for a given elastomer. The complete results for all the experiments are presented in appendix B.

This table shows that the wetting term is larger in BR than in IR and than in oil extended SBR. However if we use the surface tensions of BR and IR given in Table II (taken from the literature), we find cosine values much larger than 1 which is impossible.

Table III Average parameters of kinetics of impregnation and wetting terms ($\gamma_{lv}\cos\theta$) calculated with the estimated viscosity (η)

Elastomer	BR	IR	Oil extended SBR
D_0 range (μm)	65 - 153	28 - 60	27 - 30
Latent period (min. μm^{-2})	0.025 ± 0.005	0.115 ± 0.025	0.61 ± 0.05
K ($\mu\text{m}^2\cdot\text{min}^{-1}$)	59 ± 44	18 ± 5.4	4.4 ± 0.3
$\gamma_{lv}\cos\theta / \eta$ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	$(6.6 \pm 4.9)\cdot 10^{-5}$	$(2.0 \pm 0.6)\cdot 10^{-5}$	$(4.9 \pm 0.3)\cdot 10^{-6}$
η (Pa.s)	$4\cdot 10^4$	$4.2\cdot 10^4$	$5.3\cdot 10^4$
$\gamma_{lv}\cos\theta$ ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)	2.6	0.84	0.26

where D_0 is the agglomerate diameter, and K is the slope of the $F(X)$ versus time curve.

Critical analysis of the infiltration model relative to our experiments

These aberrant cosine values lead us to question the validity of the assumptions on which the infiltration model is based and of some values of parameters characterising the system. Different assumptions were examined:

- a Newtonian fluid in comparison with an elastomer,
- a homogeneous porosity,
- and a constant flow rate during the process.

The non-Newtonian character of the elastomer is disregarded as being at the origin of the failure of the interpretation. The integration of a power law expression for the viscosity variation in the infiltration model or the fact that a viscoelastic fluid should lead to larger frictional pressures in a porous medium and consequently to worse estimated values for the wetting term. The method used to determine the agglomerate porosity (mercury porosimetry) must overestimate the porosity available to the elastomer. Variations of the porosity or of the mean aggregate size (parameters which fix the hydraulic diameter of the pores) were also considered but the resulting variations on the wetting term are not sufficient to explain the model failure. The homogeneity of the porosity has to be questioned.

Our observations and the description of the infiltration process tend to show that elastomeric chains first penetrate larger pores and in a second step smaller pores. The evolution of the volumetric flow rate of fluid through the porous medium is in agreement with this description (see Appendix C). Once the penetration has started, the flow rate first increases, reaches a maximum and then decreases. The

variation of the volumetric flow rate for the PDMS matrix (which is quasi-Newtonian) should be similar to that of elastomer, since the evolution of the non-wetted core radius in the PDMS and in the elastomer follows the same trend. It is clear that the constant flow rate assumed during infiltration does correspond to a simplification of what physically happens. This point has also been mentioned by Yamada et al. ⁶ who however used the same assumption to derive their infiltration model. The fact that physical values are obtained in the case of PDMS tends to show that the constant flow rate assumption although crude can however be used.

A last classical implicit hypothesis is that a continuum description of the fluid should be valid. This means for example that the size of the molecules penetrating into the agglomerate should be substantially less than the size of the pores through which the fluid flows. But the comparison of the

mean hydraulic pore diameter ($R_h = \frac{\varepsilon D_p}{6(1 - \varepsilon)}$, with D_p the aggregate mean size and ε the porosity,

$R_h = 15.5$ nm) with the characteristic dimensions of the elastomer chains (see Table II) shows that the size of the polymer chains penetrating into the agglomerates are not substantially less than the size of the pores. The unperturbed radius of gyration are larger than the average pore diameter. And considering the size of the tube of reptation, the hydraulic radius is only less than four times larger than this characteristic size. The model considers that the force resisting the impregnation process is the viscosity. However the relative dimensions of the polymer chain towards the pore size shows that a viscosity measured in the bulk cannot be characteristic of a flow happening in a gap with a size comparable to the one of the macromolecule. It would also be very tempting to think that a rheological measurement carried out at a nanoscale would solve this problem. However the common idea is that the viscosity in a nanoscale gap is larger than the bulk viscosity and this would lead according to the impregnation model to an even larger wetting term. Outside this point, such measurements are performed by imposing an external force. In our case, the fluid velocity is driven by the capillary force and one should not forget that chains may adsorb on the walls of the pores. Due to the narrow geometry relative to the chain size, the question is to know which characteristic dimension of the chain should be considered to correctly represent the force resisting the impregnation.

Our conclusion is that, although the infiltration model is simple, it should enable us to describe macroscopically the matrix penetration into agglomerates. According to us, the main question is to know what should be considered as the force resisting the impregnation.

IV.4. Final degree of filling

Yamada et al. ⁶ also suggested a description for the evolution of the air trapped in the agglomerate as impregnation proceeds. First the air contained in the large pores should easily find its way either being evacuated from the agglomerate through similar large pores or through smaller pores or being diffused through the matrix. However as smaller pores get infiltrated, and some of them corresponding to close pores, the air entrapped should be compressed until an equilibrium pressure should be found. Once this pressure has been reached, the infiltration of the matrix should stop. From this description, it is expected that the final state of impregnation should correspond to a less than complete saturation of the pores by the fluid. The authors reported that this degree of filling should depend on the viscosity of the fluid, the affinity of the fluid with the porous medium and the volume of voids between the aggregates. For low viscosity fluids having a good affinity towards the filler, degrees of saturation close to hundred percent is expected. Outside the affinity between silica and an elastomer, it is clear that the degree of saturation in elastomeric matrices should be far less than 100%. This corresponds to our observations. However the exact degree of filling cannot be estimated from our experiments at the scale observed by optical microscopy.

V. CONCLUSION

This work showed that elastomers do infiltrate into agglomerates despite their very high viscosity. This result is important since the cohesion of a porous filler is reinforced by the presence of interstitial incorporation of a matrix inside the agglomerate and since the depth of infiltration will determine the dispersion mechanisms of the agglomerate. The knowledge of infiltration kinetics of matrices into agglomerates is thus of prime importance in order to better understand the dispersion of porous fillers during mixing operations.

The process of impregnation of elastomers into agglomerates is not as simple as in Newtonian fluids. There exists a latent period before impregnation really starts. This latent period was not observed in low viscosity fluids. The origin of this latent time is probably due to air entrapped around the agglomerate. This air needs to be eliminated before the wetting of the agglomerate surface is performed. The latent time must correspond to the time necessary for air to diffuse out of the agglomerate surface. Once infiltration has begun, it does not proceed as homogeneously as in Newtonian matrices. The impregnation seems to happen at first in larger pores and as a second step in smaller ones.

By measuring the total volume of the non-wetted parts as a function of time and by artificially representing this volume by a sphere, it is possible to plot the kinetic data according to the infiltration model proposed by Bohin. Although the infiltration does proceed differently in elastomeric matrices in

comparison with Newtonian fluids, infiltration data plotted in the proper way gives rise to straight lines, as predicted by the model. From the slopes, we calculated the ratio $(\gamma_{lv} \cos \theta / \eta)$ and tried to estimate the wetting angle. But cosine values much larger than 1 were found. The use of this model for elastomeric matrices and the assumptions related to the model have thus been discussed. The failure of the model to interpret the data in the case of elastomeric matrices is attributed to a non-appropriate parameter for the force resisting the infiltration. It is clear that the bulk viscosity is not the appropriate parameter to characterise the resisting force in the case of very long chains infiltrating a nanoscale gap where the driving force is the capillary force. However, our conclusion is that once the force resisting the infiltration is known, the model should enable us to interpret infiltration kinetics and thus to access the wetting angle between the filler and the elastomer. The knowledge of the wetting angle is of prime importance to characterise the wetting between the substrate and the elastomer and should enable the estimation of the adhesion energy characterising the filler/elastomer couple.

Even if the experiments did not enable us to estimate the wetting angles, the data shows large differences in the impregnation process of the three elastomers. Firstly, the latent period is shorter in BR than in IR and oil extended SBR. Secondly, the infiltration of the elastomer into silica is faster in BR than in IR and oil extended SBR. The fact that both regimes are driven by the wetting force explains the same ranking of the elastomers in both regimes. Using the model of Bohin, the ratio between the wetting force over the force resisting the flow $(\gamma_{lv} \cos \theta / \eta)$ can be estimated. The classification according to this ratio is of course in agreement with direct conclusions without considering the model.

Very long latent times were found for the three elastomers in comparison with mixing times in an industrial process. It must now be considered if impregnation can happen during the preparation of blends in a mixer. One important parameter, which is not considered in our infiltration experiments, is the presence of an external pressure in a mixer. Seyvet ⁵ showed that infiltration is faster in the presence of an hydrostatic pressure. Even if its role on the latent period is unknown, the latent period and the impregnation regime being governed by wetting, it is expected that the application of an external pressure should accelerate the wetting and thus decrease the latent time. From our impregnation experiments, it is clear that impregnation of agglomerates by BR is probable during a mixing operation and should thus be considered to understand the dispersion mechanisms of agglomerates in BR. In the mixer, impregnation should be less important in IR and should not exist in the oil extended SBR matrix.

The work of S. Rush was supported by the European Socrates exchange program.

REFERENCES

1. Rumpf H., *Agglomeration*, W.A. Knepper Ed., New York, 1962.
2. Bohin, F., Manas-Zloczower, I., Feke, D. L. Rubber Chem. and Technol. 1994, 67, 602.
3. Yamada, H., Manas-Zloczower, I., Feke, D. L. Rubber Chem. and Technol. 1997, 71, 1.
4. Astruc, M., Nouatin, H. O., Vervoort, S., Coupez, T., De Puydt, Y., Navard, P., Peuvrel-Disdier, E., submitted to Rheol. Acta.
5. Seyvet, O., *Etude rhéo-optique de l'imprégnation et de la dispersion d'agglomérats de silice en suspension dans des polymères*, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris (1999)
6. Yamada, H., Manas-Zloczower, I., Feke, D. L. Chem. Eng. Sci. 1998, 53, 1963.
7. Krevelen, D. W. V., *Properties of polymers.*, Third completely edition, 1990.
8. Stachnik, M., *Mécanismes d'autohésion et d'adhésion d'élastomères chargés*, Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace, Mulhouse, 1991.
9. Fetters, L. J., Lohse, D. J., Richter, D., Witten, T. A., Zirkel, A. Macromolecules 1994, 27, 4639.
10. Wu, S., *Polymer interface and adhesion*, Marker Dekker Ed., New York, 1982.

Appendix A: Penetration kinetics of a polydimethylsiloxane matrix into silica

Impregnation kinetics were also measured with a polydimethylsiloxane (Rhodorsil 47V200000). The kinetics are represented in figure A.1

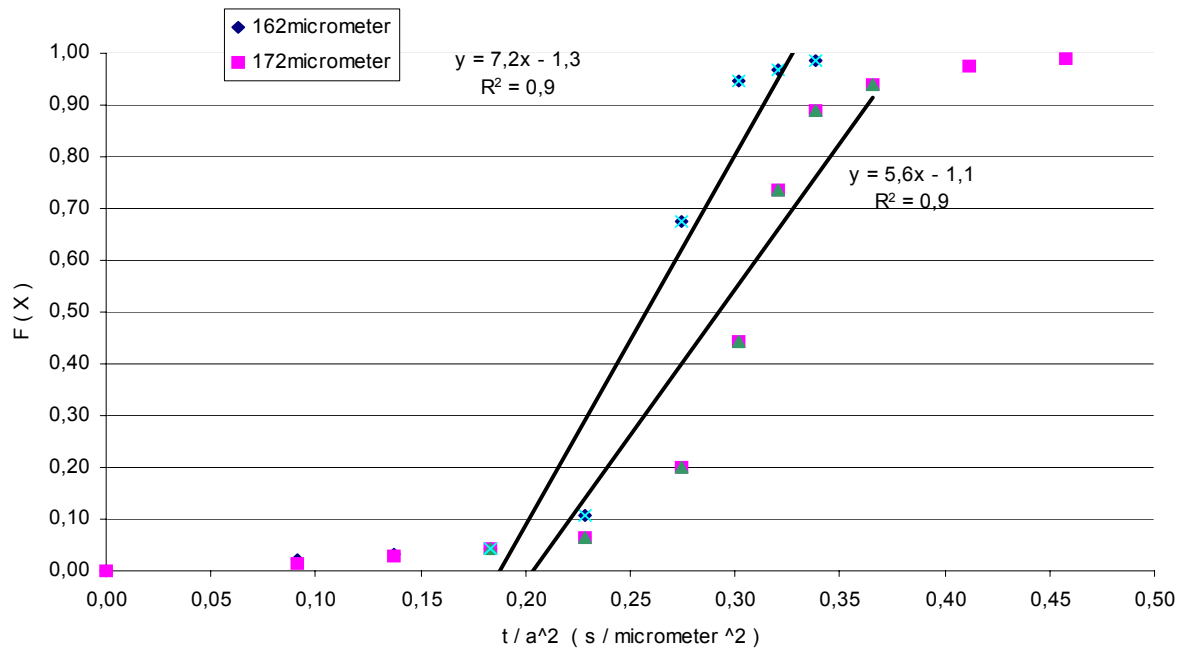


Figure A.1: Penetration of polydimethylsiloxane in two silica particles. Kinetics data plotted according to equations 1 to 3

Appendix B: Complete penetration kinetics data of the three elastomers into silica

The results for the three elastomers are presented separately.

1. Impregnation of silica by BR

Experiments were conducted on 8 silica particles and analyzed with a threshold value of 85. The data plotted according to Bohin's model are shown in figure B.1. For sake of comparison of the results obtained on particles of different diameters, $F(X)$ was plotted as a function of the time normalized by the particle diameter squared.

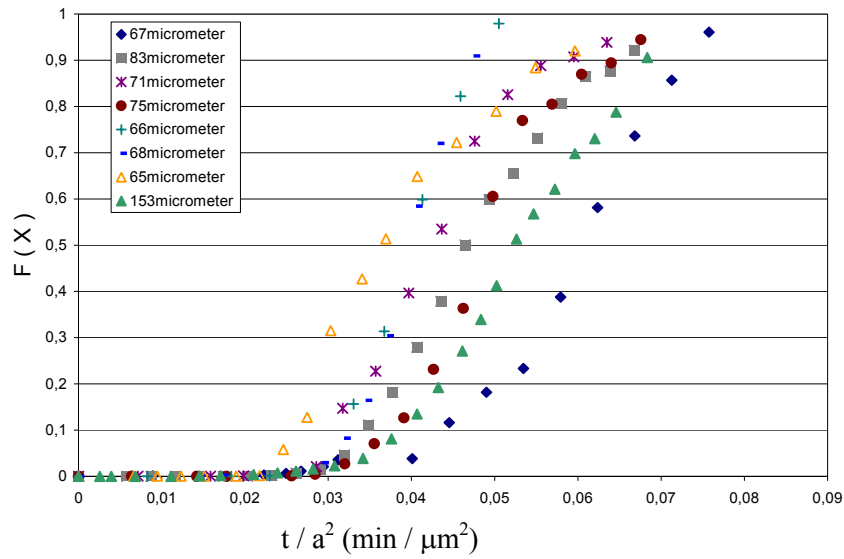


Figure B.1: Infiltration of BR in 8 silica particles, data plotted according to the model of Bohin (see equations 1 to 3)

2. Impregnation of silica by IR

The results are presented in a similar way than for the ones obtained in BR.

Experiments were conducted on 7 silica particles. A threshold value of 55 was used for the image analysis. Data plotted according to equation 1 are shown in figure B.2.

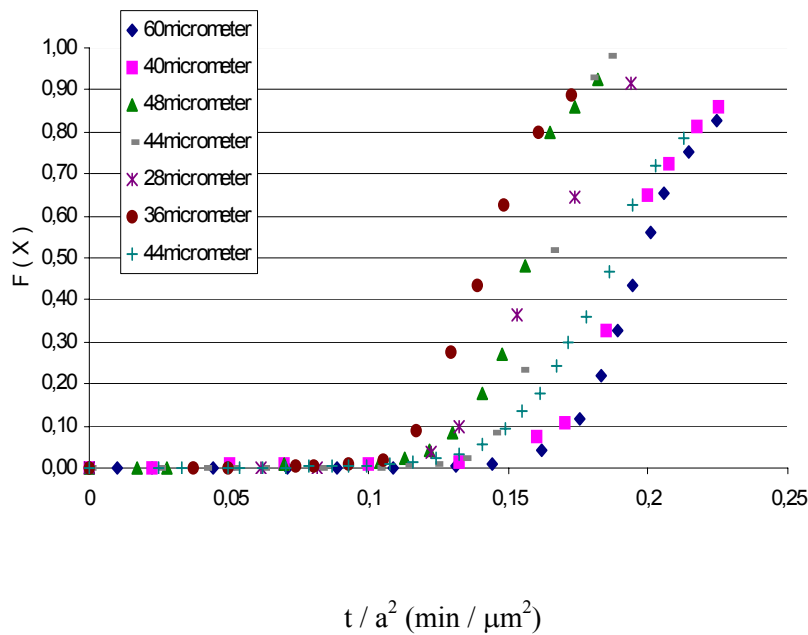


Figure B.2 : Infiltration of IR in 7 silica particles, data plotted according to the model of Bohin (see equations 1 to 3)

3. Impregnation of silica by oil extended SBR

Experiments were only performed on 2 silica particles due to the long time needed in this case. Images were analyzed using a threshold value of 50. Data plotted according to equation 1 are shown in figure B.3.

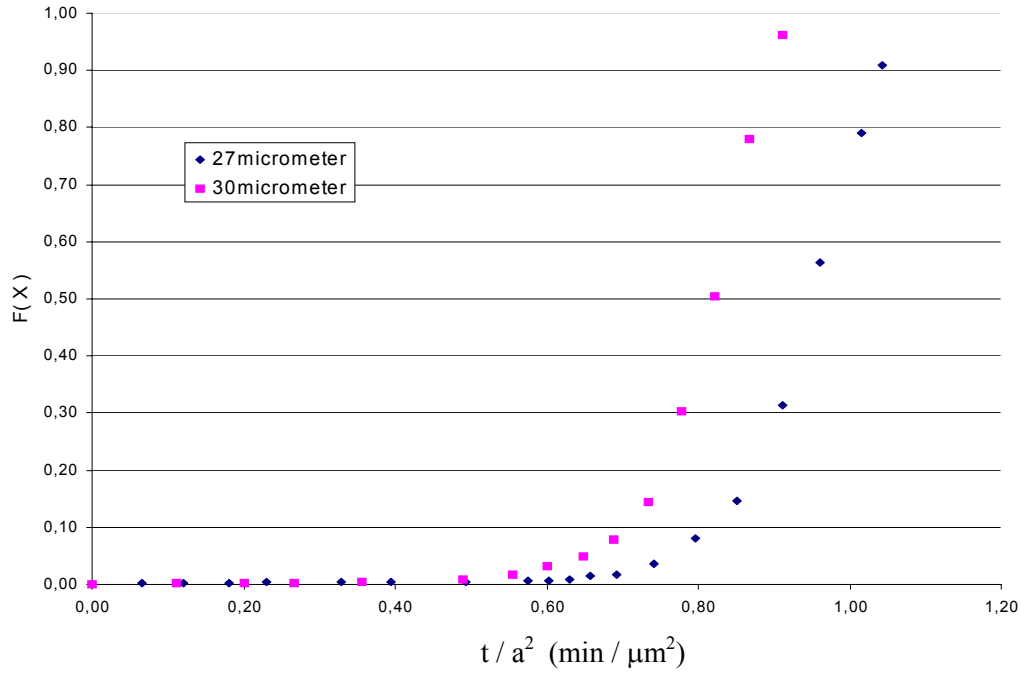


Figure B.3 : Infiltration of oil extended SBR into 2 silica particles, data plotted according to the model of Bohin (see equations 1 to 3)

Appendix C: Estimation of the volumetric flow rate during the infiltration process

The volumetric flow rate through the porous medium can be written in terms of the advancement of the wet-dry interface. By differentiating the equation, it is possible to calculate the variation of the flow rate with time from the experimental measurements of the evolution of the location of the dry-wet frontier.

$$Q = 4\pi R^2 \frac{dR}{dt} = 4\pi R_i^2 \left(\frac{R_{i-1} - R_{i+1}}{t_{i-1} - t_{i+1}} \right) \quad (6)$$

An example of a temporal variation of the flow rate during the impregnation process is shown in Figure C.1.

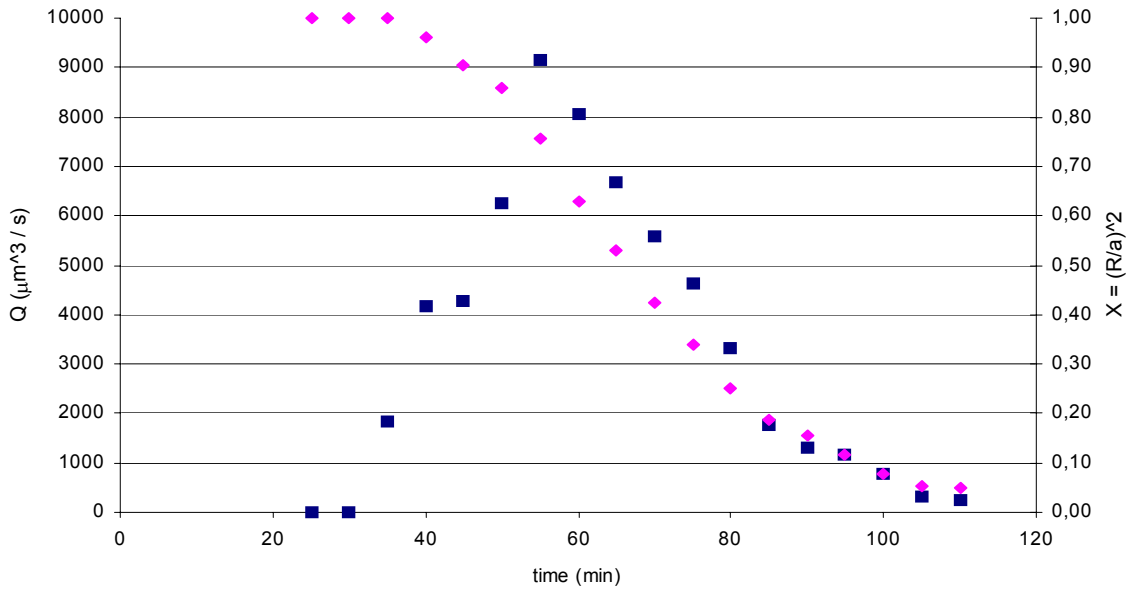


Figure C.1: Variation of the flow rate versus time during the impregnation process (squares). This experiment corresponded to an infiltration a silica 83μm large particle by the BR. The evolution of the X parameter is reported for sake of understanding the variation of the flow rate as the impregnation proceeds (lozenges).

This simplified model enables to show that the flow rate is not constant during the infiltration. First, the flow rate is zero because of the delay time before the infiltration starts. At the beginning of the impregnation, the flow rate is found to rapidly increase to reach a maximum value. In a second step and up to the end of the process, the flow rate is found to decrease. The first step can be understood as

the infiltration into larger pores, in which the flow rate is larger. As the infiltration proceeds, the fluid should penetrate into smaller and smaller pores and should become more and more difficult. The infiltration should slow down before stopping.

DEBONDING AROUND SILICA AGGLOMERATES

I. INTRODUCTION

We saw in the first part of this chapter that a phenomenon of debonding could happen around carbon black agglomerates in elastomeric matrices above a macroscopic critical shear stress [Astruc, *et al.* 2001a]. This phenomenon is characterised by the detachment of the matrix from the agglomerate surface. A mechanical analysis of the rupture enabled the determination of a relationship between the critical stress for debonding (σ_a), the energy of adhesion characterising the interface created by debonding (Γ_a), the Weissenberg number (We) defining the viscoelastic character of the elastomer and the agglomerate size (D) (see Equation (1)). This relationship enabled the ranking of the elastomers in terms of adhesion energy relatively to carbon black.

$$\sigma_a We \propto \frac{\Gamma_a}{D} \quad (1)$$

Different rupture mechanisms corresponding to debonding were examined: adhesive or cohesive rupture, contribution of a mechanical anchorage due to the agglomerate outer surface roughness and/or infiltration of the elastomer into the agglomerate. However, experiments performed on carbon black agglomerates did not enable us to discriminate between the different mechanisms to explain debonding.

We saw in the second part of this chapter that infiltration kinetics of elastomers into silica agglomerates can be measured [Astruc, *et al.* 2001b]. Large differences in the infiltration kinetics were observed between the three elastomers. The infiltration proceeded via two regimes, a first period called latent period corresponding to a wetting time and a second regime characterised by the impregnation of the elastomer into the agglomerate. The impregnation was found to be the fastest in BR and the slowest in oil extended SBR.

The aim of this part is to investigate by rheo-optics the effect of impregnation and wetting on debonding mechanisms. In order to do this, experiments were conducted on silica agglomerates.

II. EXPERIMENTAL PART

The same silica agglomerates (Z1165MP from Rhodia) and elastomers (BR, IR and oil extended SBR) were used as those used in the impregnation experiments. Experiments were conducted in the transparent counter rotating rheometer described in details elsewhere [Astruc, *et al.* 2001b]. Experiments were conducted in the same way as debonding experiments on carbon black agglomerates [Astruc, *et al.* 2001a]. Critical conditions for debonding were determined by increasing progressively the macroscopic applied shear rate.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The cohesiveness of silica agglomerates being much larger than for carbon black [Seyvet 1999, Wolff and Wang 1992], no dispersion mechanism was expected to happen outside a possible debonding of the elastomer from silica agglomerates. Indeed the only observed phenomenon with silica agglomerates was debonding. Similar results as with carbon black were obtained with silica. We did not observe any debonding around the silica agglomerates in the BR matrix under the action of shear. In IR and SBR, as it was possible to determine macroscopic critical shear stresses for debonding (see figure 1). An example of debonding around silica agglomerates is shown in Figure 1.

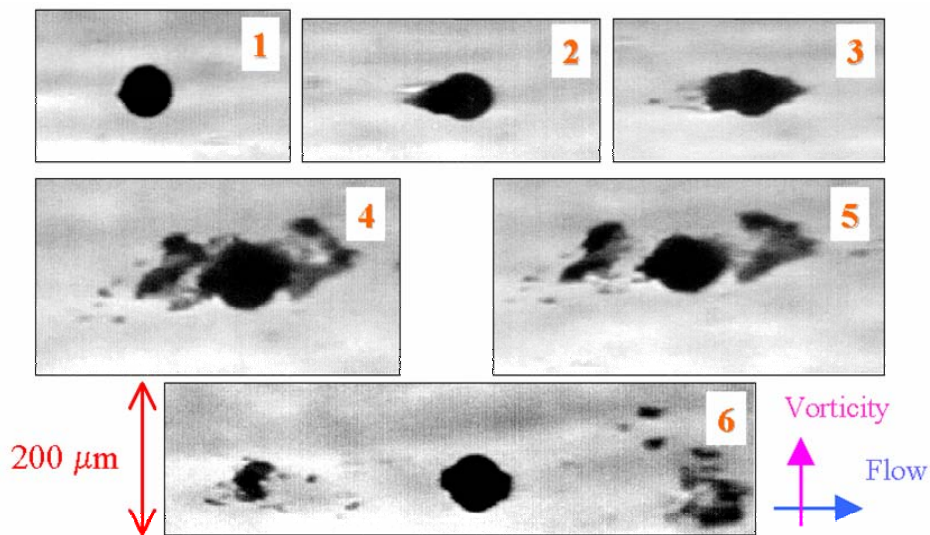


Figure 1 Debonding mechanism in SBR around a silica agglomerate

Critical conditions being easier to determine in SBR, we chose this matrix to investigate the effect of the agglomerate size on debonding. Silica agglomerates also present the advantage to have quasi-spherical shapes, which enables us not to consider the effect of the particle shape on the critical

condition for debonding. Critical shear stresses for debonding are shown in Figure 2 versus the agglomerate diameter.

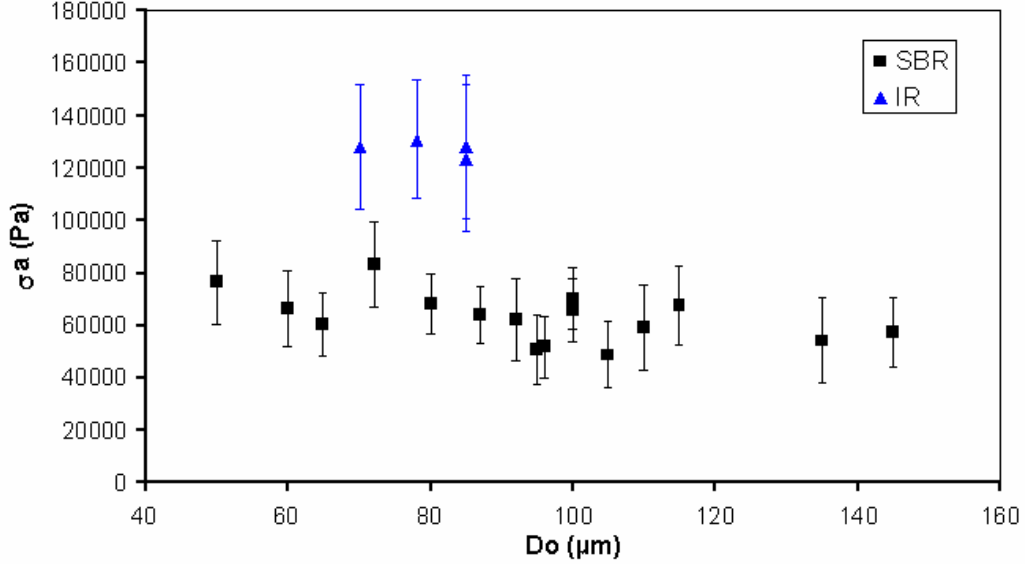


Figure 2 Influence of the silica agglomerate diameter (D_0) on the critical shear stress for debonding. Error bars represent the experimental error associated with the shear rate.

The first result is that, contrary to predictions of Eq. (1), there is no clear dependence of the macroscopic critical shear stress for debonding on the agglomerate diameter (D_0). Two reasons can explain the non-dependence of the critical condition for debonding on the agglomerate size. Firstly, the size variation of the agglomerates (between 50 μm and 145 μm) was maybe too narrow to see any effect. At the same time, the experimental error associated with the determination of shear rate is on the other side too large to be able to see any effect.

The second result is that debonding is obtained at lower shear stresses in oil extended SBR than in IR. Debonding occurs for macroscopic critical shear stresses between 40000 and 80000 Pa in oil extended SBR and around 120000-130000 Pa in IR. As with carbon black and using relation (1), it is possible to rank the elastomers in terms of adhesion or cohesion energy relatively to silica agglomerates:

$$[\sigma_a W_e]_{BR} > [\sigma_a W_e]_{IR} > [\sigma_a W_e]_{SBR} \quad (2)$$

It is interesting to note that this order is similar to the one found with carbon black.

Another surprising but interesting result is that critical shear stresses for debonding around silica or carbon black are of the same order of magnitude for each elastomer (see Table I).

Table I Critical conditions for debonding around silica agglomerates and carbon blacks

Elastomer	BR		IR		SBR	
filler	silica	CB	silica	CB	silica	CB
We	>>1.3	>>1.5	2.4	2.5	2.2	2.1
$\sigma_a(MPa)$	>0.16 MPa	>0.3 MPa	0.13 MPa	0.13 MPa	0.06 MPa	0.06 MPa
$\sigma_a We \left(\propto \frac{\Gamma_a}{D} \right)$	>0.2 MPa	>0.45 MPa	0.31 MPa	0.33 MPa	0.14 MPa	0.13 MPa

It is well known that silica-elastomer interactions are lower than carbon black-elastomer interactions [Voet 1980, Wolff and Wang 1992]. Similar critical conditions for debonding thus means that either debonding corresponds to a cohesive rupture or that the contribution of the mechanical anchorage due to the elastomer infiltration into the agglomerate pores is larger than the contribution of the adhesive rupture.

The effect or not of impregnation (through mechanical anchorage) on debonding could directly be deduced from one observation performed on a silica agglomerate in the IR matrix. Among the four investigated agglomerates, one was clearly impregnated over a certain depth by the IR matrix. However despite this layer of impregnation, debonding happened at the same critical shear stress than for the other non impregnated agglomerates.

This result suggests that the presence of mechanical anchorage does not change the critical conditions for debonding. This refutes the assumption of an adhesive rupture but rather affirms the assumption of a cohesive rupture. A cohesive rupture with the propagation of cracks inside the elastomer explains why debonding is not influenced by the presence of mechanical anchorage due to the elastomer infiltration into the agglomerate pores.

This result also shows that the impregnation of BR into the agglomerate cannot be at the origin of the absence of decohesion in this matrix within the range of shear stress investigated.

It is clear that, even if impregnation does not influence the critical conditions for debonding, debonding only happens in elastomers (IR or oil extended SBR) where the impregnation or the wetting of the substrate by the elastomer is poor. The poor wetting of the substrate by the elastomer seems to be a necessary condition for debonding. This can be explained by the fact that, for a rough surface as the outer surface of agglomerate, the worse the wetting is, the more local areas without contact between the two phases there might be. These spots should correspond to weaker zones in comparison with zones where the two phases are in intimate contact and where adsorption of chains onto the surface can happen and thus may be the location of the initial rupture. The faster wetting of silica by

the BR matrix and the lower chain length must result in a more intimate contact between silica and BR and result in the absence of debonding within the shear stress range of investigation. At the opposite, the long time necessary for the oil extended SBR to wet the agglomerate outer surface and the absence of infiltration into the agglomerate may result in an interface with a lot of spots where there is no contact between the two phases. This must be at the origin of the easier debonding in the oil extended SBR matrix. IR having intermediate properties (intermediate latent time and wetting property), this explains that debonding happens at larger stresses than in oil extended SBR.

IV. CONCLUSION

The experiments carried out with silica agglomerates confirm that debonding preferentially occurs in matrices where impregnation is less important. As with carbon black, debonding is observed in SBR and IR. Critical conditions for debonding around silica agglomerates were found to be similar as with carbon black agglomerates. One explanation for this result is that debonding rather happens through a cohesive rupture. This was confirmed by the fact that the presence of mechanical anchorage due elastomer infiltration into the agglomerate pores did not affect the critical conditions for debonding. The fact that impregnation happens in BR cannot explain the absence of debonding in this matrix. The combination of impregnation and debonding results on silica agglomerates tends to show that debonding happens in systems where the elastomer does not wet the agglomerate surface. Local areas where there is no contact between the agglomerate and the elastomer can be considered as zones of weaker adhesion in comparison with zones where the polymer wets the surface and adsorption can happen.

The presence of defects at the agglomerate outer surface seems to be a necessary condition for debonding to happen. Once initiated, debonding happens through a cohesive rupture. The exact mechanism still needs to be better defined. The agglomerate roughness, the wetting time or the latent period, the wetting property of the elastomer towards the surface should thus determine the quality of the contact between the two phases. The polymer/filler interactions (adsorption of chains onto the filler and resistance of the polymer/filler interface), the surface reactivity (density of adsorbed chains) and the density of entanglements should determine the condition for debonding to propagate.

REFERENCES

- [Astruc, *et al.* 2001a] M. Astruc, Y. D. Puydt, E. Peuvrel-Disdier, *submitted to Journal of Applied Polymer Science* (2001a).
- [Astruc, *et al.* 2001b] M. Astruc, S. Rusch, P. Navard, E. Peuvrel-Disdier, *submitted to Journal of Applied Polymer Science* (2001b).
- [Seyvet 1999] O. Seyvet, *Etude rhéo-optique de l'imprégnation et de la dispersion d'agglomérats de silice en suspension dans des polymères*, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris (1999).
- [Voet 1980] A. Voet, *J. Polym. Sci: Macr. Rev.* **15**, 327-373 (1980).
- [Wolff and Wang 1992] S. Wolff, M. J. Wang, *Rubber Chem. and Technol.* **65**, 329-342 (1992).

CHAPITRE II.4

Dispersion d'agglomérats de noir de carbone dans des élastomères avec un malaxeur.

L'étude rhéo-optique de la dispersion d'agglomérats isolés de noir de carbone dans des élastomères sous cisaillement simple a permis de mettre en évidence des différences dans les mécanismes de dispersion, d'adhésion et d'imprégnation entre les différents systèmes {noir de carbone/élastomère} utilisés.

Nous allons maintenant disperser ces deux noirs de structures différentes dans les trois élastomères étudiés précédemment à l'aide d'un mélangeur interne. Deux cas vont être étudiés, des mélanges faiblement concentrés en noir (concentrations proches de celles utilisées en rhéo-optique) et des mélanges très concentrés (50 p.c.e. (pour cent parts d'élastomère)). Dans le cas des mélanges concentrés, le couple enregistré pendant le malaxage est analysé. Les différences de comportement des couples {noir de carbone/élastomère} sont discutées au vu des comportements dans le malaxeur sans tenir compte des résultats obtenus en rhéo-optique.

TABLE OF CONTENTS

I. INTRODUCTION	173
II. THE BLACK INCORPORATION TIME LITERATURE	173
II.1. The power curve during mixing.....	173
II.2. Effects of the mixing parameters	175
II.3. Effects of the component characteristics.....	176
<i>II.3.1. Carbon blacks.....</i>	<i>176</i>
<i>II.3.2. Elastomers</i>	<i>176</i>
III. LOW CONTENT OF CARBON BLACK.....	177
III.1. Mixing procedures	177
III.2. Mixing of the pure elastomers.....	178
III.3. Mixing of the filled elastomers.....	179
<i>III.3.1. After one minute of mixing.....</i>	<i>180</i>
<i>III.3.2. After three minutes of mixing.....</i>	<i>180</i>
IV. HIGH CONTENT OF CARBON BLACK.....	184
IV.1. B.I.T. measurements	184
<i>IV.1.1. Mixing procedures.....</i>	<i>184</i>
<i>IV.1.2. Mixing in BR.....</i>	<i>184</i>
<i>IV.1.3. Mixing in IR.....</i>	<i>186</i>
<i>IV.1.4. Mixing in SBR.....</i>	<i>187</i>
IV.2. Characterization of the compounds	188
<i>IV.2.1. Observations of the compounds by electronic microscopy.....</i>	<i>189</i>
<i>IV.2.2. Rheology of the compounds</i>	<i>193</i>
V. CONCLUSIONS.....	195
REFERENCES.....	197

DISPERSION OF CARBON BLACK AGGLOMERATES IN ELASTOMERS BY A MIXER

I. INTRODUCTION

Various studies reported in literature have shown that it is not always a straightforward matter to understand and to control the mechanisms occurring during the mixing of elastomers with carbon black. The effects of the specific characteristics of the carbon black (morphology, surface activity), of the elastomer (molecular weight distribution, chemical structure) and the interactions between the two constituents, as well as the mixing conditions (time, temperature, geometry) on the mechanisms of dispersion are not often easy to evaluate. A simple way to follow the evolution of the process during mixing is to measure the variations of the torque with time. But the main difficulty is in correlating the macroscopic measurement with the different events happening during the mixing operation. In most cases, trial-and-error tests are performed to determine optimal mixing conditions.

In order to relate what happens during mixing in an internal mixer Banbury type (see Figure 1) and the mechanisms of dispersion previously observed by rheo-optics, we first performed mixing experiments on elastomers with low contents of carbon black (as in the counter-rotating device). The samples were observed, after different mixing times, by optical microscopy. The aim is to evaluate the size reduction and to focus our attention on remaining non dispersed large agglomerates. We also performed mixing experiments on elastomers with large contents of carbon black, close to the contents used in industrial applications. Torque measurements were performed during mixing. The samples are characterized, after different mixing times by electronic microscopy and rheology. This data is collectively used to discuss the torque variations during the dispersion of carbon black.

II. THE BLACK INCORPORATION TIME LITERATURE

II.1. The power curve during mixing

The use of the power curve (i.e. plotting the torque or the power versus the mixing time) as a measurement of rubber-filler interactions was recommended by several authors [Cotten 1984, Dizon 1976, Funt 1986, Palmgren 1984]. It allows the comparison of the kinetics of dispersion between different types of carbon black in an elastomer. Figure 1 shows a typical power curve measured during mixing in a laboratory mixer.

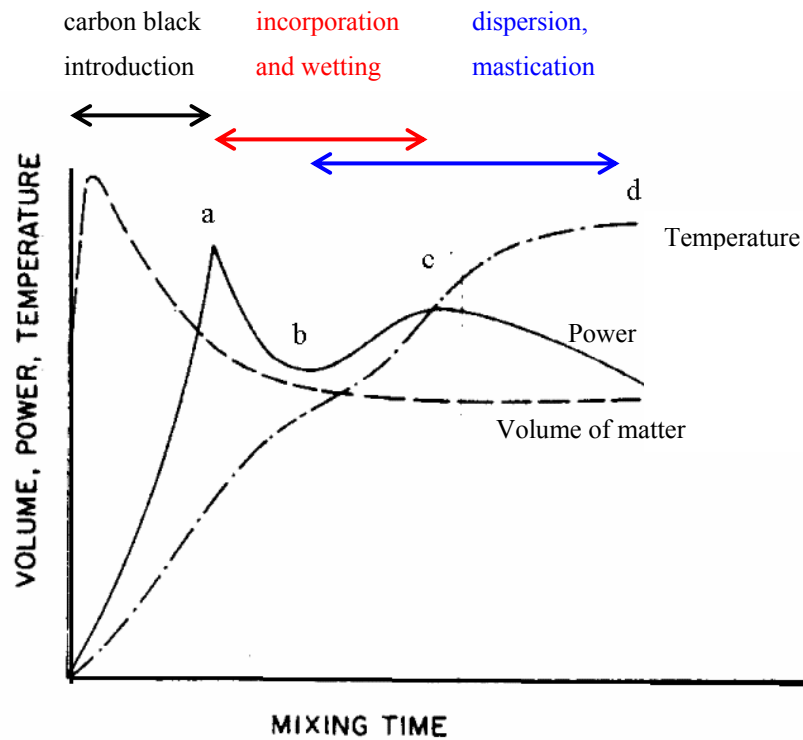


Figure 1: Typical evolution of the volume of matter, the required power and the temperature during the mixing of carbon black in an elastomer. (a) ram down, (b) power minimum, (c) second power maximum or B.I.T, (d) temperature plateau, from [Dizon 1976].

At the beginning of the mixing cycle, when the carbon black is filled into the chamber, the initial volume exceeds the chamber capacity. During the second step, as the ram moves down the chamber, the matter is compacted and so the total volume is reduced. The first power peak corresponds to the end of carbon black introduction into the chamber of the mixer. The ram attains its operating position at this moment (point a of Figure 1). In the following step the volume continues to decrease, due to the filler incorporation and elimination of entrapped air, which causes a decrease of the required power. The minimum point in the power curve corresponds to the moment when the final volume of the batch is reached (point b). An inflection point in temperature can also be observed. Then the process of dispersion becomes dominant from here on. The resulting interactions between rubber and filler cause a second maximum in the power curve, called Black Incorporation Time or B.I.T (point c). At this point, the batch has reached a certain amount of coherence, making it suitable for further processing steps. Further mixing improves the carbon black dispersion and distribution. Temperature attains an equilibrium value (point d) after the second power maximum. The final decrease of the power is due to the increase of the batch temperature and to the rubber degradation.

Although the first step of incorporation and wetting is clearly identified, the B.I.T. is more subject to controversy [Cantaloube 1996]. Various phenomena can interfere in the shape of the curve. Depending on the elastomer and filler types and on the mixing procedures, the power curve can present either one or more maxima. Furthermore, it is not sure that the B.I.T. always corresponds to the same step in the carbon black dispersion evolution. For example, Cantaloube [Cantaloube 1996] reported that, in natural rubber, the second peak is attributed to the end of the slippage of the elastomer on the walls of the mixing chamber. The B.I.T. is in this case only characterized by a simple shoulder. In blends of oil extended SBR with carbon black, Leblanc [Leblanc 1996a] showed that the dispersion is far from being optimal when the blend is dumped at the B.I.T. Besides, Cotten stated earlier that most of the carbon black is present as agglomerates as large as 100 μm in diameter at the B.I.T [Cotten 1984]. Very little of the carbon black is colloiddally dispersed.

II.2. Effects of the mixing parameters

The effects of different parameters (such as pre-mastication, temperature, rotor speed, ram pressure, fill factor and carbon black content) on the mixing process are summarized in the following paragraph.

A pre-mastication of the rubber is usually performed before the introduction of carbon black in the mixing chamber. This allows:

- reduction in the viscosity of the elastomer in order to facilitate its impregnation in the pores of the fillers when incorporated;
- slippage avoidance of the elastomer on the walls of the chamber.

Several authors studied the effect of different mixing parameters on the efficiency of the process [Cotten 1984, Dizon 1976, Herbert and Brantley 1985]. Cotten reported that working at higher temperatures results in a decrease of the recorded torque but in an increase of the dispersion rate. This increase of the dispersive mixing was explained by an improvement of the polymer-filler interactions and perhaps by a decrease of the cohesive forces of the carbon black, both due to the temperature increase. But excessively high temperatures are undesirable since they may result in too low viscosities (which are less favorable for the dispersion process), potential breakdowns of the polymer chains, eventual evaporation of volatile ingredients and eventual scorch problems in case where curatives have been added [Dizon 1976].

An increase of the rotor speed increases the dispersion rate. But the rotor geometry, as well as operating conditions, determines the flow in the mixer. Interlocking rotors induce higher shear rates but also a higher heating. This is not appropriate for materials too sensitive to temperature. Depending on the rotor design, there are more or less short lands where the gap is minimum. This

affects the stress levels during mixing and the lapse of time for cooling off the compound between two passing of the matter by the minimal gap [Funt 1986].

The ram pressure is also an important parameter. The pressure applied through the ram effectively increases the friction between the rotors and the batch so that the rubber is more efficiently dragged into the chamber. This leads to an increase of temperature and a decrease of unmixed matter. A compromise between these two effects must be found [Funt 1986].

The fill factor increases the dispersion rate up to an optimal value. If the dispersion rate is too high, the distribution becomes bad and the temperature rapidly increases [Cotten 1984, Funt 1986].

A larger carbon black content increases the dispersion rate, this can be explained by an increase of the batch viscosity. In this case, the B.I.T. appears later [Cotten 1984].

II.3. Effects of the component characteristics

II.3.1. Carbon blacks

The effect of the characteristics of carbon black on the dispersion was reported in the literature.

Dizon [Dizon 1976] showed that in similar mixing conditions, a higher structure at constant specific surface area results in an increase of the torque corresponding to the B.I.T. At constant structure, a higher specific surface area results in a delay in the B.I.T and in a broadening of this second maximum torque (it is more difficult to disperse). Low surface areas and high structures are easier to disperse.

A high structured carbon black is expected to be more difficult to incorporate than a low structured one because of more voids to be filled [Blow and Hepburn 1987]. Thus the dispersion step should be faster for a more structured filler although its incorporation should be longer.

Cotten [Cotten 1984] related the dispersion rate of carbon black to the slope of the torque decrease versus time after the B.I.T. He found that:

- a larger surface area at constant structure decreases the dispersion rate;
- a larger structure at constant surface area increases the dispersion rate;

II.3.2. Elastomers

Funt [Funt 1986] showed that the carbon black incorporation time increases with the molecular weight of the elastomer.

Cantaloube [Cantaloube 1996] reported that the B.I.T. appears much later in BR than in SBR, despite similar viscosities. He explained this difference as a result of the poor cohesion of the BR. If the maximal stress reached in the mixer is larger than the material cohesion, rupture in the BR should occur resulting in a less effective mixing and a worse dispersion.

III. LOW CONTENT OF CARBON BLACK

III.1. Mixing procedures

The experiments were performed with a mixer HAAKE Rheomix 600 type at CEMEF. It is an internal mixer Banbury type (Figure 2). The rotors are Banbury two-wings type A, wings pumping from the ends to the center section (Figure 3). Its characteristics are presented in Table 1. A torque sensor allows the recording of the torque variations during mixing. The mixing temperature is measured by means of a thermocouple connected to a recorder and located in the area between the two rotors.

The tests were carried out with BR, IR and SBR under the following conditions:

- initial temperature of the chamber: $T_0=40^{\circ}\text{C}$;
- rotor speed: 50rpm;
- fill factor: 70%;
- pre-mastication of the elastomer before carbon black introduction;
- carbon black content: 0.1 phr of Vulcan 10H (phr = per hundred of rubber, in weight);
- sampling in four different zones of the chamber (Figure 4) after 1 and 3 min of mixing.

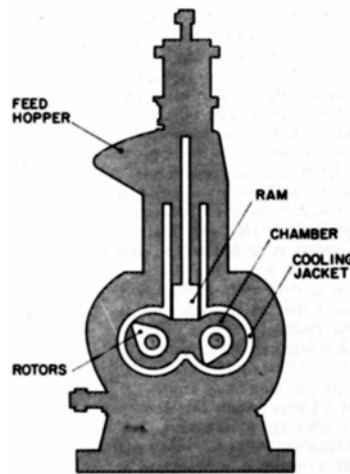


Figure 2: Schematized representation of an internal mixer Banbury type.

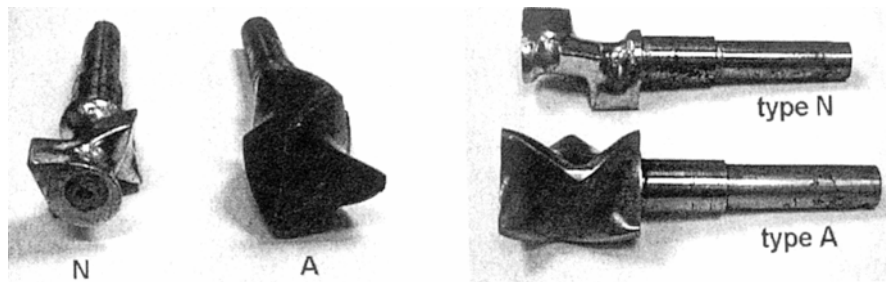


Figure 3: Geometry of the rotors Banbury type A and Type N.

Chamber capacity without rotors	125 cm ³
Rotors volume	51 cm ³
Effective chamber capacity	74 cm ³
Rotor diameter	3.64 cm
Rotor to bore clearance	0.14 cm
Torque design limit	10 m.kg
Rotor speed ratio	3:2

Table 2: Characteristics of the mixer HAAKE rheomix 600 type.

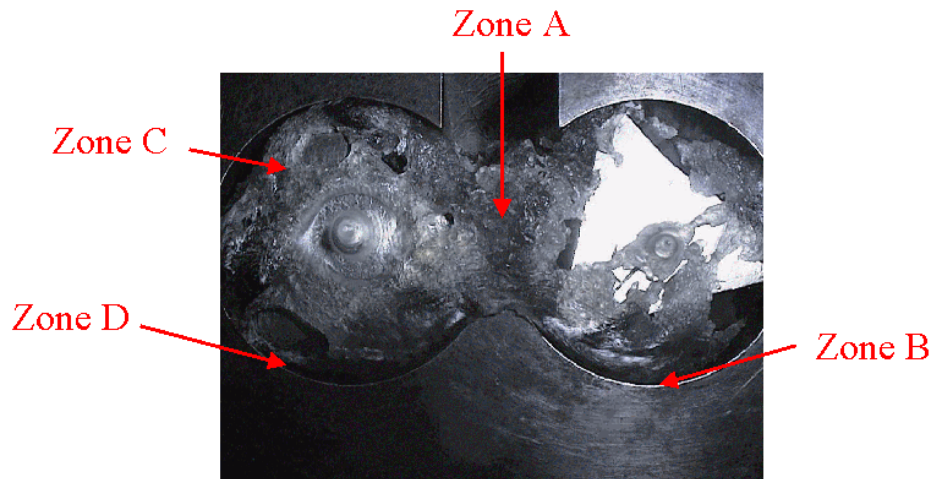


Figure 4: The different zones of sampling, A: between the two rotors, B: near the right wall, C: on the left rotor, behind the wing, D: near the left wall.

III.2. Mixing of the pure elastomers

In order to compare the behavior of the three elastomers (BR, IR and SBR) during mixing, tests were carried out in the same mixing conditions with the pure elastomers. The results are presented in Figure 5.

The rapid torque increase at the start of mixing corresponds to the introduction of the elastomer into the mixer. Once the introduction is completed, the torque immediately falls down to reach a stabilized value before decreasing again. The last decrease is attributed to a loss of viscosity due to the temperature increase and to the beginning of degradation of the materials.

The behavior of IR is different from the two other elastomers. A second peak in the torque is observed after two minutes of mixing and has previously been attributed to the slippage on the wall of the chamber. In fact this peak must correspond to the end of slippage and to the beginning of the grip of IR over the walls. This kind of behavior was reported in the literature for natural rubber (NR) and was attributed to this effect [Cantaloube 1996].

The relative position of the three torque measurements is in good agreement with the complex viscosities measured at 80°C (see Figure A1-2 of Annex 1). The lowest torque is measured for SBR whereas BR presents the largest torque. Considering the geometry of the mixer, the maximum shear rate in the chamber at 50 rpm is approximately 70 s^{-1} . At this shear rate, BR is the most viscous component and SBR the least.

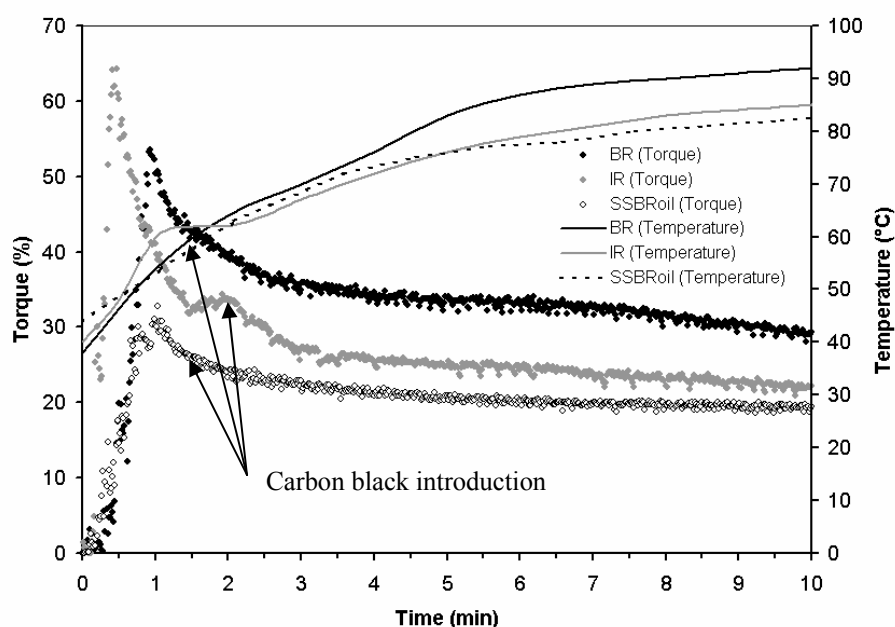


Figure 5: Torque and temperature measurements of the pure BR, IR and SBR with $T_0=40^\circ\text{C}$ and rotor speed $=50\text{rpm}$. The arrows indicate the moment of the carbon black introduction used during the preparation of the low content blends.

III.3. Mixing of the filled elastomers

Carbon black was introduced in BR and SBR after 30 s of premastication. It was introduced in IR after 1min 30s of pre-mastication to avoid the slippage of the elastomer over the walls (see arrows in Figure 5). Except during the carbon black introduction (when the ram is removed), the presence

of a small amount of carbon black does not change the torque or temperature variations, in comparison with the pure elastomer curves.

At the end of mixing, pieces of blends were sampled from the four different zones in the mixer. They were then compress molded at 140°C under a pressure of 100 bar in order to prepare thin films of 300 µm thickness. These films were observed by optical microscopy. The registered pictures were digitized and analyzed with an image analyzing software (Visilog) to calculate the size distribution of the carbon black particles (as it can be observed by optical microscopy).

III.3.1. After one minute of mixing

After 1 minute of mixing of the elastomer with carbon black, we observe in each blend a gradient of black tint along the rotor axes, probably representing a gradient of carbon black distribution. But our observations by optical microscopy do not enable us to see differences in the size distribution between the different zones of sampling for a given elastomer (e.g. see figure 6). The blends were thus considered as equivalently dispersed in the four different zones at the micron scale.

The interesting point is that these observations do enable us to see different levels of dispersion, depending on the elastomer, for equivalent mixing conditions. This can clearly be seen on the pictures and the joined histograms on Figure 7.

The histograms represent the volume contribution of each diameter of particle to the total volume of observed particles. Only the particles located in the focusing plane were taken into account. The histograms show that larger agglomerates are present in BR than in IR and SBR. As it is reported in Table 2, half of the total volume of the fillers is composed of particles smaller than 78 µm in BR in comparison with 30 µm in SBR. Therefore, the dispersion is more efficient in SBR than in IR and in BR after 1 minute of mixing.

III.3.2. After three minutes of mixing

After 3 minutes of mixing, we do not observe any gradient of black tint along the rotors for any of the blends. The carbon black distribution is thus certainly better than after 1 min of mixing. Here again, pictures and histograms of size distribution in the three different elastomers allow us to observe differences in the dispersion state (Figure 8 and Table 2).

Once again and more pronounced, there are larger agglomerates left in BR than in IR and SBR. The size distribution in BR spreads homogeneously over diameters between 6 and 90 µm. On the contrary, in IR and SBR the size distributions are considerably scaled down in comparison with after 1 min of mixing. They are almost equivalent in IR (between 2 and 48 µm) and SBR (between 2 and 40 µm). But in SBR the major contribution to the total volume is from agglomerates with a diameter of 8 to 10 µm (against a diameter of 14 to 16 µm in IR).

Although particles with a diameter below the micron size cannot be characterized by optical microscopy, these experiments suggest that at low content of carbon black, the dispersion of the aggregates in a mixer is slower in BR than in IR and SBR.

Table 3 summarizes the maximal apparent stress occurring in the mixer taking into account its geometry and the elastomer rheology at a constant temperature of 80°C. The details of the calculations are presented in Annex 1. It appears that the size reduction is more efficient and/or quicker in the matrix where the applied stress is the lower. This shows that differences in kinetics of size reduction cannot simply be explained by only stress considerations.

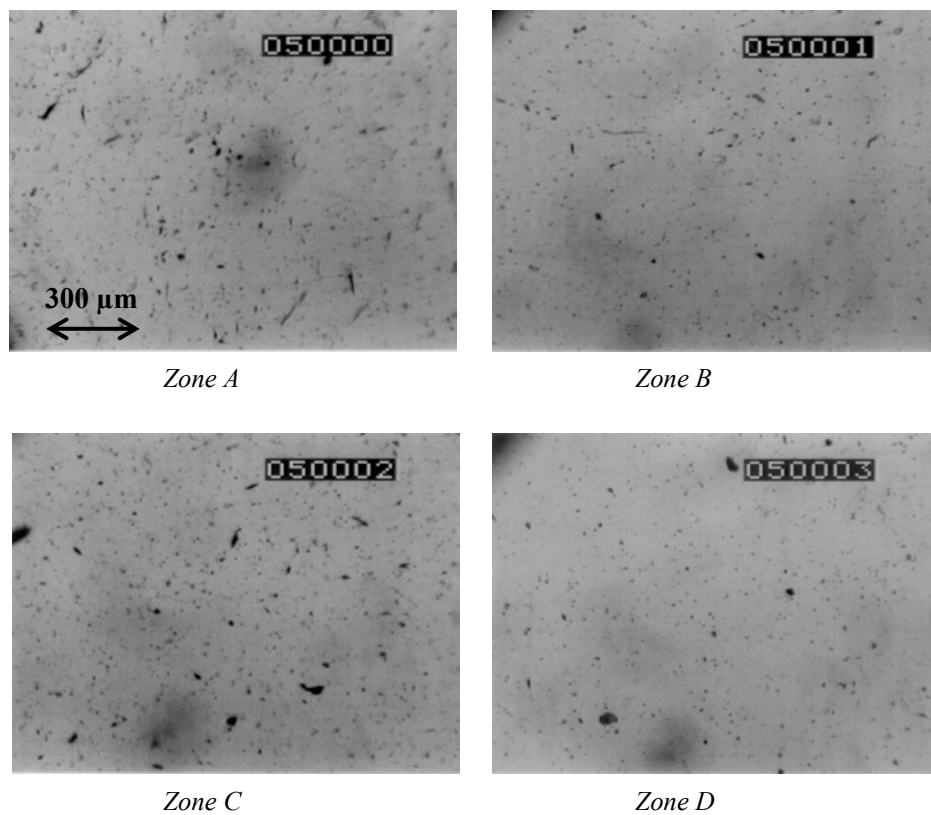


Figure 6: IR/Vulcan10H sampled in the four different zones of the mixer after 1 min of blending.

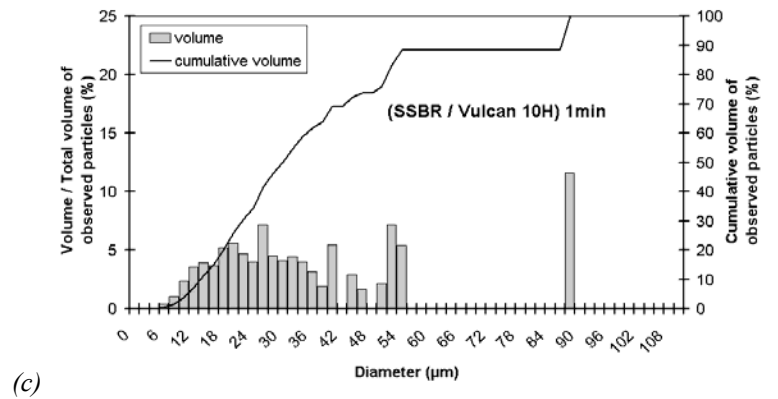
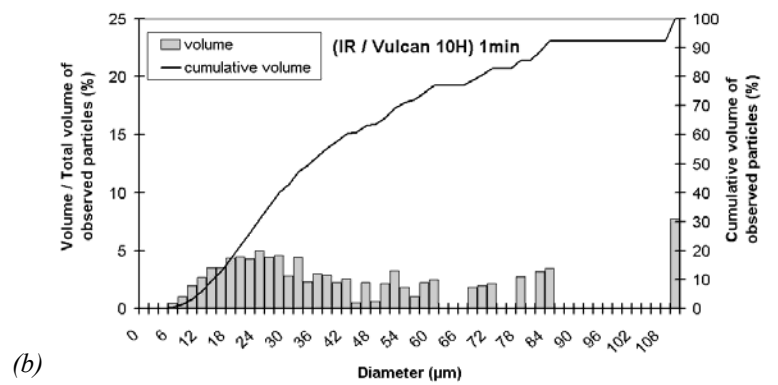
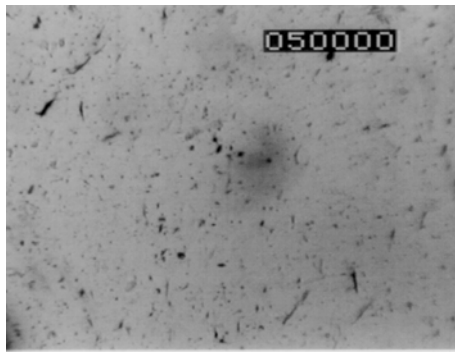
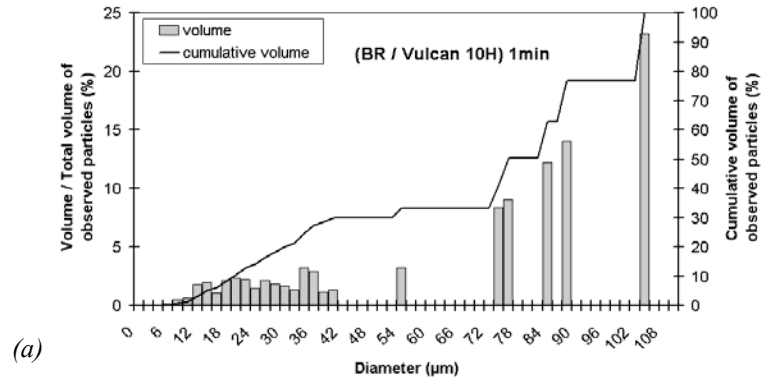
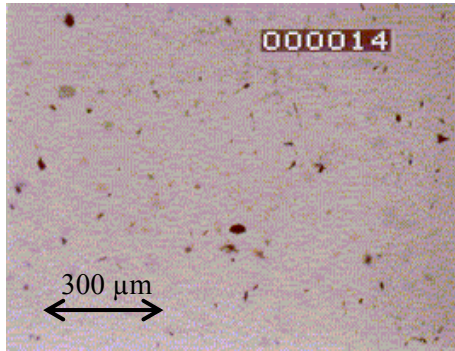
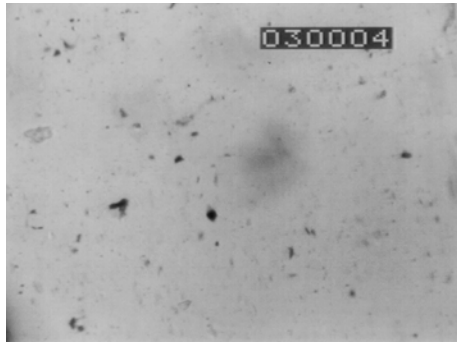


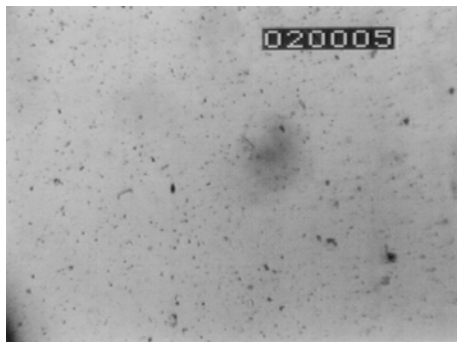
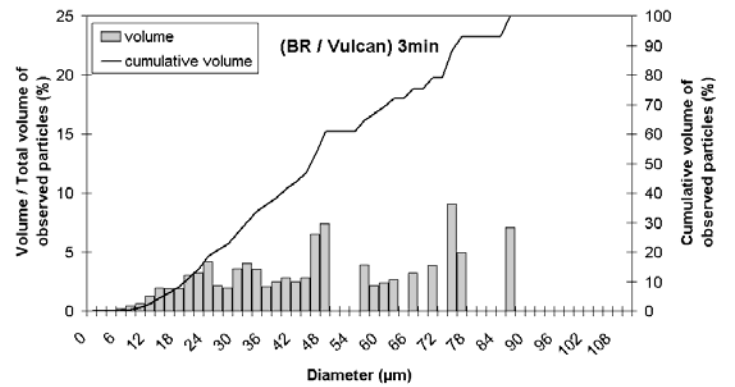
Figure 7: Size distribution of Vulcan 10H in (a) BR, (b) IR and (c) SBR after 1 min of mixing.

Elastomer	1 min of mixing	3 min of mixing
BR	78 μm	46 μm
IR	34 μm	16 μm
SBR	30 μm	12 μm

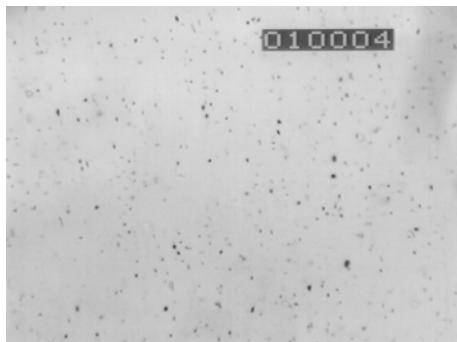
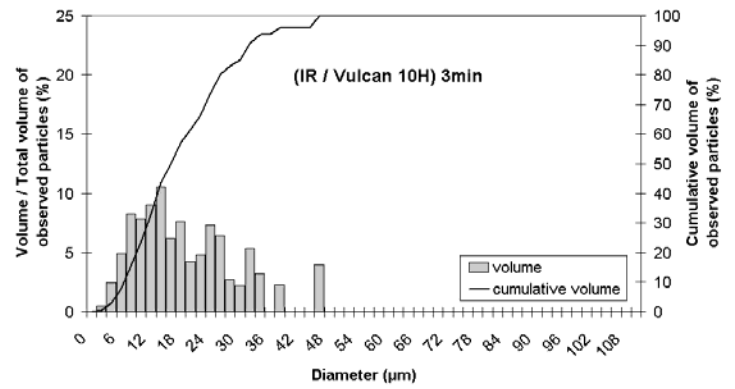
Table 3: Median diameter of carbon black particles (corresponding to a cumulative volume of 50%).



(a)



(b)



(c)

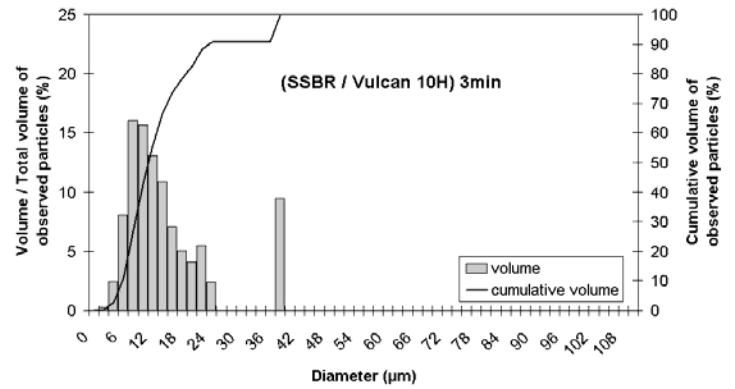


Figure 8: Size distribution of Vulcan 10H in (a) BR, (b) IR and (c) SBR after 3 min of mixing.

Elastomer	Maximal stress
BR	0.47 MPa
IR	0.25 MPa
SBR	0.22 MPa

Table 4: Maximal apparent stress in the mixer of CEMEF with a rotor speed of 50 rpm at 80°C.

IV. HIGH CONTENT OF CARBON BLACK

IV.1. B.I.T. measurements

The first task was to determine the mixing conditions required to allow the measurement of a second maximum in the torque or power profile (attributed to the B.I.T). When possible, the aim of this measurement is:

- to compare the dispersion mechanisms of one carbon black in the different elastomers;
- to compare the dispersion mechanisms of the two carbon blacks in one elastomer.

First tests were performed at CEMEF, with the mixer HAAKE Rheomix 600 type presented in the previous part. But due to the maximum carbon black content withstood by the mixer in terms of torque (10% vol. i.e. 21.3 phr), we only succeeded in observing a B.I.T. with BR. This can be explained by a too low content of carbon black which induces a too fast and too weak second torque maximum. Furthermore, we had problems of reproducibility and we failed to differentiate the two carbon blacks. We attributed these troubles to the difficulties we met in introducing the carbon black into the chamber. Indeed, the mixer of CEMEF did not have a feed hopper. It was also difficult to always introduce the carbon black in the same manner. So the B.I.T. experiments were performed at Pirelli with a more appropriate and a more powerful mixer.

IV.1.1. Mixing procedures

The experiments were performed with a mixer HAAKE Rheomix 3000E type with an effective chamber capacity of 246 cm³. The rotors have a Banbury geometry (type N) (Figure 3). After several trials to set the proper experimental conditions, we established the following mixing conditions:

- initial temperature of the chamber: $T_0=130^{\circ}\text{C}$;
- rotor speed: 55rpm;
- fill factor: 90%;
- premixing of the elastomer before carbon black introduction;
- carbon black content: 50phr;
- weight of 5kg on the ram.

Temperature and torque variations were recorded during mixing. All measurements were performed twice. We were able to achieve reproducible results.

IV.1.2. Mixing in BR

BR was premixed for 1 min before the addition of carbon black. Special care was taken to always put the ram into its operating position after the same elapsed time (in order to keep constant the

introduction time of the carbon black in the mixing chamber). It was found that a time of 1min40s was necessary to introduce the 50phr of carbon black in BR. The plots of torque and temperature variations during mixing of carbon black in BR are presented in figure 9.

At the end of the carbon black introduction, when the ram attains its operating position (point a on figure 9), the behavior of the two carbon blacks is already different. The power curves show a large discrepancy in shape between the two carbon blacks.

For the Vulcan 10H, we observe a slight decrease of the torque. At the same time, an inflection point on the temperature curve is observed (point b1). These two factors indicate the attainment of the final batch volume [Dizon 1976]. The torque minimum is immediately followed by a smooth increase. A torque maximum is reached after approximately 10 min of mixing (point c1). The temperature curve attains a plateau zone after this second torque maximum (point d1). From Dizon's description, these two points indicate that c1 corresponds to the B.I.T (500s after ram down). The torque then starts to progressively decrease.

For the CD2038, we observe an important decrease of the torque at the end of the carbon black introduction with a long period during which the torque is minimum. During this time, an inflection point in the temperature curve is also observed (point b2). The torque then increases and attains a maximum after around 16 min of mixing (c2). Here again, the torque maximum is accompanied by a stabilization of the temperature (d2). These two factors confirm that the point c2 corresponds to the B.I.T (875s after the ram being down). But after the torque had reached this maximum and started to slightly decrease, the ram was boosted out of its operating position and part of the blend was ejected out of the mixer. The 5kg weight put on the ram was not sufficient to keep the blend in the mixing chamber.

It is thus possible in BR to measure with the two carbon blacks:

- a torque minimum accompanied with an inflection point in temperature corresponding to the end of the filler incorporation and elimination of entrapped air (point b);
- a torque maximum, corresponding to the B.I.T (point c), followed by a plateau zone in temperature (point d).

Points b and c are more rapidly reached with Vulcan 10H. This suggests that the incorporation and dispersion are faster with Vulcan 10H than with CD2038 in BR.

A carbon black with a higher structure is expected to be more difficult to incorporate [Blow and Hepburn 1982]. But once incorporated, its dispersion should be faster because a higher structure should result in a larger dispersion rate [Cotten 1984]. In figure 9, difficulties in incorporating the more structured carbon black (longer decrease in torque) are more evident than its faster dispersion. The longer dispersion of the CD2038 seems to be due to its longer incorporation step during the mixing process.

After the B.I.T., the torque is larger with CD2038 than with Vulcan 10H, which is in agreement with what is expected from the structure property (higher torque at B.I.T. for the larger structure, that is CD2038). The black with the higher structure has a better reinforcement quality.

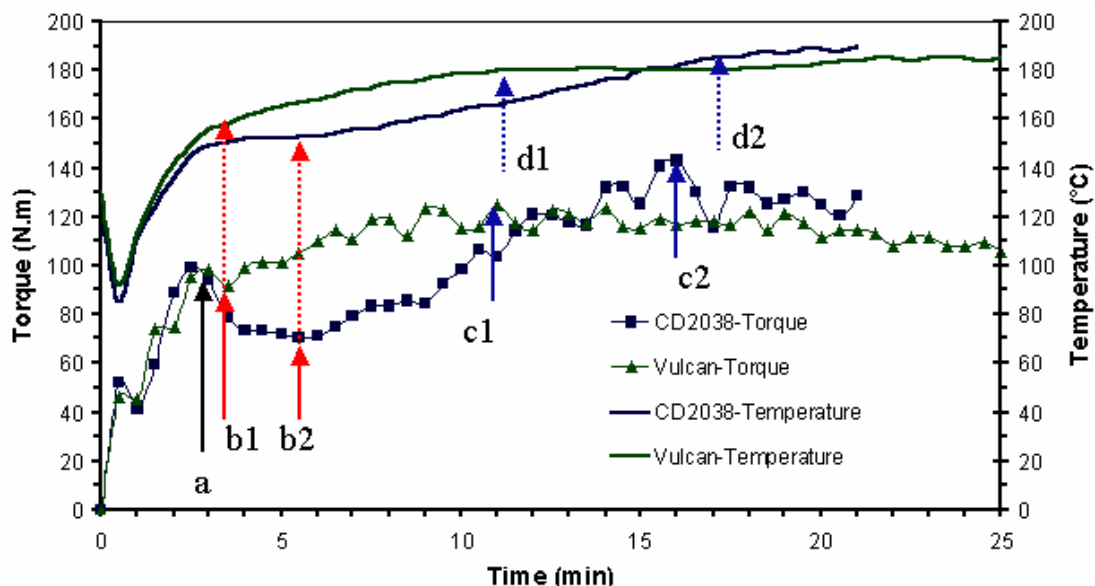


Figure 9: Torque and temperature curves of BR with 50 phr of carbon black. Rotor speed=55rpm, $T_0=130^\circ\text{C}$, fill factor=90%. b1, c1 and d1 are related to Vulcan 10H. b2, c2 and d2 are related to CD2038.

IV.1.3. Mixing in IR

IR was premixed for 2 min before the introduction of carbon black. It was found that a time of 2min 20s was necessary to introduce the 50phr of carbon black in IR. The plots of torque and temperature are presented in Figure 10.

Contrary to observations in BR, there are not so clear differences between the shapes of the two curves. The final volume of the batch is quickly attained with both carbon blacks. For the Vulcan 10H, the torque minimum is more pronounced (see b1 in Figure 10). With CD2038, this minimum is not easily observable, but an inflection point in temperature is observed just after the end of the carbon black introduction (see b2 in Figure 10).

For the CD2038, the second torque maximum (c2), followed by the plateau zone in temperature (d2), is observed after an average mixing time of 7min45s. This corresponds to 205s after the ram was down. With Vulcan 10H, the second torque maximum (c1) is observed 30s later (235s after ram down).

As for BR, the torque is higher with the more structured carbon black (CD2038) after the B.I.T.

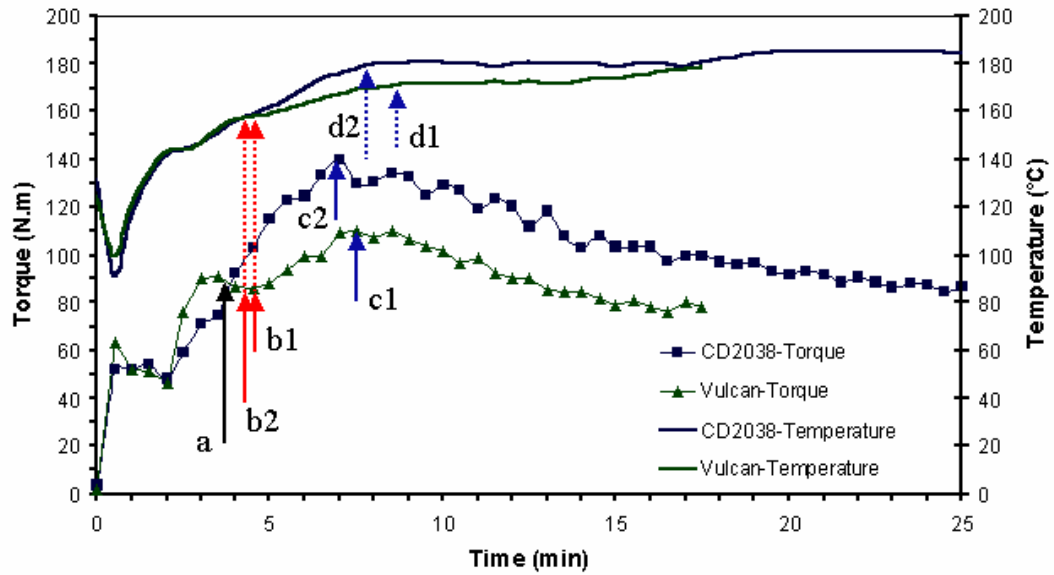


Figure 10: Torque and temperature curves of IR with 50 phr of carbon black. Rotor speed=55rpm, $T_0=130^\circ\text{C}$, fill factor=90%. b1, c1 and d1 are related to Vulcan 10H. b2, c2 and d2 are related to CD2038.

It is thus possible in IR with both carbon blacks to measure:

- a torque minimum accompanied with an inflection point in temperature with Vulcan 10H but only an inflection point in temperature with CD2038 (point b);
- a torque maximum, called B.I.T (point c), followed by a plateau zone in temperature (point d).

Contrary to in BR, the final volume of matter (point b) is approximately attained after the same time of mixing for both carbon blacks. So, whereas their structures are different, no differences during the incorporation step are measured for the two carbon blacks. On the contrary, differences are observed in the following step. The torque increase occurs earlier and the second torque maximum (point c) is first reached with CD2038. This suggests a faster dispersion for the highest structured carbon black, which is in agreement with structure considerations.

IV.1.4. Mixing in SBR

The carbon black was added after 1min of mixing. However it was very difficult to introduce the 50 phr into the chamber. This can be representative of a slow wetting mechanism [Leblanc 1996b]. More than 4 min were required to push the ram into its operating position. We did not succeed in measuring a B.I.T. and only observed a slight decrease of the torque with both carbon blacks. Figure 11 shows an example of the curves obtained. When the ram attains its operating position (point a), the torque has already already begun to decrease. A reason for this could be that the B.I.T. is shorter than the time necessary to introduce all of the carbon black into the mixer.

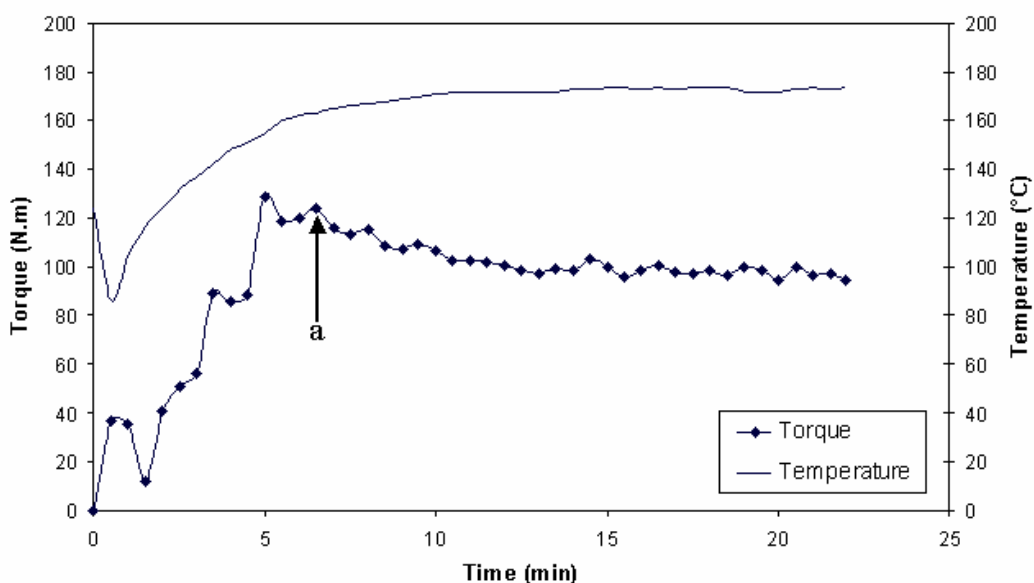


Figure 11 : Torque and temperature curves of SBR with 50 phr of carbon black (CD2038). Rotor speed=55rpm, $T_0=130^{\circ}\text{C}$, fill factor=90%.

The measurements carried out with the two carbon blacks and the three elastomers are summarized in Table 4.

Sample	Ram down (a)	Minimum torque (b)	Second maximum in torque (c)			elapsed time between (a) and (b) (s)
	Time (s)	Time (s)	Time (s)	Torque (N.m)	T ($^{\circ}\text{C}$)	
BR/CD2038	160	330	1035	143	185 ± 3	875 ± 75
BR/Vulcan 10H	160	210	660	124.5 ± 0.5	179 ± 1	500
IR/CD2038	260	270	465	139.5 ± 0.5	178.5 ± 2.5	205 ± 15
IR/Vulcan 10H	260	300	495	112 ± 2	170 ± 1	235 ± 15
SBR/CD2038	360	NOT MEASURED				
SBR/Vulcan 10H	360					

Table 5: Torque measurements in BR, IR and SBR with 50phr of carbon black, a rotor speed of 55rpm and $T_0=130^{\circ}\text{C}$.

IV.2. Characterization of the compounds

In order to better understand the evolution of the torque during mixing, the mixed compounds were characterized by other techniques such as electronic microscopy and rheology at different mixing

times. Similar mixing experiments were thus performed (same experimental conditions) and the mixing was stopped before the B.I.T. and after the B.I.T. to analyze the blend morphology and rheology. In BR, the experiments were stopped after 5 min of mixing for both carbon blacks. This corresponds to the time when the torque is minimum with the CD2038 (see point b2 in Figure 9). In IR, the experiments were also stopped after 5 min of mixing. This corresponds in this case to the torque minimum with Vulcan 10H (see Figure 10). The mixing procedures are described in Table 5.

Sample	CB introduction	Ram down	Total time of mixing
BR/CD2038 before BIT	after 1min of mixing the rubber	160 s	5 min
BR/Vulcan 10H before BIT	after 1min of mixing the rubber	160 s	5 min
BR/CD2038 after BIT	after 1min of mixing the rubber	160 s	20 min
BR/Vulcan 10H after BIT	after 1min of mixing the rubber	160 s	20 min
IR/CD2038 before BIT	after 2 min of mixing the rubber	260 s	5 min
IR/Vulcan 10H before BIT	after 2 min of mixing the rubber	260 s	5 min
IR/CD2038 after BIT	after 2 min of mixing the rubber	260 s	20 min
IR/Vulcan 10H after BIT	after 2 min of mixing the rubber	260 s	20 min

Table 5: Mixing procedures for the characterized blends.

IV.2.1. Observations of the compounds by electronic microscopy

Because of the large content of carbon black, it was not possible to observe the samples by optical microscopy. We thus used scanning electronic microscopy (S.E.M.) to characterize them. The preparation of the samples is described in Annex 2. The use of a solution of osmium tetroxide (OsO_4) as a staining agent enabled us to differentiate the carbon blacks from the elastomer. Carbon blacks appeared as black and the elastomer as bright. The samples were stained for two hours.

IV.2.1.1. In BR

As we can see in figures 12a and 12c, the blends are not homogeneous before the B.I.T. There are still large agglomerates of tens of microns in diameter. So with both carbon blacks, the dispersion is far from being finished.

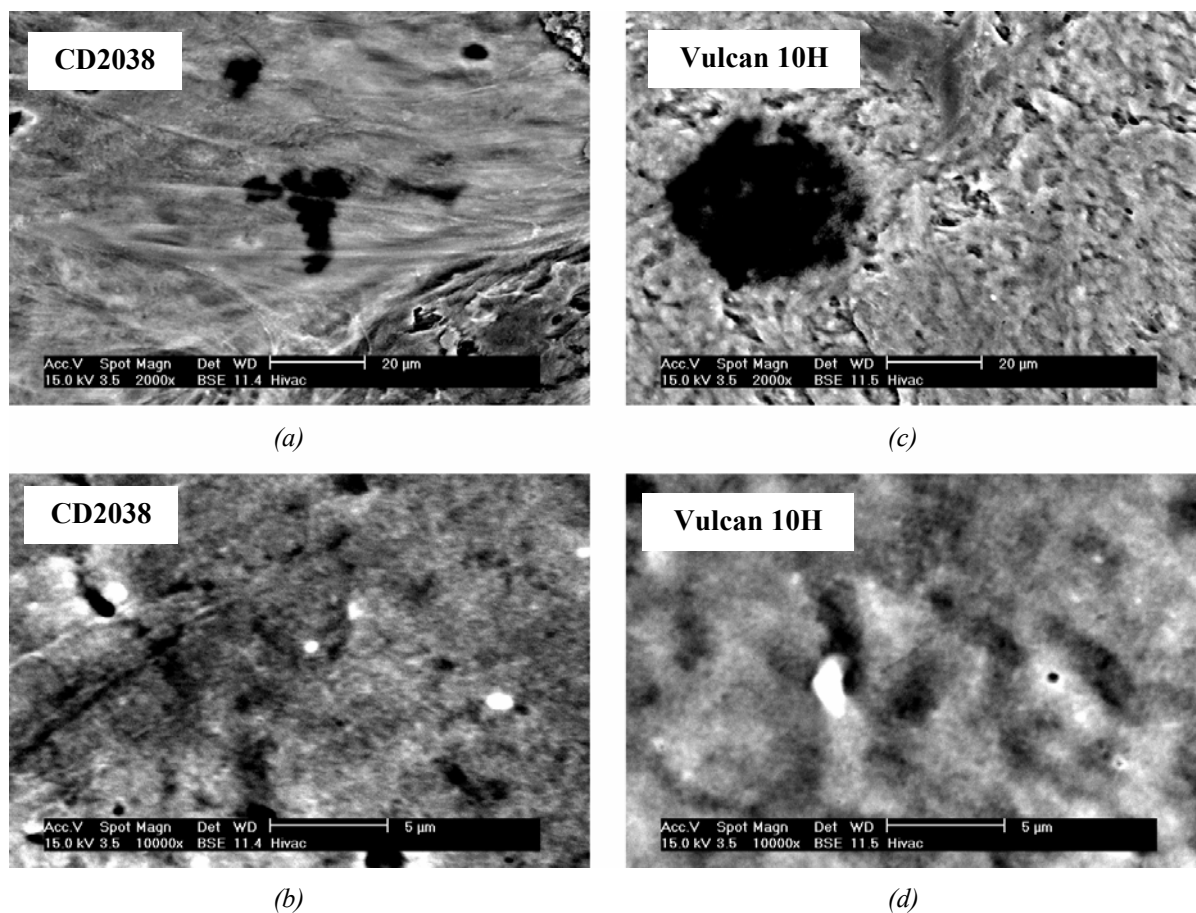


Figure 12: BR/50 phr of carbon black before B.I.T: (a) CD2038, magnification $\times 2000$, (b) CD2038, magnification $\times 10000$, (c) Vulcan 10H, magnification $\times 2000$, (d) Vulcan 10H, magnification $\times 10000$.

With a larger magnification (see figures 12b and 12d), one can distinguish smaller particles of carbon black. Most particles have a size below the micron size. These qualitative observations do not highlight significant differences between the two carbon blacks although the torques during mixing are completely different after 5 min of mixing. They only enable us to confirm that before the B.I.T. the blends are still non-homogeneous.

Pictures of the blends sampled after the B.I.T. are completely different (Figure 13). There is no contrast between the carbon black and the elastomer anymore. This can be explained by a better homogeneity of the blends coupled with a smaller particle size. We thus have a good level of dispersion in both blends after the B.I.T.

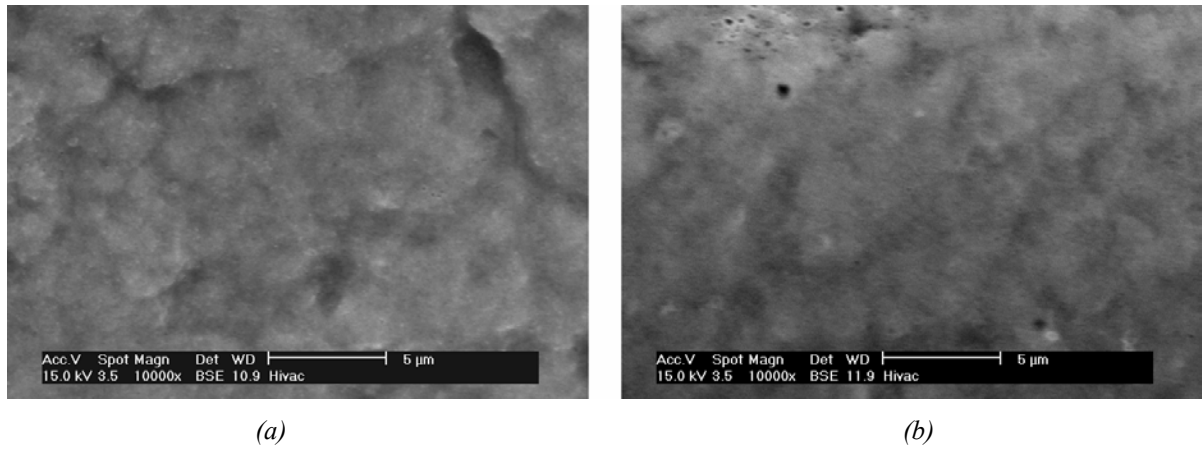


Figure 13: BR/50 phr of carbon black after the B.I.T: (a) CD2038, magnification x10000, (b) Vulcan 10H, magnification x10000.

IV.2.1.2. In IR

As in BR, the blends are not homogeneous before the B.I.T (see figure 14). However we do not observe any large agglomerates of tens of microns in diameter but are able to distinguish dark zones from brighter zones, which are probably due to a poor distribution. Here again, there is no significant difference between the two carbon blacks after 5min of mixing.

As in BR, pictures of the blends sampled after the B.I.T. are completely different (Figure 15). The lack of contrast between the carbon black and the elastomer can be explained by a better dispersion and distribution (below the micron size).

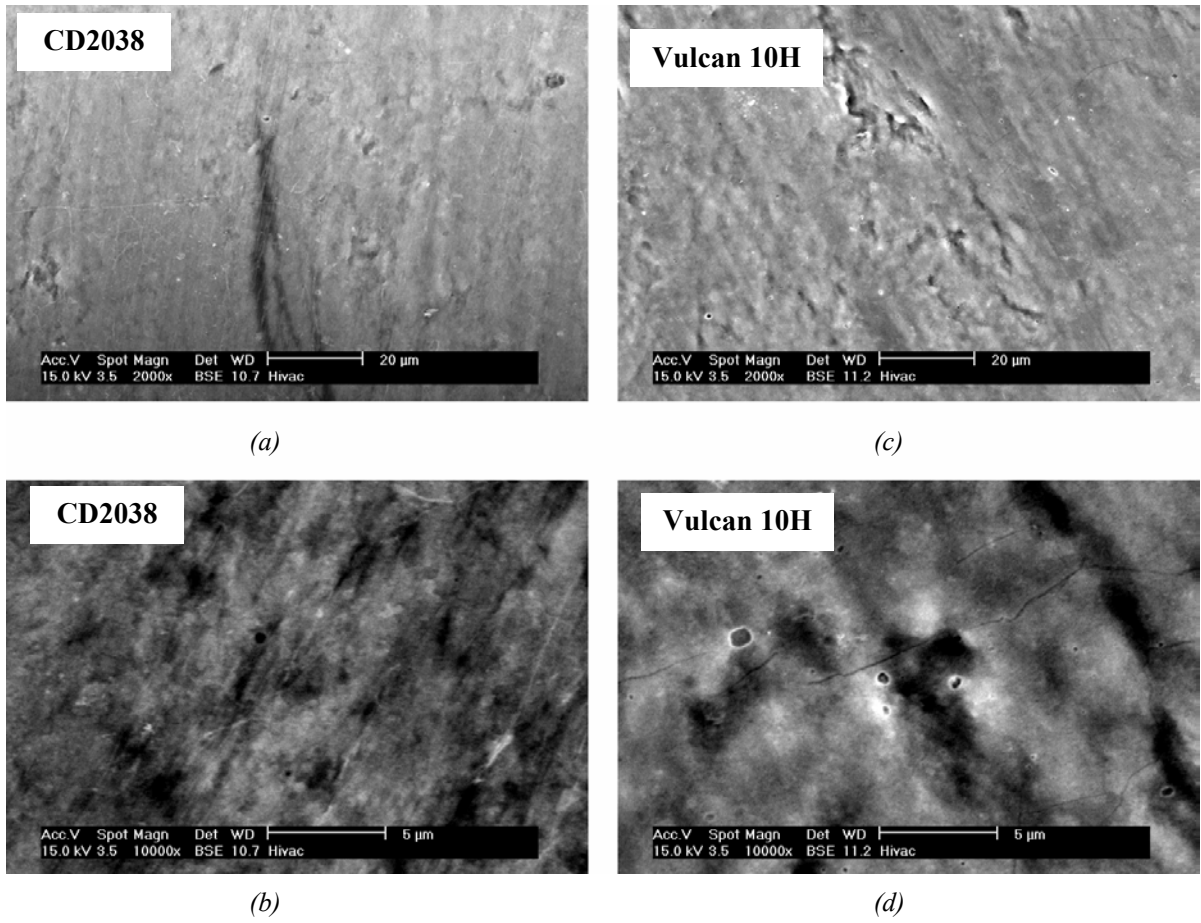


Figure 14: IR/50 phr of carbon black before the B.I.T: (a) CD2038, magnification x2000, (b) CD2038, magnification x10000, (c) Vulcan 10H, magnification x2000, (d) Vulcan 10H, magnification x10000.

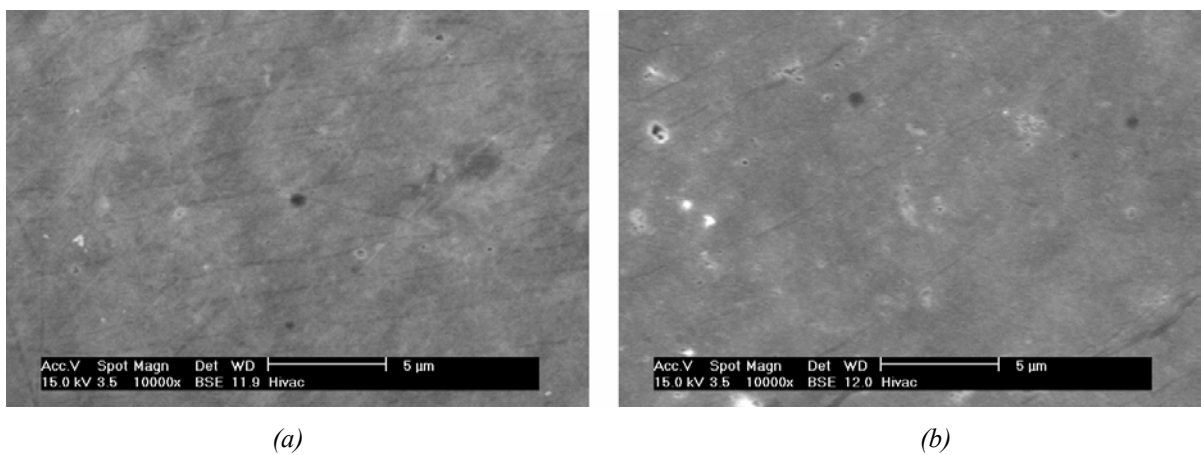


Figure 15: IR/50 phr of carbon black after the B.I.T: (a) CD2038, magnification x10000, (b) Vulcan 10H, magnification x10000.

IV.2.2. Rheology of the compounds

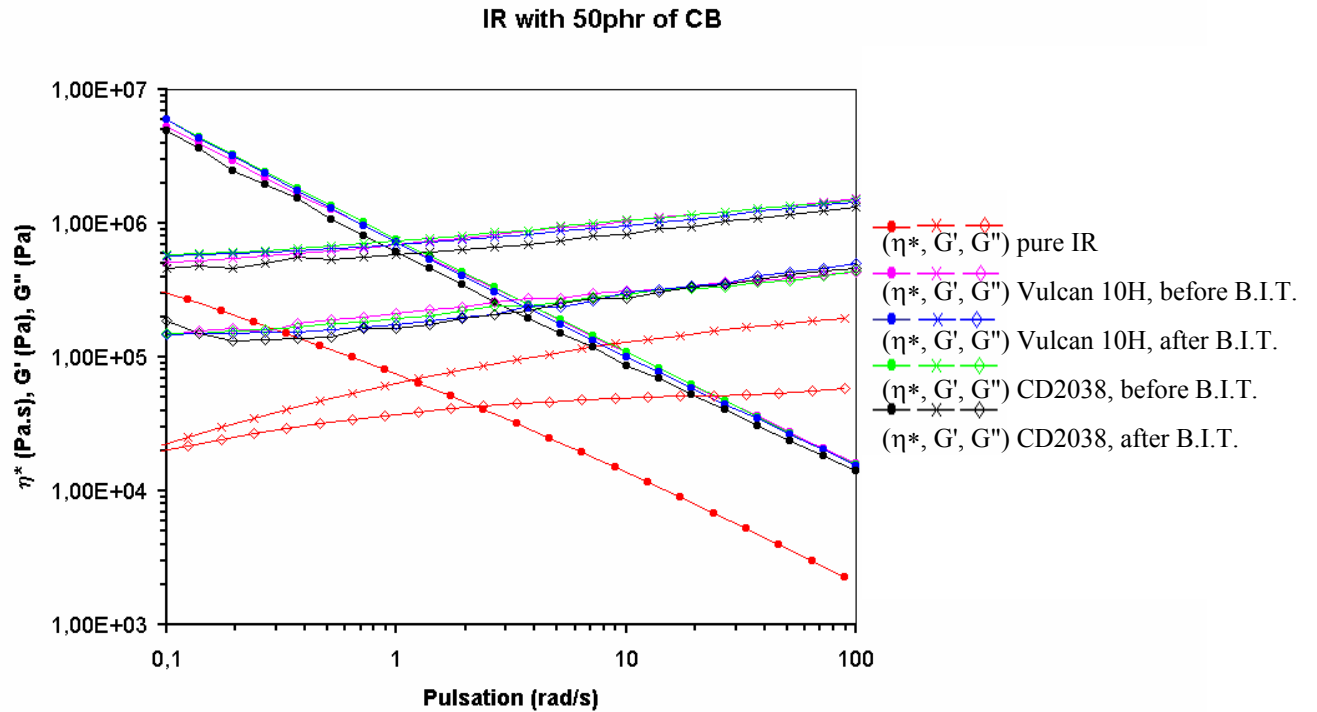
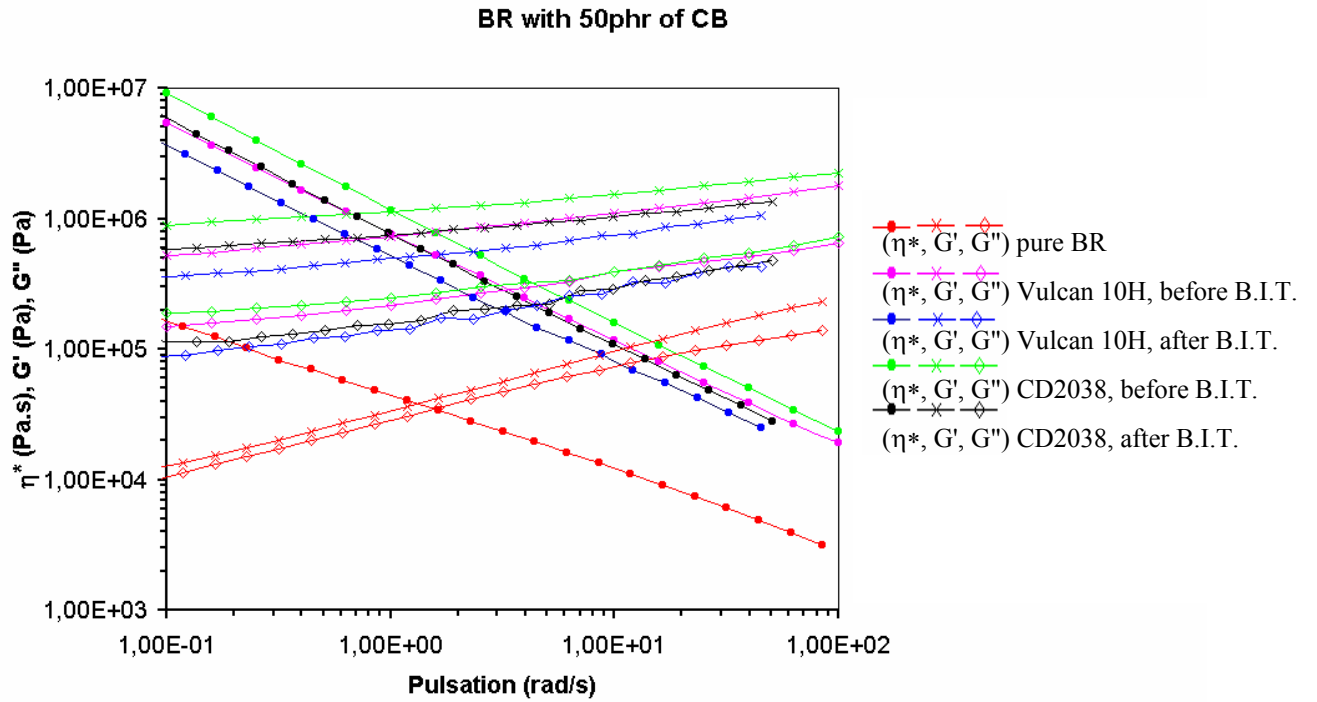
Rheology measurements were carried out on the different compounds sampled before and after the B.I.T. The complex viscosity, the storage and loss moduli were measured with a RMS800 Rheometrics rheometer using a plate and plate geometry (8mm in diameter). We used a 0.2% strain, which is in the linear viscoelasticity field, for a pulsation range between 0.1rad/s and 100rad/s. The temperature was fixed at 160°C which corresponds to a mean value of temperature in the compounds after 5 min of mixing. The complex viscosity, G' and G'' versus pulsation are plotted in Figure 16 for BR and in Figure 17 for IR. For sake of comparison, data of the pure elastomers are also plotted.

In BR, the first point is that before or after the B.I.T, the blend BR/CD2038 is slightly more viscous and more elastic than the blend BR/Vulcan 10H. The higher structure of CD2038 seems to result in a higher elasticity and viscosity of the blend than with the Vulcan 10H. The more reinforcing character of the high structured filler can be at the origin of this larger viscosity. In principle, the higher the structure is, the larger the surface area of the aggregates is and thus the larger the quantity of adsorbed chains should be. The effective volume fraction of filler (carbon black + bound rubber) should increase. This should lead to a larger viscosity of the elastomer filled with the high structured carbon black in comparison with the low structured one.

The second point is that the rheological behavior of the blends sampled before and after the B.I.T. are different. The viscosity, the loss and the storage moduli are lower after the B.I.T. than before with both carbon blacks. This can be explained by a better dispersion. In any case, since the decrease in viscosity and elasticity after the BIT is observed with both carbon blacks, these measurements do not enable us to detect different level of dispersion for both carbon blacks before the B.I.T. (after 5 minutes of mixing).

In IR, the rheological behavior of the blends before and after the B.I.T are not as different as in BR. It seems that the mechanism of dispersion is nearly achieved after 5 min of mixing. In comparison with blends based on BR, this indicates a faster dispersion in blends based on IR.

When comparing the two carbon blacks, we did not detect any significant differences in viscosity or elasticity. There seems to be no effect of the carbon black structure in IR.



V. CONCLUSIONS

The experiments carried out in a mixer with a low content of carbon black (0.1phr) showed that the dispersion, considering the size reduction of the carbon black agglomerates, is faster in SBR than in IR and than in BR. This phenomenon cannot be explained by simple considerations of applied shear stresses induced by the suspending fluids, the lower stresses being induced by SBR.

The experiments carried out with a high content of carbon black (50phr) allowed the measurement of the B.I.T. with the two carbon blacks in BR and in IR, but not in SBR. The elapsed time between ram down and B.I.T. was shorter in IR than in BR. This result, coupled with S.E.M. observations and rheological measurements before and after the B.I.T., indicates a faster incorporation and dispersion in IR than in BR. A longer time was necessary to put the ram into its operating position in SBR than in BR and IR. A possible reason for not being able to measure the B.I.T. in SBR could be that the B.I.T. was shorter than the time necessary to incorporate the carbon black into the mixing chamber.

These conclusions based on elastomers containing 50phr of carbon black are similar to the ones obtained on blends with a low content of carbon black. The slowest dispersion was measured in BR and although the wetting is probably the longest in SBR, the dispersion is probably the fastest.

The interpretation of the different behavior of the two carbon blacks is more delicate. Although in IR, the B.I.T. is slightly shorter with the more structured carbon black as reported in the literature [Cotten 1984, Dizon 1976], it is the contrary in BR. The comparison of the power curves let us think that the difference in behavior in the two elastomers is related to the balance between the incorporation rate and the dispersion rate. It should be recalled that as soon as the carbon black is introduced into the chamber, particles are not only wetted by the matrix but are also broken up. The measured torque results from the combination of these two phenomena. If the incorporation is dominated by the wetting process, the torque is expected to decrease (due to the decrease of the total volume in the mixing chamber). But if dispersion is important during the incorporation step, the torque should increase due to the increase of carbon black content inside the matrix (increase of viscosity). Considering the effect of the filler structure, it is expected that the dispersion step should be faster for a more structured filler but that their incorporation should be longer [Blow and Hepburn 1987].

In BR, where the dispersion process is slow, the incorporation and dispersion steps can be distinguished. And the measured torque shows that the incorporation of the carbon black in BR is longer for the CD2038. Even if we assume that the dispersion rate should be larger in the step dominated by the dispersion, it seems that the initial delay cannot be recovered.

In IR, the dispersion kinetics are definitively faster than in BR. We do not clearly observe a decrease of the torque during the first step of mixing. This can be explained by:

- either the poor wetting of the agglomerates by IR, and therefore a very slow incorporation of the carbon black;
- and/or a fast dispersion.

These two phenomena should result in an increase of the torque as soon as the carbon black is introduced in the mixer: this corresponds to what is observed for the CD2038. For the Vulcan 10H, a slight minimum of the torque is recorded which could mean that the incorporation step is dominated by the wetting phenomena and thus that the dispersion should not be as important as for the CD2038. The dispersion being more efficient for the more structured carbon black, the B.I.T. is reached more rapidly.

This explanation assumes that discrepancies in kinetics of dispersion between the two carbon blacks are stronger in IR than in BR but torque measurements alone do not enable us to validate this hypothesis. A careful study of the effect of the state of dispersion on the viscosity at different stages of mixing is necessary to fully describe the mixing operation.

The mixing experiments will be discussed using the rheo-optical observations in the next chapter.

REFERENCES

- [Blow and Hepburn 1987] C. M. Blow, C. Hepburn, *Rubber technology and manufacture* (Butterworths, 1987).
- [Cantaloube 1996] B. Cantaloube, 4èmes journées franco-allemandes du caoutchouc., Paris (1996).
- [Cotten 1984] G. R. Cotten, *Rubber Chem. Technol.* **57**, 118-133 (1984).
- [Dizon 1976] E. S. Dizon, *Rubber Chem. Technol.* **49**, 12-27 (1976).
- [Funt 1986] J. M. Funt, *Rubber World* **February**, 21-32 (1986).
- [Herbert and Brantley 1985] L. Herbert, J. Brantley, *Rubber World* **February**, 30-33 (1985).
- [Leblanc 1996a] J. L. Leblanc, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **49**, 258-266 (1996a).
- [Leblanc 1996b] J. L. Leblanc, *Rhéologie des élastomères et mise en oeuvre des polymères* (ARTEL, 1996).
- [Palmgren 1984] H. Palmgren, *Rubber Chem. Technol.* **48**, 462-494 (1984).

CHAPITRE II.5

Bilan rhéo-optique/malaxeur.

Ce chapitre récapitulatif rassemble les principales informations concernant la dispersion d'agglomérats dans des élastomères tirées des expériences de rhéo-optique et de celles réalisées à l'aide d'un malaxeur. Nous allons montrer que la rhéo-optique (bien que limitée à des conditions expérimentales bien spécifiques (faibles concentrations en noir, taux de cisaillement limités)) permet d'expliquer une partie des résultats obtenus lors de la préparation de mélanges élastomère/noir de carbone dans un malaxeur.

Le travail que nous avons réalisé sur la dispersion de charges poreuses (essentiellement sur les agglomérats de noir de carbone) dans des élastomères aussi bien à l'aide d'outils rhéo-optiques qu'avec un malaxeur montre bien la complexité des mécanismes engendrés dans les systèmes charge poreuse/élastomère. Cette étude montre que les comportements observés sur ces systèmes sont très différents des mécanismes observés sur des fluides newtoniens et que chaque couple charge/élastomère semble avoir un comportement unique. Néanmoins, en réunissant toutes les informations apportées par l'approche rhéo-optique sur les différents couples, nous verrons qu'il est possible de trouver des paramètres permettant d'expliquer les différents comportements. Nous verrons aussi que l'approche rhéo-optique amène des éléments d'information permettant d'expliquer les différences de comportement observés entre les différents couples noir/élastomère dans un malaxeur.

Principales informations apportées par les expériences de rhéo-optique

Les mécanismes de dispersion observés, les contraintes critiques pour les différents mécanismes et les conclusions tirées de l'ensemble des données permettant d'expliquer le comportement de chaque couple noir/élastomères sont résumés dans le tableau ci-après. Les essais sur la silice sont aussi rappelés dans la mesure où, combinés aux expériences sur le noir, ils ont permis de conclure sur le rôle de certains paramètres dans la dispersion et d'émettre des hypothèses sur le phénomène de décohésion.

Elastomères	BR	IR	SBR
SILICE			
Observations	[Temps de latence] _{BR} <[Temps de latence] _{IR} <[Temps de latence] _{SBR} [Imprégnation] _{BR} >[Imprégnation] _{IR} >[Imprégnation] _{SBR} [Contrainte décohésion] _{BR} >[Contrainte décohésion] _{IR} >[Contrainte décohésion] _{SBR}		
Conclusion	[Mouillage agglomérat] _{BR} >[Mouillage agglomérat] _{IR} >[Mouillage agglomérat] _{SBR}		
NOIR DE CARBONE			
Contraintes critiques de dispersion	σ _a >0,18 MPa	σ _a >0,15 MPa	σ _a >0,06 MPa
Mécanismes de dispersion	Erosion avec 2 mécanismes, pas d'effet de la structure du noir	Erosion pour le noir le plus structuré avec 2 mécanismes, décohésion sans rupture	Rupture induite par la décohésion pour le noir le plus structuré, décohésion sans rupture pour l'autre noir
Hypothèse par rapport à l'érosion	[Imprégnation] _{BR} >[Imprégnation] _{IR} >[Imprégnation] _{SBR}		
Contraintes critiques de décohésion	σ _a >0,3 MPa	σ _a =0,13 MPa	σ _a =0,06 MPa
	Mêmes contraintes de décohésion dans la silice		
Hypothèses sur mécanisme de décohésion	Rupture cohésive et Condition nécessaire pour ne pas avoir décohésion = bon mouillage		
Conclusions sur décohésion	[Cohésion] _{BR} >[Cohésion] _{IR} >[Cohésion] _{SBR} [Mouillage] _{BR} >[Mouillage] _{IR} >[Mouillage] _{SBR}		
Conséquences sur les cinétiques de dispersion	Forte imprégnation Forte cohésion du noir Pas d'effet de la structure Erosion	Faible imprégnation 1. Erosion 2. Rupture (pas observée) Effet de la structure	Pas d'imprégnation Faible cohésion du noir Rupture Effet de la structure
	[Dispersion] _{BR} = la plus lente et [Dispersion] _{SBR} = la plus rapide		

Quelques précisions sur la terminologie : lorsque l'on parle de mécanismes de décohesion (ou encore de contraintes critiques de décohesion), il s'agit de décohesion au niveau de l'interface charge/elastomère. Cette décohesion correspondant à une rupture cohésive, on déduit des contraintes de décohesion une information sur la cohésion de la matrice (meilleure cohésion du BR). Lorsque l'on parle de cohésion du noir, il s'agit de la cohésion entre-aggrégats. On attribue une meilleure cohésion du noir dans le BR à son imprégnation par celui-ci.

Les principales informations apportées par les expériences de rhéo-optique sont bien sûr les différents mécanismes de dispersion selon le couple élastomère/noir. Mais la combinaison de l'ensemble des données permet surtout de mieux les comprendre. Les mesures rhéo-optiques montrent l'importance du degré d'imprégnation des agglomérats par l'élastomère sur le mécanisme de dispersion.

Ainsi le degré d'imprégnation détermine la cohésion des agglomérats. Il détermine la contrainte hydrodynamique à appliquer pour disperser la charge et le mécanisme de dispersion. Ainsi le BR, pour lequel le mouillage du noir est le meilleur, imprègne rapidement l'agglomérat. La cohésion des agglomérats résultant de cette imprégnation est donc plus élevée que dans les autres élastomères. La cohésion des agglomérats est alors principalement liée à la résistance élastique du liquide interstitiel entre les agrégats. A l'opposé, le SBR étendu à l'huile, qui présente de mauvaises propriétés de mouillage par rapport au noir, met un certain temps pour mouiller l'agglomérat. L'imprégnation de l'agglomérat par le SBR est quasi-inexistante. La cohésion des agglomérats de noir est en comparaison de l'agglomérat imprégné beaucoup plus faible. Ceci explique qu'à même contrainte appliquée (contrainte permettant de disperser dans les deux cas), dans le BR les agglomérats sont seulement érodés, alors que dans le SBR les agglomérats sont rompus. Le mécanisme de rupture est évidemment beaucoup plus efficace pour disperser une charge.

Le degré d'imprégnation explique aussi, qu'en fonction de celui-ci, on pourra discerner ou non un effet de la structure du noir de carbone sur la dispersion. Ainsi, si l'imprégnation est trop importante (cas du BR), les deux noirs ont le même comportement. Si l'imprégnation est faible ou inexistante (cas de l'IR ou du SBR), les deux noirs de structures différentes ont un comportement différent. On retrouve que le noir le plus structuré est plus facile à disperser.

Principales informations apportées par les expériences sur le malaxeur

Les principaux résultats des essais de dispersion sur malaxeur sont résumés dans le tableau ci-dessous.

élastomère	BR	IR	SBR
FAIBLE CONCENTRATION			
Contrainte maximale appliquée	$\sigma_a=0,47$ MPa	$\sigma_a=0,25$ MPa	$\sigma_a=0,22$ MPa
Dispersion	[Dispersion] _{BR} plus lente que [Dispersion] _{IR} , plus lente que [Dispersion] _{SBR}		
FORTE CONCENTRATION - Mesures de B.I.T.			
Introduction (piston baissé au maximum)	[Temps d'introduction] _{BR} <[Temps d'introduction] _{IR} <[Temps d'introduction] _{SBR}		
Incorporation (minimum du couple)	Incorporation plus longue pour le noir le plus structuré	Incorporation peu visible pour le noir le plus structuré	Pas observé
	[Temps d'incorporation] _{BR} >[Temps d'incorporation] _{IR} >[Temps d'incorporation] _{SBR}		
Dispersion (B.I.T.)	B.I.T. plus long pour le noir le plus structuré	B.I.T. plus court pour le noir le plus structuré	Pas observé
	[Dispersion] _{BR} plus lente que [Dispersion] _{IR} , plus lente que [Dispersion] _{SBR}		

Les mesures du couple sur malaxeur montrent aussi un comportement particulier pour chaque couple noir/élastomère. Les principales informations apportées par les expériences sur le malaxeur concernent les temps d'incorporation et de mouillage et les cinétiques de dispersion.

Interprétation des données sur malaxeur en fonction des mesures en rhéo-optique

Nous pouvons maintenant voir que les conclusions tirées des mesures en rhéo-optique permettent d'interpréter certains des résultats obtenus à partir des mesures sur malaxeur.

La première remarque que l'on peut faire en comparant les contraintes maximales appliquées dans le malaxeur en considérant la matrice seule, est que les contraintes maximales sont largement supérieures à celles déterminées en rhéo-optique. Il est donc normal qu'il y ait dispersion du noir dans le malaxeur.

Que ce soit à faible ou à forte concentration, les essais sur malaxeur montrent que la dispersion est plus lente dans le BR que dans l'IR puis dans le SBR. Cet ordre est tout à fait logique si l'on considère l'imprégnation différente des agglomérats en fonction de l'élastomère, comme nous l'avons observé en rhéo-optique. L'imprégnation du noir devrait être importante dans le BR et quasi-inexistante dans le SBR. Par ailleurs, nous avons aussi vu que cette différence de degré d'imprégnation jouait sur le mécanisme de dispersion. Les observations en rhéo-optique ont montré que le noir dans le BR se dispersait via un mécanisme d'érosion. A imprégnation des agglomérats égale, la rupture impliquant des contraintes hydrodynamiques bien plus élevées que celles pour avoir érosion (aire à fracturer plus importante), il est tout à fait raisonnable de penser que les contraintes appliquées dans le malaxeur n'ont pas permis de rompre les agglomérats imprégnés. Si c'est le cas, la dispersion dans le BR va se faire principalement par érosion (mécanisme lent) alors que dans le SBR, elle va avoir lieu principalement par ruptures successives (mécanisme rapide). Le cas de l'IR est intermédiaire.

Les temps d'introduction du noir sont aussi cohérents avec les informations sur le mouillage par les différentes matrices. Le temps pour que le piston atteigne sa position de travail dans le malaxeur après l'introduction du noir dépend non seulement du facteur de remplissage et du type de charge, mais également du temps de processus de mouillage des charges [Leblanc 1996]. Ainsi, à même taux de remplissage et pour une même charge, la classification des temps d'introduction du noir dans la chambre de malaxage traduit un mouillage plus lent dans le SBR, que dans l'IR, le mouillage étant le plus rapide dans le BR. Cette classification est en accord avec celle tirée des expériences en rhéo-optique concernant les propriétés de mouillage des différents élastomères par rapport au noir de carbone. Les temps de latence mesurés sur la silice donnent aussi le même ordre de cinétique de mouillage.

Les différences sur l'évolution du couple mesuré dans le malaxeur entre le BR et l'IR pour les deux noirs de carbone s'expliquent aussi par des différences d'imprégnation des deux matrices. Dans le BR, on peut imaginer que les agglomérats vont être immédiatement imprégnés, la cinétique de dispersion va donc tout de suite être lente. Ainsi, la diminution du couple après l'introduction de la charge, diminution traduisant l'incorporation de la charge dans la matrice, peut être facilement mesurée car elle n'est pas masquée par une augmentation rapide du couple liée à la dispersion des charges. On observe une incorporation plus lente avec le noir le plus structuré car c'est celui pour lequel le remplissage des pores sera le plus long (plus de vide entre les agrégats). Une fois le noir incorporé, les cinétiques de dispersion des deux noirs devraient être assez équivalentes (pas d'effet de la structure du fait de la forte imprégnation). La différence de temps de dispersion total entre les deux noirs est donc déterminé par la différence de temps d'incorporation. Cela explique que le noir le plus structuré ait un temps de dispersion total plus long que le noir le moins structuré alors la dispersion d'une charge non imprégnée fortement structurée est censée être plus rapide. Dans l'IR, de part les temps de malaxage

considérés, l'imprégnation est sans doute négligeable, la cinétique de dispersion est beaucoup plus rapide et entraîne une augmentation immédiate du couple, ne permettant pas de mesurer la diminution du couple liée à la diminution du volume total dans la chambre. L'imprégnation étant peu importante, la cohésion des agglomérats sera essentiellement liée à leur structure, d'où une dispersion plus rapide pour le noir le plus structuré.

Il est intéressant de noter que les informations obtenues en rhéo-optique dans des conditions académiques permettent d'expliquer certains points des mesures de couple effectuées dans des conditions très différentes (milieu concentré, pression importante). Cette interprétation repose sur un certain nombre d'hypothèses (par exemple rupture impossible des agglomérats de noir imprégnés, temps de latence dans les noirs inconnus, effet de la concentration négligé, effet de la pression dans le malaxeur supposé forcer le mouillage et l'imprégnation...) qu'il serait intéressant de valider.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce travail était de montrer que, dans la suite logique des études qui avaient été réalisées précédemment au CEMEF, la rhéo-optique permet d'étudier des systèmes qui se rapprochent de mélanges industriels. Ce travail comprenait donc deux parties:

- la première partie avait pour objet de montrer qu'il était possible d'étudier, sous cisaillement, une évolution de morphologie dans le cas de **mélanges concentrés immiscibles**. Nous nous sommes intéressés à un cas particulier d'inversion de phases induite par un cisaillement simple
- la deuxième partie était consacrée à la **dispersion de charges** (agglomérats de noir de carbone et de silice) **dans des fluides fortement viscoélastiques** (fluides modèles viscoélastiques et élastomères commerciaux utilisés dans l'industrie du pneumatique). L'objectif était non seulement d'étudier les mécanismes de dispersion par rhéo-optique mais aussi de voir s'il était possible d'expliquer les variations du couple enregistré pendant la préparation d'un mélange chargé en noir dans un mélangeur interne au vu des informations obtenues sur les mécanismes de dispersion par rhéo-optique.

La première partie de ce travail a impliqué la recherche d'un couple de polymères immiscibles et la détermination de conditions de cisaillement permettant d'observer et d'induire une inversion de phases par un cisaillement simple. L'étude a permis de montrer la complexité de ce mécanisme et de déterminer certains des paramètres le contrôlant. Les conditions expérimentales et les principaux résultats de ce travail sont rappelés ci-dessous.

- ❑ Nous avons choisi de travailler sur un système composé par une phase isotrope et une phase biréfringente. Ce choix permet, en travaillant entre polariseurs croisés, de distinguer les deux phases et de pouvoir les identifier. L'inversion de phases en écoulement est induite en jouant sur le **rapport des viscosités** des deux composants via le taux de cisaillement.
- ❑ Notre étude montre que le mécanisme d'inversion de phase a lieu à travers une succession de morphologies transitoires. Mais la morphologie finale est la résultante d'un équilibre entre **les temps de rupture des filaments** de chaque phase et de leur **coalescence**. Ainsi, l'inversion de phases ne pourra avoir lieu que dans la mesure où **la quantité de déformation** imposée au système est suffisante (quantité de déformation suffisante pour rompre tous les filaments de la phase initialement continue).
- ❑ Parmi les nombreux modèles d'inversion de phases proposés dans la littérature permettant de déterminer la morphologie finale des mélanges en fonction de leur concentration, seuls ceux qui tiennent également compte de l'effet de l'écoulement sur **la géométrie des inclusions** permettent d'expliquer les morphologies observées, comme notamment l'irréversibilité du mécanisme d'inversion de phases dans notre système.

Le rôle de l'élasticité sur la morphologie d'équilibre n'a pas été clairement établi. A rapport de viscosités constant et pour un rapport des modules élastiques variant de 1 à 0,5, nous n'avons pas pu observer un effet notable de l'élasticité sur la morphologie finale. Il aurait sans doute fallu explorer une variation d'élasticité plus grande. Mais il devient alors difficile de la découpler de la viscosité. Néanmoins, il est sûr que l'élasticité de chaque composant va certainement jouer sur la quantité de déformation nécessaire à l'établissement de la morphologie d'équilibre. Ainsi pour correctement corrélérer la déformation nécessaire à l'établissement de la nouvelle morphologie d'équilibre avec des modèles de rupture de filament, il aurait fallu tenir compte de l'influence de l'élasticité de la matrice et des inclusions sur ces temps de rupture mais également du rôle de la concentration sur les cinétiques de coalescence.

La rhéologie des mélanges étant directement liée à leur morphologie, la suite logique de ce travail serait d'étudier la réponse rhéologique de ces mélanges, en continu, pendant un mécanisme d'inversion de phases et de corrélérer les mesures aux observations optiques.

Une dernière étape serait de réaliser le même type d'expérience sur d'autres couples de polymères immiscibles, notamment sur des mélanges thermoplastiques.

La deuxième partie consacrée à l'étude de la dispersion de charges isolées dans des élastomères (fluides fortement viscoélastiques) comprenait plusieurs parties : une étude sur l'effet du caractère viscoélastique sur le mouvement de particules et sur l'érosion de charges poreuses avec des solutions de polymères, l'étude rhéo-optique des mécanismes de dispersion dans des matrices élastomères, l'étude de la dispersion dans un malaxeur et une corrélation malaxeur/rhé-optique.

Les conditions expérimentales et les principales conclusions de cette partie sont présentées ci-dessous.

- ❑ Nous avons travaillé sur trois élastomères caractérisés par des structures moléculaires différentes et principalement deux noirs de carbone. Ceci a impliqué l'adaptation d'un rhéomètre contra-rotatif transparent, initialement utilisé au CEMEF à température ambiante avec des fluides faiblement visqueux, pour pouvoir travailler sur les systèmes à base d'élastomères (travail en température sur des fluides très visqueux).
- ❑ Le premier résultat de ce travail est que les *mécanismes de dispersion* dans des élastomères sont très *différents de ceux observés précédemment dans des fluides newtoniens*. Nous avons observé deux nouveaux mécanismes: une érosion par détachement de rubans et un phénomène de décohésion à l'interface élastomère/charge. Nous avons aussi montré que l'érosion dans une matrice viscoélastique est très réduite (contraintes d'érosion très élevées par rapport à dans des fluides newtoniens, cinétique très lente). Nous avons surtout montré que

l'imprégnation est un phénomène qui existe bien dans les élastomères et que c'est un des paramètres clés pour comprendre les différents comportements observés.

- ❑ La diversité des systèmes étudiés (différentes interactions élastomère/noir, différentes longueurs de chaînes) a permis d'observer des **comportements particuliers à chaque couple élastomère/charge**. L'analyse de l'ensemble des données a permis de montrer le rôle prépondérant de certains paramètres sur les mécanismes de dispersion. Les différents modes de dispersion peuvent être expliqués en considérant d'un côté, la contrainte hydrodynamique transmise dans l'agglomérat au niveau de l'interface à rompre et d'un autre côté, la contrainte de cohésion de cette interface fragment/agglomérat (si le fragment est petit, on parle d'érosion, si le fragment est gros, il y a rupture).
- ❑ Nous avons montré que le **caractère viscoélastique du fluide** jouait un rôle important dans les mécanismes de dispersion. L'élasticité est responsable du mouvement de rotation ralentie des charges (induisant une cinétique d'érosion lente) et la cohésion des agglomérats est renforcée par la viscoélasticité du fluide interstitiel entre les agrégats.
- ❑ Le **degré d'imprégnation** de l'agglomérat va à la fois jouer sur les contraintes à appliquer pour disperser (cohésion de l'interface fragment/agglomérat considérablement renforcée par la présence de ce fluide interstitiel et son caractère viscoélastique) et sur le mécanisme de dispersion (forte imprégnation : mécanisme d'érosion avec détachement de petits fragments, faible imprégnation : érosion par détachement de rubans).
- ❑ Nous avons mis en évidence un nouveau phénomène de décohésion. Les différents résultats nous ont amenés à supposer que la décohésion se passe via une rupture cohésive avec une condition nécessaire liée à des défauts de contact entre l'agglomérat et l'élastomère (dû à un mauvais mouillage de l'agglomérat par l'élastomère). Ainsi le **mouillage** de la charge par l'élastomère va également jouer directement sur les mécanismes de dispersion puisqu'il va influencer à la fois sur l'imprégnation et sur la décohésion.

Les mesures sur malaxeur ont confirmé que la mesure du couple dans cet outil permet, dans certains cas, de mettre en évidence des différences de comportement entre les différents couples élastomère/noir. Néanmoins l'interprétation de ces mesures seules est très délicate et loin d'être complètement comprise.

Nous avons montré que les observations faites en rhéo-optique dans des conditions académiques (agglomérats isolés, cisaillement simple) permettent néanmoins de comprendre certaines des mesures effectuées sur malaxeur (concentrations élevées, pressions importantes, écoulement complexe).

L'étude des mécanismes de dispersion de charges poreuses dans des élastomères par rhéo-optique s'est avérée riche en enseignements. Même si nous avons mis en évidence le rôle de quelques paramètres (mouillage, imprégnation, viscoélasticité), il reste à déterminer le rôle exact de nombreux autres

(densité de chaînes polymères adsorbées à la surface, longueur de chaînes polymères, densité d'enchevêtrement, élastomère en solution ou non...). L'interprétation que nous donnons pour les différents mécanismes de dispersion repose ainsi sur un certain nombre d'hypothèses dont certaines restent à valider. Les perspectives de ce travail sont donc multiples.

Par ailleurs, afin de mieux comprendre la dispersion dans le malaxeur, il sera important de déterminer l'effet de la concentration sur les mécanismes observés sur des agglomérats isolés (effet sur la décohésion ?, importance de la rupture par collision dans des élastomères ?) et l'effet d'une pression extérieure sur le phénomène de décohésion (ce phénomène est-il supprimé ?), le mouillage et l'imprégnation (ces mécanismes sont-ils accélérés ?).

ANNEXES

ANNEXE 1

Estimation des contraintes maximales dans le mélangeur interne

Nous nous sommes principalement inspirés de l'article de Palmgren [Palmgren 1984] pour estimer les contraintes maximales dans un mélangeur interne. Le calcul est basé sur un rotor de forme générale présenté sur la Figure A1-1.

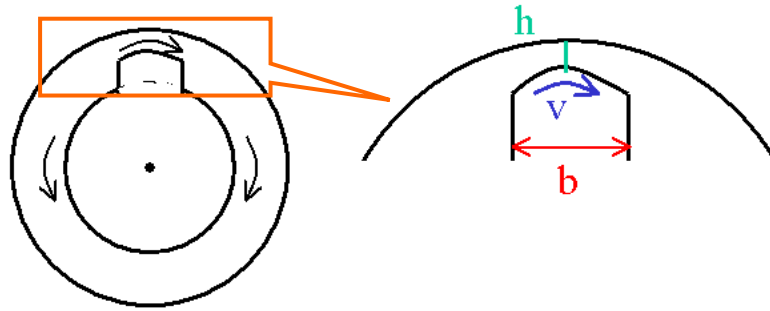


Figure A1-1 : Forme générale d'un rotor avec h la profondeur constante de la partie comprise entre l'hélice du rotor et de la chambre, b la largeur de l'hélice et v la vitesse du rotor.

Le taux de cisaillement maximal peut être approximé par :

$$\dot{\gamma} = v/h \quad (\text{Eq.A1-1})$$

Soit d le diamètre des rotors et V la vitesse en tr/min, le taux de cisaillement maximal devient :

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi}{60} \frac{dV}{h} \quad (\text{Eq.A1-2})$$

Les caractéristiques du HAAKE rheomix 600 sont : $d = 3.64\text{cm}$, $h = 0.14\text{ cm}$. On a donc la relation suivante pour le taux de cisaillement :

$$\dot{\gamma} \approx 1.4V \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (\text{Eq.A1-3})$$

Ainsi pour une vitesse de rotors de 50 tr/min, le taux de cisaillement maximal dans le mélangeur interne sera d'environ 70 s^{-1} .

Les contraintes maximales pour chaque élastomère pour ce taux de cisaillement sont présentés dans le tableau suivant :

Elastomère	η^* (Pa.s)	σ (MPa)
BR	6700	0.47
IR	3600	0.25
SBR	3100	0.22

Table A1-1 : Détermination des contraintes de cisaillement maximales (σ) atteintes dans le mélangeur interne à partir de la viscosité complexe (η^*) des élastomères mesurée à 70 rad/s à 80°C.

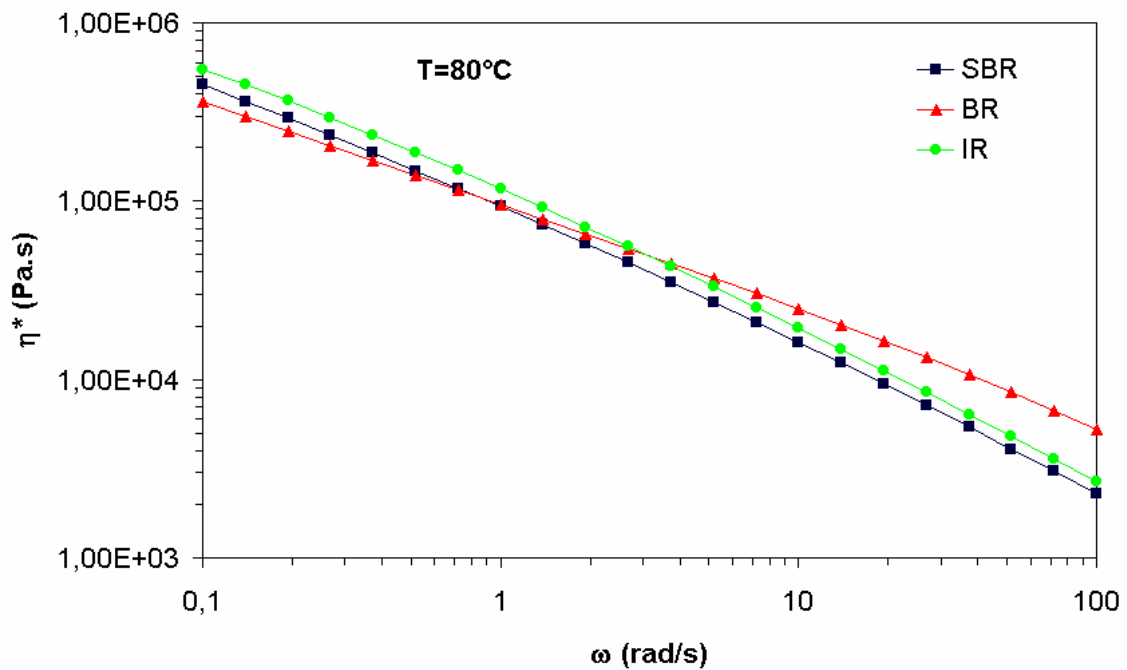


Figure A1-2: Viscosités complexes du BR, de l'IR et du SBR à 80°C

Référence

[Palmgren 1984] H. Palmgren, *Rubber Chem. Technol.* **48**, 462-494 (1984).

ANNEXE 2

Méthode de caractérisation par microscopie électronique à balayage (M.E.B.) d'élastomères chargés en noir de carbone

Le marquage au tétr oxyde d'osmium (OsO_4) a été utilisé pour améliorer le contraste entre l'élastomère et le noir de carbone en vue d'observations en microscopie électronique à balayage.

Une solution de marquage en diluant 2% d' OsO_4 dans de l'eau distillée a été préparée. La solution est laissée au repos pendant 24 heures pour une parfaite dilution. Cette solution est naturellement conservée dans un flacon en verre bien hermétique.

Pour la préparation des échantillons, nous avons, dans un premier temps, réalisé des films sous presse à 140°C et 100 bar. Puis un morceau de film est découpé et déposé directement sur un porte-échantillon en aluminium adapté au M.E.B. L'ensemble {film + porte-échantillon} est à son tour légèrement écrasé sous la presse à 140°C . Un léger bourrelet créé par l'écrasement du film contribue à son maintien sur le support (voir Figure A2-1).

Les échantillons (sur leur support) sont ensuite immergés dans la solution d'osmium d'une dizaine de minutes à quelques heures, selon les échantillons. Les échantillons sont ensuite rincés abondamment dans des bains successifs d'eau distillée et d'éthanol. Après séchage (12 heures environ), les échantillons sont recouverts d'un fin dépôt de carbone, ce qui facilite l'évacuation des charges électriques sous le faisceau d'électrons. Les échantillons sont ensuite observés au M.E.B.

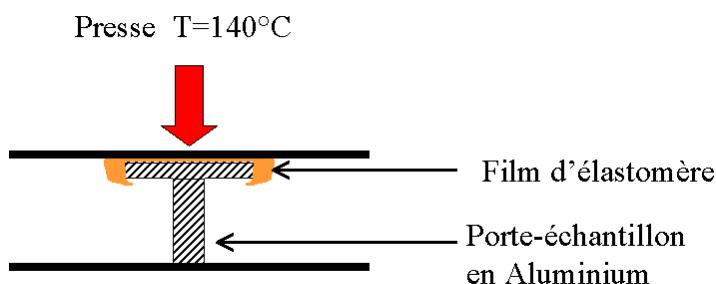


Figure A2-1 : Schéma de l'échantillon mis sous presse.

RESUME

Nous avons développé et utilisé des outils rhéo-optiques (microscopie optique) pour étudier in-situ des mécanismes de dispersion dans des mélanges complexes: des mélanges concentrés de polymères immiscibles et des mélanges polymères-charges poreuses.

Concernant les mélanges concentrés, nous avons étudié un mécanisme d'inversion de phases induit par un cisaillement simple dans des mélanges polydiméthylsiloxane-solution aqueuse d'hydroxypropylcellulose. L'inversion de phase a été induite par un cisaillement simple en jouant sur le rapport des viscosités de chaque phase. C'est un mécanisme long passant par une succession de morphologies transitoires. L'influence de la concentration, du taux de cisaillement et de l'élasticité sur la durée du régime transitoire et sur la morphologie finale ont été étudiés. La morphologie finale (inversion de phases ou raffinement de la morphologie initiale) est la résultante d'une compétition entre temps de rupture et coalescence des filaments de chaque phase.

Nous avons également étudié la dispersion d'agglomérats de noir de carbone dans des élastomères à l'aide d'un rhéomètre contra-rotatif et d'un mélangeur interne. Les mécanismes de dispersion d'agglomérats isolés sont différents par rapport à ceux identifiés dans des fluides newtoniens: contraintes critiques de dispersion plus élevées, cinétiques plus lentes et nouveaux mécanismes observés (détachement en ruban, décohésion). La cohésion des agglomérats est considérablement renforcée par le caractère viscoélastique du fluide qui les imprègne. Les mécanismes de dispersion dépendent directement du niveau d'imprégnation de ces agglomérats. En jouant à la fois sur les cinétiques d'imprégnations et sur le mécanisme de décohésion, le mouillage de l'élastomère vis-à-vis de la charge a également un rôle prépondérant sur les mécanismes de dispersion. Ces observations réalisées en rhéo-optique permettent d'expliquer certains comportements pendant la phase de malaxage.

Mots clés: rhéo-optique, inversion de phases, mélanges de polymères, élastomères, noir de carbone, silice, agglomérats, dispersion, érosion, imprégnation, décohésion

ABSTRACT

Rheo-optical tools (optical microscopy) were developed and used to study in-situ dispersion mechanisms in complex blends: concentrated immiscible polymer blends and polymer-porous filler blends.

Concerning concentrated polymer blends, a phase inversion mechanism induced by a simple shear was studied in polydimethylsiloxane-aqueous solution of hydroxypropylcellulose blends. The phase inversion was induced by a change of shear rate, due to viscosity ratio inversion. It is a long mechanism passing through different transient morphological stages. The effect of concentration, shear rate and elasticity on the duration of the transient flow and on the final morphology was investigated. The final morphology (phase inversion or refinement of the initial morphology) results from a competition between break-up and coalescence of the filaments of each component.

Dispersion of carbon black agglomerates embedded in elastomers was also studied with a counter-rotating rheometer and with an internal mixer. Dispersion mechanisms of isolated agglomerates are different from what was previously observed in Newtonian matrices: higher critical shear stresses for dispersion, slower kinetics and new observed mechanisms (ribbon peeling and debonding). The cohesion of agglomerates is widely reinforced by the viscoelastic character of the impregnating matrix. Dispersion mechanisms directly depend on the level of impregnation of these agglomerates. Affecting both impregnation kinetics and debonding mechanisms, the wetting of the filler by the elastomer has an important impact on the dispersion mechanisms. Finally, these rheo-optical observations do enable to explain some behaviors occurring during blending in a mixer.

Key words: rheo-optics, phase inversion, polymer blends, elastomers, carbon black, silica, agglomerates, dispersion, erosion, impregnation, debonding