



**HAL**  
open science

# Caractérisation et lois rhéologiques d'élastomères chargés à basse température pour la simulation du procédé d'extrusion

Alice Crié

► **To cite this version:**

Alice Crié. Caractérisation et lois rhéologiques d'élastomères chargés à basse température pour la simulation du procédé d'extrusion. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2014. Français. NNT : 2014ENMP0085 . tel-01201983

**HAL Id: tel-01201983**

**<https://pastel.hal.science/tel-01201983>**

Submitted on 18 Sep 2015

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

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

Ecole doctorale n° 364 : Sciences Fondamentales et Appliquées

## **Doctorat ParisTech**

### **T H È S E**

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**l'École nationale supérieure des mines de Paris**

**Spécialité "Science et Génie des Matériaux "**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Alice CRIÉ**

le 16 Juin 2014

**Caractérisations et lois rhéologiques d'élastomères chargés  
à basse température pour la simulation du procédé d'extrusion**

Directeur de thèse : **Bruno VERGNES**  
Co-encadrant de la thèse : **Rudy VALETTE**

#### **Jury**

**M. Ahmed ALLAL**, Professeur, Unité de Pau et du Pays de l'Adour  
**M. Jean-Charles MAJESTÉ**, Professeur, Université Jean Monnet, Saint-Etienne  
**M. Rémi DETERRE**, Professeur, Université de Nantes  
**Mme Claire BARITAUD**, Ingénieur de recherche, Michelin  
**M. Bruno VERGNES**, Directeur de Recherche, CEMEF, Sophia-Antipolis  
**M. Rudy VALETTE**, Maître-Assistant, CEMEF, Sophia-Antipolis

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur



# REMERCIEMENTS

L'étude présentée dans le manuscrit de thèse a été réalisée au Centre de Mise en Forme des Matériaux de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (Mines ParisTech), au sein du groupe de recherche Rhéologie, Polymères et Procédés (RPP), à Sophia-Antipolis ainsi qu'au Centre de Recherche Michelin de Ladoux à Clermont-Ferrand, d'Octobre 2010 à Novembre 2013. Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide précieuse de nombreuses personnes que je remercie sincèrement.

Je remercie très chaleureusement mes directeurs de thèse, Bruno Vergnes et Rudy Valette pour la grande qualité de leur encadrement scientifique de par leur expérience et leurs précieux conseils quant à l'interprétation des résultats, leur grand intérêt pour ces travaux et leur soutien exprimé tout au long de ces années.

Je remercie très sincèrement Claire Baritaud, ingénieure de recherche chez Michelin au Centre de recherche de Ladoux, pour son intérêt porté à mes travaux, sa disponibilité et son soutien.

Je tiens également à remercier Monsieur Jean-Charles Majesté, Professeur à l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne, et Monsieur Rémi Deterre, Professeur à l'Université de Nantes, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je leur suis très reconnaissante pour tout l'intérêt qu'ils y ont porté.

Je remercie également Monsieur Ahmed ALLAL, Professeur à l'Université de Pau et du Pays de l'Adour, pour m'avoir fait l'honneur d'être président de mon jury de thèse.

Mes remerciements vont aussi aux différentes personnes du laboratoire, Thierry Colin pour sa disponibilité et son aide précieuse au cours de ces trois années, Noëlle Billon pour nos discussions et son soutien dans les moments difficiles, Edith Peuvrel-Disdier et bien d'autres encore...

Je tiens aussi à remercier les Bretons (plus ou moins de souches), Thierry Aubry, Professeur des Universités et Julien Ville, Maître de conférences, tous deux à l'Université de Bretagne Occidentale, pour les bons moments lors des congrès mais aussi et surtout pour le soutien qu'ils ont pu m'apporter.

Un grand remerciement plus particulier à ma collègue de bureau et avant tout une grande amie, Sabrina. Sabrina, je n'oublierai jamais aussi nos mascottes de bureau (les moches) ! Un merci particulier aussi pour Antoinette (tu te reconnaitras...). Nos repas me manquent...

Merci à Benji, Yann, Noémie, Séb pour tous les moments passés ensemble.

Je remercie bien évidemment les thésards, postdocs et toutes les personnes que j'ai eu l'occasion de côtoyer durant ces trois années et qui ont contribué à la bonne humeur au labo. Vous vous reconnaitrez...

Enfin, je tiens à remercier ma famille et tout particulièrement mes parents pour leur soutien chaque jour non seulement tout au long de ces années mais depuis toujours.

Merci à Marc qui m'a tant soutenu et aidé dans la fin de la ligne droite, non pas la plus grande partie de la course mais la plus difficile...



# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE Généralités sur les caoutchoucs dans l'industrie du pneumatique .....</b>	<b>9</b>
<b>i.1. Le pneumatique (Source : Michelin) .....</b>	<b>11</b>
<b>i.2. Généralités sur la mise en forme des caoutchoucs .....</b>	<b>13</b>
i.2.1. Le calandrage.....	14
i.2.2. L'extrusion .....	14
i.2.3. Le moulage-cuisson .....	15
<b>i.3. Généralités sur les caoutchoucs (Curchod, 1984 ; Cheymol , 2006 ; Martinon, 1998) .....</b>	<b>16</b>
i.3.1. Les différentes familles d'élastomères.....	16
i.3.2. Le mélange élastomère .....	19
i.3.3. Les charges utilisées dans l'industrie du pneumatique (J.L.Leb Blanc, 2002 ; Fröhlich et al., 2004) .....	20
<b>i.4. But de l'étude .....</b>	<b>24</b>
<b>CHAPITRE I. Synthèse Bibliographique .....</b>	<b>25</b>
<b>I.1. Caractérisation rhéologique des mélanges élastomères et difficultés de mesures rencontrées... ..</b>	<b>27</b>
I.1.1. Caractérisation rhéologique des élastomères.....	27
I.1.2. Glissement à la paroi .....	33
I.1.3. Cristallisation sous contrainte .....	48
<b>I.2. Extrusion des mélanges élastomères .....</b>	<b>66</b>
I.2.1. Observation du remplissage dans les vis d'extrudeuse .....	67
I.2.2. Description des écoulements et du mélange dans les vis d'extrudeuse.....	70
<b>I.3. Modélisation de l'extrusion des mélanges élastomères .....</b>	<b>72</b>
I.3.1. La simulation du procédé d'extrusion et ses approximations (Agassant et al., 1996).....	72
I.3.2. Approche de l'extrusion des élastomères.....	78
<b>I.4. Conclusions .....</b>	<b>84</b>
<b>CHAPITRE II. Matériaux et Méthode expérimentale.....</b>	<b>85</b>
<b>II.1. Matériaux.....</b>	<b>87</b>
II.1.1. Le noir de carbone.....	87
II.1.2. Le SBR .....	87
II.1.3. Le caoutchouc naturel (NR).....	91
<b>II.2. Méthode expérimentale .....</b>	<b>93</b>
II.2.1. La rhéométrie capillaire : le Rhéoplast <sup>®</sup> .....	93
II.2.2. Conditions expérimentales.....	95
II.2.3. Méthode de dépouillement .....	97
<b>CHAPITRE III. Caractérisation rhéologique du SBR et de ses mélanges .....</b>	<b>101</b>
<b>III.1. Caractérisation rhéologique du SBR et de ses mélanges .....</b>	<b>103</b>
III.1.1. Caractérisation du SBR pur.....	103
III.1.2. Caractérisation du SBR chargé à 33% en masse en noir de carbone .....	117

III.1.3. Caractérisation des mélanges intermédiaires .....	131
<b>III.2. Comparaison des résultats et étude de l'influence du taux de charges .....</b>	<b>138</b>
III.2.1. Evolution de la contrainte et du taux de cisaillement critiques avec le taux de charges.....	138
III.2.2. Comparaison des vitesses de glissement .....	140
III.2.3. Comparaison des courbes de viscosité.....	141
III.2.4. Définition d'une loi de viscosité générale .....	144
<b>III.3. Conclusion .....</b>	<b>147</b>
<b>CHAPITRE IV. Caractérisation rhéologique du NR pur et chargé .....</b>	<b>149</b>
<b>IV.1. Caractérisation rhéologique du NR pur et chargé - Résultats.....</b>	<b>151</b>
IV.1.1. Caractérisation du NR pur .....	151
IV.1.2. Caractérisation du NR chargé.....	159
<b>IV.2. Etude du rhéodurcissement.....</b>	<b>172</b>
IV.2.1. Observations du phénomène.....	172
IV.2.2. Méthode de dépouillement .....	173
<b>IV.3. Comparaison rhéologique du NR pur et chargé - Discussion.....</b>	<b>179</b>
<b>IV.4. Conclusion .....</b>	<b>181</b>
<b>CHAPITRE V. Essais d'extrusion sur le mélange 1 (SBR charge à 33% en masse de noir de carbone) ..</b>	<b>183</b>
<b>V.1. Méthodes expérimentale et de dépouillements .....</b>	<b>185</b>
V.1.1. Extrudeuse utilisée pour les essais.....	185
V.1.2. Conditions expérimentales.....	187
V.1.3. Méthode de dépouillement des résultats.....	188
<b>V.2. Résultats et discussion .....</b>	<b>190</b>
V.2.1. Etude des mesures de la température matière .....	190
V.2.2. Résultats par configuration – Evolution des profils de pression et de température .....	192
V.2.3. Etude de l'influence de la température d'une des parties de l'extrudeuse sur le procédé... ..	204
V.2.4. Influence du procédé sur le matériau – Mesure de la fluidité et analyse de viscosité MOONEY .....	206
<b>V.3. Conclusion .....</b>	<b>208</b>
<b>CHAPITRE VI. Simulation numérique du procédé d'extrusion et comparaison aux résultats expérimentaux .....</b>	<b>209</b>
<b>VI.1. Modélisation 1D.....</b>	<b>211</b>
VI.1.1. Mise en place du code 1D .....	211
VI.1.2. Comparaison des résultats de la simulation numérique 1D aux résultats expérimentaux ..	217
VI.1.3. Conclusions sur le code 1D.....	229
<b>VI.2. Modélisation 3D.....</b>	<b>230</b>
VI.2.1. Mise en place du code 3D .....	230
VI.2.2. Comparaison des résultats de la simulation numérique 3D aux résultats expérimentaux ..	236
VI.2.3. Conclusions sur le code 3D.....	243
<b>VI.3. Conclusion sur la modélisation .....</b>	<b>244</b>

<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>245</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>249</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>259</b>



# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## GÉNÉRALITÉS SUR LES CAOUTCHOUCS DANS L'INDUSTRIE DU PNEUMATIQUE

---

<b>i.1. Le pneumatique (Source : Michelin) .....</b>	<b>11</b>
<b>i.2. Généralités sur la mise en forme des caoutchoucs .....</b>	<b>13</b>
i.2.1. Le calandrage.....	14
i.2.2. L'extrusion .....	14
i.2.3. Le moulage-cuisson .....	15
<b>i.3. Généralités sur les caoutchoucs (Curchod, 1984 ; Cheymol , 2006 ; Martinon, 1998) .....</b>	<b>16</b>
i.3.1. Les différentes familles d'élastomères.....	16
i.3.2. Le mélange élastomère .....	19
i.3.3. Les charges utilisées dans l'industrie du pneumatique (J.L.Léblanc, 2002 ; Fröhlich et al., 2004) .....	20
<b>i.4. But de l'étude .....</b>	<b>24</b>



## i.1. Le pneumatique (Source : Michelin)

C'est en 1895 que l'entreprise Michelin fit rouler la première automobile sur pneumatiques. Son invention du pneu radial en 1946 fut une vraie révolution. Depuis, Michelin ne cesse de faire évoluer les pneumatiques.

Les fonctions du pneumatique sont de rouler, porter une charge, assurer le guidage, transmettre les efforts freineurs et moteurs, amortir les bruits et les vibrations mécaniques et enfin de durer. Le pneu est un produit très complexe dans lequel entrent plus de 200 matériaux (gomme naturelle, gomme synthétique, huiles et adjuvants, charges, renforts d'armature, fils textiles...) et plus de 30 produits semi-finis. L'enveloppe du pneu (Fig.i.1) est composée de plusieurs parties assurant chacune d'elle une fonction bien spécifique :



Fig.i.1. Architecture de l'enveloppe du pneumatique (Source : Michelin)

La **nappe de carcasse**, est une nappe de caoutchouc renforcée à l'aide de câbles en fibres textiles (pneus tourisme et moto) ou métalliques (pneus poids lourd, génie civil, ...). Ces câbles sont un élément clé de la structure du pneu et vont lui permettre d'équilibrer la pression de gonflage. La nappe carcasse doit porter la charge et assurer le confort, une fois gonflée. Elle doit posséder des caractéristiques de résistance à la fatigue très élevées. Attention, la nappe carcasse n'est pas étanche, comme on pourrait le supposer ;

La **gomme intérieure**, remplaçant la chambre à air, confère au pneu l'étanchéité ;

Les **flancs**, en gomme souple, assurent la souplesse et le confort et ont la fonction de pare-chocs du pneu. Les flancs participent également au guidage, ils transmettent les efforts vers le volant avec une plus ou moins grande vivacité selon leur hauteur. Leur plus ou moins grande raideur joue aussi sur le confort et la sensation de conduite.

L'**armature sommet** est constituée de différentes nappes dites « nappes sommet ». Composées de câbles en acier très fins mais très résistants pris dans du caoutchouc, ces nappes sont croisées obliquement et collées l'une sur l'autre. Le croisement de leur fils avec ceux de la nappe carcasse forme des triangles indéformables assurant ainsi la rigidification du sommet. Pour obtenir ces nappes, il faut une adhérence parfaite entre l'acier et la gomme. Très difficile à obtenir, mais indispensable, la cohésion parfaite entre ces matériaux dissemblables s'obtient par une formulation très spécifique du mélange. Ces nappes, qui ceinturent tout le sommet du pneu, ont un rôle très complexe : elles doivent être suffisamment résistantes, quelles que soient les conditions d'utilisation :

- dans le sens circonférentiel du pneu pour ne pas s'étirer sous l'effet de la centrifugation, ce qui risquerait de modifier le diamètre et le profil transversal du pneu ;
- dans le sens transversal pour résister aux efforts de dérive.

Mais elles doivent également être souples dans le sens vertical pour « boire l'obstacle », pour assurer un contact maximal avec le sol.

La **bande de roulement**, posée par dessus les nappes sommet, est la partie du pneumatique en contact avec le sol. Le mélange qui constitue la bande de roulement doit adhérer à tous types de sols et résister à l'usure, à l'abrasion et à l'échauffement ;

Les **talons ou bourrelets d'accrochage** maintiennent le pneu sur la jante (grâce à des tringles) et assurent l'étanchéité en zone basse.

Chaque élément, en raison de ses propriétés finales désirées, sera constitué à l'aide d'un élastomère bien spécifique. Nous verrons au paragraphe i.3 les différentes familles d'élastomères existantes.

Chaque modèle de pneu est un assemblage entre ces différents éléments, mis en forme au préalable par différents procédés, détaillés au paragraphe suivant.

Il faut savoir qu'il existe deux architectures du pneumatique, différentes par la position de leur nappe de carcasse :

- La structure conventionnelle (ou croisée) dans laquelle les fonctions du sommet et du flanc ne sont pas différenciées. Dans cette structure, plusieurs nappes textiles sont posées obliquement de tringle à tringle, alternativement dans un sens puis dans l'autre (Fig.i.2.a). L'empilage des nappes est identique au sommet du pneu et dans les flancs.
- La structure radiale (Fig.i.2.b) dans laquelle les fonctions sommet et flancs sont dissociées. La nappe de carcasse est formée d'arceaux textiles allant d'une tringle à l'autre, chaque arceau faisant un angle de 90° avec la direction de roulement du pneumatique. Au sommet du pneu, cette nappe de carcasse est surmontée d'une ceinture sommet constituée de plusieurs nappes contenant des câbles métalliques. Ces nappes sommet sont superposées et croisées entre elles selon des angles adaptés à chaque type de pneu. Selon le pneu, par exemple tourisme ou poids lourds, le nombre de nappes varie. L'empilage des nappes au sommet et sur les flancs est différent afin de mieux spécialiser le travail de chacune des parties du pneu.

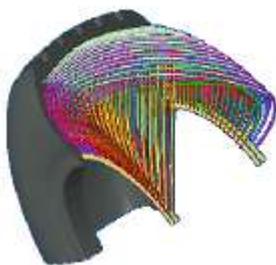


Fig.i.2. a. Structure croisée du pneumatique ; b. Structure radiale du pneumatique (Source : Michelin)

## i.2. Généralités sur la mise en forme des caoutchoucs

La figure i.3 est un schéma général de la mise en œuvre des élastomères pour la confection d'un pneumatique. Ce schéma fait part des différents moyens de mise en forme que l'on trouve dans l'industrie du pneumatique. Ces moyens sont au nombre de trois : le procédé de calandrage, le procédé d'extrusion et le procédé de moulage-cuisson. Notons que ces trois techniques peuvent être complémentaires. En effet, l'étape de confection, utilisant les semi-produits, permet l'obtention d'un pneumatique, dit « cru », qui recevra sa forme définitive après une étape de vulcanisation (étape de cuisson) réalisée par un procédé de moulage.

Le moulage est la technique la plus utilisée du fait que ce procédé assure presque simultanément la mise en forme et la vulcanisation. Contrairement au moulage, le calandrage et l'extrusion ne conduisent qu'à l'obtention de produits semi-finis qui seront vulcanisés soit directement après l'étape de mise en forme, soit après une étape de confection. L'étape de confection permet d'obtenir des pièces plus complexes, comme les bandes de roulement, ou d'insérer des câbles métalliques ou textiles. Cependant, pour ce faire, il est nécessaire que ces semi-produits présentent de bonnes qualités d'adhérence, on parle alors du pouvoir de « collant de confection » du semi-produit.

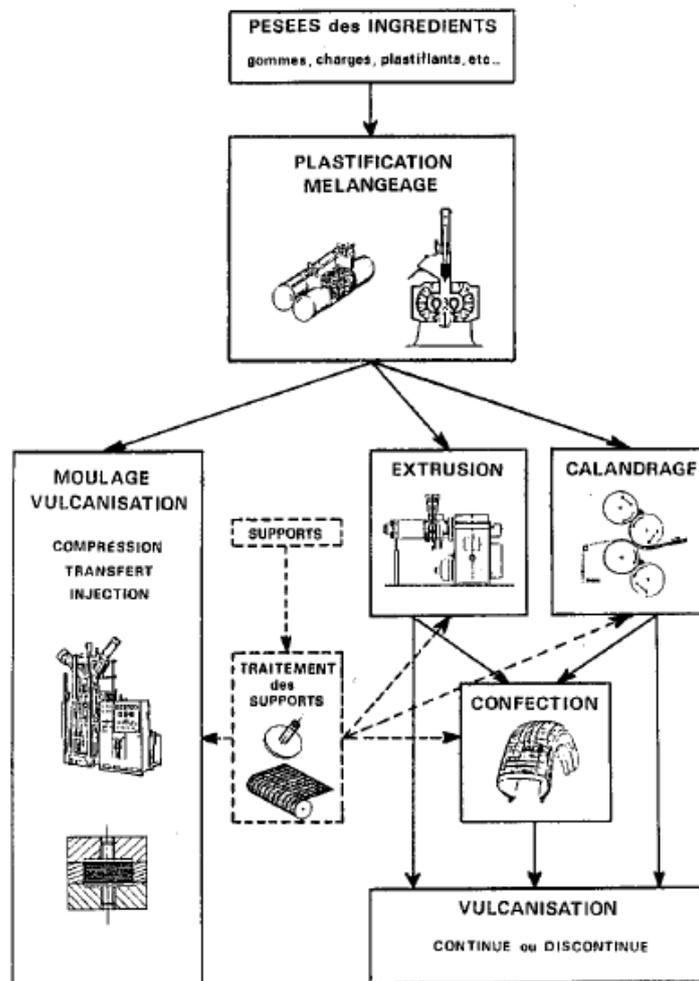


Fig.i.3. Schéma général de la mise en œuvre des élastomères (Curchod, 1984)

### i.2.1. Le calandrage

Une calandre est une machine à cylindres. Différents types de calendres existent et se différencient les unes des autres par le nombre de cylindre (2, 3, 4 ou même 5) et leur disposition (en « I », en « L » ou « L inversé » et enfin en « Z ») (Fig.i.4.). Les cylindres peuvent être réglés en température. Dans l'industrie du caoutchouc, le calandrage permet de mettre le mélange élastomère en feuilles minces (3 mm maximum) qui recouvriront ensuite des textiles ou des fils métalliques, donnant ainsi un composite. Afin de réaliser des feuilles de faible épaisseur, la technique est proche du procédé d'enduction consistant à déposer le caoutchouc sous forme liquide sur un support.

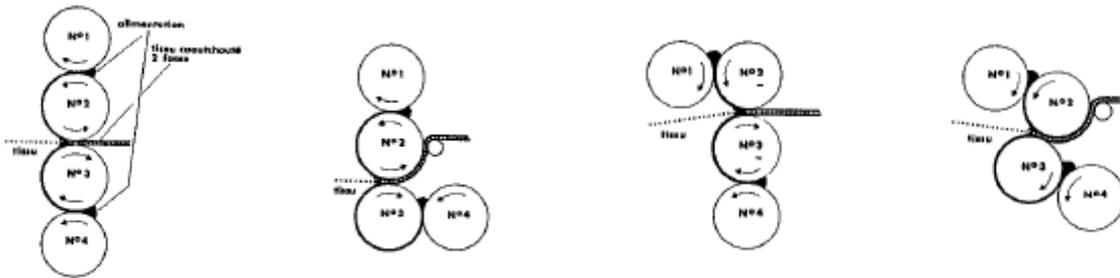


Fig.i.4. Différents types de calandre (de gauche à droite : en « I », en « L » ou « L inversé » et enfin en « Z ») (Curchod, 1984)

Dans l'industrie du pneumatique, le calandrage est utilisé pour la réalisation des nappes de carcasses, des nappes de ceinture nylon et acier. Le calandrage sert aussi pour réaliser les bandes d'alimentation utilisées pour l'alimentation du procédé d'extrusion.

### i.2.2. L'extrusion

Le procédé d'extrusion est la technique de fabrication de semi-produits la plus utilisée dans l'industrie du caoutchouc, notamment pour la réalisation des bandes de roulement. Cette technique s'est imposée pour plusieurs raisons. Tout d'abord, la complexité de certains profilés, nécessitant des moules complexes et donc très coûteux, interdit l'emploi du moulage. Ensuite, l'extrusion est la seule méthode permettant d'obtenir des pièces de grande longueur par rapport à leur section. Enfin, l'extrusion permet la production de pièces en continu, réduisant ainsi les coûts.

L'extrudeuse, appelée aussi boudineuse, est constituée d'un cylindre, appelé fourreau, dans lequel tourne une vis sans fin, dite d'Archimède. En tête d'extrudeuse se trouve une filière donnant au produit sa forme finale. Le couple vis/filière permet la mise en pression de la matière. Le mélange est introduit, sous forme de bandes dans le cas des mélanges élastomères ou de granulés dans le cas des polymères, dans la trémie d'alimentation. Dans le cas d'extrusion monovis des polymères thermoplastiques, contrairement à l'extrusion monovis des mélanges élastomères, trois zones sont distinguées (Fig.i.5). La première zone est la zone d'alimentation, pour laquelle la profondeur de chenal est constante. Dans cette zone, le polymère est sous forme solide. Vient ensuite la zone de fusion. La profondeur du chenal n'est alors plus constante et tend à diminuer progressivement. Enfin, la dernière zone, où le polymère est totalement fondu, est appelée zone de pompage. La profondeur du chenal dans cette zone est à nouveau constante, mais est plus faible que celle en zone d'alimentation. Dans le cas de l'extrusion de mélanges élastomères, le mélange ne subissant pas de changement de phase et étant au-dessus de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), seule la zone de pompage existe.

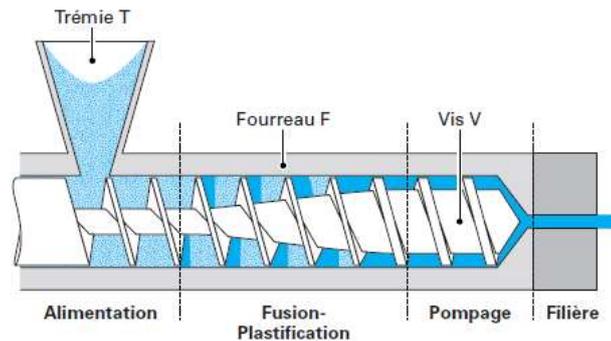


Fig.i.5. Ecoulement d'un polymère thermoplastique dans une extrudeuse monovis (Vergnes et Puissant, 2002)

Concernant le type d'alimentation, il faut savoir que l'alimentation peut se faire à chaud ou à froid, et se réalise à l'aide de bandes dites « bandes d'alimentation ». Cependant, l'extrusion des mélanges élastomères n'a enregistré des progrès significatifs que suite à l'apparition des extrudeuses alimentées à froid (avec ou sans dégazage). L'alimentation à froid a permis d'abaisser les coûts des opérations ainsi que d'améliorer le contrôle de l'extrudat, mais n'a quand même pas résolu tous les problèmes pouvant être liés à l'alimentation de l'extrudeuse. En effet, il arrive que l'entraînement du mélange par la vis soit difficile, conduisant ainsi à des irrégularités dans l'alimentation. Pour pallier ce problème, les extrudeuses sont le plus souvent, dans l'industrie du caoutchouc, équipées d'un galet bourreur (Fig.i.6). Ce galet bourreur n'est autre qu'un petit cylindre placé tangentiellement à la vis au niveau de la trémie d'alimentation ayant pour rôle de réguler l'entrée du mélange (de la bande) dans l'extrudeuse.



Fig.i.6. Galet bourreur (Koscher, 2003)

### i.2.3. Le moulage-cuisson

Cette technique permet, à l'aide d'une presse et d'un moule, l'obtention de pièces de formes diverses de taille raisonnable. Il est possible aussi d'insérer, dans le caoutchouc, des supports ou renforts métalliques ou textiles.

Comme mentionné plus haut, cette technique permet presque simultanément la mise en forme et la vulcanisation. Concernant le temps de vulcanisation lors du moulage, il va dépendre non seulement de la formulation mais aussi de la température, du type de presse et de moule.

On distingue différents types de moulages. Celui qui est le plus utilisé dans l'industrie du pneumatique est le moulage par compression. Ce procédé est utilisé pour la vulcanisation des pneumatiques. Cette technique consiste à déposer dans le moule, préalablement chauffé, le pneumatique cru. La fermeture de la presse, entraînant le fluage, permet un bon recouvrement des empreintes. Après une étape de dégazage, par légère ouverture du moule, une pression de 5 à 10 MPa est appliquée avant la vulcanisation.

### i.3. Généralités sur les caoutchoucs (Curchod, 1984 ; Cheymol , 2006 ; Martinon, 1998)

Un pneumatique est, comme nous venons de le voir, un assemblage complexe entre différents éléments mis en forme par différents procédés. Cependant, chaque élément, en raison des propriétés finales désirées, sera constitué à l'aide d'un mélange élastomère bien spécifique. Mais qu'entend-on par mélange élastomère et surtout qu'est-ce qu'un élastomère ?

Les élastomères sont des polymères réticulables (par chauffage avec un système de vulcanisation à base de soufre et d'accélérateurs) dont la température de transition vitreuse est inférieure à la température ambiante. Les élastomères, naturels ou synthétiques, possèdent un faible module d'élasticité à température ambiante, supportent sans dommage (après réticulation) des allongements réversibles et ont une masse molaire moyenne en nombre,  $M_n$ , variant de quelques  $10^4$  à  $10^6$  g/mole. Les élastomères possèdent de grandes chaînes moléculaires, d'où leur bonne élasticité (déformation de 200 % à 1000 %) dans une large gamme de température (-50 à 150°C), quel que soit le milieu. Les élastomères ne sont jamais utilisés à l'état brut. Avant de les transformer, des ingrédients y sont ajoutés afin de faciliter la mise en oeuvre et donner au produit final les propriétés voulues. On parle alors de mélange d'élastomère dans lequel se trouvent, de façon générale, l'élastomère, des charges, des plastifiants, des agents de protection, un système de vulcanisation ainsi que divers ingrédients (gonflants, ignifugeants...).

#### i.3.1. Les différentes familles d'élastomères

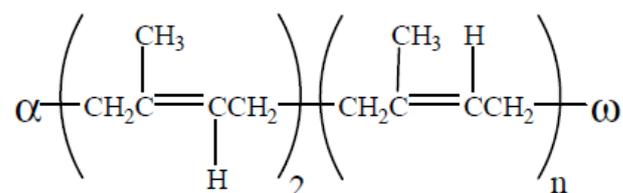
Il existe essentiellement deux familles d'élastomères : les caoutchoucs naturels et les élastomères de synthèse.

Les premiers caoutchoucs à être connus sont les caoutchoucs naturels.

Les caoutchoucs naturels (NR = Natural Rubber) sont obtenus par coagulation du latex provenant de l'*Hévéa Brasiliensis*, poussant exclusivement dans la région équatoriale de l'hémisphère sud. Le latex est obtenu par des saignées en spirales et l'écoulement dure 4 à 5 heures. La saignée est réouverte périodiquement.

Le caoutchouc naturel présente une haute résilience, soit une haute capacité à recouvrir rapidement sa forme initiale après une déformation temporaire. La capacité de résilience est définie comme le ratio entre l'énergie restituée après déformation et l'énergie apportée pour produire la déformation. Cette propriété permet d'avoir un faible échauffement interne. Cependant, il présente une faible résistance aux huiles et aux solvants, ainsi qu'une tenue au vieillissement (UV, chaleur, ozone...) médiocre. Le caoutchouc naturel représente à lui seul près de 40% de la consommation mondiale de caoutchoucs.

La structure du caoutchouc naturel est constituée d'un groupe initial  $\alpha$ , suivi de deux unités isoprène dans la configuration trans, d'une longue séquence d'unités isoprène dans la configuration cis et d'un groupe terminal  $\omega$  (Tanaka, 1991 & 2000 ; Tanaka et al., 1997).



Les groupes initial et terminal sont dits être respectivement des protéines ou des acides aminés et des phospholipides (Eng et Ong, 2001).

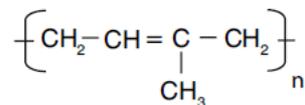
Dans le pneumatique, on utilise le caoutchouc naturel pour la confection des mélanges de carcasse (en raison de son excellent « collant de confection »), de flanc (en raison de sa bonne résistance aux flexions répétées) et de bandes de roulement.

Depuis la découverte, en 1939 par Charles Goodyear, de la vulcanisation par le soufre permettant de développer les propriétés les plus intéressantes et le développement des pneumatiques, les quantités de caoutchoucs naturels ne suffisaient plus à pourvoir à la demande. C'est pourquoi, entre autres, on a recours aux caoutchoucs de synthèse, fabriqués à partir d'hydrocarbures. Il existe de nombreux élastomères de synthèse. Ils sont surtout utilisés lorsqu'on désire un caoutchouc possédant des propriétés bien spécifiques, difficiles à obtenir avec un caoutchouc naturel (bonne aptitude à la mise en œuvre, bonnes propriétés mécaniques, bonnes propriétés de résistance).

Quelques élastomères de synthèse d'usage courants sont listés ci-après.

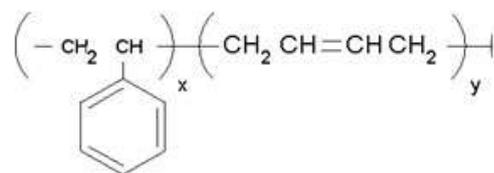
**Le poly-isoprène (IR) :**

Il représente 6,5% de la production des élastomères de synthèse. C'est une bonne copie du caoutchouc naturel, mais qui ne cristallise pas sous contrainte (étirement) comme c'est le cas pour le NR. En tant que gomme pure, il a donc de moins bonnes propriétés mécaniques que le NR. Le IR est utilisé pour des produits des branches de la cosmétique et de la santé, ou pour des productions très sensibles à l'aspect, du fait de sa coloration moins importante que le NR. Dans l'industrie du pneumatique, il peut être utilisé en remplacement du NR à condition que son coût soit compétitif ! Il se trouve généralement dans les mélanges pour la fabrication des bandes de roulements et des carcasses pour les pneus poids lourds.



**Le copolymère styrène-butadiène (SBR) :**

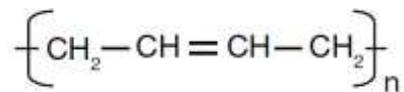
C'est l'élastomère de synthèse le plus important en tonnage. Le SBR a été développé pour pallier l'absence du caoutchouc naturel. Il n'est utilisé industriellement qu'avec des charges. Dans l'industrie du pneumatique, on l'utilise dans les mélanges destinés à la fabrication des bandes de roulement et de la carcasse (pour les pneus tourisme).



**Le polybutadiène (BR) :**

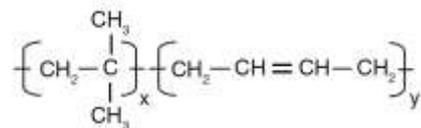
Il représente 25% de la capacité de production mondiale des élastomères de synthèse. C'est un polymère amorphe, ne donnant pas lieu à des phénomènes de cristallisation sous contraintes. Du fait de ses faibles propriétés mécaniques en mélange « pure gomme », il est toujours utilisé avec des charges renforçantes. De plus, comme il possède aussi de faibles propriétés mécaniques sous contrainte, telles que la résistance au déchirement et à la propagation d'une entaille, le BR est souvent utilisé en coupage avec d'autres élastomères, comme le NR et le SBR, afin d'améliorer l'adhérence et les propriétés de résistance

mécanique. Cependant, le BR possède une bonne tenue à très basse température, un faible échauffement interne ainsi qu'une très bonne tenue à l'abrasion. Le BR est utilisé en coupage avec le NR et le SBR pour les bandes de roulement des pneumatiques.



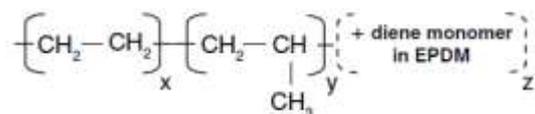
**Le copolymère Isobutylène-Isoprène ou caoutchoucs butyl (IIR) :**

Cet élastomère possède une très grande imperméabilité aux gaz, une excellente tenue à la chaleur et au vieillissement. Du fait de sa grande imperméabilité, il est utilisé dans la fabrication de chambres à air pour tous types de pneumatiques et les revêtements internes des pneumatiques sans chambre. Sa tenue à la chaleur lui vaut son utilisation pour les vessies de vulcanisation (vessie gonflable interne à un moule) et pour les courroies de transport de matières chaudes.



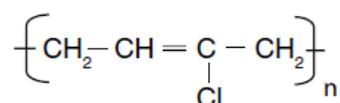
**Les copolymères et terpolymères d'éthylène et de propylène (EPM et EPDM) :**

Bien que pouvant absorber des quantités importantes de charges et de plastifiants et ayant de bonnes propriétés de vieillissement, leur manque de collant à cru ne permet pas l'utilisation de ces élastomères dans la confection des pneumatiques. Ces élastomères ont cependant trouvé de nombreux débouchés dans les secteurs du caoutchouc industriel (exemple : profilés d'étanchéité dans l'automobile).



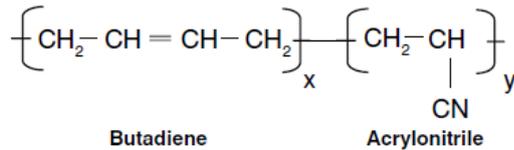
**Le polychloroprène (CR):**

Cet élastomère est commercialisé sous le nom de Néoprène®. Le polychloroprène est cristallisable sous contrainte (au moins partiellement), d'où l'obtention de propriétés mécaniques satisfaisantes sur une large gamme de température pour des mélanges non chargés réticulés. Il possède, grâce à la présence de l'atome de chlore, une bonne résistance aux hydrocarbures aliphatiques non polaires (alcane, alcène...), aux acides, au vieillissement (oxygène, ozone) et a des propriétés d'auto-extinguibilité. En mélange chargé, le CR possède de bonnes propriétés de résistance à la rupture, à l'abrasion, à la température ainsi qu'une bonne résilience. Il se retrouve dans de nombreux produits tels que les courroies, les tuyaux, les joints, les câbles, les gants, les combinaisons de plongée et articles de sport de loisirs ainsi que les adhésifs. Sa bonne tenue à l'ozone en fait un atout dans l'industrie du pneumatique où il est utilisé en association avec le NR dans les mélanges destinés à la fabrication des flancs.



### Le copolymère butadiène- acrylonitrile ou caoutchouc nitrile (NBR) :

C'est un polymère amorphe qui doit être formulé afin de garder des propriétés mécaniques et des propriétés d'élasticité suffisantes sur une large gamme de température. Le NBR est utilisé pour donner un caractère polaire au produit, ce qui lui vaut un bon comportement vis-à-vis des hydrocarbures. Cette résistance aux hydrocarbures sera d'autant plus grande que le taux de nitrile est élevé. Le NBR possède aussi une faible perméabilité aux gaz, d'où son utilisation dans les domaines tels que les tuyaux, les joints, les courroies, les produits de santé, les gants...



Les élastomères (naturels et de synthèse) sont classés en trois catégories :

**Les caoutchoucs à usages généraux** et non résistants aux huiles et aux solvants. Il s'agit du caoutchouc naturel (NR), du copolymère styrène-butadiène (SBR), du polybutadiène (BR), du polyisoprène de synthèse (IR), du copolymère de l'isobutylène et de l'isoprène (IIR) et des co- et terpolymères d'éthylène et de propylène (EPM et EPDM).

**Les caoutchoucs à usages plus spécifiques**, présentant une bonne résistance vis-à-vis des liquides agressifs (solvants, acides, bases...), ainsi qu'un bon comportement à basse ou à haute température. Les deux plus importants sont les polychloroprènes (CR) et les copolymères butadiène-acrylonitrile (NBR).

**Les élastomères thermoplastiques** comprenant les copolymères séquencés styrène-butadiène (SBS) et styrène-isoprène (SIS), les polyuréthanes (TPU), les copolyesters...

Pour cette dernière catégorie d'élastomères, leur principale caractéristique est qu'ils présentent, à température modérée, des comportements similaires à celui des caoutchoucs vulcanisés, mais qu'ils peuvent être travaillés comme des thermoplastiques à température élevée. Tout ceci vient du fait qu'ils possèdent dans leur structure moléculaire des phases élastomères et des phases thermoplastiques (Biron, 2000). Ils sont utilisés, entre autres, pour la fabrication d'adhésifs, de pièces pour l'automobile et de pièces pour des appareils médicaux.

### i.3.2. Le mélange élastomère

Les élastomères ne sont jamais utilisés à l'état brut. En effet, avant la transformation et la mise en œuvre, des ingrédients sont ajoutés à l'élastomère dans le but de le renforcer et de lui conférer les propriétés finales désirées. Cette opération s'appelle le mélange (ou malaxage) et a pour but de disperser, de la façon la plus homogène possible, les divers ingrédients ajoutés, selon un ordre bien déterminé, à l'élastomère.

L'opération de mélange peut se réaliser avec mélangeurs internes ou externes. Dans un premier temps, l'élastomère est plastifié à l'aide de cylindres ou de rotors. La plastification, via deux mécanismes de dégradation (dégradation mécanique à basse température et thermo-oxydation à haute température), permet une diminution de la viscosité et une augmentation de la mobilité des chaînes, permettant ainsi de faciliter la mise en œuvre. Si le mélange en comporte, l'étape de plastification peut être facilitée par l'ajout de peptisant. Les peptisants sont des catalyseurs de la thermo-oxydation. Cette thermo-oxydation

n'est autre que la rupture des chaînes par une réaction chimique d'oxydation, facilitée par la température. Les peptisants permettent ainsi de diminuer la viscosité et la masse molaire du matériau auquel ils sont ajoutés. Le temps de prémastication et la durée de préparation des mélanges peuvent alors être réduits, ce qui limite ainsi l'échauffement du mélange. Leur action se voit stoppée dès l'ajout des charges (Kadivec et al., 1994). Ensuite, les ingrédients sont ajoutés par l'opérateur, de façon générale dans l'ordre qui suit :

- **Les plastifiants** sont des huiles minérales ou synthétiques permettant de diminuer la viscosité des mélanges non vulcanisés. Ils facilitent ainsi l'incorporation au mélange des autres ingrédients et la mise en œuvre future (calandrage, extrusion, injection). Ces plastifiants doivent être compatibles avec l'élastomère et ne doivent pas être utilisés en dose supérieure à 10 pce (partie pour cent parties en élastomère (en masse)), ce qui aurait alors un effet négatif sur les propriétés mécaniques et sur le vieillissement.
- **Les charges** (noirs de carbone, charges claires telles que la silice, le kaolin) sont ajoutées à l'élastomère pour deux raisons principales :
  - o soit dans un but économique, afin de diminuer le prix de revient du mélange, on parle alors de charge économique ou de dilution ;
  - o soit dans un but technique, afin d'améliorer les propriétés du produit fini, on parle alors de charge renforçante ou fonctionnelle. Ces charges sont énumérées au paragraphe suivant.

Entre ces deux catégories, se situe la catégorie des charges appelées charges semi-renforçantes. Cette dernière a alors une action mixte ; elle permet à la fois la diminution du prix de revient et l'amélioration des propriétés du mélange.

- **Les adjuvants**, tels que les agents de protection (antioxygène, antiozone, ...), les colorants, les ignifugeants, les agents gonflants,...
- **Le système de vulcanisation**, composé du soufre et des accélérateurs. Ces ingrédients sont essentiels à la formation d'un réseau tridimensionnel obtenu par réactions de pontage entre les chaînes d'élastomères sous l'action de la chaleur. Ce sont ces réseaux tridimensionnels qui confèrent au matériau ses caractéristiques à l'état élastique.

### **i.3.3. Les charges utilisées dans l'industrie du pneumatique (Leblanc, 2002 ; Fröhlich et al., 2004)**

Les charges les plus utilisées dans l'industrie du pneumatique sont les noirs de carbone et les silices (Fig.i.7) du fait de leurs capacités de renforcement significatives.

En effet, pour renforcer efficacement un élastomère, une charge doit être de petite dimension pour former avec l'élastomère une suspension colloïdale et elle doit être correctement liée à la matrice pour transmettre les efforts lors de la sollicitation. En effet, les particules plus grandes que  $10^3$  nm n'ont aucun caractère renforçant, et ont plutôt une action destructive et augmentent, en général, la viscosité par un effet hydrodynamique. Un renforcement est obtenu pour des particules de petite taille, inférieure à 100 nm.

La qualité du renforcement est donc, entre autre, contrôlée par l'aptitude des charges incorporées dans l'élastomère à se diviser en agrégats sous l'action du mélange (dispersibilité). Cette propriété dépend des interactions charge-élastomère et notamment des caractéristiques de la charge.

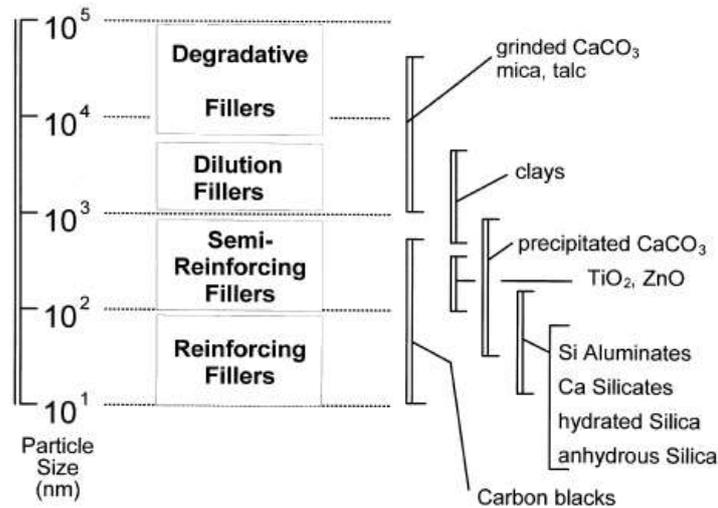


Fig.i.7. Classification des charges selon la taille moyenne de la particule (Leblanc, 1996)

### Les noirs de carbone :

Les noirs de carbone se présentent sous l'aspect d'agrégats de forme irrégulière dont les dimensions sont de l'ordre de quelques centaines de nanomètres et dont la nature est pseudo-graphitique. Le noir de carbone est une forme microcristalline du carbone. Il est souvent utilisé, entre autres, avec les élastomères suivants : NR, NBR, BR, CR, SBR. Son ajout dans ces élastomères a pour rôle un renforcement ou une conductivité. Il existe une classification alphanumérique des noirs de carbone basée essentiellement sur la taille moyenne de particules. La classification ASTM (American Society for Testing and Materials) se fait par la lettre N ou S suivie de 3 chiffres ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). La lettre N indique que le noir de carbone n'a aucune incidence retardatrice sur la vulcanisation, tandis que la lettre S indique, elle, l'existence d'une action. Les chiffres correspondent à :

- $\alpha$  : lié à la taille moyenne ou surface spécifique
- $\beta$  : indique le degré de structure
- $\gamma$  : sert à différencier les noirs d'une même famille en fonction de caractéristiques secondaires et est le plus souvent spécifique d'un producteur déterminé.

Le facteur de taille ou surface spécifique  $\alpha$  et le facteur de structure  $\beta$  sont deux des trois caractéristiques relatives à la charge qui influencent le plus l'interaction élastomère/charge, le dernier étant le facteur d'activité de surface.

**Le facteur de taille** est représenté par l'aire de la charge en contact avec l'élastomère. Cette aire est liée à la surface spécifique. Pour être renforçante, une charge doit donc avoir nécessairement une surface spécifique élevée.

Ce facteur (surface spécifique), exprimé en  $m^2/g$ , est caractérisé par différentes méthodes d'adsorption de molécules spécifiques. Les méthodes d'adsorption les plus employées sont :

- L'indice d'iode, qui ne reflète pas exactement l'aire de surface, car cet indice est affecté par la porosité, les impuretés de surface et l'oxydation en surface.

- La méthode CTAB (bromure de céthylméthyl ammonium), qui analyse la surface du noir de carbone accessible pour l'élastomère.
- La méthode BET (Brunauer- Emmet- Teller), qui détermine la surface spécifique par rapport à une adsorption d'azote. Cette méthode fournit la surface totale incluant la porosité de celle-ci.
- La méthode de l'analyse de l'épaisseur de la zone statistique de surface (STSA), qui est une technique alternative pour la détermination de la surface externe.

**Le facteur de structure**, ou degré d'irrégularité de la charge unitaire, est représentatif de la façon dont les charges sont liées les unes aux autres. Ce facteur joue un rôle essentiel dans la restriction du mouvement des chaînes élastomères sous déformation.

Il existe deux structures :

- La structure primaire, indestructible, résulte de la formation d'agrégats par la fusion de particules élémentaires à haute température. C'est cette structure qui est prépondérante pour les noirs de carbone.
- La structure secondaire, destructible, résulte de la formation d'agglomérats issus de phénomènes d'attraction entre les agrégats primaires. Cette structure est prépondérante dans le cas de la silice.

Les particules unitaires de noirs de carbone fusionnent entre elles pour former des clusters branchés tridimensionnels appelés agrégats. Ces agrégats, à cause des interactions de Van der Waals, tendent à former des agglomérats. Le volume vide entre ces agrégats et ces agglomérats est usuellement mesuré avec du dibutylphthalate (DBP). Le volume de DBP absorbé par une quantité donnée de noir de carbone est décrit par le terme « structure » du noir de carbone. L'adsorption DBP reflète la structure totale du noir de carbone, c'est-à-dire les agrégats comme les agglomérats. Le facteur de structure est alors exprimé en mL/100 g.

**Le facteur d'activité de surface** de la charge est le facteur prédominant pour les interactions charge/charge et charge/élastomère. Plus ce facteur est grand, plus les interactions sont grandes.

L'activité de surface peut être reliée, au sens chimique, aux différents groupes chimiques présents à la surface de la charge. Au sens physique, les variations de l'énergie de surface déterminent la capacité et l'énergie d'adsorption. La chimie de surface des noirs de carbone a un effet significatif seulement sur le comportement des mélanges à l'état vulcanisé.

Dans le cas des noirs de carbone, les interactions polymère/charge sont principalement de nature physique.

Ce facteur d'activité de surface peut être influencé par un traitement thermique. Par exemple, un traitement thermique du noir de carbone entre 1500-2700°C modifie profondément son influence sur les propriétés du mélange. En effet, on observe un niveau inférieur de lien avec le caoutchouc, une réduction importante du module aux grandes déformations, de la résistance à la traction ainsi que de la résistance à l'abrasion. Ceci est dû au fait que, lors du traitement thermique, la taille des nano-cristallites constituant la particule primaire du noir de carbone augmente considérablement et l'arrangement de ces cristallites devient plus ordonné. La microstructure est ainsi modifiée et le nombre de sites de haute énergie, situés sur les bords des cristallites, décroît considérablement. L'activité de surface du noir de carbone a donc son origine dans l'arrangement désordonné de la structure cristallographique.

Les noirs de carbones sont appelées « charges renforçantes » du fait qu'ils sont capables de développer des interactions importantes avec les élastomères, interactions d'autant plus fortes que la structure des particules est complexe.

**Les silices :**

Les silices font partie des charges claires ayant pour but d'améliorer certaines propriétés de dureté, de résistance à la rupture ou au déchirement. La silice est souvent employée avec les élastomères suivants : NR, SBR et a pour but un renforcement. Il existe deux types de silice :

- La silice de précipitation : résultant de l'action d'un acide sur un silicate alcalin ;
- La silice de pyrogénéation : obtenue par réduction à très haute température du tétrachlorure de silicium, puis de l'oxydation du silicium en silice. Ce type de silice est très peu utilisé.

Concernant les silices de précipitation, elles ont des tailles de particules assez petites (de 20 à 30 nm), une chimie de surface plus simple que les noirs de carbone ; mais ont une surface spécifique plus élevée (130 à 250 m<sup>2</sup>/g) du fait de leur faible degré de structure primaire. Concernant leur incorporation, il est nécessaire d'utiliser un agent mouillant ou de les traiter au préalable au silane. Ce traitement au silane a pour but de « neutraliser » leur polarité de surface, incompatible avec la création d'une liaison efficace avec un élastomère en général apolaire.

Notons que le résultat macroscopique de bonnes interactions élastomère/charges est le caoutchouc lié (« bound rubber »). Le caoutchouc lié est le contenu élastomère du gel polymère-charge restant après passage dans un solvant du mélange et dû au développement d'interactions fortes entre caoutchouc et charge lors du mélange. Pour un élastomère donné, la quantité de caoutchouc lié, à taux de charge fixe, dépend de la surface spécifique de la charge, de son activité de surface, de l'état et de la maturation du mélange. La quantité de caoutchouc lié dépend aussi de la structure chimique, des caractéristiques macromoléculaires (poids moléculaire, polydispersité, branchement..) de l'élastomère.

#### **i.4. But de l'étude**

Dans l'industrie du pneumatique, notamment chez Michelin, l'extrusion reste le procédé de mise en forme le plus utilisé, particulièrement pour la réalisation des bandes de roulement. Afin d'obtenir des produits (ou semi-produits) de bonne qualité, la maîtrise de ce procédé est cruciale pour les fabricants de pneumatiques. Pour ce faire, la compréhension rhéologique des mélanges élastomères est un point important.

Comme expliqué plus haut, l'alimentation d'une extrudeuse se fait à froid, à l'aide de bandes. Ces bandes, à température ambiante, entrent dans l'extrudeuse qui, elle, est chauffée à plus haute température. Dans la zone d'alimentation, la matière subit donc d'importants changements de température, ce qui modifie son comportement. Afin de prédire le comportement du matériau et d'ajuster au mieux les paramètres du procédé, la simulation numérique s'avère être une approche intéressante, aussi bien au niveau temps qu'au niveau coût. Cette approche est étudiée chez Michelin à l'aide de lois de comportement visqueuses thermo-dépendantes. Michelin a pu se rendre compte, par la comparaison de résultats de simulation avec des résultats expérimentaux, que la simulation numérique ne permettait pas toujours de rendre compte de la réalité. Ceci est dû au manque de données pertinentes sur le comportement rhéologique des mélanges chargés à basse température (entre 30 et 90°C). La zone d'alimentation de l'extrudeuse, zone où la bande de mélange est introduite (à froid) dans le chenal de la vis, est donc actuellement la partie du procédé d'extrusion la moins bien décrite par les modèles.

La première étape de cette étude sera donc de caractériser et de quantifier le comportement rhéologique de différents mélanges, utilisés dans la fabrication de la bande de roulement, dans la gamme de température allant de 40°C à 90°C. Cette caractérisation permettra d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes influents et de définir des lois rhéologiques.

La seconde étape sera d'introduire les lois rhéologiques définies précédemment dans un code de simulation et de comparer les résultats obtenus avec ceux obtenus lors d'essais sur extrudeuse instrumentée. Cette comparaison permettra alors de juger de la pertinence des modèles et conditions limites utilisées.

# CHAPITRE I.

## SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

---

<b>I.1. Caractérisation rhéologique des mélanges élastomères et difficultés de mesures rencontrées...</b>	<b>27</b>
I.1.1. Caractérisation rhéologique des élastomères.....	27
I.1.2. Glissement à la paroi.....	33
I.1.3. Cristallisation sous contrainte.....	48
<b>I.2. Extrusion des mélanges élastomères .....</b>	<b>66</b>
I.2.1. Observation du remplissage dans les vis d'extrudeuse .....	67
I.2.2. Description des écoulements et du mélange dans les vis d'extrudeuse.....	70
<b>I.3. Modélisation de l'extrusion des mélanges élastomères .....</b>	<b>72</b>
I.3.1. La simulation du procédé d'extrusion et ses approximations (Agassant et al., 1996).....	72
I.3.2. Approche de l'extrusion des élastomères.....	78
<b>I.4. Conclusions .....</b>	<b>84</b>



## I.1. Caractérisation rhéologique des mélanges élastomères et difficultés de mesures rencontrées

Dans cette partie est effectué tout d'abord un état de l'art sur l'étude rhéologique des élastomères en rhéométrie dynamique et capillaire. Ensuite, sont abordés des phénomènes couramment rencontrés avec les élastomères tels que le glissement à la paroi et la cristallisation sous contrainte (pour le caoutchouc naturel). Ces phénomènes, dont la prise en compte est importante lors d'une caractérisation rhéologique, restent cependant, comme nous le verrons, difficiles à appréhender. De plus, plus la température d'essai sera basse, plus l'influence de ces phénomènes se fera ressentir sur les caractérisations rhéologiques.

### I.1.1. Caractérisation rhéologique des élastomères

Afin de mesurer la viscosité d'un matériau polymère, on se place le plus souvent dans des géométries relativement simples qui permettent de caractériser facilement la relation entre la contrainte et le taux de cisaillement à la paroi. Les deux méthodes les plus répandues sont la rhéométrie rotative et la rhéométrie capillaire.

#### I.1.1.1 Rhéométrie rotative

Le premier rhéomètre utilisé pour la caractérisation d'élastomères et de mélanges élastomères crus fut le viscosimètre à disque développé par Mooney (1934 et 1936). L'échantillon est introduit entre le disque de rayon  $R_1$  en rotation et les parois rainurées de la chambre de rayon  $R_2$  (Fig.I.1). Cet instrument ne fonctionnant qu'à une vitesse de rotation de rotor de 2 tr/min, Mooney (1947 et 1959) le modifia ensuite pour qu'il puisse opérer à plusieurs vitesses de rotation. Cet instrument de mesure reste très utilisé comme instrument de contrôle dans l'industrie du pneumatique.

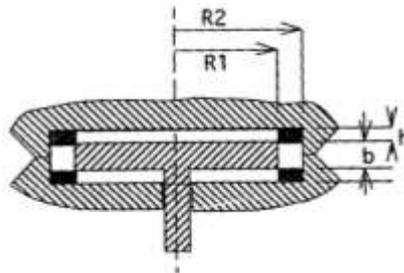


Fig.I.1. Viscosimètre à disque de Mooney (Mooney, 1934)

Un inconvénient du viscosimètre à disque proposé par Mooney réside dans le fait que le taux de cisaillement dans la géométrie n'est pas uniforme, ce qui ne permet d'obtenir qu'une viscosité moyenne sur une plage de taux de cisaillement. C'est pour pallier ce problème que Piper et Scott (1945) développèrent un viscosimètre à rotor biconique (Fig.I.2). En effet, cette géométrie, remplaçant le rotor plat de Mooney, a l'avantage de rendre le taux de cisaillement uniforme dans l'échantillon entre les plateaux supérieur et inférieur. Ainsi, il est possible de calculer une viscosité réelle pour un taux de cisaillement donné et une viscosité non moyenne.

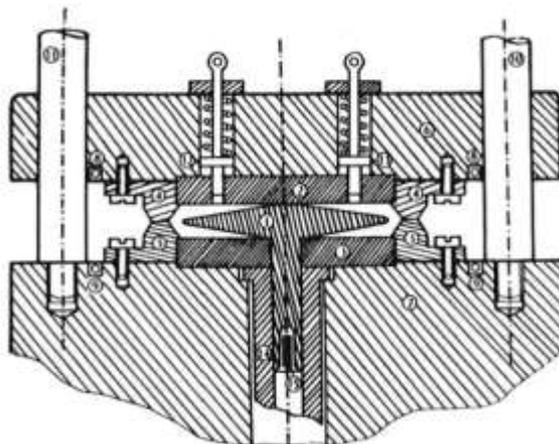


Fig.1.2. Viscosimètre biconique (Piper et Scott, 1945)

Turner et Moore (1980) développèrent un viscosimètre à rotor avec une géométrie biconique et une zone de Couette (Fig.1.3). Au-dessus de la cavité de mesure, dans laquelle le matériau est injecté, se trouve une chambre de transfert dans laquelle le matériau est chauffé. Ce viscosimètre présente l'avantage d'un contrôle de la pression dans la chambre où s'effectuent les mesures. De plus, la gamme de vitesse de rotation du rotor est assez large : de 1 à 40 tr/min.

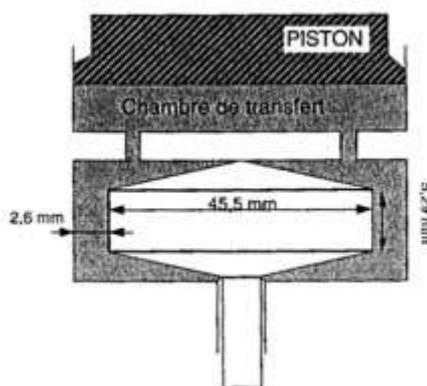


Fig.1.3. Viscosimètre de Turner et Moore (1980)

D'autres auteurs, comme Gleißle (1969) puis Ertong et Schümmer (1988) utilisèrent un rhéomètre Weissenberg modifié pour leurs mesures de viscosité. Leur modification consiste à apporter à la géométrie plan-plan traditionnelle une bague fixée autour du plateau supérieur. Cette modification permet d'éliminer toute surface libre où peuvent apparaître des instabilités. Il est bon de noter que seul le couple s'exerçant sur le plateau est mesuré (la bague et le plateau supérieur n'étant pas reliés).

Notons que des auteurs (Bennani, 1987 ; Dimier, 2003 ; Koscher, 2003 ;...) ont utilisé un rhéomètre cône-plan ou plan-plan en mode oscillatoire pour effectuer des mesures de viscosité sur des élastomères. Koscher (2003) étudie un mélange d'EPDM en rhéométrie plan-plan. La réalisation de mesures à différentes températures (60, 80, 100, 120 et 140°C) lui permet d'effectuer une superposition temps-température (Ferry, 1980) et ainsi d'en déduire l'énergie d'activation de son mélange. Il obtient une énergie d'activation de 63 kJ/mol.

Les principaux inconvénients de cette méthode résident dans le fait qu'elle nécessite au préalable la formation d'un échantillon aux dimensions des plateaux utilisés et que la mesure devient délicate à faible température, le fluage du matériau étant plus difficile.

### I.1.1.2 Rhéométrie capillaire

Les rhéomètres rotationnels donnent accès à des taux de cisaillement bien plus faibles que ceux rencontrés lors de la mise en œuvre. La méthode de caractérisation rhéologique permettant d'obtenir des taux de cisaillement proches de ceux rencontrés dans les procédés n'est autre que la rhéométrie capillaire. Le principe de cette méthode de caractérisation, étant la méthode utilisée dans ces travaux de thèse, sera détaillée au Chapitre II.

Mourniac (1991) utilisa la rhéométrie capillaire en filière plate pour la caractérisation d'un mélange SBR chargé (41% en masse) en noir de carbone. De ses mesures, Mourniac définit une loi de comportement pour son matériau. Il utilise une loi de type loi puissance (Eq.I.1) pour lisser ses résultats ( $K=113\ 000\ \text{Pa}\cdot\text{s}^m$  et  $m=0,22$ ).

$$\eta = K\dot{\gamma}^{m-1} \quad (\text{Eq.I.1})$$

avec  $\eta$  la viscosité,  $K$  la consistance et  $m$  l'indice de pseudo-plasticité.

La loi puissance est la loi la plus couramment utilisée (Markovic et al., 2000 ; Liang, 2007). D'autres lois sont possibles, telle que la loi de Carreau-Yasuda (Eq.I.2). C'est cette dernière qu'ont utilisé Dimier et al. (2004) pour décrire le comportement rhéologique d'un mélange NR chargé en noir de carbone et cire :

$$\eta = \eta_0 [1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{\frac{m-1}{a}} \quad (\text{Eq.I.2})$$

où  $\eta_0$  est la viscosité au plateau newtonien,  $\lambda$  un temps caractéristique et  $a$  un paramètre d'ajustement.

Mongruel et Cartault (2006) ont, quant à elles, étudié l'effet du taux de charges (noir de carbone et silice) sur le comportement rhéologique d'un SBR. Elles ont réalisé leurs mesures sur une large gamme de température (70°C à 130°C) et ont montré que le principe de superposition temps-température (Ferry, 1980) était valide pour les hauts taux de cisaillements (1 à  $10^3\ \text{s}^{-1}$ ). Elles obtiennent ainsi une courbe maîtresse (Fig.I.4). Cependant, elles n'ont pas lissé leurs données par une loi rhéologique. Ayant caractérisé des mélanges à différents taux de charges (0 à 60 pce), elles ont utilisé un principe de superposition avec un facteur de glissement dépendant de la concentration (teneur en charges), nommé  $f(\phi)$ . A une température fixée, l'obtention d'une courbe maîtresse de viscosité est possible en divisant la viscosité par ce facteur  $f(\phi)$  et en multipliant le taux de cisaillement par ce même facteur (Fig.I.5.a). Seules les données pour les mélanges les plus fortement chargés divergent à haut taux de cisaillement. De même, les auteurs n'ont pas défini de loi rhéologique pour cette courbe maîtresse. A la température de 100°C, en utilisant ce facteur de glissement  $f(\phi)$  sur l'axe des abscisses sur la courbe d'écoulement (contrainte vs taux de cisaillement), elles notent l'existence d'une contrainte critique, pour tous les mélanges chargés, au-delà de laquelle les courbes divergent (Fig.I.5.b). Les auteurs expliquent ce changement dans la courbe d'écoulement par la mise en place d'un phénomène de glissement du matériau à la paroi du capillaire. Dans leur cas, la contrainte critique est autour de 0,3 MPa, ce qui est en accord avec les résultats de Malkin et al. (1993). Gierlowski et al. (2002), lors de leurs études sur les instabilités d'écoulement pour un SBR pur et des mélanges SBR chargé en silice à la température de 100°C, avaient montré, eux aussi, l'existence d'une contrainte critique au-delà de laquelle le phénomène de glissement à la paroi a lieu. Ils obtiennent une valeur de contrainte critique d'environ 0,155 MPa et 0,2 MPa respectivement pour le SBR pur et le mélange le moins chargé.

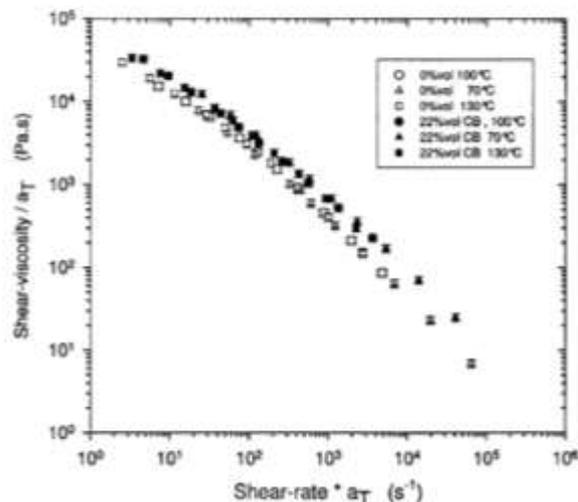


Fig.I.4. Courbes maîtresses à 100°C pour deux SBR : pur (symboles vides) et chargé (22% en volume en noir de carbone) (symboles pleins) (Mongruel et Cartault, 2006)

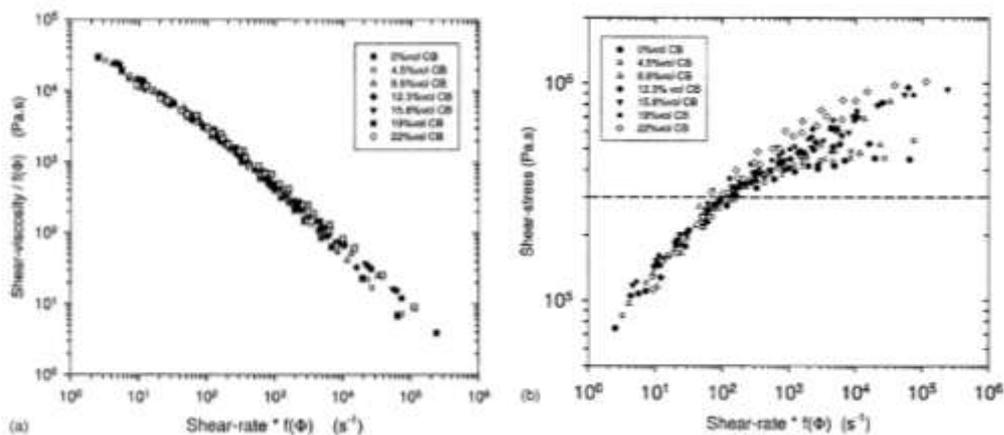


Fig.I.5. Courbe maîtresse à 100°C pour différents mélanges SBR/noir de carbone :  
 a. Viscosité vs taux de cisaillement, b. Contrainte vs taux de cisaillement (Mongruel et Cartault, 2006)

Sombatsompop et al. (1997) ont étudié l'effet du temps de mastication sur le comportement rhéologique d'un caoutchouc naturel à la température de 100°C. Ils utilisèrent une loi de type loi puissance pour lisser leurs données rhéologiques. En absence de mastication, ils obtiennent un indice de pseudoplasticité de 0,4 et une consistance de  $9,41 \cdot 10^6 \text{ Pa.s}^m$ . Ils ont aussi, lors de ces mêmes études, visualisé l'écoulement pour différentes vitesses de pistons à l'aide de coupes transverses (Fig.I.6).

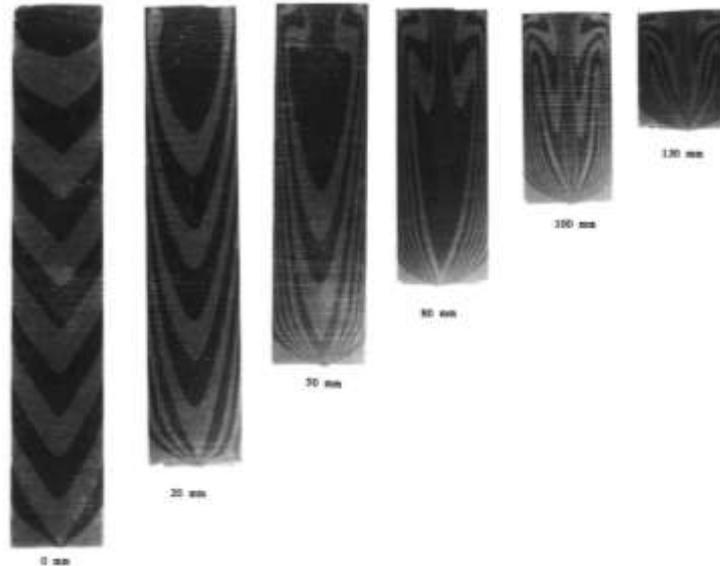


Fig.I.6. Visualisation de l'écoulement pour différents déplacements du piston de 0 à 120 mm ( $L/D = 43/8$  mm, vitesse du piston 0,4 mm/s) (Sombatsompop et al., 1997)

L'écoulement a une forme parabolique. De ces coupes, à la vue de la nature complexe de l'écoulement, il semble raisonnable, selon les auteurs, de conclure que l'écoulement dans le cylindre n'est pas complètement stationnaire.

Ong et Lim (1982 a, b), lors de leur caractérisation à 100°C d'un caoutchouc naturel cru, ont montré qu'en augmentant le taux de cisaillement, l'écoulement passait d'un écoulement continu à un écoulement de type « stick-slip » (Fig.I.7).

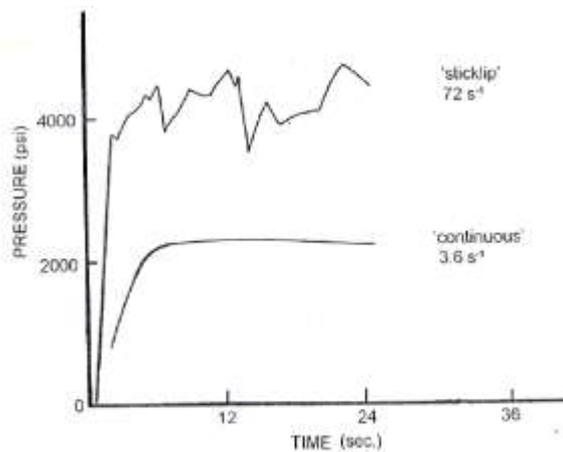


Fig.I.7. Variation de la pression en fonction du temps pour un caoutchouc naturel à la température de 100°C

Karam (1995), lors de son étude sur un mélange EPDM, observe une discontinuité des courbes de pressions mesurées en fonction du taux de cisaillement (Fig.I.8.a). Selon lui, ceci est dû à des instabilités d'écoulement observées lors de la mesure. Ces instabilités sont visibles au travers des oscillations de la pression en fonction du temps (Fig.I.8.b).

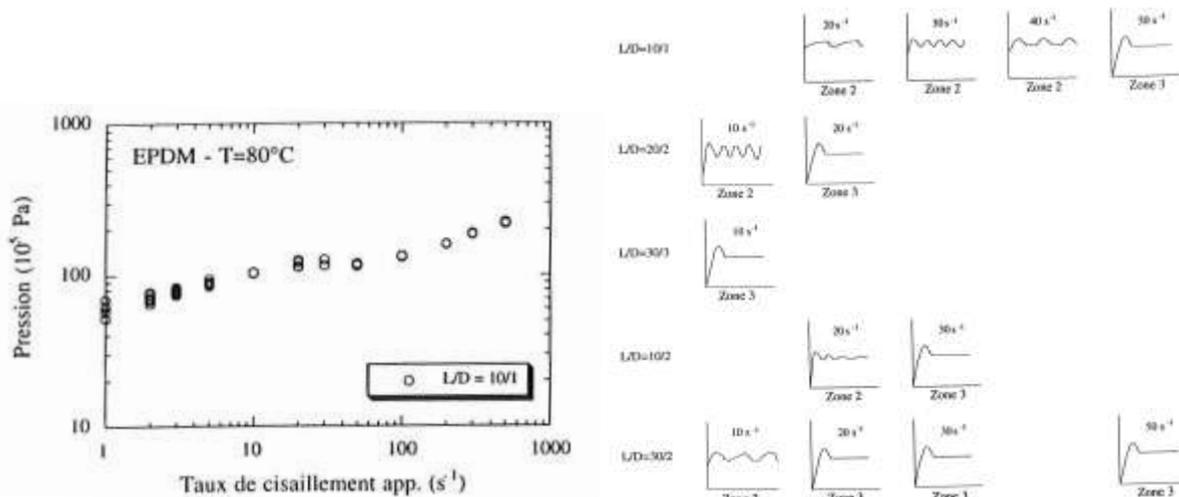


Fig.1.8. a. Evolution de la pression avec le taux de cisaillement apparent pour un rapport  $L/D=10$  pour un EPDM à  $80^\circ C$ ; b. Observations des oscillations de pression en fonction du temps pour un EPDM à  $80^\circ C$  (Karam, 1995)

De même, Koscher (2003), lors de sa caractérisation sur un EPDM, remarque des instabilités de pressions régulières dans le temps. Il rapproche ses résultats de ceux de Karam (1995).

Ces instabilités d'écoulement, pour les polymères thermoplastiques, mènent à une courbe d'écoulement présentant une discontinuité ou une rupture de pente (Vergnes et al., 1992 ; Karam, 1995 ; Gierlowski et al., 2002 ; Koscher, 2003 ; Combeaud, 2004 ; Robert, 2001 ; Allal et Vergnes, 2009).

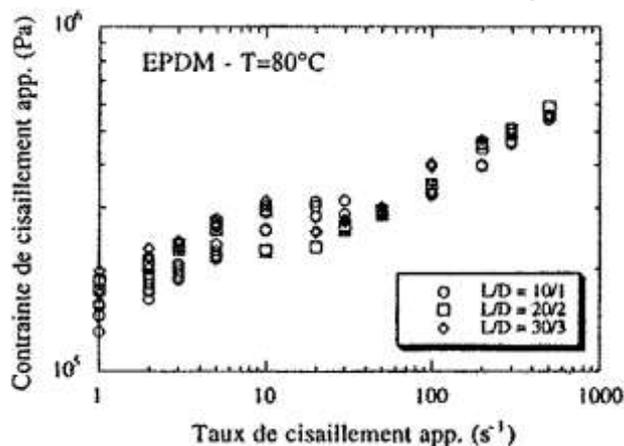


Fig.1.9. Courbe d'écoulement d'un EPDM à  $80^\circ C$  pour trois diamètres (1, 2 et 3 mm) et  $L/D = 10$  (Koscher, 2003)

Cette rupture de pente est due à une transition entre deux branches d'écoulement stables, comme on le rencontre sur beaucoup de polymères linéaires (Fig.1.10). Cette transition est alors une transition entre une condition de non glissement et un glissement fort (Robert et al., 2004 ; Gierlowski et al., 2002 ; Koscher, 2003).

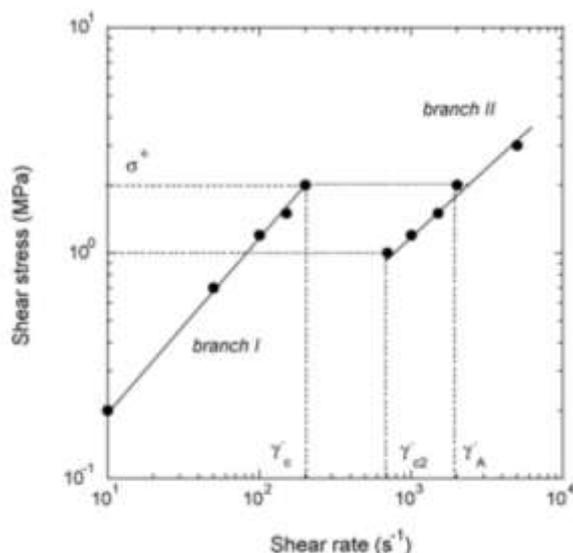


Fig.I.10. Courbe d'écoulement typique d'un polymère linéaire (Allal et Vergnes, 2009)

La rhéométrie capillaire est non seulement utilisée afin de définir le comportement rhéologique des matériaux étudiés, mais aussi pour étudier l'effet de certains paramètres sur les propriétés finales du matériau (Markovic et al., 2000), le gonflement en sortie de filière (Liang, 2007), les défauts d'extrusions (Goutille et Guillet, 2003 ; Combeaud, 2004), le glissement à la paroi ou encore le phénomène de cristallisation sous contrainte. Le phénomène de glissement à la paroi est l'un des phénomènes les plus étudiés par les auteurs. En effet, sa prise en compte lors des dépouillements est importante, l'une des hypothèses de dépouillement des données de rhéométrie capillaire étant un contact collant à la paroi. Cependant, ce phénomène reste difficile à appréhender étant donné qu'aucune observation directe ne peut être effectuée sur un produit chargé. Concernant le phénomène de cristallisation sous contrainte lors d'un écoulement de cisaillement, peu d'auteurs se sont penchés sur ce problème dans le cas des élastomères. Cependant, ces deux phénomènes ne sont pas à négliger. En effet, ils tendent à gêner les mesures rhéologiques et seront d'autant plus importants que la température d'essai sera basse. La suite de cette partie bibliographique sur la caractérisation rhéologique fait l'état de l'art sur ces deux phénomènes.

### I.1.2. Glissement à la paroi

Le phénomène de glissement à la paroi se traduit par l'existence d'une vitesse relative entre la paroi et le fluide proche de la paroi. Pour les polymères thermoplastiques, le glissement s'apparente à un glissement réel, résultant du désenchevêtrement des chaînes en écoulement par rapport aux chaînes adsorbées. Par contre, pour les élastomères formulés, le glissement à la paroi est souvent un glissement apparent, résultant de la formation d'une fine couche de fluide de faible viscosité à la paroi ou du transfert vers la paroi de certains composants du mélange, tels que les stéréates par exemple.

Nous présentons ici une étude bibliographique concernant tout d'abord la mise en évidence du glissement à la paroi, en rhéométrie dynamique ou capillaire. Ensuite, nous verrons l'influence de certains paramètres d'essais sur ce glissement. Enfin, nous ferons la liste (non exhaustive) des différentes méthodes de quantification du glissement existantes. Ces méthodes permettent la détermination de la vitesse de glissement.

### 1.1.2.1 Mise en évidence du glissement à la paroi

La mise en évidence du glissement à la paroi des outillages peut se faire principalement à l'aide de deux méthodes :

- L'une consiste à jouer sur la géométrie de l'outillage ;
- L'autre consiste à jouer sur son état de surface.

Ces deux méthodes peuvent être utilisées indépendamment ou conjointement.

#### 1.1.2.1.a. Rhéométrie rotative

En rhéométrie rotative, la deuxième méthode de mise en évidence du glissement à la paroi est celle la plus couramment utilisée par les auteurs. Cette méthode de modification de l'état de surface de l'outillage est issue de l'idée intuitive suivante : le glissement sur une surface est d'autant plus aisé que cette dernière est lisse. Cette méthode consiste à comparer les résultats expérimentaux obtenus avec deux filières de géométrie identique mais d'état de surface différent, une lisse et une rugueuse. La rugosité en surface des outils est supposée annihiler tout phénomène de glissement à la paroi (Mourniac, 1991).

Turner et Moore (1980) ont réalisé des expériences sur un rhéomètre biconique pour des mélanges de caoutchoucs à base d'isobutylène. Ils ont utilisé des rotors de dimensions identiques mais d'états de surface différents (lisse, rugueux, rainuré). L'obtention de différences entre les couples mesurés, selon le type de rotors utilisé, a été attribué à l'existence d'un glissement dans le cas des rotors lisses et rugueux pour l'élastomère formulé (Fig.I.11). Cependant, pour l'élastomère pur, il n'existe aucun glissement (obtention d'une courbe maîtresse pour les différents états de surface de l'outil). Avec cet instrument, Turner et Moore ont montré que de nombreux ingrédients des mélanges de caoutchouc induisaient des phénomènes de glissement.

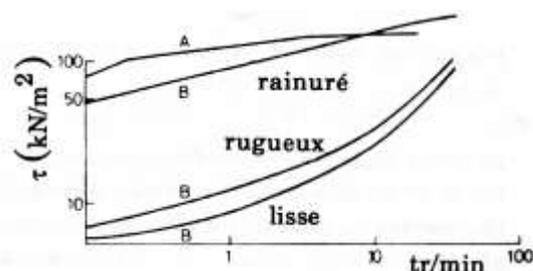


Fig.I.11. Effet du type et de la vitesse du rotor sur la contrainte de cisaillement (A: élastomère de base, B : formulation industrielle) (Turner et Moore, 1980)

White et al. (1991) constatent l'existence d'un glissement sur un mélange SBR contenant 20% (en volume) de noir de carbone et 7% de stéarate de zinc. Ils utilisent deux rotors d'états de surface différents : un lisse et un rainuré. Ils ont observé, avec des pressions imposées de 2 MPa, une différence significative entre les contraintes obtenues pour les deux états de surface (pour les mélanges contenant le stéarate de zinc) (Fig.I.12).

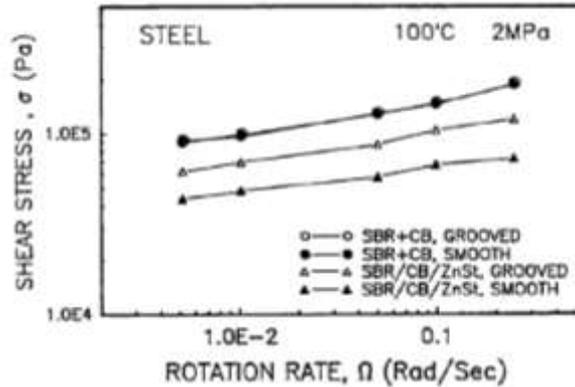


Fig.I.12. Effet du type et de la vitesse du rotor (White et al.,1991)

Lawal et Kaylon (1997) ont mis en place une méthode de visualisation du glissement à la paroi qui reste, de nos jours, la méthode la plus représentative en rhéométrie dynamique. Ils n'utilisent pas d'élastomères, mais des suspensions concentrées de PBAN (polybutadiène acrylonitrile) contenant des billes de verres. La figure I.13 montre l'échantillon soumis à une torsion entre deux plateaux parallèles où seul le plateau supérieur tourne, le plateau inférieur étant, quant à lui, fixe. Leur méthode consiste à tracer, à l'état initial et avant toute déformation, sur l'échantillon et sur les plateaux, un trait. Deux tests différents ont été effectués : un avec deux plateaux lisses (Fig.I.13.a et b) et un autre avec le disque supérieur rugueux et le disque inférieur lisse (Fig.I.13.c et d). Après déformation, ils ont observé une discontinuité du trait aux deux interfaces dans le cas des disques lisses. Ceci laisse supposer l'existence d'un glissement à la paroi. En effet, la figure I.13.d, montre qu'un contact collant existe avec le plateau supérieur (continuité entre le plateau et le matériau) tandis qu'un glissement existe entre le matériau et le plateau inférieur (discontinuité du trait entre le plateau et le matériau).

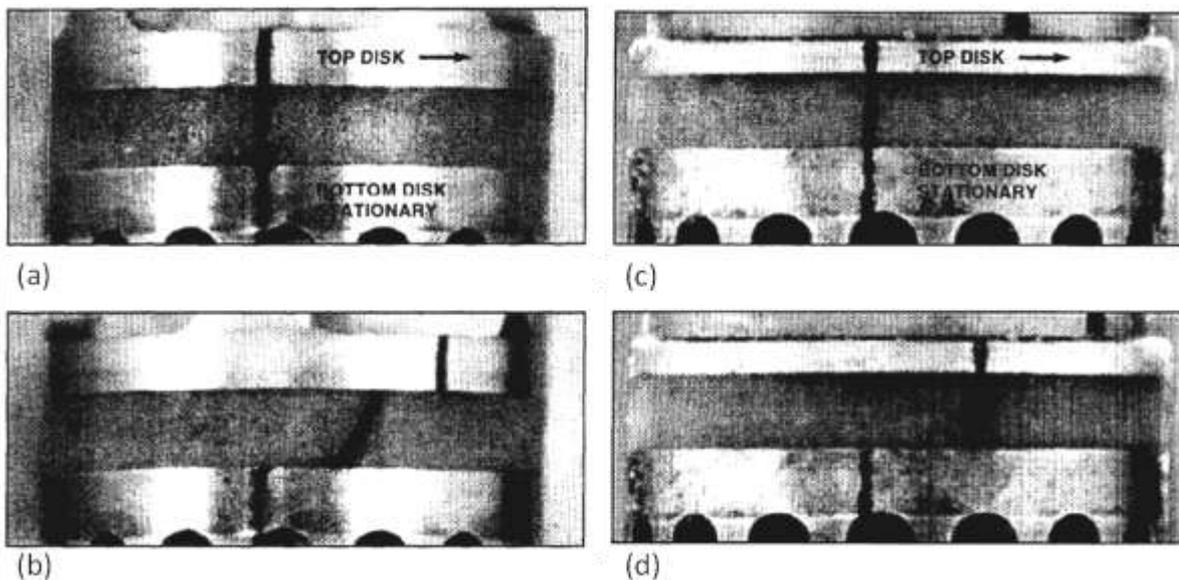


Fig.I.13. a. et b. Torsion d'un disque de PBAN chargé billes de verre, à 25°C, entre deux plateaux parallèles lisses ; c. et d. Torsion d'un disque de PBAN chargé billes de verre, à 25°C, entre deux plateaux parallèles, plateau supérieur rugueux, plateau inférieur lisse (Lawal et Kaylon, 1997)

**1.1.2.1.b. Rhéométrie capillaire**

C'est Mooney (1931) qui, le premier, a proposé une méthode indirecte de mise en évidence du glissement à la paroi d'une filière cylindrique. Cette méthode consiste en l'utilisation d'un jeu de filières de mêmes longueurs mais de diamètres différents, et à réaliser des expériences à contrainte de cisaillement constante. Cette méthode repose sur le fait que les relations entre la contrainte et le taux de cisaillement à la paroi, en cas d'adhésion, sont indépendantes de la géométrie utilisée. L'obtention d'une courbe maîtresse permet de conclure quant à l'absence d'un glissement. Le cas contraire, soit l'obtention de courbes distinctes, montre l'existence d'un glissement à la paroi (Fig.I.14), pour peu que les courbes soient classées par ordre de diamètres croissants.

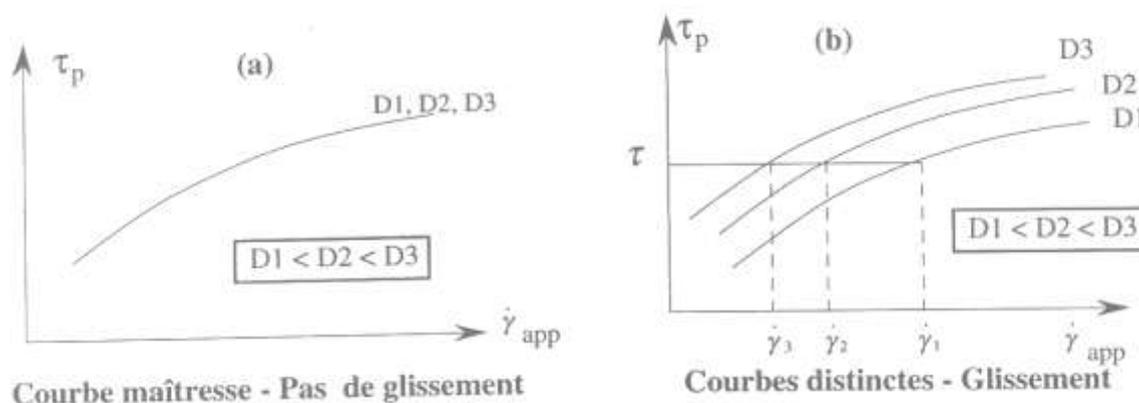


Fig.I.14. Mise en évidence du glissement par Mooney (1931)

Une deuxième méthode de mise en évidence du glissement à la paroi est la méthode dite des parois rugueuses. Cette méthode consiste à comparer les résultats expérimentaux obtenus avec deux filières identiques mais d'état de surface différent, une lisse et une rugueuse. Le principe de la méthode est le suivant : à une contrainte de cisaillement fixée, si le débit ou le taux de cisaillement apparent est plus grand en filière lisse qu'en filière rugueuse, alors il y a glissement du polymère dans la filière lisse. La relation suivante est établie :

$$Q_{lisse} = Q_{rugueux} + Q_{glissement} \tag{Eq.I.3}$$

Soit :

$$\dot{\gamma}_{a,lisse} = \dot{\gamma}_{a,rugueux} + \frac{4V_g}{R} \tag{Eq.I.4}$$

où  $V_g$  est la vitesse de glissement et  $R$  le rayon du capillaire.

Le tracé de la courbe  $\tau_0 = f(\dot{\gamma}_a)$  permet de conclure là aussi quant à l'existence ou non d'un phénomène de glissement à la paroi (Fig.I.15).

Cette méthode a été utilisée, entre autres, par Mourniac (1991) sur des mélanges SBR et par Mezry (1995) sur des mélanges d'EPDM.

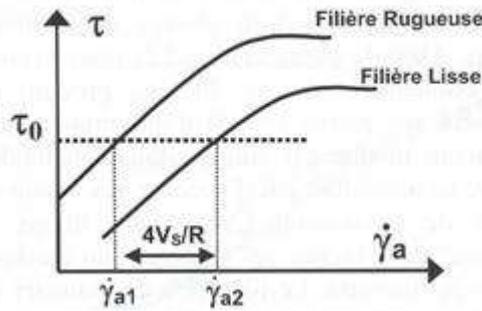


Fig.I.15. Méthode des parois rugueuses (El Kissi et al., 2006)

Cependant, le problème de cette deuxième méthode est de connaître l'importance des rainures nécessaires pour assurer une condition de non-glissement à la paroi, ainsi que leur effet sur les paramètres géométriques utilisés dans l'interprétation des résultats. En effet, s'il faut utiliser des rainures importantes pour supprimer le glissement, quel impact cela peut-il induire sur le calcul du taux de cisaillement ? Supposons un capillaire de 1 mm de diamètre, avec des rainures de 0,1 mm de profondeur. Le taux de cisaillement étant inversement proportionnel à  $R^3$ , pour un débit de  $1 \text{ mm}^3/\text{s}$ , il sera égal à  $10,2 \text{ s}^{-1}$  si l'on ne prend pas en compte les rainures et à  $5,9 \text{ s}^{-1}$  dans le cas contraire. Notons cependant que, le plus souvent, c'est une rugosité qui est amenée en surface de la filière soit des rainures faibles. En effet, Mourniac (1991) a effectué des mesures en filière plate rugueuse, de rugosité inférieure à  $10 \text{ }\mu\text{m}$ . L'erreur sur le taux de cisaillement est alors faible.

La modification de la surface peut se faire aussi au niveau de la constitution chimique et non de la rugosité. Mourniac (1991) a étudié l'influence de la nature chimique de la surface de l'outil. Il a comparé, pour un mélange SBR fortement chargé en noir de carbone, des filières plates de mêmes dimensions mais de composition différente (araldite, carbure, fonte...). Il a remarqué ainsi une influence de la nature chimique de la surface de l'outil sur le glissement.

Concernant la visualisation du glissement à la paroi, Ma et al. (1985) et White et al. (1986) furent les premiers à mettre en place une méthode de visualisation a posteriori. Leur méthode consiste à utiliser des marqueurs blancs dans le mélange cru et à empiler des disques noirs et blancs, alternativement dans la chambre du rhéomètre (Fig.I.16). Ils ont ainsi trouvé que le glissement était inexistant pour l'élastomère pur et qu'il augmentait avec le taux de charge (noir de carbone).

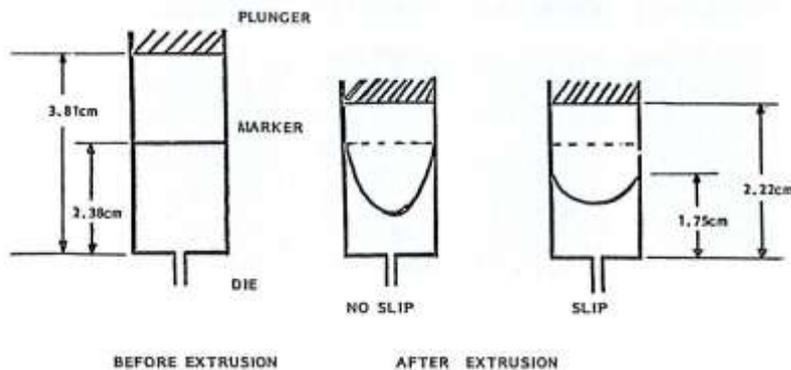


Fig.I.16. Principe de visualisation du glissement (Ma et al., 1985)

### 1.1.2.2 Influence des paramètres d'essais

Nous venons de voir que la rugosité de surface des outillages avait son influence sur l'existence ou non du glissement à la paroi. Cependant, d'autres paramètres propres aux essais comme la formulation, la pression et la température ont, eux aussi, une influence sur ce phénomène.

#### 1.1.2.2.a. Influence de la formulation

En **rhéométrie rotative**, White et al. (1991) constatent l'existence d'un glissement sur un mélange SBR contenant 20% (en volume) de noir de carbone et 7% de stéarate de zinc. Ils utilisent deux rotors d'états de surface différents : un lisse et un rainuré. Ils observent, avec des pressions imposées de 2MPa, une différence significative entre les contraintes obtenues pour les deux états de surface (pour les mélanges contenant le stéarate de zinc) (Fig.I.12). Selon eux, ceci est dû au fait que la surface du métal est enduite par une couche de stéarate de zinc qui joue alors le rôle de lubrifiant.

En **rhéométrie capillaire**, Ma et al. (1985) et White et al. (1986), à l'aide de leur méthode d'empilement de marqueurs blancs et noirs, ont montré que le glissement était inexistant pour l'élastomère pur et qu'il augmentait avec le taux de charge (noir de carbone) (Fig.I.17).

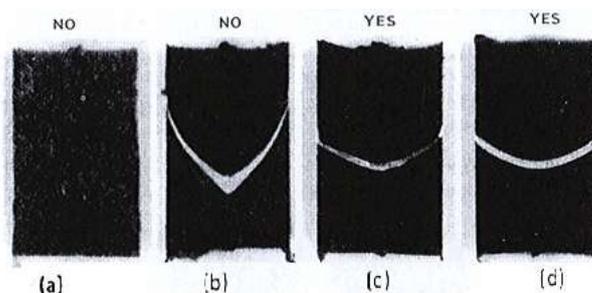


Fig.I.17. Visualisation du glissement d'un mélange SBR/noir de carbone, effet du taux de charges (a. SBR pur, b. SBR+10 % vol. de noir de carbone, c. SBR+20 % vol. de noir de carbone, d. SBR+30 % vol. de noir de carbone) (Ma et al.,1985)

La teneur en noir de carbone influence donc le phénomène de glissement à la paroi et tend à l'amplifier lorsqu'elle augmente. D'autres ingrédients présents dans les mélanges élastomères induisent du glissement. C'est le cas d'agents tels que des cires ou du stéarate de zinc. Ces agents sont utilisés afin de faciliter la mise en œuvre grâce à leur migration à l'interface mélange/paroi de l'outillage, en formant une couche lubrifiante. C'est Wiegrefe (1991) qui, le premier, a mis en évidence la migration du stéarate de zinc (contenu dans des mélanges d'EPDM et de SBR) à la surface polymère/paroi lors de l'écoulement. En effet, par spectrométrie infrarouge, il a montré que la concentration de stéarate de zinc était plus élevée à la surface des extrudats qu'à l'intérieur de ceux-ci. Mezry (1995) a étudié l'influence des agents de mise en œuvre sur des mélanges à base d'EPDM. Il a conclu qu'à faibles taux de cisaillement, l'influence de ces agents était plus importante du fait qu'ils avaient le temps de diffuser à l'interface, contrairement aux grands taux de cisaillement. Il a montré que ces agents augmentaient le glissement en jouant un rôle de lubrifiant externe.

#### 1.1.2.2.b. Influence de la température

La température favorise la diffusion vers la paroi des agents incompatibles avec l'élastomère et donc le glissement à la paroi. En dessous d'une certaine température, l'agent diffuse mal et la fine couche lubrifiante ne se forme pas, d'où l'absence de glissement. D'après de nombreux auteurs, la vitesse de glissement augmente avec la température. Cette thermodépendance peut être représentée par une loi d'Arrhénius ou une loi de type WLF.

En **rhéométrie rotative**, Turner et Moore (1980) ont confirmé l'augmentation de la vitesse de glissement avec la température pour un mélange EPDM. Ils ont remarqué une croissance rapide de la vitesse de glissement avec l'augmentation de la contrainte aux températures élevées (120°C) et une faible croissance aux basses températures (40°) (Fig.I.18).

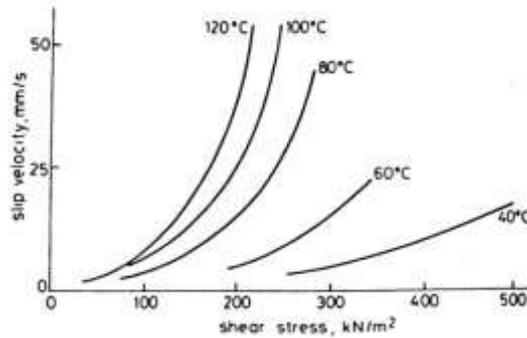


Fig.I.18. Evolution de la vitesse de glissement avec la température (Turner et Moore, 1980)

En **rhéométrie capillaire**, Mourniac (1991) et Karam (1995), lors de leurs études sur des mélanges SBR chargés noir de carbone, ont trouvé, eux aussi, une dépendance de la vitesse de glissement avec la contrainte de cisaillement et la température. Cependant, pour Karam (1995), les valeurs sont plus faibles que dans l'étude de Turner et Moore (1980) et l'évolution avec la contrainte beaucoup moins marquée (Fig.I.19).

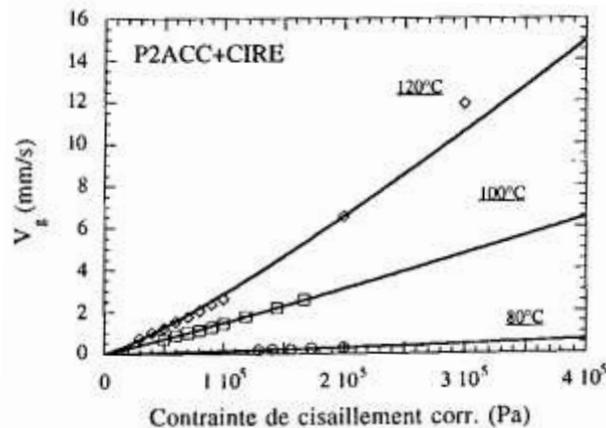


Fig.I.19. Evolution de la vitesse de glissement avec la température (Karam, 1995)

Mourniac (1991) suppose, dans son approche numérique, une variation de la vitesse de glissement avec la contrainte selon une loi de frottement de type NORTON (Eq.I.5):

$$\tau = \alpha K V_g^p \quad (\text{Eq.I.5})$$

Le paramètre  $p$ , d'après des essais en rhéométrie capillaire, vaut quasiment l'indice de pseudoplasticité. L'influence des différents paramètres sur la vitesse de glissement peut être alors représentée par l'évolution du paramètre  $\alpha$ . Pour son mélange SBR chargé à 41% en noir de carbone, il obtient l'évolution suivante du paramètre  $\alpha$  avec la température (Eq.I.6):

$$\alpha = 10,65T^{-0,59} \quad (\text{Eq.I.6})$$

**1.1.2.2.c. Influence de la pression**

L'influence de la pression est un point important, souvent évoqué, mais rarement pris en compte. En **rhéométrie rotative**, il est assez simple d'étudier l'influence de la pression sur le glissement et a fortiori sur la vitesse de glissement. En effet, des essais peuvent être réalisés dans une chambre à pression constante (pour différentes valeurs de pression) afin d'évaluer cette influence. Par exemple, Turner et Moore (1980) ont étudié l'évolution du glissement en fonction de la pression appliquée grâce à leur chambre de transfert en amont de la cavité d'un viscosimètre rotationnel (Fig.I.20). Ils ont observé que, pour un EPDM fortement chargé en noir de carbone, la vitesse de glissement se trouvait diminuée de 20% avec l'application d'une pression de 10 MPa. D'autres auteurs, tels que Montes et al. (1988) et White et al. (1991), ont étudié, avec un viscosimètre similaire à celui de Turner et Moore, l'influence de la pression appliquée sur la vitesse de glissement pour un mélange SBR chargé à 20% en volume en noir de carbone. Ils ont utilisé deux rotors différents : un lisse et un rainuré. Ils ont observé, en absence de pression, l'existence d'un phénomène de glissement à la paroi qui disparaît pour des pressions supérieures à 0,2 MPa (Fig.I.20).

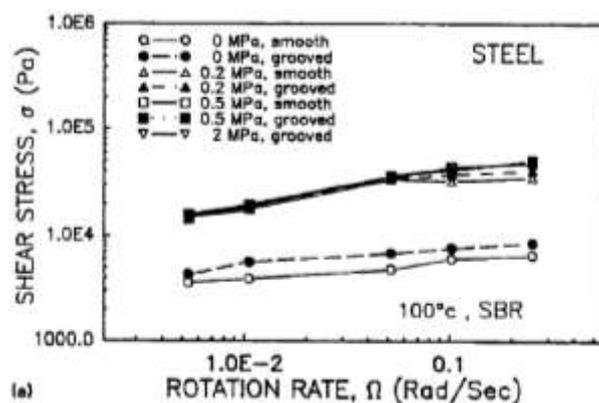


Fig.I.20. Effet du type de rotor et de la pression sur le glissement (White et al.,1991)

En **rhéométrie capillaire**, la mise en évidence de l'influence de la pression sur le glissement est plus difficile qu'en rhéométrie rotative. En effet, dans ce cas, la pression est variable le long de l'écoulement. De plus, l'application des corrections de Bagley devient questionnable.

Uhlund (1979) a étudié le glissement dans un capillaire en supposant, comme condition aux limites à l'interface, une loi de frottement de type Coulomb (Eq.I.7) :

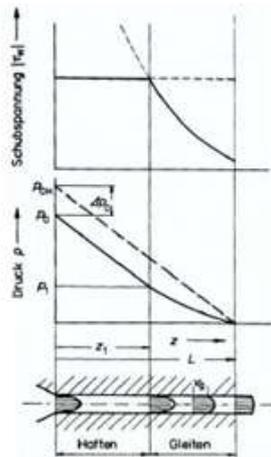
$$\tau = -\mu P \tag{Eq.I.7}$$

où  $\mu$  est le coefficient de frottement.

Il met en évidence l'existence d'une longueur critique  $z_1$  avant laquelle il y a un contact collant et après laquelle il y a glissement. Le glissement apparaît à cette côte  $z_1$ , puis augmente avec la décroissance de la pression jusqu'à ce que l'écoulement devienne un écoulement bouchon en sortie de filière (Fig.I.21). Uhlund obtient une approximation de la relation entre la vitesse de glissement, le gradient de cisaillement et la longueur  $z$  :

$$V_g = \frac{Q}{\pi R^2} - \frac{R}{\left(\frac{3n+1}{n} K^{1/n}\right)} \cdot (\mu P_L)^{1/n} \cdot \exp\left(\frac{2\mu}{nR}(L-z)\right) \tag{Eq.I.8}$$

où  $z$  est la côte,  $P_L$  la pression en  $z = L$ ,  $R$  le rayon du capillaire,  $K$  la consistance du mélange et  $n$  l'indice de pseudo-plasticité.



$0 < z < z_1$  le mélange colle à la paroi à pression élevée

$z_1 < z < L$  le mélange glisse à faible pression

Fig.I.21. Evolution de la pression dans un capillaire en présence de glissement (Uhland, 1979)

Bien entendu, le dépouillement de données de rhéométrie capillaire (relation pression/débit) pour en déduire une loi de viscosité et une loi de glissement devient, dans ce cas, quelque chose de particulièrement complexe.

### I.1.2.3 Quantification du glissement à la paroi

#### I.1.2.3.a. Méthode de Mooney

Mooney (1931) a été le premier à proposer une méthode de caractérisation et de quantification du glissement. Mooney fait l'hypothèse que la vitesse de glissement, notée  $V_g$ , n'est fonction que de la contrainte de cisaillement à la paroi du capillaire,  $\tau_p$ . Il suppose alors, en rhéométrie capillaire, que le débit volumique moyen expérimental  $Q$  est la somme de deux composantes : une composante liée au cisaillement et une autre liée au glissement. Avec les hypothèses classiques de conditions isothermes, d'écoulement stationnaire et de correction des effets d'entrée et de sortie, il exprime le taux de cisaillement apparent  $\dot{\gamma}_{app}$  en fonction de la contrainte de cisaillement à la paroi et de la vitesse de glissement :

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4V_g(\tau_p)}{R} + \frac{4}{\tau_p^3} \int_0^{\tau_p} \tau^2 \dot{\gamma}(\tau) d\tau = \frac{4V_g(\tau_p)}{R} + g(\tau_p) \quad (\text{Eq.I.9})$$

avec 
$$\tau_p = \frac{R\Delta P}{2L} \quad (\text{Eq.I.10})$$

et  $g(\tau_p)$  la valeur du taux de cisaillement apparent corrigé de l'effet de glissement.

Soit : 
$$V_g(\tau_p) = \frac{R}{4} (\dot{\gamma}_{app} - g(\tau_p)) \quad (\text{Eq.I.11})$$

Le tracé de  $\dot{\gamma}_{app}$  en fonction de  $1/R$ , pour une contrainte de cisaillement donnée, donne une droite de pente  $4V_g$  et d'ordonnée à l'origine  $\dot{\gamma}_{sg}$  (taux de cisaillement apparent sans glissement) (Fig.I.22).

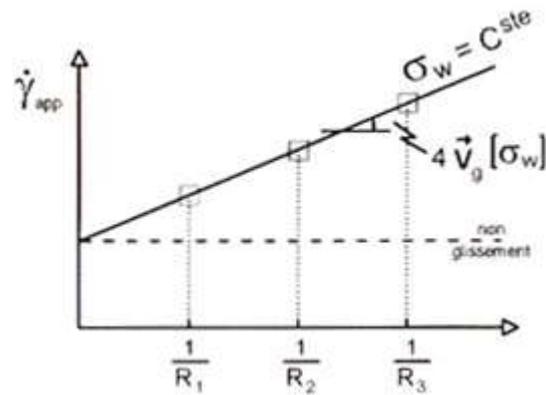


Fig.I.22. Détermination de la vitesse de glissement par la méthode de Mooney

En répétant cette opération pour différentes valeurs de contrainte de cisaillement, un faisceau de droites est obtenu, avec les valeurs correspondantes de  $V_g$  et de  $\dot{\gamma}_{s,g}$ . Les vitesses de glissement et le comportement corrigé du matériau sont ainsi déduits.

L'approche de Mooney, reposant sur une hypothèse de glissement en capillaire due à l'état local, est la plus simple. En effet, la contrainte de cisaillement à la paroi est homogène le long du capillaire. Le glissement peut alors se produire de façon homogène sans remettre en cause les autres hypothèses de dépouillement.

Dimier (2003) a montré que, pour un mélange NR/noir de carbone, l'utilisation de la méthode de dépouillement de Mooney était possible en adoptant la loi de Norton-Hoff pour la loi de glissement et le modèle de Cross pour la loi d'écoulement (Fig.I.23).

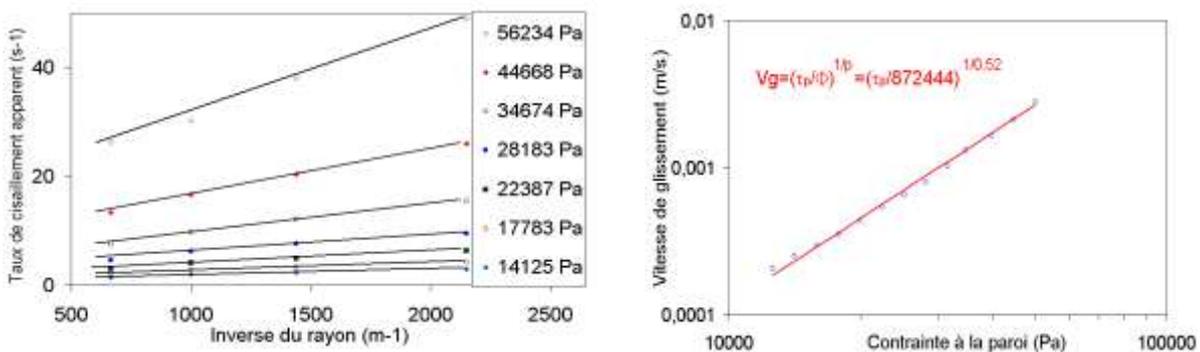


Fig.I.23. Application de la méthode de Mooney (Dimier, 2003)

Koscher (2003) utilise avec succès la méthode de Mooney pour dépouiller ses données en terme de glissement en branche I et obtient des vitesses de glissement très faibles allant de 0,1 à 1 mm/s. Pour décrire l'évolution de la vitesse de glissement avec la contrainte, il utilise une loi de type puissance très proche de celle utilisée par Mourniac (1991).

Karam (1995) utilisa aussi la méthode de Mooney pour quantifier les vitesses de glissement pour un mélange SBR. Si le dépouillement semble correct à la température de 80°C, il est plus questionnable pour les températures de 100 et 120°C. En effet, comme le montre la figure I.24, pour ces deux températures, beaucoup de droites ont une ordonnée à l'origine négative. Ceci est un non sens physique, car cela signifie que la vitesse de glissement à la paroi est supérieure à la vitesse moyenne de l'écoulement.

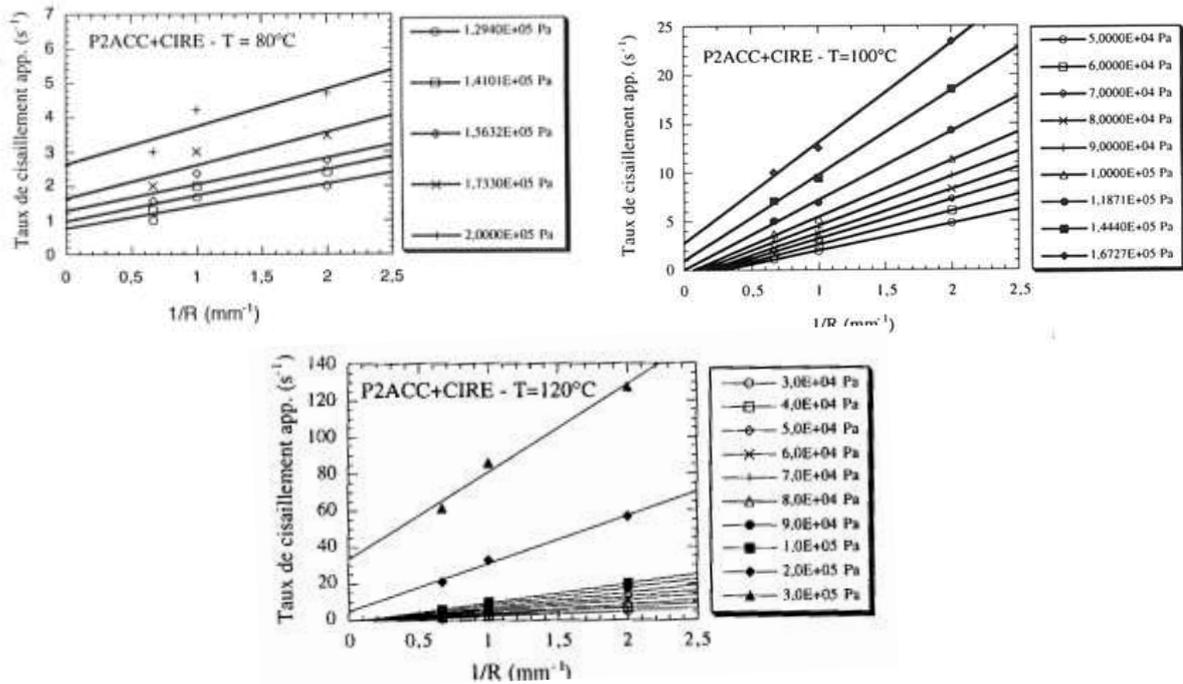


Fig.1.24. Application de la méthode de Mooney (Karam, 1995)

De nombreux auteurs (Geiger (1989), Wiegrefe (1991), Mourniac (1991), Karam (1995), etc...) ont montré que la méthode de Mooney peut être mise en défaut, comme dans le cas de Karam : soit donner des ordonnées à l'origine négatives ou présenter une non-linéarité des profils de taux de cisaillement en fonction de  $1/R$ . Ces observations mènent à penser que la vitesse de glissement  $V_g$  dépend alors d'autres paramètres que la seule contrainte de cisaillement à la paroi du capillaire. De nouvelles méthodes, dans lesquelles la vitesse de glissement est fonction non seulement de la contrainte de cisaillement à la paroi mais aussi de la géométrie, ont alors été proposées. Ces méthodes sont présentées aux paragraphes suivants. En fait, cette dépendance de la géométrie, qui n'a pas vraiment de sens physique, indique simplement que d'autres paramètres que la contrainte interviennent dans le glissement, comme la pression par exemple.

Un autre problème lié à l'utilisation de la méthode de Mooney a été signalé par Dimier et al. (2002, 2003) et Mezry (1995). Il mène à des interprétations très différentes. Comme le montre la figure 1.25.a, on peut observer, pour des essais avec des capillaires de diamètres différents, des courbes distinctes à bas taux de cisaillement et qui se superposent à fort taux de cisaillement. Mezry (1995), sur des mélanges d'EPDM chargés en noirs de carbone, obtient des courbes de ce type et en conclut qu'il y a du glissement à faibles contraintes de cisaillement, qui s'annihile à fort cisaillement. Au contraire, selon Dimier et al. (2002, 2003), le glissement existe quel que soit le taux de cisaillement. Par contre, à faible cisaillement, l'écoulement dû au glissement est plus important que l'écoulement dû au cisaillement. C'est l'inverse qui se produit aux fortes contraintes de cisaillement (Fig. 1.25.b).

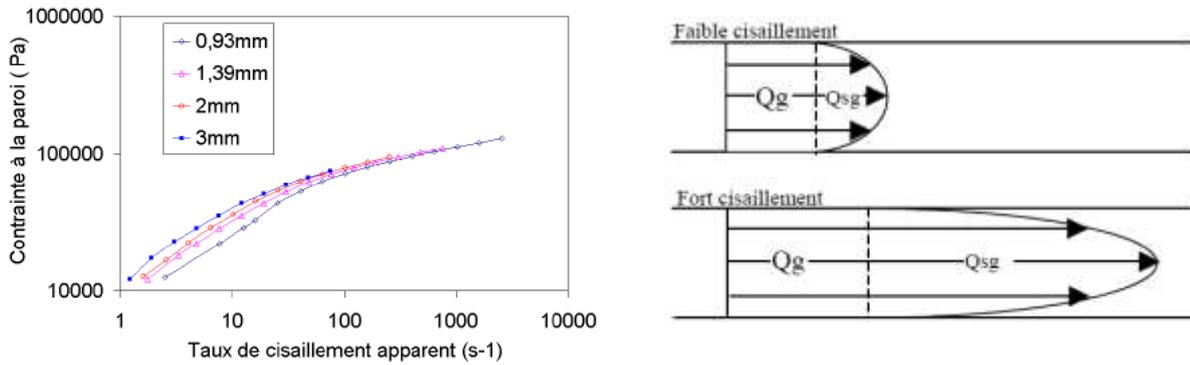


Fig.1.25. a. Mise en évidence du glissement à la paroi à 117°C ; b. Interprétation du comportement de la figure 1.25.a. (Dimier, 2002 et 2003)

Cette divergence dans les interprétations montre à quel point il est difficile d’appréhender le phénomène de glissement à la paroi.

### 1.1.2.3.b. Méthode de Geiger

Geiger (1989), sur des mélanges d’EPDM chargés en noir de carbone et huile, extrudés en filières plates, remet en cause l’hypothèse de Mooney (Fig.1.26.a). Il suppose alors une dépendance de la vitesse de glissement en fonction de la contrainte de cisaillement à la paroi et de la géométrie de la filière, c’est-à-dire ici son entrefer  $h$  :  $V_g = f(\tau_p, h)$ . Il postule que le taux de cisaillement apparent et le taux de cisaillement apparent corrigé du glissement  $g(\tau_p)$  sont reliés de la façon suivante :

$$\dot{\gamma}_{app} = g(\tau_p) \cdot \exp(f(\tau_p)/h) \quad (\text{Eq.I.12})$$

La vitesse de glissement vérifie toujours la relation de Mooney, d’où, avec les hypothèses précédentes, l’expression de la vitesse de glissement suivante :

$$V_g(\tau_p, h) = h \cdot g(\tau_p) \left[ \exp\left(\frac{f(\tau_p)}{h}\right) - 1 \right] \quad (\text{Eq.I.13})$$

L’obtention de droites de pente  $f(\tau_p)$  et d’ordonnée à l’origine  $g(\tau_p)$ , en traçant les graphes  $\ln(\dot{\gamma}_{app}) = f(1/h)$  à  $\tau_p$  constant, permet le calcul de la vitesse de glissement  $V_g(\tau_p, h)$ .

Geiger applique cette méthode avec succès pour son système EPDM chargé noir de carbone et huile (Fig.1.26.b.). Cependant, aucune justification n’est donnée quant à l’utilisation d’une exponentielle. Cette méthode n’a d’intérêt que de ne jamais donner de vitesses de glissement irréalistes.

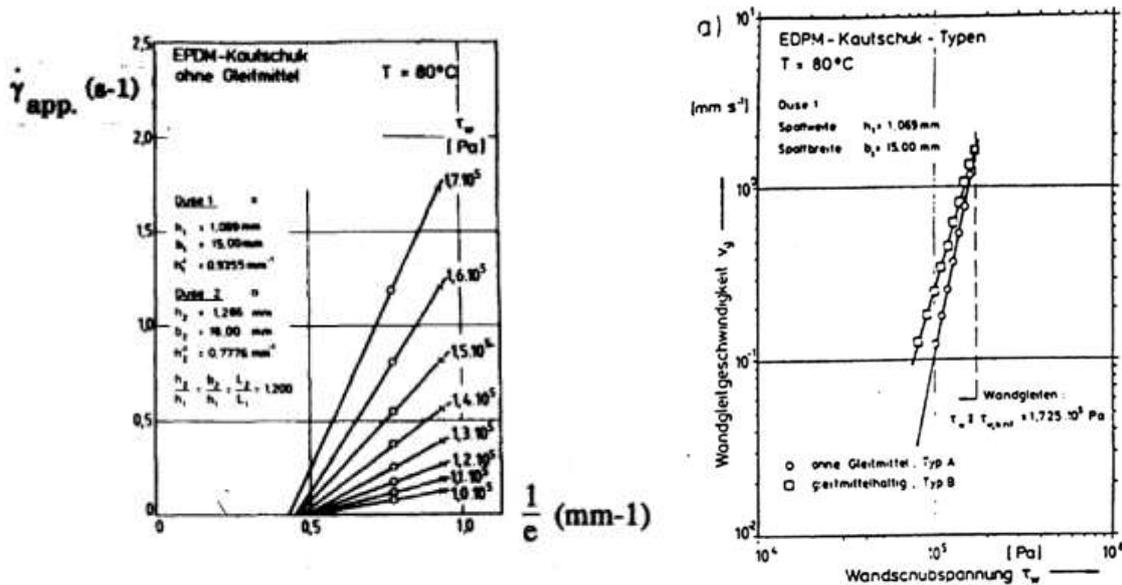


Fig.1.26. a. Exemple de la non applicabilité de la méthode de Mooney ; b. Evolution de la vitesse de glissement suite au dépouillement avec la méthode de Geiger (Geiger,1989)

### 1.1.2.3.c. Méthode de Wiegreffe

Wiegreffe (1991) étudie l'écoulement d'un EPDM et d'un SBR contenant chacun 4% de stéarate de zinc en rhéométrie capillaire et filière plate. Il fait l'hypothèse, comme Mooney, que le débit volumique total est la somme de deux composantes, l'une due au glissement, l'autre due à l'écoulement en cisaillement. Il suppose aussi, sans en préciser la raison « physique », que la vitesse de glissement est inversement proportionnelle au rayon. Le taux de cisaillement apparent s'écrit alors :

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4V_g}{R} + A(\tau_p) \quad (\text{Eq.I.14})$$

avec 
$$V_g = \frac{a(\tau_p)}{R} \quad (\text{Eq.I.15})$$

D'où : 
$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4a(\tau_p)}{R^2} + A(\tau_p) \quad (\text{Eq.I.16})$$

L'évolution de  $\dot{\gamma}_{app}$  est alors tracée, pour une contrainte de cisaillement donnée, en fonction de  $1/R^2$  et non pas de  $1/R$  (méthode de Mooney). L'évolution de la vitesse de glissement est ensuite reportée en fonction de la contrainte de cisaillement à la paroi (Fig.1.27).

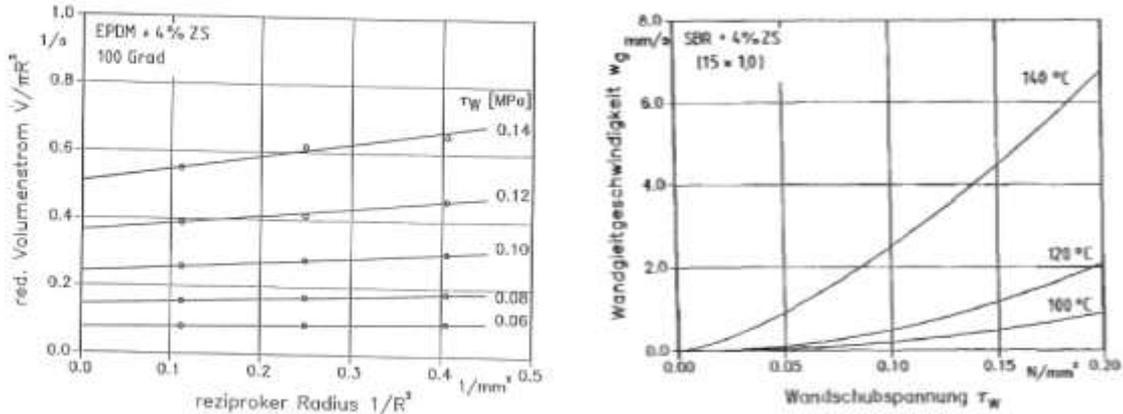


Fig.1.27. Dépouillement de Wiegrefe et vitesses de glissement correspondantes (Wiegrefe,1991)

Cette méthode en  $1/R^2$  permet d’obtenir un meilleur alignement des points quand ces derniers ne sont pas alignés avec la méthode de Mooney en  $1/R$ . Cependant, elle ne garantit pas des ordonnées à l’origine positive, condition pour que la vitesse de glissement ait un sens physique.

**1.1.2.3.d. Méthode de Mourniac**

Mourniac (1991) a montré que la méthode de Mooney ne s’appliquait pas sur ses résultats de caractérisation en filière plate d’un mélange SBR chargé en noir de carbone. En effet, suite à sa caractérisation avec trois filières d’épaisseurs différentes mais de rapport  $L/e$  identique, il observe que le dépouillement de Mooney mène à des ordonnées à l’origine toutes négatives (Fig. 1.28).

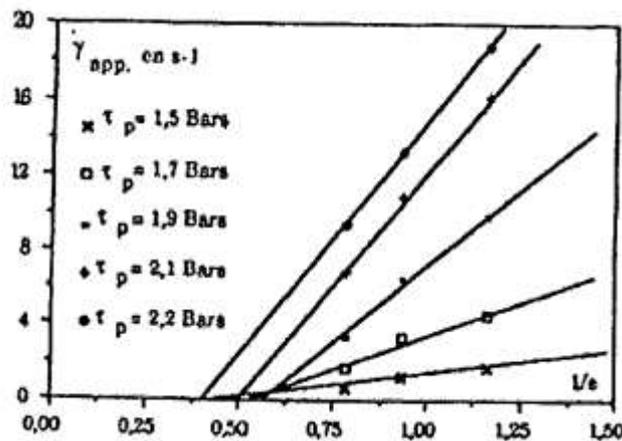


Fig.1.28. Dépouillement selon la méthode de Mooney (Mourniac, 1991)

Il propose donc à son tour une nouvelle méthode de dépouillement de ses données rhéologiques. Comme l’a fait Mooney, Mourniac suppose que le débit total  $Q$  est la somme de deux débits : un débit de cisaillement et un débit dû au glissement. En calculant analytiquement le débit dû au cisaillement, il détermine le débit dû au glissement,  $Q_g$  par différence :

$$Q_g = Q - Q_{cis} \tag{Eq.1.17}$$

Si l’on se place en rhéométrie capillaire, on obtient ainsi directement la valeur de la vitesse de glissement :

$$V_g = \frac{Q - Q_c}{\pi R^2} \tag{Eq.1.18}$$

Pour calculer le débit de cisaillement, il faut connaître la viscosité du mélange sans glissement à la paroi. Pour ce faire, Mourniac réalise des mesures à l'aide d'un viscosimètre à rotor bi-conique rainuré. Pour valider les résultats ainsi obtenus, il effectue aussi des mesures en filières plates construites en résine époxyde. La courbe maîtresse qu'il obtient indique l'absence de glissement à la paroi. De plus, Mourniac obtient une bonne corrélation lorsqu'il compare les courbes de viscosité obtenues à l'aide de ces deux appareils, pour le même mélange à température donnée.

En supposant que le matériau suit une loi puissance, le débit de cisaillement s'écrit :

$$Q_c = \pi \frac{m}{3m + 1} \left( \frac{\Delta P}{2KL} \right)^{\frac{1}{m}} R^{3 + \frac{1}{m}} \quad (\text{Eq.I.19})$$

Ce qui donne, pour la vitesse de glissement :

$$V_g = R \left( \frac{m_{exp}}{3m_{exp} + 1} \left( \frac{\tau_p}{K_{exp}} \right)^{1/m_{exp}} - \frac{m}{3m + 1} \left( \frac{\tau_p}{K} \right)^{1/m} \right) \quad (\text{Eq.I.20})$$

où  $K_{exp}$  et  $m_{exp}$  sont respectivement la consistance et l'indice de pseudoplasticité obtenus avec un dépouillement classique.

Le comportement réel du matériau peut alors être déterminé en calculant le taux de cisaillement corrigé par :

$$\dot{\gamma}_{sg} = \frac{3}{4} \dot{\gamma}_{app} \left( 1 + \frac{1}{3} \frac{d \log \dot{\gamma}_{app}}{d \log \tau_p} \right) - \frac{3V_g}{R} \left( 1 + \frac{1}{3} \frac{d \log V_g}{d \log \tau_p} \right) \quad (\text{Eq.I.21})$$

C'est ainsi que Mourniac montre que la vitesse de glissement est toujours inférieure à la vitesse moyenne de l'écoulement. Dans le cas étudié (Fig.I.29), il montre que le débit de glissement représente plus de 40% du débit total.

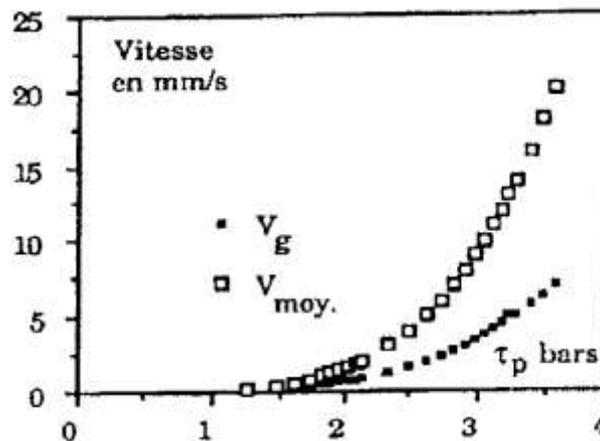


Fig.I.29. Evolution des vitesses de glissement et moyenne (Mourniac, 1991)

La difficulté de cette méthode réside dans l'obtention d'une mesure correcte du débit sans glissement.

### I.1.3. Cristallisation sous contrainte

Le phénomène de cristallisation sous contrainte est observé dans le cas du caoutchouc naturel. Ce phénomène peut être mis en évidence par des essais mécaniques, tels que des essais de traction, ou par des essais rhéologiques, tels que ceux réalisés en rhéométrie capillaire. Notons que, de façon générale, les essais mécaniques sont pour la plupart, sauf précision, effectués sur des échantillons de caoutchouc naturel vulcanisés, tandis que les essais rhéologiques sont réalisés avec des échantillons crus. Après une synthèse bibliographique rapide sur la mise en évidence du phénomène de cristallisation sous contrainte sous chargement mécanique, nous nous intéresserons plus amplement au phénomène de cristallisation sous contrainte de cisaillement, concernant principalement des essais en rhéométrie capillaire.

#### I.1.3.1 Cristallisation sous contrainte sous chargement mécanique

Toki et al. (2000) ont mis en évidence l'existence d'un phénomène de cristallisation sous contrainte pour des déformations supérieures ou égales à 200% par l'apparition de pics sur les mesures de diffractions aux rayons X aux grands angles lors d'essais mécaniques, (Fig.I.30).

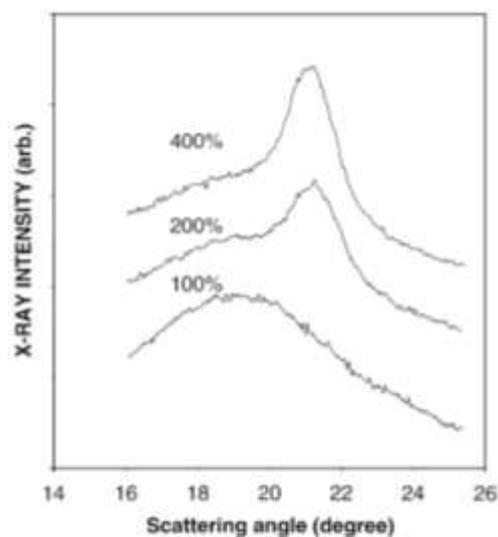


Fig.I.30. Diffractomètre WAXS pour le caoutchouc naturel étiré, à la température de 25°C, pour différentes déformation

Toki et al. (2000) ont aussi montré qu'une relaxation de contrainte pouvait être observée, avec en parallèle une augmentation du taux de cristallinité, lorsque l'échantillon est maintenu à la déformation maximale (Fig.I.31). Cette augmentation du taux de cristallinité dépend uniquement du temps et est indépendante de la contrainte. Cette dépendance au temps peut être expliquée par la formation de cristallites à chaînes repliées, différentes de celles créées lors de la déformation, permettant l'augmentation du nombre de cristallites et une diminution du niveau de contraintes au cours du temps (Toki et al., 2004).

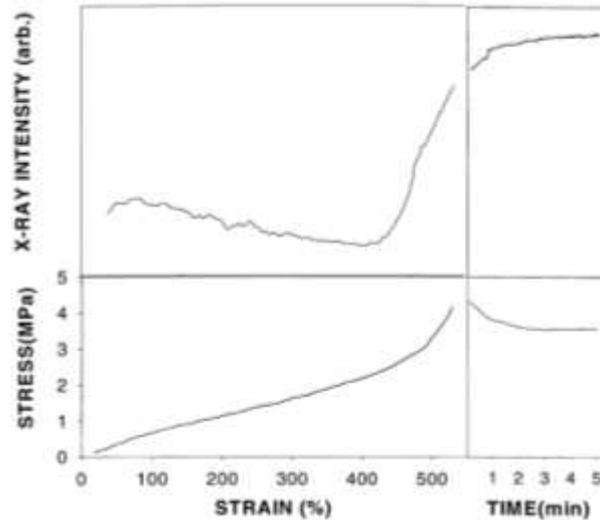


Fig.I.31. Evolution de la contrainte et de l'intensité rayon X en fonction de la déformation et du temps lors de l'étirage et après maintien de l'échantillon de caoutchouc naturel à la déformation maximale, à 25°C

Tosaka et al. (2004), lors d'essais de traction à un taux de déformation de 10 mm/min sur du caoutchouc naturel (vulcanisé) à la température de 25°C, ont observé une augmentation de la contrainte sur la courbe d'évolution de la contrainte en fonction du taux d'élongation (rapport de longueur entre celle de l'échantillon une fois étiré et celle de l'échantillon avant étirage) (Fig.I.32). Cette augmentation de contrainte lors de la traction, est observée pour un taux d'élongation supérieur à 4. L'existence de la phase cristalline a été mise en évidence à l'aide de mesures au synchrotron (Fig.I.33). La figure I.33 montre bien l'existence de cristaux dès que le taux d'élongation est supérieur à 4. Elle montre aussi que, dès la mise en place de la cristallisation sous contrainte, les cristallites sont très orientées (Fig.I.33.c). Notons cependant, qu'une grande partie du matériau reste amorphe même pour un taux d'élongation de 800 % (Fig.I.33.d). Lors de la relaxation (phase de relaxation où on relâche l'échantillon), on peut remarquer que la phase cristalline disparaît petit à petit (Fig.I.33.d à g).

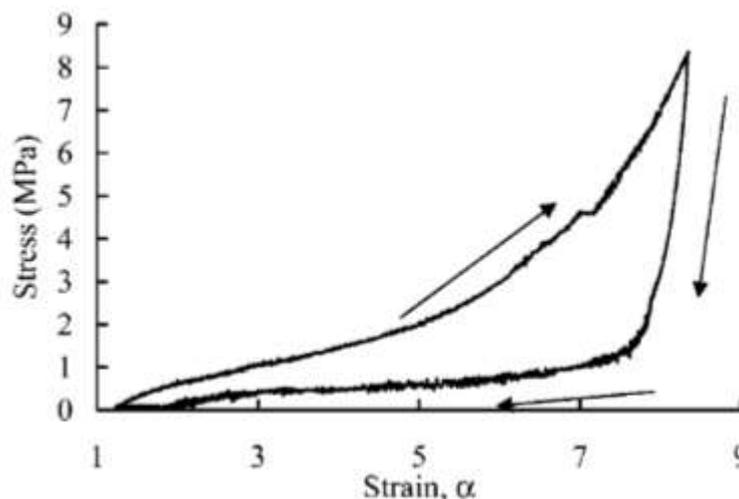


Fig.I.32. Courbe d'évolution de la contrainte en fonction de la déformation ( $\alpha$  est le taux d'élongation défini par le rapport de longueur entre celle de l'échantillon une fois étiré et celle de l'échantillon avant étirage). La direction de la déformation est indiquée par les flèches (Tosaka et al., 2004)

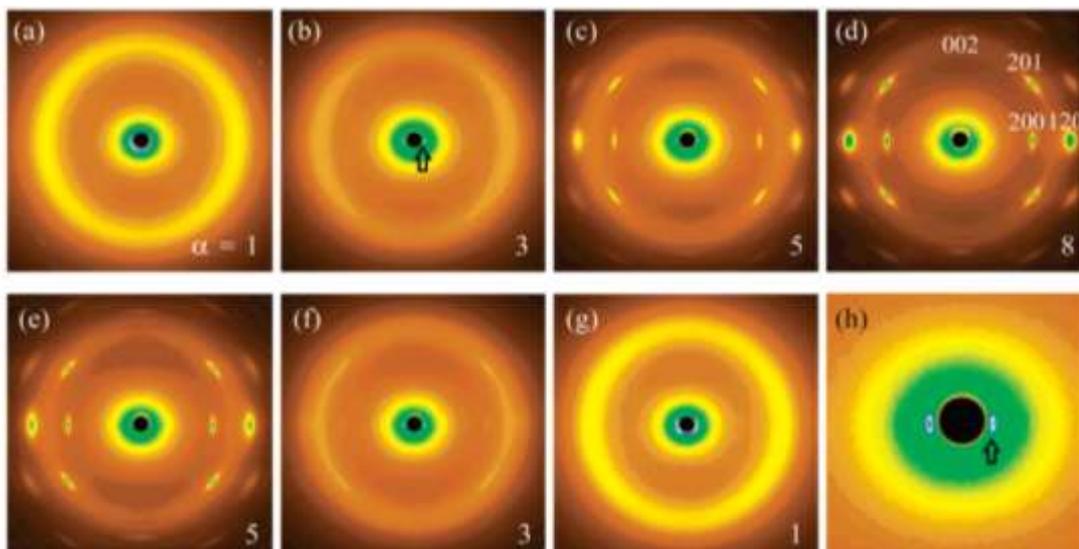


Fig.1.33. Images obtenues au synchrotron pour des échantillons de caoutchouc naturel vulcanisés, prélevés pour différentes valeurs de déformations (a à d : déformation croissante lors de l'étirage, e à h : déformation décroissante, relaxation). Les valeurs de déformation sont indiquées en bas de chacune des images et les valeurs des indices de la phase cristalline sont notées sur l'image d (Tosaka et al., 2004)

Tosaka et al. (2004) proposent le schéma suivant de la déformation d'un réseau de chaînes (network chains) pour un caoutchouc vulcanisé :

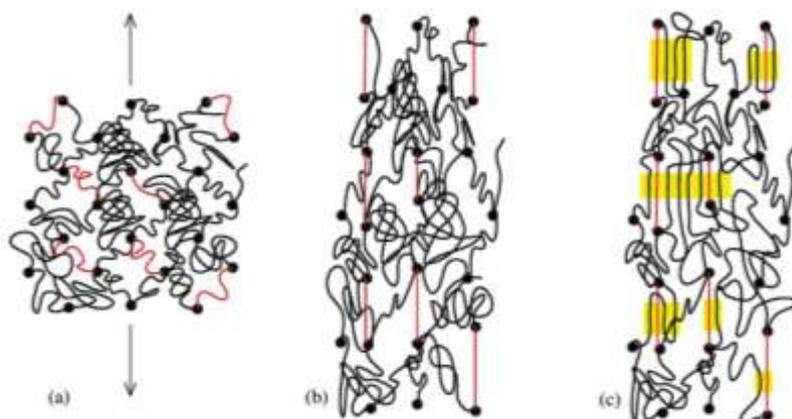
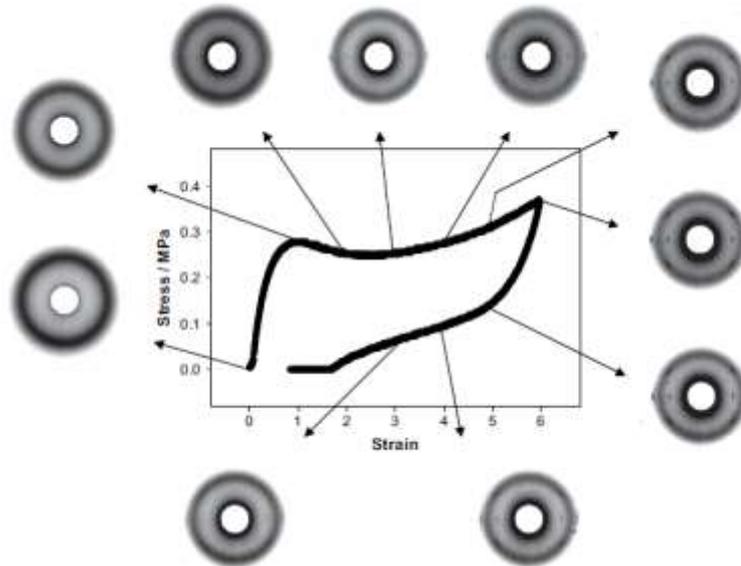


Fig.1.34. Modèle de nucléation et de cristallisation pour un NR vulcanisé (Tosaka et al., 2004) (les points de réticulation sont représentés par les cercles pleins noirs)

Selon eux, le fait que, dès le début de la mise en place de la cristallisation sous contrainte, les cristallites sont très orientées, signifie qu'elles ont été initiées par des points de nucléation orientés. Ces points de nucléation consistent en fait en des chaînes très orientées lors de la traction (Fig.1.34.b). Le cristal peut alors croître avec les chaînes environnantes. On obtient alors une croissance latérale du cristal (Fig.1.34.c).

Toki et al. (2009) ont mis en évidence, grâce à une observation par diffraction aux rayons X aux grands angles lors des essais mécaniques, l'existence du phénomène de cristallisation d'un échantillon de caoutchouc naturel cru à la température de 25°C, pour une déformation nominale supérieure à 4 (Fig.1.35). Ces résultats sont donc en accord avec ceux de Tosaka et al. (2004) obtenus, quant à eux, sur du caoutchouc naturel vulcanisé.



*Fig.1.35. Relation contrainte-déformation et imageries de diffraction aux rayons X aux grands angles (WAXD) lors de l'extension et de la rétraction d'un échantillon de caoutchouc naturel non vulcanisé, à la température de 25°C (Toki et al., 2009)*

Cette valeur d'étirage pour la mise en place de la cristallisation sous contrainte a aussi été observée par Chenal et al. (2007) sur du caoutchouc naturel vulcanisé. De plus, ils ont étudié l'influence des charges sur le phénomène de cristallisation sous contrainte et l'orientation des cristaux. Ils ont montré que, bien que la présence de charges favorise la cristallisation sous contrainte, l'orientation des cristaux est cependant moins prononcée dans les matériaux chargés en comparaison avec la gomme pure. Selon eux, ceci résulte probablement de la perturbation du champ de contrainte du fait de la présence d'inclusions rigides dans le matériau. En effet, dans la gomme pure, les chaînes peuvent s'étirer assez facilement de façon uniaxiale et cristalliser, ce qui n'est pas le cas dans le matériau chargé, dans lequel le champ de contrainte est complexe et où la croissance des cristallites se fait le long de ces contours complexes. Cette diminution dans l'orientation des cristallites par l'ajout de charges dans la matrice NR a aussi été observée par Trabelsi et al. (2003). Ces derniers ont montré que la déformation nécessaire pour un début de cristallisation sous contrainte diminue avec l'ajout de charge. Selon eux, ceci est dû à l'amplification de la déformation dans le matériau chargé. Selon Rault et al. (2006), les charges (noirs de carbone) se comportent comme des points de nucléations pour les cristallites. Ceci est certainement dû à l'extension non uniforme des chaînes. Autour de la charge, comme en fond de fissure, les chaînes sont très déformées et le phénomène de cristallisation se voit donc accéléré.

### **I.1.3.2 Cristallisation sous contrainte de cisaillement du caoutchouc naturel**

Van der Vegt et Smit (1967) ont été les premiers à avoir mis en évidence le phénomène de cristallisation sous contrainte (de cisaillement) lors d'essais en rhéométrie capillaire. Ils ont effectué leurs premières études sur un polypropylène, puis avec d'autres polymères tels que le polyéthylène, ainsi que sur des élastomères crus tels que le polybutadiène et le polyisoprène (naturel et synthétique). Lors de leur caractérisation du polypropylène, ils ont observé une forte augmentation de la viscosité. Cette augmentation, lors d'une représentation graphique de la viscosité en fonction de la contrainte, peut être délimitée par une ligne à taux de cisaillement constant (Fig.1.36). Suite à cette augmentation de viscosité, ils ont aussi observé une solidification totale du polymère pour un taux de cisaillement critique. Le

polypropylène étant un polymère semi-cristallin, ils ont interprété cette forte augmentation de viscosité comme étant la signature d'une cristallisation. Selon eux, cette cristallisation à haute température est possible grâce aux conditions expérimentales (pression élevée et chaînes de polymères orientées). Afin de vérifier leur hypothèse, ils ont effectué des analyses de diffraction aux rayons X sur un échantillon pour lequel l'écoulement est « classique » (viscosité attendue, pas de cristallisation) (Fig.I.37.a) et sur un échantillon qui s'est solidifié lors de l'écoulement (cristallisation) (Fig.I.37.b). Le signal obtenu avec ce deuxième échantillon montre qu'il a une structure bien plus cristalline, comparé à l'échantillon classique, pour lequel on obtient une cristallisation purement aléatoire et isotrope. Leurs études sur le polyéthylène (haute densité) et sur les élastomères ont mené aux mêmes conclusions. C'est ainsi que Van der Vegt et Smit ont été les premiers à mettre en évidence le phénomène de cristallisation sous contrainte lors d'un écoulement en rhéométrie capillaire du caoutchouc naturel. Notons cependant que leurs essais sur le polypropylène ont été réalisés à la température de 180°C, soit une température proche de la température de cristallisation du polymère. Ceci peut aussi expliquer la facilité à cristalliser du matériau dans cette étude.

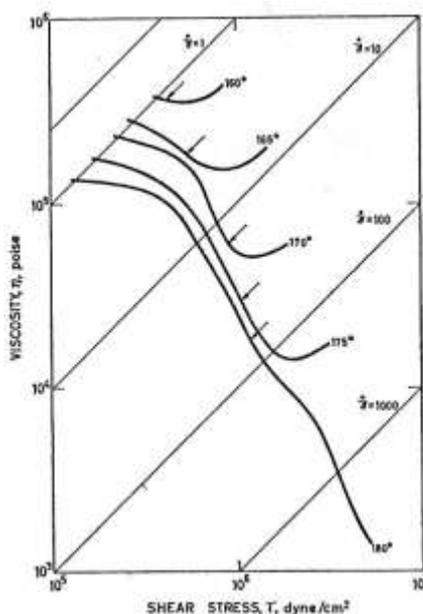


Fig.I.36. Courbes de viscosité à différentes températures pour le polypropylène (Van der Vegt et Smit, 1967)

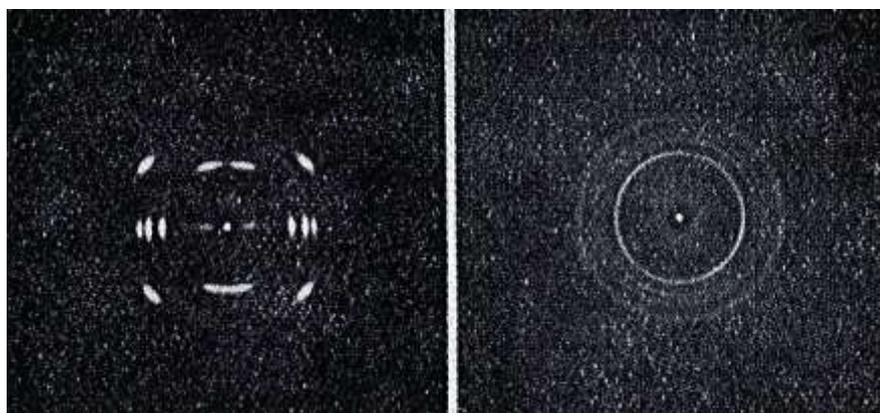


Fig.I.37. Diffraction aux rayons X :

a. Echantillon issu d'un écoulement classique (sans cristallisation sous contrainte) ; b. Echantillon s'étant solidifié lors de l'écoulement (ie avec cristallisation sous contrainte) (Van der Vegt et Smit, 1967)

Folt et al. (1971 a) ont étudié le comportement rhéologique du caoutchouc naturel cru en rhéométrie capillaire. A la température de 126°C (Fig.I.38), ils observent bien le comportement rhéofluidifiant du caoutchouc naturel, comme signalé dans la littérature. Cependant, à des températures plus basses ( $56^{\circ}\text{C} \leq T \leq 76^{\circ}\text{C}$ ), un écoulement bien différent est observé. En effet, pour un certain taux de cisaillement, une augmentation de la pression est constatée. Cette augmentation de pression peut être très grande (jusqu'à 500 MPa) et très rapide. A ce stade, une augmentation importante de la force est nécessaire afin de permettre l'écoulement de la matière dans le capillaire. On constate alors des fluctuations de force qui concordent avec un écoulement pulsé de la matière en sortie. Selon eux, ceci est le signe d'une cristallisation naissante qui n'est pas suffisamment complète dans cette gamme de températures pour entraîner une solidification massive du matériau dans le capillaire, amenant à un arrêt de l'écoulement. Notons que sur la figure I.38, les pointillés traduisent le durcissement du matériau.

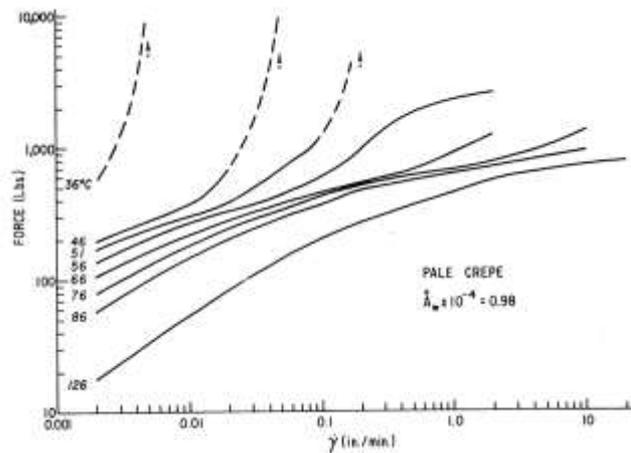


Fig.I.38. Courbes d'écoulement du caoutchouc naturel à différentes températures (Folt et al., 1971,a.)

Ong et Lim (1982 a), lors de leur étude du comportement rhéologique de différents grades de caoutchouc naturel, remarquent une rupture sur la courbe d'évolution de la viscosité avec le taux de cisaillement (Fig.I.39.a). Au niveau de cette rupture de pente, ils remarquent que la viscosité reste constante ou tend à augmenter avec l'augmentation du taux de cisaillement. En parallèle, ils observent une distorsion de la surface de l'extrudat. Ils ont relié cette rupture au phénomène de cristallisation sous contrainte de cisaillement. Selon eux, la cristallisation sous contrainte se produit à une contrainte dite « critique ». Cette dernière dépend de la température et de la géométrie du capillaire. L'effet de la géométrie du capillaire est discuté plus loin. Ainsi, ils ont observé à la température de 100°C et avec un capillaire d'un diamètre de 1,5 mm et un ratio L/D de 20, une valeur de contrainte critique autour de 0,35 MPa (Fig.I.39.b). La valeur de la contrainte critique est repoussée vers des valeurs plus élevées lorsque l'on augmente la température d'essai ou le malaxage (Folt et al. 1971 a ; Ong et Lim 1982 a & b).

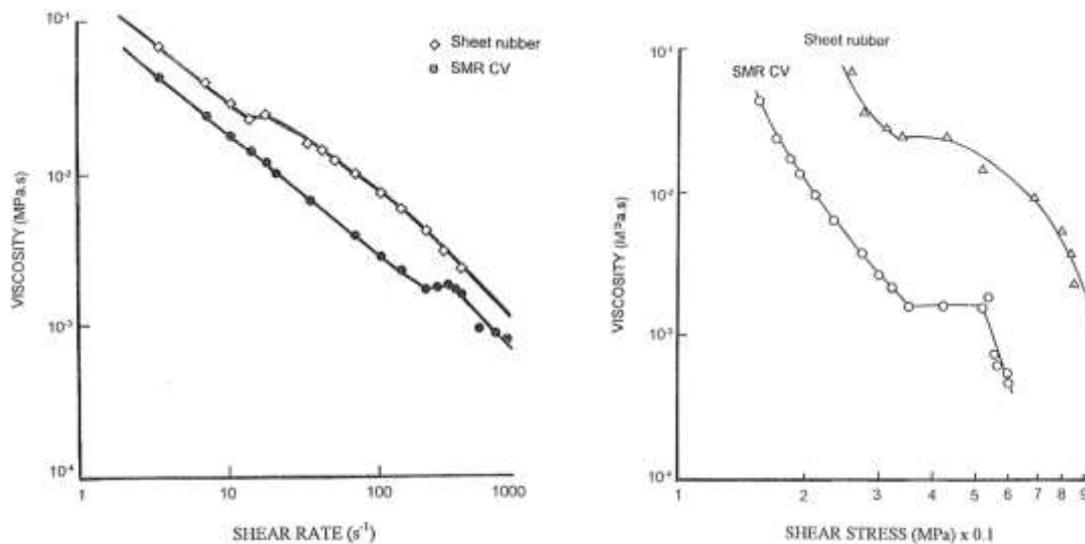


Fig.1.39. a. Evolution de la viscosité avec le taux de cisaillement pour différents grades de caoutchoucs naturels ; b. Evolution de la viscosité avec la contrainte pour différents grades de caoutchoucs naturels (Ong et Lim, 1982 a & b)

Comme l'ont souligné Van der Vegt et Smit, la cristallisation sous contrainte lors d'un écoulement dans un capillaire est possible grâce aux pressions élevées et à l'orientation des chaînes lors de l'écoulement. Le phénomène de cristallisation est donc influencé par les conditions expérimentales. C'est ce qu'ont montré Folt et al. (1971 a, b, c).

#### 1.1.3.2.a. Influence des conditions expérimentales

Dans cette partie est présentée l'influence du taux de cisaillement, de la température et des caractéristiques du capillaire sur le phénomène de cristallisation sous contrainte en écoulement de cisaillement.

##### ○ Influence du taux de cisaillement :

Folt et al. (1971 a) ont étudié l'influence du taux de cisaillement sur la cristallisation du caoutchouc naturel cru. Ils ont observé, à température fixée, que le phénomène de cristallisation sous contrainte de cisaillement est d'autant plus important (augmentation de la viscosité plus importante) que le taux de cisaillement augmente (Fig.1.40). De même, Ong et Lim (1982 a) ont remarqué, eux aussi, une augmentation de la viscosité avec le taux de cisaillement lors du phénomène de cristallisation sous contrainte de cisaillement (Fig.1.39.a).

##### ○ Influence de la température :

Folt et al. (1971 a) ont étudié l'influence de la température sur la mise en place de la cristallisation sous contrainte de cisaillement. Comme dit précédemment, ils observent (Fig.1.40) une absence de cristallisation à 126°C, une cristallisation naissante pour la gamme de températures allant de 76°C à 56°C. En diminuant encore la température ( $T \leq 51^\circ\text{C}$ ), une cessation de l'écoulement dans le capillaire a lieu pour un taux de cisaillement dit « critique ». Ceci est, selon eux, la manifestation d'une cristallisation massive du caoutchouc naturel dans le capillaire.

Ils remarquent que le taux de cisaillement critique, pour lequel l'augmentation de force (ou de viscosité) est constatée, est d'autant plus faible que la température de l'essai est basse.

On remarque donc bien ici l'influence de la température sur le phénomène de cristallisation sous contrainte (de cisaillement), qui mène à l'observation possible de trois cas d'écoulements :

- Un écoulement rhéofluidifiant
- Un écoulement avec une cristallisation naissante
- Un écoulement avec une cristallisation massive, entraînant sa cessation.

Ces trois types d'écoulement peuvent être observés lors d'un essai, à température et caractéristiques filières fixées, pour lequel un balayage en taux de cisaillement est effectué. Notons aussi que les limites entre ces trois zones dépendent non seulement de la température d'essai, mais aussi des caractéristiques filières ainsi que des caractéristiques du matériau étudié.

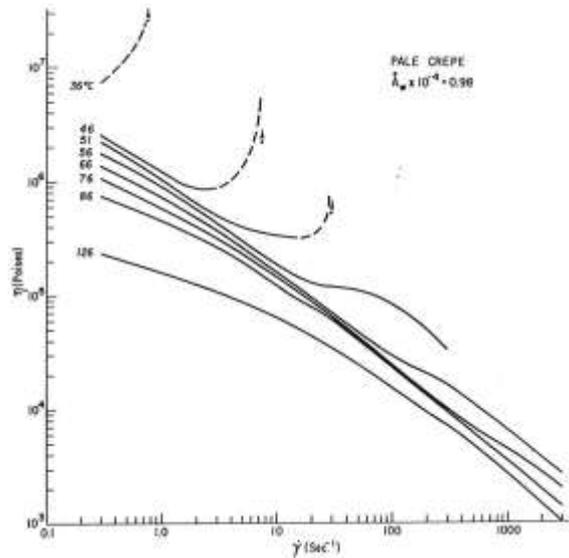


Fig.I.40. Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour un caoutchouc naturel à différentes températures (Folt et al., 1971, a.)

Ramos De Valle et Aramburo (1981) ont observé une rupture de pente sur les courbes de viscosités (Fig.I.41) obtenues lors de la caractérisation de différents polyisoprènes naturels et synthétique crus (chargés ou non). Cette rupture de pente se produit pour un taux de cisaillement d'autant plus faible que la température est basse. Ils ont remarqué, après cette rupture de pente, une diminution moins rapide de la viscosité. Ceci est, selon eux, la signature d'une cristallisation sous contrainte.

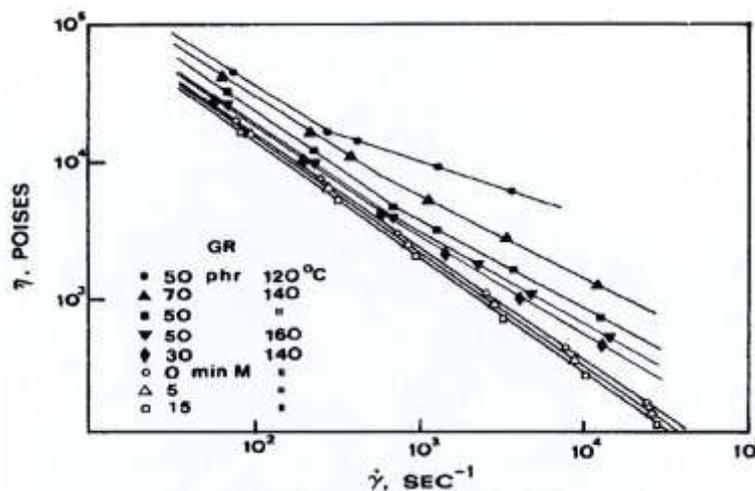


Fig.I.41. Courbes de viscosités pour un « Guayule rubber », pour différents temps de malaxage, différentes températures et différents taux de charges (Ramos de Valle et Aramburo, 1981)

○ **Influence du capillaire (diamètre et longueur de filière) :**

Folt (1971 b) a étudié l'influence du capillaire utilisé (diamètre et longueur) sur la mise en place de la cristallisation sous contrainte de cisaillement pour du caoutchouc naturel cru (Tableau I.1). Pour une masse molaire donnée (la viscosité intrinsèque, notée I.V, valant ici 4,72, est la viscosité à concentration nulle, reliée à la masse molaire par la relation de Mark-Houwink), à longueur de capillaire fixée, une réduction du diamètre (de 1,524 mm à 1,27 mm) induit une réduction du taux de cisaillement critique (de  $0,43 \text{ s}^{-1}$  à  $0,3 \text{ s}^{-1}$ ), ce qui signifie que la cristallisation a lieu plus tôt. De plus, ils remarquent aussi que la cristallisation est d'autant plus facile et prononcée que la longueur du capillaire est grande. Selon eux, en-dessous d'une certaine longueur critique de capillaire, le matériau ne cristallise pas massivement et seule de la cristallisation naissante peut prendre place. Les auteurs n'apportent pas d'explications quant à l'effet de la géométrie qu'ils constatent. L'effet du diamètre est à relier au niveau de contrainte et à l'observation d'Ong et Lim (1982 a). Dans un petit diamètre, à débit donné, les contraintes sont plus importantes et la contrainte critique est alors atteinte plus rapidement, soit pour un taux de cisaillement plus faible comparé à un capillaire de plus gros diamètre. Notons ici que, pour la longueur de capillaire de 25,4 mm, le taux de cisaillement donné dans le tableau I.1 pour le diamètre de 0,51 mm représente en fait le plus faible taux de cisaillement pouvant être atteint dans les conditions d'essais. Pour ce taux de cisaillement, aucune cristallisation massive n'a eu lieu.

Longueur du capillaire (mm)	Diamètre du capillaire (mm)			
	0,51	0,76	1,52	1,27
101,6			0,3	0,43
50,8		< 1,39	1,5	1,74
25,4	< 4,69	1,39	7,5	ABS
12,7				ABS
6,35				ABS
3,05				ABS

Tableau I.1. Effet des dimensions du capillaire sur le taux de cisaillement critique à la température de 70°C (cases vides = pas d'essai effectué ; ABS = absence de cristallisation) (Folt, 1971 b)

Lors de l'étude de l'influence de la masse molaire, Folt (1971 b) remarque qu'une réduction du diamètre du capillaire permet la cristallisation d'échantillons de faible masse molaire à des températures auxquelles ils ne cristallisaient pas en diamètre supérieur. De même, en réduisant le diamètre du capillaire, une cristallisation peut être induite pour des températures plus élevées (Tableau I.2).

Température (°C)	Diamètre du capillaire (mm)		
	0,51	0,76	1,52
126	23,44		
136	46,87	138,9	ABS
146	234,4	ABS	

Tableau I.2. Effet du diamètre du capillaire ( $L=101,6 \text{ mm}$ ) sur le taux de cisaillement critique pour différentes températures (cases vides = pas d'essai effectué ; ABS = absence de cristallisation) (Folt, 1971 b)

Comme nous venons de le voir, le phénomène de cristallisation sous contrainte de cisaillement du caoutchouc naturel est influencé par les conditions expérimentales (taux de cisaillement, température et caractéristiques du capillaire utilisé). Par ailleurs, les caractéristiques du matériau (ou mélange) caractérisé (par exemple : masse molaire, additifs, teneur en noir de carbone...) jouent aussi un rôle.

**1.1.3.2.b. Influence des caractéristiques du matériau**

En plus des paramètres expérimentaux, les caractéristiques du matériau telles que sa masse molaire, sa stéréorégularité, ainsi que le fait de lui ajouter des charges et/ou des additifs modifient son comportement général et donc a fortiori son comportement en cristallisation sous contrainte.

○ **Influence de la masse molaire :**

Folt (1971 b) a étudié l'influence de la masse molaire sur la facilité à cristalliser pour un caoutchouc naturel cru. Les valeurs de viscosités intrinsèques sont utilisées comme paramètres de mesure de la masse molaire. A la température de 71°C (Fig.1.42), il observe qu'un faible cisaillement suffit pour induire de la cristallisation lorsque la masse molaire est suffisamment grande. A la température de 71°C, une diminution de la masse molaire de moitié (Ech. A à Ech. E) nécessite un taux de cisaillement 50 fois plus grand ( $\dot{\gamma}_c(Ech.A) = 0,3s^{-1}$ ;  $\dot{\gamma}_c(Ech.E) = 15s^{-1}$ ) pour observer le phénomène de cristallisation massive.

Folt remarque aussi qu'il existe une masse molaire critique au-dessous de laquelle aucune cristallisation (massive) n'a lieu. En effet, sur la figure 1.42, l'échantillon F, ayant la plus faible masse molaire (I.V = 2,71), ne montre qu'un phénomène de cristallisation naissante et aucune cristallisation massive.

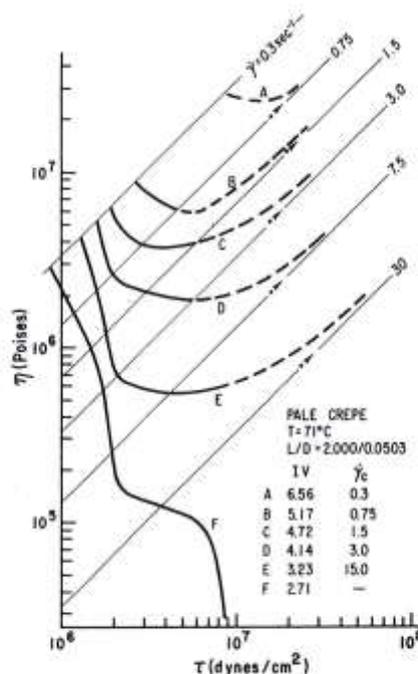


Fig.1.42. Effet de la masse molaire sur le phénomène de cristallisation sous contrainte du caoutchouc naturel en rhéométrie capillaire à la température de 71°C (Folt, 1971 b)

○ **Influence de la stéréorégularité de la structure cis1,4 :**

Van der Vegt et Smit (1967) ont étudié la cristallisation sous contrainte de cisaillement pour un caoutchouc naturel et un polyisoprène synthétique à 92% de configuration cis. Il faut savoir que le caoutchouc synthétique, composé de cis-1,4 (à plus de 98%) ainsi que de cis-3,4, 1,2 et du trans-1,4 en faible quantité dans le monomère isoprène, présente une stéréorégularité plus faible que le caoutchouc naturel dont la chaîne principale est constituée de la structure cis-1,4 du monomère isoprène. Ces deux élastomères ont donc peu de différences dans leur « pureté stérique » mais présentent cependant un comportement bien différent vis-à-vis de la cristallisation sous contrainte (Fig.1.43). En effet, pour le

caoutchouc naturel, pour des températures de 50°C et inférieures, des taux de cisaillements supérieurs à  $10 \text{ s}^{-1}$  ne peuvent être atteints, alors que, pour le caoutchouc synthétique, une caractérisation à 25°C est possible.

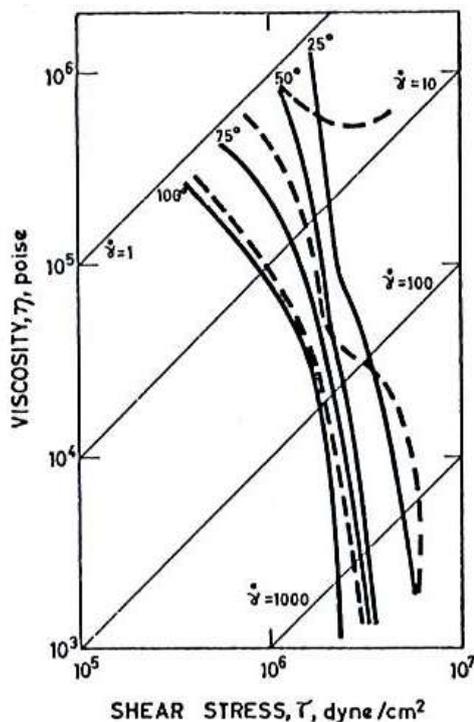


Fig.1.43. Courbes de viscosités pour un caoutchouc naturel (traits pointillés) et pour un polyisoprène synthétique IR 305 (traits pleins) à différentes températures (Van der Vegt et Smit, 1967)

Folt (1971 b) a étudié l'influence de la stéréorégularité de la structure cis-1,4 du monomère isoprène, constituant la chaîne principale du caoutchouc naturel, sur la cristallisation. Pour ce faire, il a utilisé des échantillons de caoutchoucs synthétiques qu'il a comparés à un échantillon de caoutchouc naturel. Comme le montre la figure 1.44, une discontinuité de la configuration cis-1,4 induit des changements importants sur la mise en place de la cristallisation sous contrainte du matériau. En effet, seule l'introduction de 0,3% de 3,4 suffit à multiplier par 10 le taux de cisaillement nécessaire à la cristallisation massive. De plus, en augmentant la concentration de 3,4 jusque 0,8% (et plus) dans la chaîne polymère, aucune cristallisation massive n'est observée (dans les conditions d'essais utilisées). Seule une cristallisation naissante est visible. Folt conclut que c'est uniquement la discontinuité dans la stéréorégularité de la chaîne qui permet de repousser l'apparition du phénomène de cristallisation et non l'ajout de groupes 3,4 dans la chaîne.

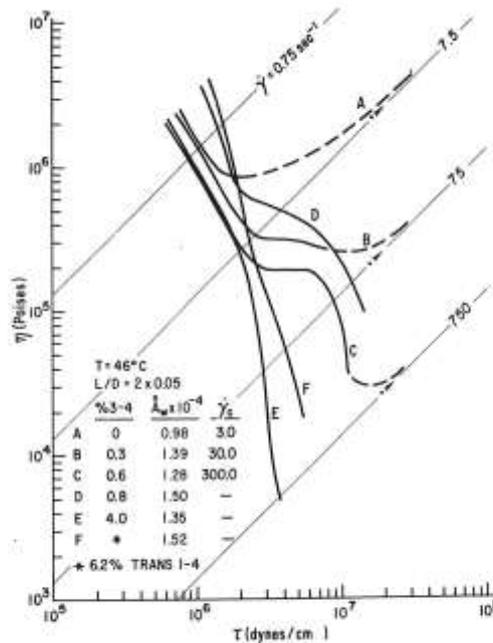


Fig.1.44. Evolution de la viscosité avec la contrainte pour différents cis-polyisoprènes synthétiques (et comparaison au caoutchouc naturel pur (Ech.A)) (Folt, 1971 b)

○ **Influence de la teneur en noir de carbone :**

L'étude de l'influence de la teneur en noir de carbone sur le comportement du caoutchouc naturel cru est importante. En effet, dans la majorité des cas, afin d'améliorer les propriétés du caoutchouc naturel, du noir de carbone en forte quantité y est ajouté.

Folt (1971 c) a étudié l'influence du noir de carbone sur le comportement de cristallisation sous contrainte de caoutchouc naturel cru. Il a choisi un mélange chargé à 50 pce en noir de carbone (soit 33% en masse).

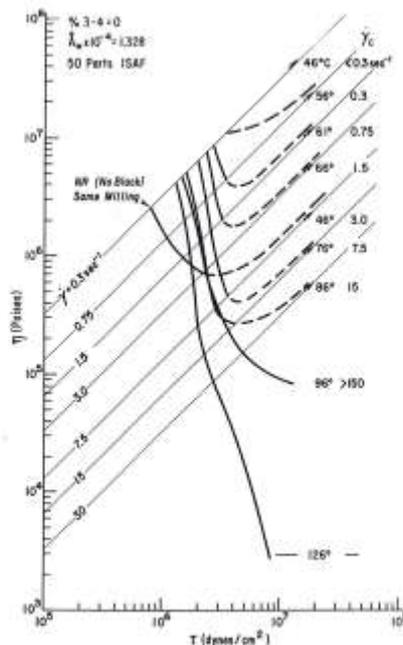


Fig.1.45. Effet du noir de carbone sur la cristallisation sous contrainte du caoutchouc naturel en rhéométrie capillaire (Folt, 1971 c)

A la température de 46°C (Fig.1.45), on remarque que la cristallisation se passe plus tôt pour le caoutchouc naturel contenant du noir de carbone ( $\dot{\gamma}_c < 0.3s^{-1}$ ) que pour le caoutchouc naturel pur ( $\dot{\gamma}_c = 3s^{-1}$ ).

La même conclusion a été faite par Ramos De Valle et Aramburo (1981). Ils ont remarqué que la cristallisation se met en place pour un taux de cisaillement d'autant plus faible que la teneur en noir de carbone augmente (Fig.1.46). Notons cependant que les taux de cisaillements atteints ici semblent très importants. La courbe en pointillés représente, quant à elle, la cristallisation du matériau lors de son écoulement dans le capillaire avec une augmentation importante de la viscosité et tendant vers l'infini le long d'une ligne de taux de cisaillement constant.

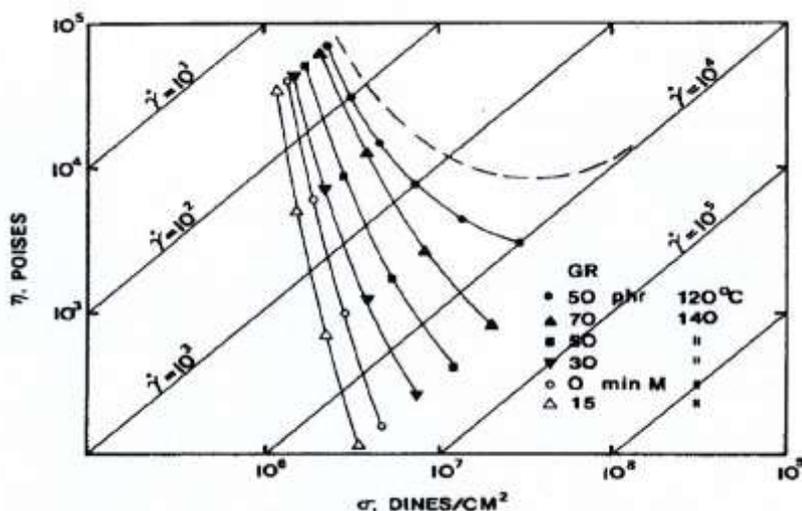


Fig.1.46. Courbes de viscosités pour un « Guayule rubber », pour différents temps de mastication/malaxage, à différentes températures et différents taux de charges (Ramos de Valle et Aramburo, 1981)

L'ajout de noir de carbone accélère donc le phénomène de cristallisation sous contrainte. Ceci est dû au fait que les charges agissent, en premier lieu, comme des points de réticulation et amplifient, de façon locale, la déformation de la chaîne. Cependant, d'après Chenal et al. (2007) qui ont réalisé des études sur des NR vulcanisés, selon la densité de réticulation de la matrice de caoutchouc naturel, les interactions charges/élastomères peuvent augmenter (accélérer) ou diminuer (ralentir) le phénomène de cristallisation sous contrainte.

○ **Influence des additifs (huile) :**

Dans l'industrie du pneumatique, dans le but de faciliter la mise en œuvre des mélanges élastomères, des additifs tels que des huiles sont ajoutés. Folt (1971 c) a étudié l'influence des huiles sur la mise en place du phénomène de cristallisation du caoutchouc naturel cru. Des teneurs allant de 0 à 50 pce ont été ajoutées au caoutchouc naturel.

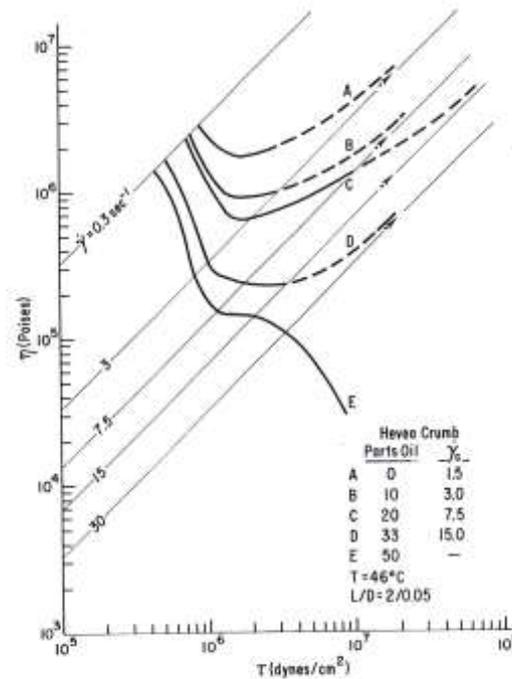


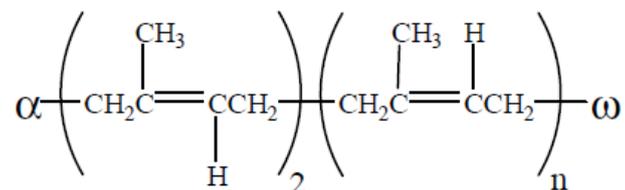
Fig.I.47. Effet de l'ajout d'huile sur la cristallisation du caoutchouc naturel en rhéométrie capillaire à 46°C (Folt, 1971 c)

D'après la figure I.47, on remarque que le taux de cisaillement critique décroît avec la diminution de la teneur en huile. La présence d'huile ralentit le processus de cristallisation et le ralentit d'autant plus que la teneur en huile est élevée. Dans le cas d'une teneur en huile égale à 50 pce, seule de la cristallisation naissante est observée à la température de 46°C et dans les conditions d'essais choisies par Folt (1971 c).

### I.1.3.3 Origines du phénomène de cristallisation du caoutchouc naturel

Avant de discuter sur les origines du phénomène de la cristallisation du caoutchouc naturel (NR), une synthèse bibliographique sur le NR est effectuée.

Le caoutchouc naturel le plus utilisé est celui extrait de l'*Hevea brasiliensis*. Sa structure est constituée d'un groupe initial  $\alpha$ , suivi de deux unités isoprène dans la configuration trans, d'une longue séquence d'unités isoprène dans la configuration cis et d'un groupe terminal  $\omega$  (Tanaka, 1991 & 2000 ; Tanaka et al., 1997).



Les groupes initial et terminal sont dits être respectivement des protéines ou des acides aminés et des phospholipides (Eng et Ong, 2001).

La principale différence entre le caoutchouc naturel et le polyisoprène synthétique réside dans la présence de fonctions chimiques spécifiques et d'impuretés dans l'élastomère obtenu naturellement (de l'*Hevea brasiliensis*). Ces impuretés, incluant des lipides, des protéines, des carbohydrates, des acides, des amines et certains constituants inorganiques, peuvent affecter les propriétés de l'élastomère. Le tableau I.3 indique les concentrations typiques de tels composants dans un caoutchouc naturel :

Composition	Fraction massique (%)
Particules de caoutchouc	93,7
Lipides	3,4
Protéines	2,2
Carbohydrates	0,4
Autres	0,3

Tableau I.3. Composition du caoutchouc naturel (Eng & Ong 2001)

Les impuretés, en particulier les protéines, ont pour conséquence un plus grand module élastique pour le caoutchouc naturel par rapport au polyisoprène synthétique (Gregg et Macey, 1973). Les protéines sont des entités qui sont susceptibles de se lier aux fonctions anormales (lactone (Gregg et Macey, 1973), ester (Eng et al., 1994 et 1997), époxyde (Burfield, 1974) et aldéhyde (Subramaniam, 1977 ; Eng et al., 1997) de la chaîne élastomère pour former des gels. Ce type de ramification n'est pas le seul existant dans le caoutchouc naturel. En effet, il existe aussi de longues chaînes d'acides gras, saturées et insaturées (environ 1%), qui, suite à une réaction d'estérification avec la chaîne élastomère, vont former, elles aussi, des ramifications. Ainsi, dans le caoutchouc naturel, on retrouve deux types de points de ramifications : les gels formés par les protéines qui se lient avec la chaîne élastomère et ceux qui résultent d'une réaction d'estérification entre les longues chaînes d'acides gras et la chaîne élastomère (Tanaka et al. 1997; Allen & Bristow 1963; Yunyongwattanakorn et al. 2003). Tanaka et al. (1997) proposent alors la représentation schématique suivante, de la structure du caoutchouc naturel après déprotéinisation et transestérification (Fig.I.48):

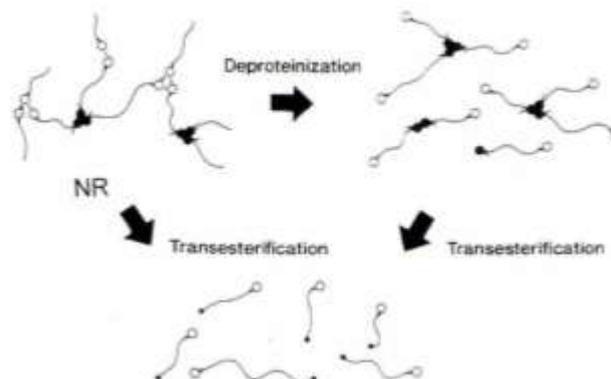


Fig.I.48. Représentation schématique de la structure du NR après déprotéinisation et transestérification (Tanaka et al., 1997)

Yunyongwattanakorn et al. (2003) ont confirmé l'existence de ces deux types de ramifications en mesurant la teneur en gel dans du caoutchouc naturel après déprotéinisation avec une enzyme protéolytique en présence de surfactant et après transestérification. Ils observent une diminution de la teneur en gel après déprotéinisation mais aussi après transestérification, ce qui confirme l'existence des deux types de ramifications citées plus haut.

Du fait de sa rigidité et de sa structure très enchevêtrée, le caoutchouc naturel est difficile à mettre en œuvre sans dégradation des chaînes au préalable, soit une étape de plastification. Le caoutchouc naturel est plastifié à l'aide de cylindres (calandrage) ou de rotors (mélangeur interne). Cette plastification permet une diminution de la viscosité (par rupture des chaînes) et une augmentation de la mobilité des chaînes. La plastification se fait via deux mécanismes de dégradation :

- **Une dégradation mécanique à basse température** : une rupture des chaînes a lieu sous l'action de contraintes sans que les macromolécules n'aient le temps de relaxer, formant

alors des plus petites molécules. Le taux de scission dépend des contraintes de cisaillement et d'élongation ainsi que de la nature du polymère et de la température. En effet, lorsque la température augmente, les chaînes de polymères étant plus mobiles, les temps de relaxation diminuent, ce qui provoque une diminution de la dégradation mécanique.

- **Une thermo-oxydation à haute température** : ici la rupture des chaînes est provoquée par une réaction d'ordre chimique. Cette réaction est une réaction d'oxydation qui est facilitée avec la température. Les radicaux formés lors de la mastication du NR peuvent réagir avec l'oxygène pour former des radicaux peroxy ( $\text{ROO}^\bullet$ ) qui deviennent ensuite des formes cycliques telles que des diperoxydes ou des groupes hydroperoxydes ( $\text{ROOH}$ ). Cette étape de thermo-oxydation peut être accélérée par l'utilisation de catalyseurs appelés agents peptisants.

L'addition de ces deux phénomènes de dégradation mécanique et de thermo-oxydation mène à une courbe en forme de « U » avec une région, pour les températures comprises entre 100°C et 130°C, où l'efficacité de rupture des chaînes est faible (Fig.I.49).

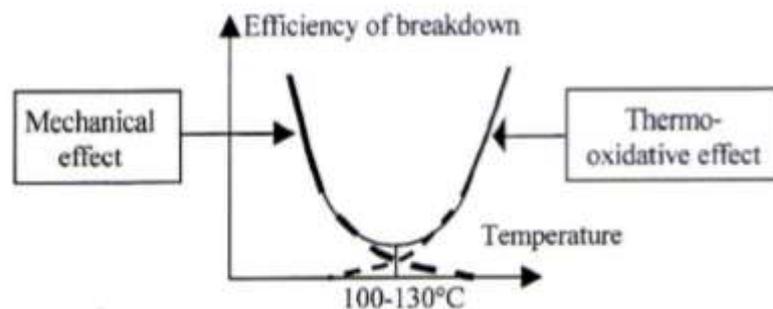


Fig.I.49. Processus de scission des chaînes pour le NR lors de la mastication (mélangeur interne) (Dimier et al., 2004)

Comme dit plus haut, l'utilisation de peptisants peut accélérer l'étape de thermo-oxydation. Leur efficacité est plus importante à température de mastication élevée. Les peptisants favorisent la dépolymérisation oxydative en facilitant la formation des radicaux primaires ou en accélérant la décomposition des radicaux peroxy ou hydroperoxydes formés spontanément (Engels et Abele, 1991). L'ajout de peptisants entraîne un décalage du minimum d'efficacité de scission des chaînes vers des températures plus basses (Fig.I.50).

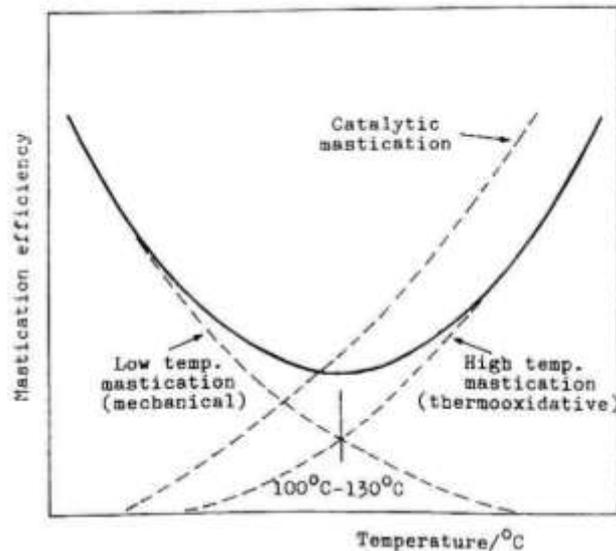
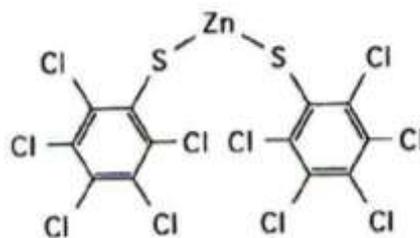


Fig.I.50. Effet des peptisants sur le processus de scission des chaînes du NR en mélangeur interne (Kadivec et al., 1994)

L'action des agents peptisants permet une réduction du temps de prémastication pour atteindre la viscosité désirée. La durée de préparation des mélanges peut alors être réduite, ce qui limite ainsi l'échauffement du mélange. L'action des peptisants se voit stoppée dès l'ajout des charges (Kadivec et al., 1994).

Les agents peptisants les plus utilisés industriellement sont (Engels et Abele, 1991) :

- Le pentachlorothiophénol et ses dérivés



Sel de zinc pentachlorothiophénol (Bartels et al., 1993)

- Le dibenzamido-diphényl
- Les composés complexes du fer.

Notons néanmoins que certains composants, comme les anti-oxydants, peuvent aussi jouer un rôle dans la rupture de chaînes lors de la dégradation oxydative. En effet, afin d'éviter un vieillissement du matériau, des composants tel que le 6PPD (diamine N(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylene)) sont utilisés. Cet agent protège l'élastomère contre l'ozone et l'oxygène. Ainsi il montre une action contre la dégradation et cause une diminution du niveau de scission des chaînes et de la thermo-oxydation (Narathichat et al., 2010). En effet, comme on peut le voir sur la figure I.51, pour des mêmes conditions de mélange (en mélangeur interne à 160°C pendant 10 min), l'ajout de 6PPD au caoutchouc naturel provoque une diminution de la valeur de  $\tan\delta$  par rapport au NR ne contenant pas d'anti-oxydant, ce qui indique une diminution de la mobilité moléculaire.

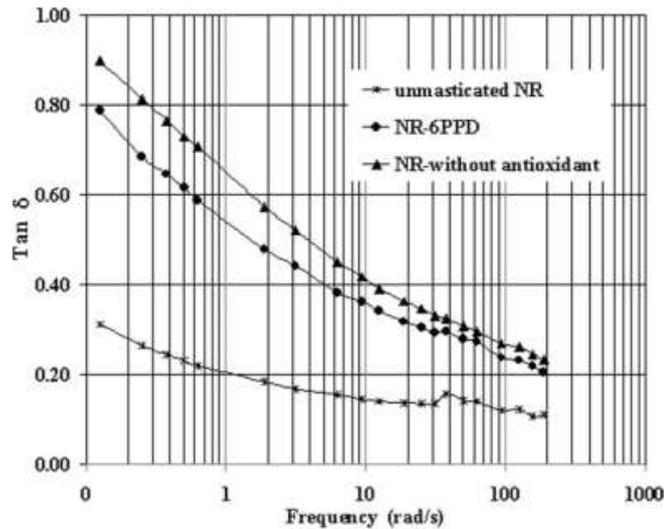


Fig.I.51. Evolution de  $\tan\delta$  en fonction de la fréquence pour un NR n'ayant pas subi de mastication, un NR contenant 0,04 % d'anti-oxydant 6PPD et un NR ne contenant pas d'anti-oxydant

Nous venons de voir que la cristallisation sous contrainte de cisaillement du caoutchouc naturel dépendait non seulement des conditions de la caractérisation en rhéométrie capillaire, mais aussi des caractéristiques du matériau (intrinsèques et induites par le mélange élastomère). Selon les auteurs (Van der Vegt et Smit, 1967 ; Folt et al., 1969 et 1971 a), le caoutchouc naturel cristallise en entrée de capillaire (à l'intersection entre l'entrée conique et le début de la partie cylindrique du capillaire). Cette cristallisation est possible grâce à la combinaison de deux phénomènes : les pressions élevées et l'orientation des chaînes lors de l'écoulement au travers de telles géométries. On peut cependant se demander pourquoi l'on rencontre ce type de phénomène dans le cas du caoutchouc naturel et non avec d'autres élastomères tels que le SBR. En effet, Ramos De Valle et Aramburo (1983) ont étudié le phénomène de cristallisation pour différents élastomères. Dans le cas du SBR, aucun phénomène de cristallisation n'a été observé (Fig.I.52). Le caoutchouc naturel, comme précisé plus haut, dont la chaîne principale est constituée de la structure cis-1,4 du monomère isoprène, présente une grande stéréorégularité. C'est cette stéréorégularité qui permet la cristallisation du caoutchouc.

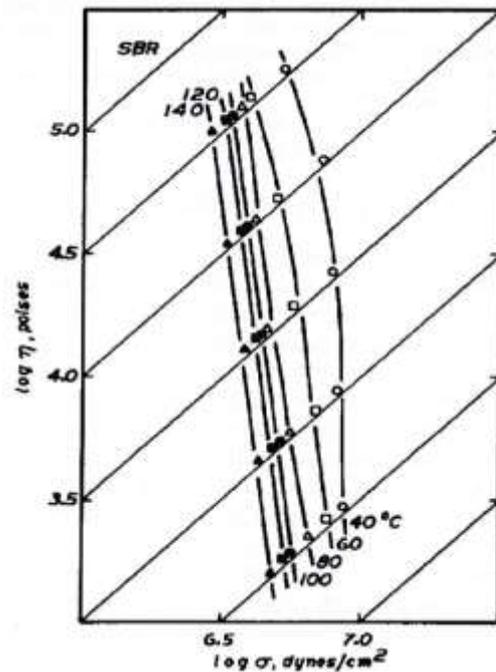


Fig.I.52. Evolution de la viscosité en fonction de la contrainte pour un SBR à différentes températures (Ramos de Valle et Aramburo, 1983)

Si l'on s'attarde un peu plus sur le point de vue structure/chimie pour expliquer la cristallisation sous contrainte de cisaillement, il est montré que c'est la phase gel, phase non soluble dans le toluène, contenue dans le caoutchouc naturel cru qui est responsable de ce phénomène (Toki et al., 2009 ; Amnuaypornsrri et al., 2008). Cette phase gel est l'une des phases du caoutchouc naturel cru, la seconde étant la phase sol qui est, quant à elle, soluble dans le toluène. Cette phase gel est composée du « réseau naturel » connecté qui est constitué de segments linéaires polyisoprène connectés (Toki et al., 2009). La formation de ce « réseau naturel » est possible grâce aux protéines et aux phospholipides présents dans le caoutchouc naturel. Ces entités, réagissant avec les bouts de chaînes (groupes terminaux de la chaîne isoprène), permettent de former le réseau et jouent un rôle important dans l'orientation des molécules isoprène permettant la cristallisation sous contrainte lors d'un écoulement ou d'une déformation (Amnuaypornsrri et al., 2008).

## 1.2. Extrusion des mélanges élastomères

L'extrusion des mélanges élastomères se fait à l'aide d'une extrudeuse monovis. Il faut savoir qu'il existe deux types d'extrudeuses monovis : simple et double étage. Une vis double étage, contrairement à une vis simple étage, possède un étranglement situé en amont d'une zone de dégazage, séparant ainsi la vis en deux étages. Ces deux types d'extrudeuses monovis peuvent être utilisées pour le caoutchouc. Nos essais d'extrusion, dans ces travaux, se réalisant avec une monovis simple étage, l'étude bibliographique n'est réalisée que sur ce type de vis. Bien que, dans l'industrie du pneumatique, l'entrée de la matière dans l'extrudeuse se fasse à l'aide d'un galet bourreur, peu d'études de l'extrusion des mélanges élastomères ont été réalisées dans ces conditions.

### I.2.1. Observation du remplissage dans les vis d'extrudeuse

Afin de pouvoir décrire l'écoulement dans les vis d'extrudeuse, les auteurs ont étudié leur remplissage en observant la distribution du caoutchouc le long de celles-ci. Dans le cas d'une monovis simple étage, des études sur l'influence du mode d'alimentation sur le remplissage de la vis ont été effectuées.

Kubota et al. (1987) ont étudié l'écoulement de deux mélanges de caoutchoucs, à base respectivement de caoutchouc naturel et de SBR/BR, dans une extrudeuse monovis. Pour ce faire, ils ont utilisé trois vis (et trois extrudeuses) différentes (Fig.I.53) :

- Une vis « A » (pour extrudeuse NRM) : rapport L/D de 20, diamètre de 37,5 mm, ayant une profondeur de chenal et un pas constant le long de la vis,
- Une vis « B » (pour extrudeuse Monsanto) : rapport L/D de 10, diamètre de 44,82 mm, ayant un double filet,
- Une vis « C » : rapport L/D de 12, diamètre de 32 mm, vis utilisée normalement pour l'injection du caoutchouc.

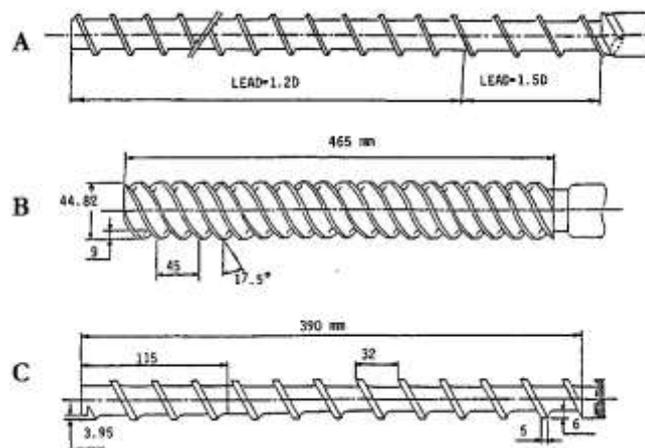


Fig.I.53. Types de vis (Kubota et al., 1987)

L'alimentation de l'extrudeuse se fait à l'aide de bandes froides. Kubota et al. (1987) ont tout d'abord observé les évolutions du débit en fonction de la pression pour les vis A et B, soit les courbes caractéristiques des vis. Ils remarquent que le débit est indépendant de la pression mais dépendant de la vitesse de la vis (Fig.I.54).

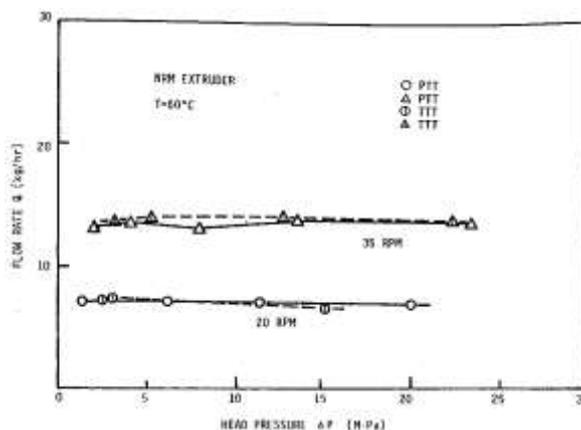


Fig.I.54. Courbes caractéristiques pour la vis A (Kubota et al., 1987)

Ils étudient ensuite le remplissage des vis en effectuant un démontage après une vulcanisation du mélange dans l'extrudeuse. Ils observent que le remplissage de la vis est identique quel que soit le mélange utilisé, mais qu'il est différent d'une vis à l'autre. La figure I.55 montre la distribution du caoutchouc le long de la vis A. Trois zones différentes peuvent être distinguées :

- Zone 1 : zone où le remplissage est incomplet, cette zone s'étend de la zone d'alimentation jusqu'à un point où la largeur occupée dans le chenal par le matériau commence à augmenter,
- Zone 2 : zone courte où l'on observe une augmentation de la largeur occupée jusqu'à atteindre la largeur du chenal,
- Zone 3 : zone en bout d'extrudeuse qui s'étend sur deux ou trois tours de vis, où la matière est mise en pression et où elle occupe tout le chenal.

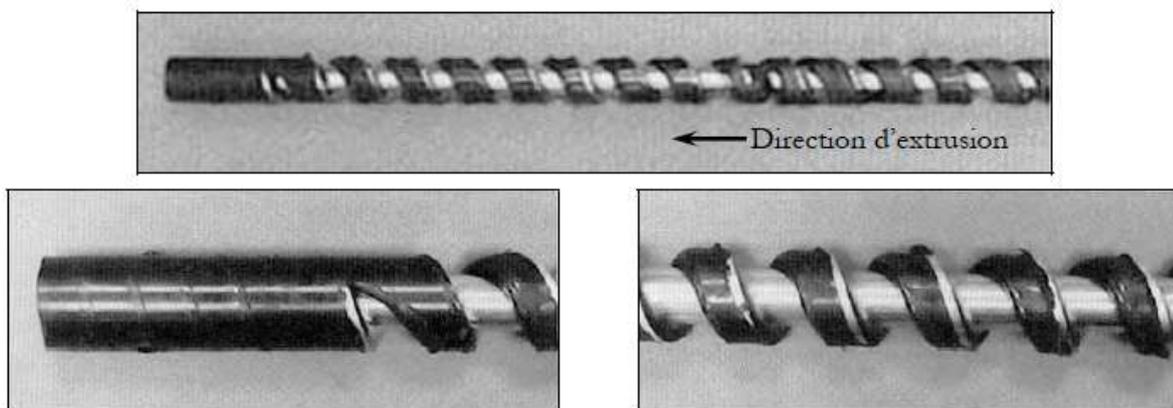


Fig.I.55. Distribution du caoutchouc le long de la vis A (Kubota et al., 1987)

Notons que, dans les cas des vis B et C, Kubota et al. (1987) observent un remplissage total.

Bennani (1987) a effectué le même type d'étude sur un mélange Butyl avec deux vis à doubles filets ( $D = 80$  mm,  $L/D = 4,7$ ). La différence entre ces deux vis réside dans le pas. Une des vis à un pas constant tandis que l'autre possède un pas variable. Quelle que soit la vis utilisée, il observe un remplissage total de la vis.

Notons que le remplissage de la vis est conditionné par le débit imposé en entrée d'extrudeuse (soit par la zone d'alimentation) et par la pression en tête de vis nécessaire pour faire passer ce débit à travers la filière. En effet, c'est seulement lorsque le chenal est entièrement rempli qu'il peut y avoir mise en pression de la matière dans l'extrudeuse. Ainsi, dans le cas d'une vis longue, le remplissage nécessaire à la mise en pression peut être inférieur à la longueur totale de la vis et le débit sera alors le débit d'alimentation. Ceci n'est pas le cas d'une vis courte, pour laquelle le remplissage pourra être complet et influencer sur les conditions d'alimentation et ainsi limiter le débit possible de la machine.

Des auteurs ont étudié l'influence des **modes d'alimentation** de l'extrudeuse sur le remplissage.

Kubota et al. (1987) ont étudié cette influence avec les vis B et C. Ils ont réalisé des essais avec ou sans système d'alimentation et en jouant sur les dimensions des bandes d'alimentation. Bien que les auteurs ne donnent pas de précision sur le système d'alimentation utilisé, on suppose qu'il s'agit d'un galet bourreur, qui est le système d'alimentation couramment utilisé pour l'extrusion des élastomères. Ils constatent que l'utilisation d'un système d'alimentation permet un remplissage total de la vis, alors qu'un remplissage partiel et non régulier est obtenu en l'absence d'un système d'alimentation (Fig.I.56). Ainsi,

une meilleure homogénéisation de l'alimentation est obtenue lorsque l'extrudeuse est munie d'un galet bourreur.

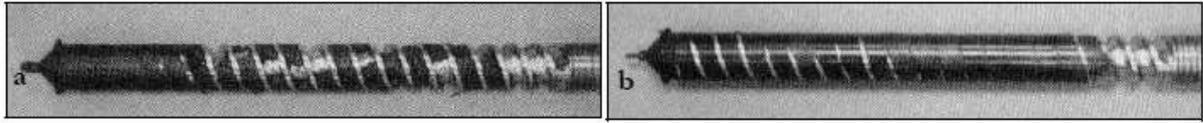


Fig.I.56. Influence du mode d'alimentation sur le remplissage de la vis : a. Sans système d'alimentation ; b. Avec un système d'alimentation (Kubota et al., 1987)

Koscher (2003), lors d'essais d'extrusion sur des mélanges d'EPDM, a mis en évidence l'influence de la vitesse du galet bourreur sur les débit et pression ainsi que sur le remplissage de la vis pour une vitesse de vis de 30 tr/min. Il observe que le débit augmente avec la vitesse du galet bourreur et se stabilise à une valeur maximale. Ceci s'explique par le fait que, pour certaines valeurs de vitesses du galet bourreur, la zone d'alimentation est remplie ; ainsi la vis ne peut déborder plus. Dans son cas, cette valeur de la vitesse du galet bourreur vaut 10 tr/min. De même, la vitesse du galet bourreur a une influence sur la pression. Pour des vitesses faibles du galet bourreur (inférieures ou égales à 3 tr/min), la pression est faible. Ceci montre que la vis n'est pas remplie. Koscher montre qu'il faut des vitesses de galet bourreur supérieures à 5 tr/min pour avoir un remplissage de la vis. Enfin, il effectue un démontage des vis afin d'observer leur remplissage (Fig.I.57). Pour une vitesse de galet bourreur nulle, seul un remplissage partiel a lieu (Fig.I.57.a), alors que pour une vitesse de galet bourreur de 30 tr/min, un remplissage total est obtenu (Fig.I.57.b). Ces résultats sont donc en accord avec ceux de Kubota et al. (1987).

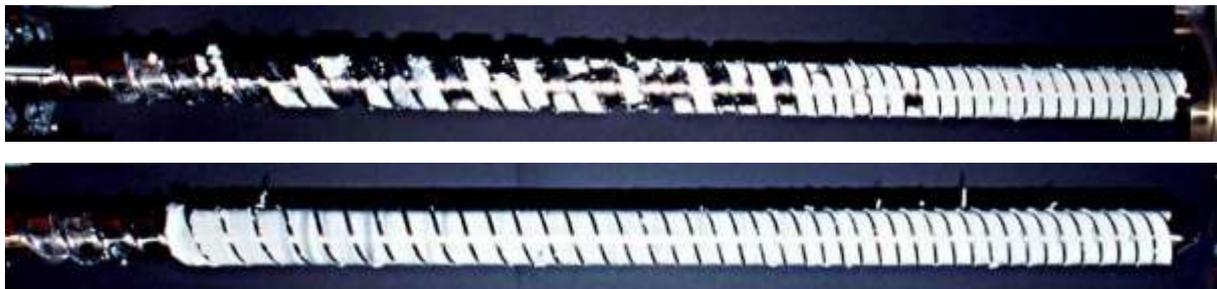


Fig.I.57. a. Remplissage de la vis pour une vitesse de galet bourreur de 0 tr/min ; b. Remplissage de la vis pour une vitesse de galet bourreur de 30 tr/min (Koscher, 2003)

En jouant sur les dimensions des bandes utilisées pour alimenter l'extrudeuse, Kubota et al. (1987) ont montré qu'une augmentation de la largeur de bande permettait d'obtenir un remplissage complet de la vis (Fig.I.58.a). Cependant, il existe une valeur limite (égale à 25 mm) au-delà de laquelle l'influence est nulle, du fait que la vis est déjà remplie. Cette valeur limite est proche de la largeur du chenal (égale à 25,5 mm). Ceci indique qu'il n'y a pas lieu d'alimenter l'extrudeuse avec des bandes plus larges que le chenal de la vis. Cette constatation est confortée par l'observation qui montre que le débit se voit amélioré par l'augmentation des largeurs de bandes, ceci jusqu'à une certaine limite au-delà de laquelle le débit devient constant (Fig.I.58.b).

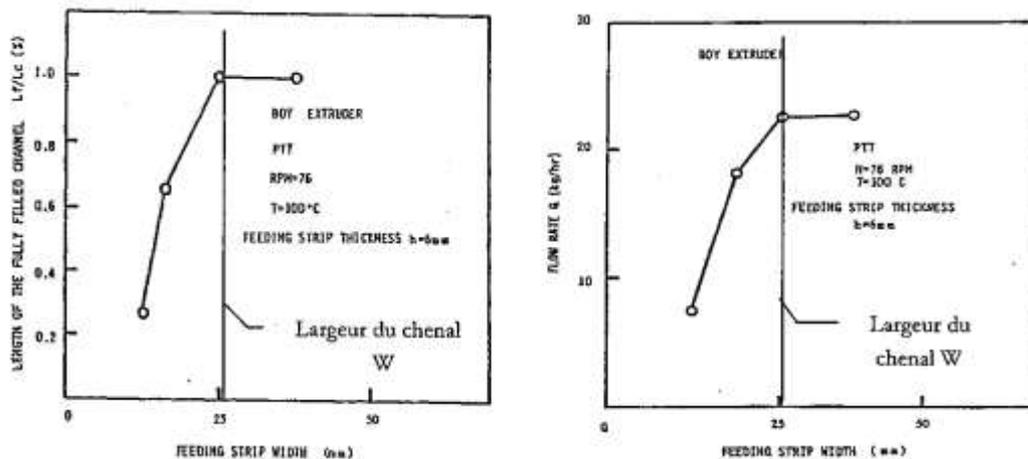


Fig.1.58. a. Evolution de la longueur remplie avec la largeur du chenal pour la vis C ; b. Evolution du débit en fonction de la largeur de la bande d'alimentation pour la vis C (Kubota et al., 1987)

### 1.2.2. Description des écoulements et du mélange dans les vis d'extrudeuse

Afin de mieux comprendre l'écoulement dans une vis d'extrudeuse, des visualisations d'écoulement transverse de la matière dans les vis ont été réalisées. Pour ce faire, les auteurs introduisent simultanément des bandes de différentes couleurs de caoutchoucs (en général noires et blanches) dans l'extrudeuse. C'est Menges et Lehen (1969) qui, les premiers, ont réalisé ce type d'études dans le but de visualiser le mélange. Ils ont comparé le mélange selon différents profils de vis. Ils observent qu'une vis ayant deux sections de mélange est celle permettant une meilleure homogénéité. Kubota et al. (1987) ont montré que le mélange dépendait non seulement du profil de vis utilisé, mais aussi des conditions d'extrusion. En effet, de leurs coupes transverses, ils observent une meilleure homogénéité avec les vis A et C en comparaison de la vis B (Fig.1.59). Ceci est dû à la plus grande profondeur du chenal de vis permettant un écoulement de recirculation plus important.

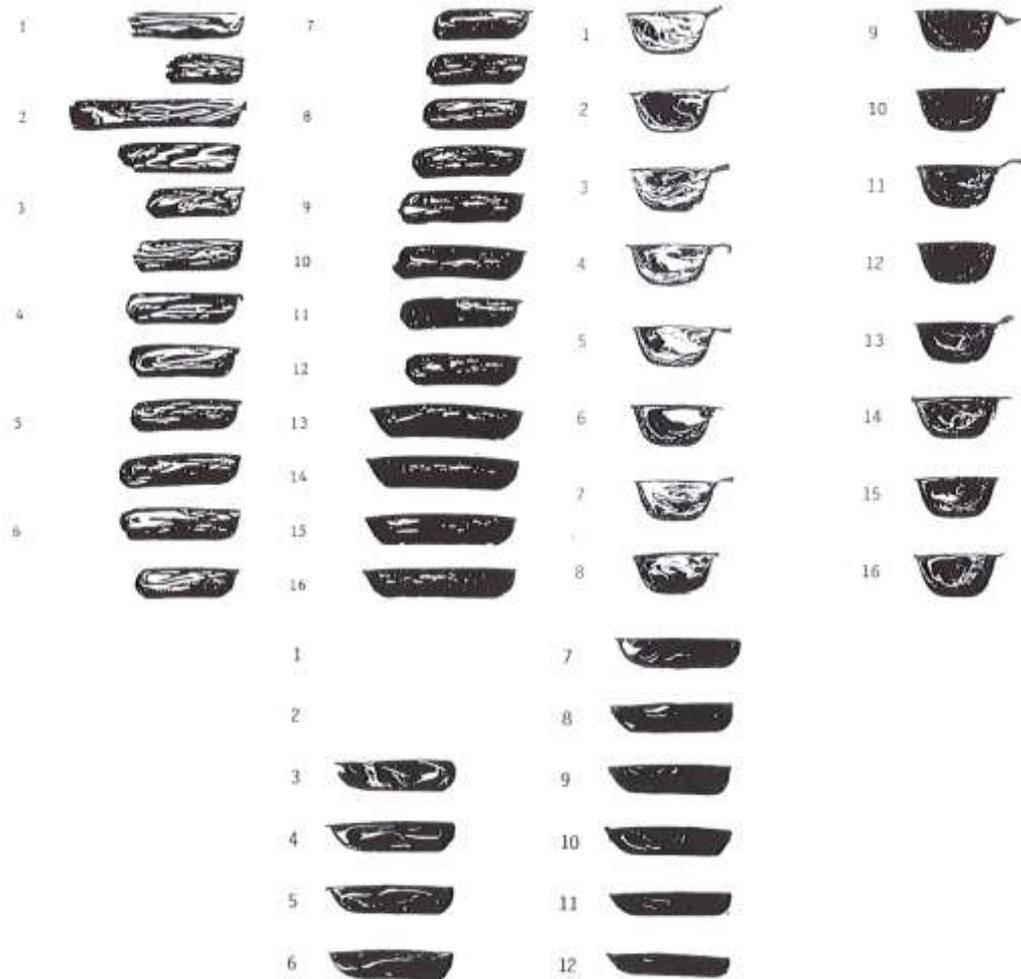


Fig.I.59. Coupes transverses pour le mélange à base de caoutchouc naturel pour les vis  
 a. (en haut à gauche) A ; b. (en haut à droite) C ; c. (en bas) B (Kubota et al., 1987)

Ils montrent aussi qu'en augmentant la longueur de la filière, et donc la pression dans celle-ci, l'homogénéité du mélange dans la vis est considérablement amélioré. En effet, comme on peut le voir sur la figure I.60, en augmentant la pression, l'écoulement des marqueurs blancs se voit diminué, signe d'un bon mélange.



Fig.I.60. Homogénéité de l'extrudat en fonction de la pression en tête pour la vis B (a.  $P=2.9$  MPa, b.  $P = 10,3$  MPa ; c.  $P = 22$  MPa) (Kubota et al., 1987)

Les coupes transverses ne servent pas qu'à étudier le mélange. En effet, de nombreux auteurs ont ainsi étudié l'écoulement de la matière à l'aide de ces coupes transverses.

Kubota et al. (1987) ont mis en évidence l'existence de l'écoulement transverse dans les vis d'extrudeuse. Pour chacun des mélanges étudiés, les coupes réalisées montrent clairement l'existence d'un écoulement

transverse important (Fig.I.59). L'écoulement transverse est aussi observé dans les zones partiellement remplies.

Les coupes transverses réalisées par Brzoskowski et al. (1986) ont permis de mettre en évidence la présence d'un mouvement de rotation dans le sens transverse du chenal. Ce mouvement n'est pas symétrique. Brzoskowski et al. proposent de le schématiser de la façon suivante (Fig.I.61):

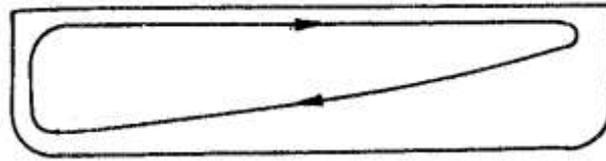


Fig.I.61. Schéma de recirculation observé dans les coupes transverses (Brzoskowski et al., 1986)

Sur le filet d'attaque de la vis, le mélange tend à changer de direction d'écoulement de façon brutale et à s'écouler le long de lignes souvent non parallèles ni au fourreau, ni à la surface de la vis. Ils observent ce type de comportement aussi bien dans les parties totalement remplies que dans les zones partiellement remplies.

### **1.3. Modélisation de l'extrusion des mélanges élastomères**

La majorité des travaux sur la modélisation de l'extrusion est consacrée aux matériaux thermoplastiques. La modélisation de l'extrusion des caoutchoucs, en raison de la complexité des phénomènes, a été beaucoup moins étudiée.

#### **1.3.1. La simulation du procédé d'extrusion et ses approximations (Agassant et al., 1996)**

Dans le cas de l'extrusion de mélanges élastomères, le mélange ne subissant pas de changement de phase et étant au-dessus de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), seule la zone de pompage existe. Nous nous intéresserons donc uniquement à cette partie.

##### **1.3.1.1 Approximations classiques**

Afin de pouvoir modéliser le procédé d'extrusion, des approximations sont nécessaires. Ces approximations sont les hypothèses classiques faites pour la modélisation de l'extrusion des thermoplastiques (Tadmor et Klein, 1970).

La première approximation faite vient de la complexité à décrire les écoulements de la matière entre la vis et le fourreau dans un repère fixe par rapport au fourreau. C'est pourquoi l'on considère que la vis est fixe et que le fourreau tourne à une vitesse angulaire opposée. De plus, l'entrefer vis/fourreau étant faible par rapport au diamètre de la vis, on peut dérouler cette géométrie hélicoïdale pour se ramener à une géométrie plus simple. Le chenal de la vis est alors considéré comme un parallélépipède fixe et le fourreau comme une plaque plane se déplaçant avec une vitesse  $V_F$  par rapport au chenal, dans une direction faisant un angle  $\theta$  avec l'axe du chenal (Fig.I.62).

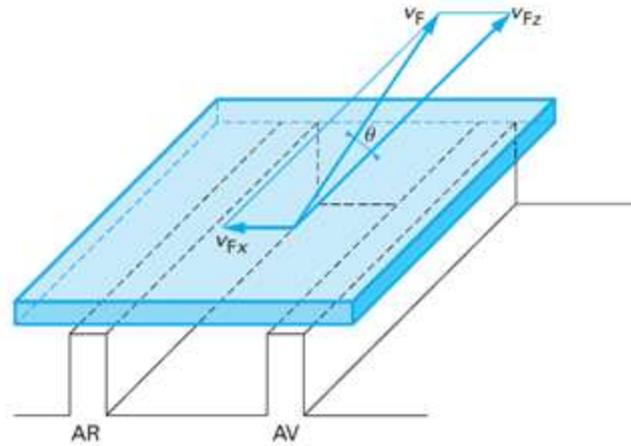


Fig.I.62. Déroulement du système vis/fourreau (vis fixe, fourreau tournant) (Vergnes et Puissant, 2002)

De plus, la profondeur du chenal étant supposée faible devant sa largeur, les effets de bords sont négligeables.

Un contact collant entre le matériau et les surfaces de la vis et du fourreau est supposé et l'utilisation d'une loi de type loi puissance peut être utilisée pour décrire le comportement pseudoplastique du matériau.

Le chenal est alors découpé en tranches élémentaires. La résolution des équations de la mécanique et de la thermique dans chaque tranche permet de calculer, pour un débit donné, l'évolution du gradient de pression, de la température moyenne et du champ de vitesse tout le long de la vis. Notons que, dans chaque tranche de l'écoulement, la profondeur et la largeur du chenal sont supposées constantes.

### I.3.1.2 Etude de l'écoulement longitudinal

Dans le cas où l'existence d'un jeu entre l'arête de filet et le fourreau est négligée, le débit de l'extrudeuse est déterminé par l'écoulement longitudinal.

Pour un fluide newtonien, le débit total s'exprime en fonction du débit dit « de cisaillement », noté  $Q_c$  et du débit dit « de contre-pression », noté  $Q_p$  :

$$Q = V_{FZ} \frac{H}{2} W - \frac{H^3}{12\eta} \frac{\Delta P}{Z_p} W = Q_c - Q_p \quad (\text{Eq.I.22})$$

où  $H$  est la profondeur de filet,  $W$  la largeur du chenal,  $\eta$  la viscosité du matériau étudié et  $\Delta P$  la perte de charge.

Le débit de cisaillement est le débit maximal de la zone de pompage que l'on obtiendrait en l'absence d'une filière. Ce débit est indépendant des caractéristiques de la filière. Le débit de contre-pression dépend de la surpression à la fin de la zone de pompage et donc de la filière adaptée en sortie d'extrudeuse. Le champ de vitesse peut s'exprimer comme suit :

$$w(y) = V_{FZ} \frac{y}{H} \left[ 1 + 3 \frac{Q_p}{Q_c} \left( \frac{y}{H-1} \right) \right] \quad (\text{Eq.I.23})$$

L'évolution du profil de vitesse longitudinal en fonction des débits de cisaillement et de contre-pression est donnée à la figure I.63. On peut observer que, dès que le rapport  $Q_p/Q_c$  est supérieur à  $1/3$ , un écoulement dirigé vers l'amont de la zone de pompage apparaît.

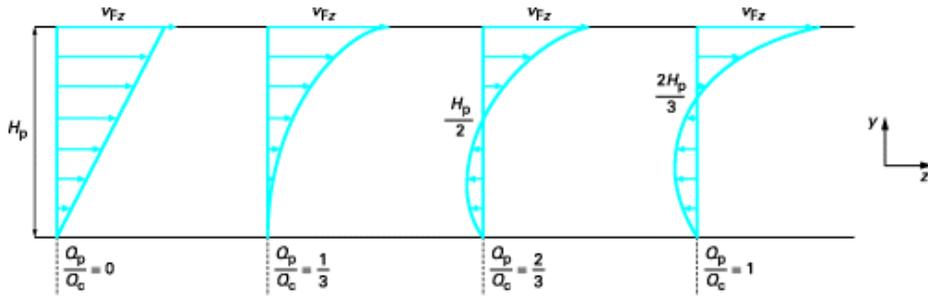


Fig.I.63. Evolution du profil de vitesse longitudinale en fonction du rapport  $Q_p/Q_c$  (Vergnes et Puissant, 2002)

Il semblerait que cet écoulement de retour se fasse à la partie inférieure du chenal. En fait, pour saisir son sens physique réel, il est nécessaire de prendre en compte simultanément l'écoulement longitudinal et l'écoulement transversal.

### I.3.1.3 Etude de l'écoulement transversal

Le deuxième écoulement à prendre en compte est l'écoulement transversal. Dans cette partie, le polymère se déplace de l'avant vers l'arrière du chenal dans le tiers supérieur, puis revient de l'arrière vers l'avant dans les deux tiers inférieurs (Fig.I.64). Cet écoulement crée une mise en pression entre le filet avant et le filet arrière, qui vaut :

$$\Delta P = \frac{6\eta}{H^2} V_{Fx} W \quad (\text{Eq.I.24})$$

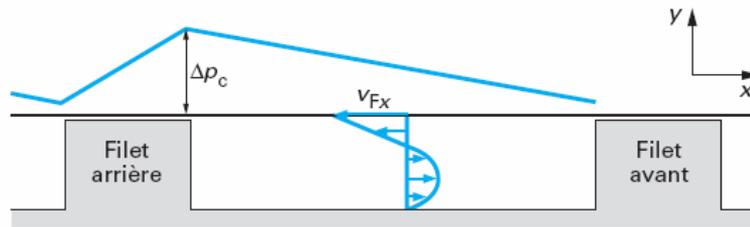


Fig.I.64. Profil de vitesse dans l'écoulement transverse (Vergnes et Puissant, 2002)

En fait, dans la zone de pompage, les deux écoulements (longitudinal et transversal) existent. L'avancée de la matière s'effectue selon une trajectoire hélicoïdale (Fig.I.65) : une particule située initialement au niveau du fourreau (point A) parcourt à très grande vitesse le segment AB, descend le long des arêtes du filet (BC), puis revient légèrement et à faible vitesse en arrière (segment CD), avant de remonter le long du filet avant pour se retrouver à nouveau dans la configuration A. Notons que le pas de ces hélices peut être différent suivant la position initiale de la particule et le rapport  $Q_p/Q_c$ .

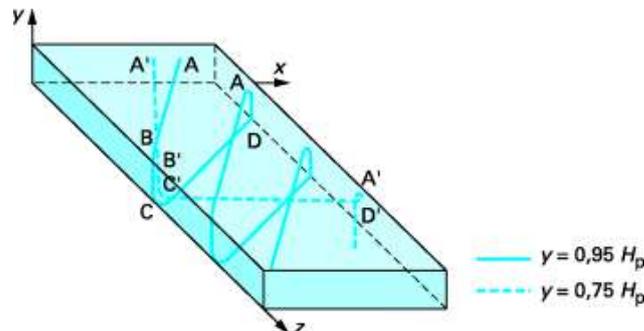


Fig.I.65. Trajectoire d'une particule de polymère fondu dans la zone de pompage pour  $Q_p/Q_c > 2/3$  (Vergnes et Puissant, 2002)

### I.3.1.4 Facteurs de forme

L'utilisation de facteurs de forme est nécessaire lorsque la largeur du chenal est petite devant son épaisseur. En effet, dans ce cas, les effets de bords sont importants et on corrige les débits par l'utilisation de facteurs de forme  $F_d$  et  $F_p$ . L'expression du débit total devient alors :

$$Q = F_d Q_c - F_p Q_p \quad (\text{Eq.I.25})$$

Pour un fluide newtonien, les facteurs de corrections ne sont fonctions que du rapport hauteur sur largeur et valent (Tadmor et Klein, 1970) :

$$F_d = \frac{16W}{\pi^3 H} \sum_{i=1,3,5}^n \left( \frac{1}{i^3} \tanh\left(\frac{i\pi H}{2W}\right) \right) \quad (\text{Eq.I.26})$$

$$F_p = 1 - 192 \frac{H}{\pi^5 W} \sum_{i=1,3,5}^n \left( \frac{1}{i^5} \tanh\left(\frac{i\pi W}{2H}\right) \right) \quad (\text{Eq.I.27})$$

### I.3.1.5 Courbes caractéristiques

La notion de courbe caractéristique (extrudeuse et filière) est très importante puisque qu'elle permet de définir le point de fonctionnement réel d'un système extrudeuse/filière. En effet, il est important de garder à l'esprit qu'une extrudeuse ne fonctionne qu'avec une filière fixée à son extrémité et que c'est ce couple qu'il faut considérer globalement. Ceci permettra d'optimiser le procédé.

Une courbe caractéristique n'est autre que l'évolution du débit en fonction de la perte de charge. Nous obtenons une courbe caractéristique pour l'extrudeuse et une courbe caractéristique pour la filière. Le point de fonctionnement de l'ensemble sera donné par l'intersection des droites caractéristiques.

Pour l'extrudeuse, nous avons vu, dans la zone de pompage, que le débit total s'écrivait :

$$Q = V_{FZ} \frac{H}{2} W - \frac{H^3}{12\eta} \frac{\Delta P}{Z_p} W = Q_c - Q_p \quad (\text{Eq.I.28})$$

La courbe caractéristique de l'extrudeuse est donc une droite décroissante, d'ordonnée à l'origine égale à  $Q_c$  (soit le débit de cisaillement) et de pente négative. Notons que lorsque l'on augmente la vitesse de rotation, on effectue un décalage de cette droite vers les débits les plus élevés (Fig.I.66).

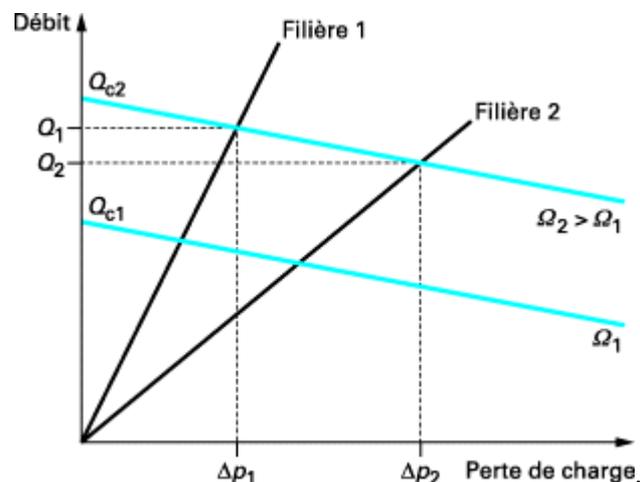


Fig.I.66. Détermination du débit et de la pression en tête d'extrudeuse et effet de la vitesse (Vergnes et Puissant, 2002)

Concernant la filière, en supposant que le polymère a un comportement newtonien et isotherme, le débit et la perte de charge sont reliés par l'équation suivante :

$$Q_v = K_v \Delta P \quad (\text{Eq.I.29})$$

avec  $K_v$  la caractéristique de la filière, fonction de sa géométrie et de la viscosité du polymère.

La courbe caractéristique de la filière est donc une droite croissante passant par l'origine.

### 1.3.1.6 Prise en compte de la thermique

La prise en compte de la thermique dans les écoulements de polymères est complexe. En raison de leur forte viscosité, d'importantes dissipations d'énergie sont provoquées lors de leur écoulement dans les outillages. Notons cependant que ces dissipations d'énergie sont limitées par la thermodépendance de la viscosité. C'est pourquoi, afin de limiter ces dissipations d'énergie, la plupart des outillages sont régulés en température. Cependant, les matériaux polymères possèdent une faible conductivité thermique, ce qui limite alors les échanges de chaleur avec l'extérieur.

L'équation de la chaleur, pour un écoulement unidirectionnel selon l'axe  $z$ , entre deux plaques parallèles ou dans un tube, en régime permanent, s'écrit :

$$\rho c_p Vol \bar{V}_z \frac{d\bar{T}}{dz} = \dot{Q} + \dot{W} \quad (\text{Eq.I.30})$$

avec  $\rho$  la masse volumique du polymère,  $c_p$  sa capacité calorifique,  $Vol$  le volume,  $\bar{V}_z$  la vitesse moyenne,  $\bar{T}$  la température moyenne,  $\dot{Q}$  la puissance totale reçue à travers la surface et  $\dot{W}$  la puissance totale dissipée dans le volume  $Vol$ .

Le terme  $\dot{Q}$  représente en fait la conduction aux parois et vaut :

$$\dot{Q} = \sum_{i=1}^{np} h_{Ti} (T_{pi} - \bar{T}) S_{pi} \quad (\text{Eq.I.31})$$

où  $np$  est le nombre de parois considérées,  $h_{Ti}$  le coefficient de transfert thermique entre le polymère et la paroi considérée,  $T_{pi}$  la température de régulation de la paroi,  $\bar{T}$  la température moyenne et  $S_{pi}$  la surface de contact entre la paroi et le polymère.

Le terme  $\dot{W}$  représente la dissipation visqueuse, et vaut  $\dot{W} = \iiint \eta \dot{\gamma}^2 Vol$  pour un fluide newtonien ou  $\dot{W} = \iiint K \dot{\gamma}^{m+1} Vol$  pour un fluide pseudoplastique (en loi puissance).

Le nombre de Brinkman (Eq.I.32), rapport entre la dissipation visqueuse et la conduction, permet de connaître l'importance d'un des termes par rapport à l'autre.

$$B_r = \frac{\eta \bar{V}^2}{k(T_{paroi} - \bar{T})} \quad (\text{Eq.I.32})$$

Ainsi, si  $B_r$  est petit, la température du polymère évolue avec la conduction ; tandis que, si  $B_r$  est grand, c'est la dissipation visqueuse qui sera à l'origine de l'évolution de la température.

La résolution de l'équation de la chaleur permet de connaître la température moyenne ou la distribution de la température d'un milieu. Cependant, afin de pouvoir la résoudre, il est nécessaire de connaître la répartition initiale de la température ainsi que les conditions aux limites. Concernant la température

initiale, elle est souvent connue ; ce qui n'est pas toujours le cas pour les conditions aux limites. On classe généralement les conditions aux limites selon deux façons différentes :

- Selon le type de conditions mathématiques :
  - Température imposée, condition limite dite de Dirichlet :

$$T = T_{paroi} \quad (\text{Eq.I.33})$$

- Flux de chaleur imposé, condition limite dite de Neumann :

$$q = h_T(T_{paroi} - T_{infini}) \quad (\text{Eq.I.34})$$

avec  $h_T$  le coefficient de transfert entre le polymère et la paroi.

- Selon le type de milieu avec lequel le polymère est en contact :
  - Avec un outillage réglé à une certaine température
  - Avec un fluide (air ou eau)
  - Avec une surface de même température.

La résolution de l'équation de la chaleur se fait le plus souvent de façon couplée avec les équations de la mécanique. Cette résolution peut s'effectuer à l'aide de différentes méthodes de calcul : par tranches, par différences finies ou par éléments finis, méthodes indispensables afin de traiter les écoulements dans des géométries complexes ou dans des conditions fortement anisothermes. Notons cependant que des méthodes approchées peuvent suffire pour le traitement de cas simples et peuvent permettre une première approximation d'ordre de grandeur de l'évolution de la température dans des cas complexes.

Il faut savoir que le profil de température, lors de l'écoulement d'un polymère, met un certain temps avant de se stabiliser. On parle alors de régime thermique. Si l'on considère l'écoulement d'un fluide newtonien, à la température initiale  $T_0$ , dans un tube (régulé à la même température que celle du polymère), **trois régions successives** peuvent être définies (Fig.I.67).

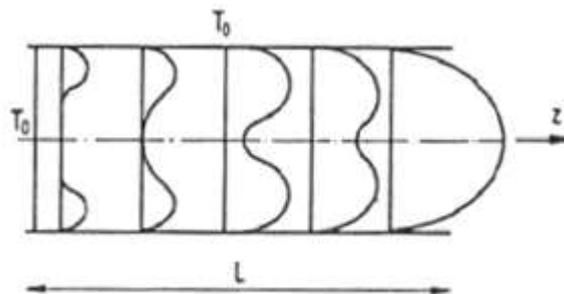


Fig.I.67. Evolution du profil de température lors de l'écoulement d'un polymère dans un tube (Agassant et a.l, 1996)

Au début de l'écoulement, près de l'entrée du tube, l'échauffement du polymère par rapport aux parois est faible. De ce fait, peu de chaleur est évacuée par conduction avec les parois et la puissance dissipée se retrouve dans l'échauffement du polymère. Tout ce passe comme si le polymère était isolé de l'extérieur, on parle alors de **régime adiabatique**. Plus loin dans l'écoulement, l'échauffement devient important et la puissance dissipée se répartit entre l'échauffement du polymère et un échange avec l'extérieur. Ce régime est le **régime transitoire**. Enfin, encore plus loin dans l'écoulement, l'échauffement atteint la limite pour laquelle un équilibre entre la conduction et la dissipation est obtenu. On obtient alors un profil de température stationnaire, ce **régime** est dit **d'équilibre**. Notons que dans la plupart des cas, la température du polymère est différente de la température de régulation de la paroi. La conduction peut alors jouer un rôle dès le début de l'écoulement, plus ou moins important selon la différence de

température entre le polymère et les parois. On peut alors dans certains cas ne pas avoir de régime adiabatique.

Afin de connaître dans quel régime thermique on se situe, on peut calculer le nombre de Cameron (Eq.I.35). Ce nombre représente le rapport entre les termes de conduction et de convection.

$$C_a = \frac{aL}{\bar{V}h^2} \quad (\text{Eq.I.35})$$

avec  $a$  la diffusivité thermique,  $\bar{V}$  la vitesse moyenne de l'écoulement,  $h$  la hauteur de l'écoulement et  $L$  la longueur de l'écoulement.

Si le nombre de Cameron est faible (inférieur à  $10^{-2}$ ), la conduction est négligeable devant la convection axiale, la température moyenne évolue de façon linéaire dans l'écoulement ; c'est le signe d'un régime adiabatique. Lorsque ce nombre est élevé (supérieur à 1), la température est constante et peut être contrôlée par la température de régulation des parois, le régime est à l'équilibre. Enfin si ce nombre se situe entre ces deux valeurs, le régime est transitoire.

### **1.3.2. Approche de l'extrusion des élastomères**

Limper et Schramm (2001, 2002) ont développé une méthode itérative 2D pour modéliser le procédé d'extrusion pour un fluide non newtonien (en loi puissance avec prise en compte de la thermodépendance) pour des écoulements isothermes et non isothermes. Des facteurs de corrections afin de prendre en compte les effets de bords sont utilisés. En effet, ils montrent que l'absence de ces facteurs (dans le modèle) peut entraîner des erreurs sur le débit pouvant être de 30%. Les auteurs montrent aussi l'importance de la prise en compte du phénomène de glissement et d'une loi rhéologique précise. En effet, ils observent un manque de précision lié à la loi rhéologique qu'ils ont prise en compte dans leur modèle. Cette dernière, issue d'une extrapolation des données rhéologiques obtenues à « haute température » (80-110°C), ne permet pas de rendre compte du comportement du matériau. Ceci est lié au fait que l'alimentation de l'extrudeuse se fait à froid (avec des bandes froides), ainsi la température du matériau en entrée est autour de 30°C. Il est donc nécessaire, pour une meilleure précision, d'utiliser une loi rhéologique obtenue autour de cette température.

Comme on peut le voir, la simulation de l'extrusion des élastomères est complexe et la prise en compte de phénomènes tel que le glissement à la paroi semble importante. De plus, contrairement à un modèle d'extrusion de thermoplastiques, un paramètre supplémentaire est à connaître. C'est celui de la longueur de la zone remplie.

#### **1.3.2.1 Prise en compte du remplissage**

Dans un modèle 1D isotherme en utilisant un modèle de fluide à seuil pour décrire le comportement du matériau, Brzoskowski et al. (1987) montrent qu'il est important de ne prendre en compte qu'un remplissage partiel de la vis (si tel est le cas). En effet, ils effectuent des simulations dans des cas différents (Fig.I.68): totalité de la vis remplie (cas 1) et vis partiellement remplie (cas 2). On peut remarquer que c'est le cas 2 qui représente le mieux les résultats expérimentaux, c'est-à-dire le cas où l'on prend en compte un remplissage partiel de la vis. On remarque donc ici l'influence de la longueur de remplissage sur le débit.

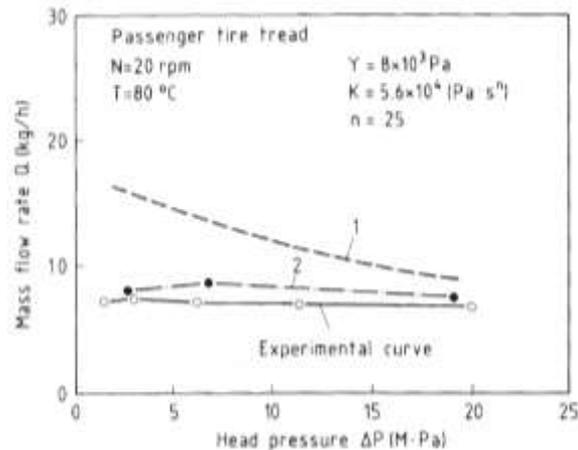


Fig.I.68. Comparaison de l'évolution du débit avec la pression, obtenues par expérience et par simulation avec deux longueurs de remplissage (Brzoskowski et al., 1987)

Cependant, notons que dans la démarche de Brzoskowski et al. (1987), la longueur de remplissage prise en compte dans la simulation est celle tirée de l'expérience.

Koscher (2003), dans un modèle 1D, commence les calculs en partant de la filière et en remontant vers l'entrée. Ainsi, il n'a pas besoin de connaître au préalable la longueur de remplissage de la vis. En effet, en faisant ainsi, la pression va décroître jusqu'à atteindre la pression atmosphérique, signe qu'à partir de ce point, la vis n'est plus remplie. Le modèle prend alors en compte la température d'entrée du caoutchouc dans l'extrudeuse et est itératif. La température de sortie sera alors modifiée tant que la température d'entrée n'est pas approchée à +/- 1°C.

### I.3.2.2 Prise en compte du glissement

Comme nous l'avons vu, dans le cas des élastomères, un phénomène de glissement aux parois des outillages peut avoir lieu. Sa prise en compte dans la simulation reste importante, même si la définition d'une loi reste un exercice difficile. En effet, une loi de glissement s'exprime en fonction de plusieurs paramètres caractérisant les matériaux présents et leurs contacts mécaniques.

C'est une loi de glissement de type linéaire que Meijer et Verbraak (1988) utilisent dans leur modèle :

$$y = 0 \quad u = u_0 \quad \tau = -c_0 u_0 \quad (\text{Eq.I.36})$$

$$y = H \quad u = u_h = U - u_s \quad \tau = -c_h u_s \quad (\text{Eq.I.37})$$

Il est possible d'affecter au fourreau et à la vis des coefficients différents. La figure I.69 montre l'importance de la prise en compte du glissement sur le profil de vitesse.

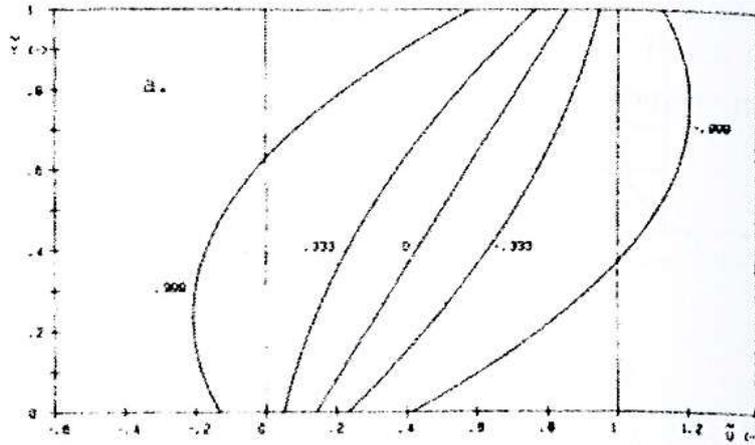


Fig.I.69. Profils de vitesses pour différentes valeurs du rapport  $Q_p/Q_c$  et pour un glissement identique sur le fourreau et sur la vis (Meijer et Verbraak, 1988)

On remarque que, lorsque le rapport  $Q_p/Q_c$  augmente, la vitesse augmente aussi bien sur la vis que sur le fourreau. Meijer et Verbraak montrent que le débit diminue avec l'augmentation du glissement. Ceci a été confirmé par Lawal et Kaylon (1997) (Fig.I.70), qui utilisent aussi une loi de glissement linéaire :

$$u_s = \beta \tau_w \tag{Eq.I.38}$$

où  $\beta$  est le coefficient de glissement de Navier et  $\tau_w$  la contrainte à la paroi.

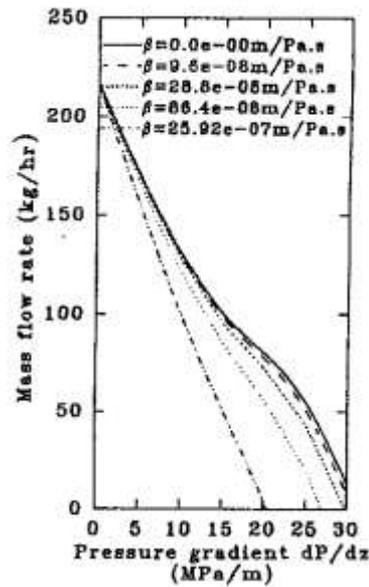


Fig.I.70. Evolution du débit avec le gradient de pression pour différentes valeurs de glissement (Lawal et Kaylon, 1997)

Dans une autre étude, Lawal et Kaylon (1994) montrent l'influence relative du glissement sur la vis et le fourreau (Fig.I.71). Pour ce faire, ils définissent le rapport du coefficient de glissement sur le fourreau et du coefficient de glissement sur la vis. Ce rapport est noté  $\varphi$ .

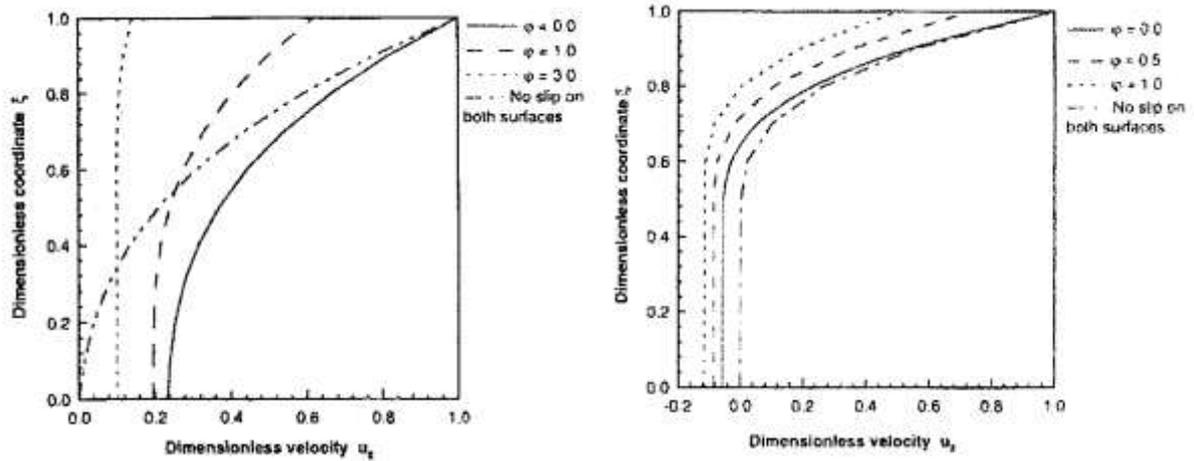


Fig.1.71. Profils de vitesse pour différentes valeurs de  $\phi$  avec un gradient de 15 MPa/m (à gauche) et 50 MPa/m (à droite) (Lawal et Kaylon, 1994)

Potente et Ridder (2002) étudient l'influence du glissement sur les relations débit-pression pour le procédé d'extrusion monovis dans le cas de fluides non newtoniens. Ils se placent dans des cas isothermes et utilisent une loi de glissement, donnée par Hatzikiriakos (1993), du type :

$$V_{sl}^* = a \sinh \left[ b \left( \frac{\tau_{sl}^*}{\tau_c^*} - 1 \right) \right] \quad (\text{Eq.I.39})$$

où  $\tau_{sl}^*$  est la contrainte de glissement,  $\tau_c^*$  la contrainte critique au-dessus de laquelle il y a glissement,  $a$  et  $b$  deux constantes et  $V_{sl}^*$  la différence de vitesse entre les parois et le matériau.

Notons que la présence de l'astérisque signifie que les données sont adimensionnées.

Lors de la mise en équation du problème, ils montrent qu'il existe un point de discontinuité lors de l'écoulement du polymère dans le capillaire. Il est alors nécessaire de faire la distinction entre les deux cas suivant :  $\tau_c^* \geq 1$  et  $\tau_c^* < 1$ . Ils étudient l'influence du glissement sur les relations pression-débit dans ces deux cas avec :

$$\pi_p = \frac{H^{1+n}}{6Kv_{0z}^n} \frac{\partial p}{\partial z} \quad (\text{Eq.I.40})$$

$$\pi_V = \frac{\dot{V}}{\frac{1}{2}HBv_{0z}} \quad (\text{Eq.I.41})$$

Pour  $\tau_c^* \geq 1$ , c'est l'adhérence aux parois qui prévaut au début, puis lorsque la valeur absolue du gradient de pression adimensionné, notée  $|\pi_p|$ , augmente, un glissement unilatéral sur la vis ou sur le fourreau a lieu. Enfin, lorsque  $|\pi_p|$  augmente plus fortement, un glissement bilatéral est observé (Fig.1.72). Dans le cas où  $\tau_c^* < 1$ , c'est un glissement bilatéral qui prévaut dès le début. Ce glissement deviendra unilatéral avec l'augmentation du gradient de pression pour redevenir bilatéral lorsque le gradient de pression devient encore plus important.

Dans le cas d'un fluide newtonien, ils obtiennent les relations pression-débit suivantes (Fig.I.72) :

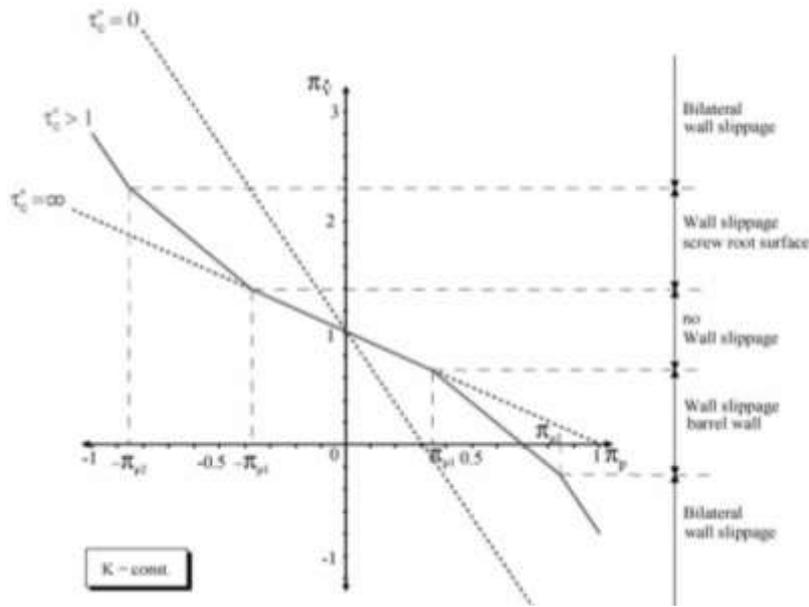


Fig.I.72. Influence du glissement sur les relations pression-débit pour  $\tau_c^* \geq 1$  (Potente et Ridder, 2002)

Ils obtiennent, toujours dans le cas d'un fluide newtonien, pour différents gradients de pression, les profils de vitesses suivants (Fig.I.73) :

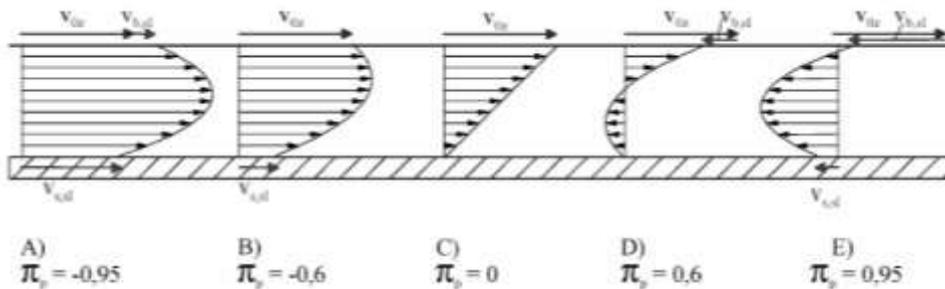


Fig.I.73. Profils de vitesses pour différents gradients de pression, pour  $\tau_c^* = 2,2$  (Potente et Ridder, 2002)

Potente et al. (2006) ont étendu le modèle utilisé précédemment au cas d'un fluide non-newtonien. Ils déterminent analytiquement les solutions selon les différentes conditions limites (de glissement sur un côté (vis ou fourreau) ou sur la vis et le fourreau) puis comparent ces résultats avec ceux issus d'une simulation numérique réalisée par éléments finis à l'aide du logiciel Polyflow. Ils obtiennent un bon accord entre les résultats analytiques et les résultats de la simulation numérique avec seulement une divergence observée pour les forts gradients de pression (Fig.I.74). Ils expliquent cette différence par la non prise en compte de l'influence des effets de bords ( $B \gg H$ ) dans la simulation numérique. De même, ils montrent qu'un bon accord est obtenu concernant les profils de vitesses (entre les résultats analytiques et de la simulation numérique) (Fig.I.75).

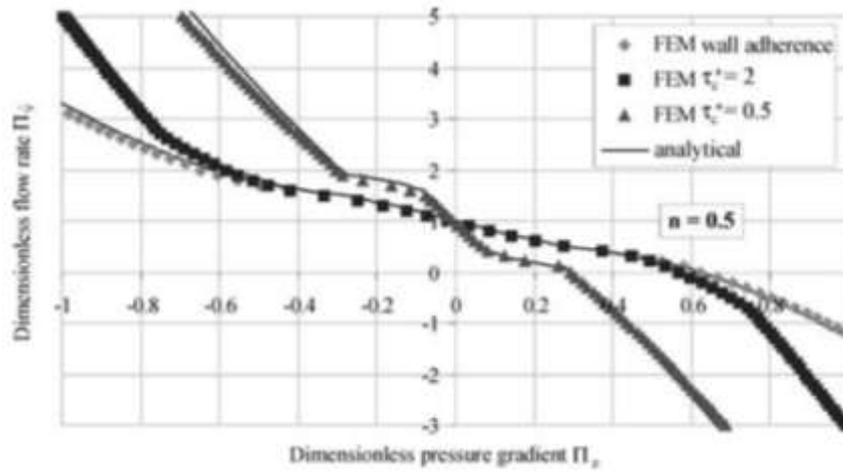


Fig.I.74. Comparaison des résultats analytiques et de la simulation numérique obtenus pour les relations pression-débit pour un fluide non-newtonien ( $n=0,5$ ) (Potente et al., 2006)

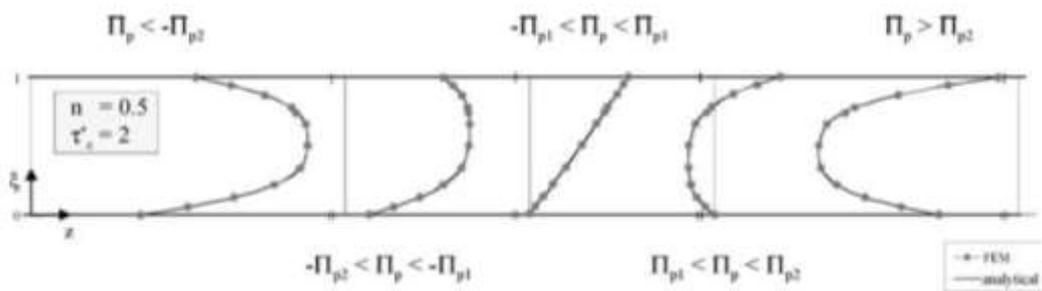


Fig.I.75. Comparaison des profils de vitesses obtenus analytiquement et par simulation numérique pour différents gradients de pression, pour  $\tau_c^* = 2$  et un fluide non newtonien ( $n=0,5$ ) (Potente et al., 2006)

## I.4. Conclusions

Nous venons de voir que la caractérisation rhéologique des élastomères chargés peut-être gênée par des phénomènes difficiles à appréhender. Le premier est celui du glissement à la paroi. Ce phénomène ne pouvant être mesuré directement, plusieurs auteurs ont mis en place des méthodes afin de le quantifier. Cependant, comme nous avons pu nous rendre compte, certaines méthodes reposant sur des hypothèses pas toujours physiques peuvent mener à des interprétations erronées. Dans la bibliographie, de nombreuses études en rhéométrie capillaire ont été vouées à l'étude de ce phénomène, malheureusement encore mal défini. La caractérisation rhéologique existante a le plus souvent été réalisée à des températures supérieures à la gamme de température de notre étude et afin d'étudier le phénomène de glissement à la paroi et non pas dans le but de déterminer une loi rhéologique. Dans le cas du caoutchouc naturel, un autre phénomène peut être rencontré. Ce phénomène est celui de la cristallisation sous contrainte. En effet, le caoutchouc naturel peut cristalliser lorsqu'il s'écoule au travers d'un capillaire. De nombreux paramètres, aussi bien procédé (méthode de caractérisation) que matériau, influencent ce phénomène. De nombreux auteurs se sont intéressés à la cristallisation sous contrainte des élastomères lors d'essais de traction mais, malheureusement, peu d'auteurs se sont intéressés à ce phénomène lors d'essais de rhéométrie capillaire, les études existantes datant de plus de 30 ans.

Ces phénomènes (glissement et cristallisation sous contrainte) présents à de hautes températures (100°C et plus) vont être de plus en plus gênants lorsque l'on diminuera la température. En effet, en diminuant la température, ces phénomènes vont apparaître pour des faibles vitesses (taux de cisaillement), soit plus tôt. Dans ces travaux de thèse, la gamme de température allant de 90°C à 40°C, des difficultés de caractérisations du fait de l'apparition de ces phénomènes sont attendues.

Après nous être intéressés aux travaux existants sur la caractérisation rhéologique et les phénomènes pouvant y être rencontrés, nous nous sommes intéressés au procédé d'extrusion ainsi qu'à sa simulation. Les études de coupes transverses ont pu nous montrer à quel point les écoulements dans les vis d'extrudeuse de caoutchouc sont complexes. Enfin, concernant la simulation du procédé, en raison de la complexité des phénomènes rencontrés, elle a été peu étudiée. Du fait de ces difficultés, peu d'auteurs se sont intéressés depuis les années 2000 à l'extrusion des élastomères ainsi qu'à sa simulation. La littérature est plus riche pour les matériaux thermoplastiques. Contrairement à ces derniers, la longueur de remplissage lors de l'extrusion de caoutchoucs n'est souvent pas connue et reste à déterminer. De plus, nous avons pu voir que la prise en compte du glissement dans la simulation semble importante, même si elle reste difficile.

# CHAPITRE II.

## MATÉRIAUX ET MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

---

<b>II.1. Matériaux.....</b>	<b>87</b>
II.1.1. Le noir de carbone.....	87
II.1.2. Le SBR .....	87
II.1.3. Le caoutchouc naturel (NR).....	91
<b>II.2. Méthode expérimentale .....</b>	<b>93</b>
II.2.1. La rhéométrie capillaire : le Rhéoplast <sup>®</sup> .....	93
II.2.2. Conditions expérimentales.....	95
II.2.3. Méthode de dépouillement .....	97



## II.1. Matériaux

Les matériaux de l'étude sont un élastomère de synthèse (SBR) et un caoutchouc naturel (NR), purs et chargés en noir de carbone.

### II.1.1. Le noir de carbone

Le noir de carbone utilisé est le N234, avec une surface spécifique CTAB de 124 m<sup>2</sup>/g et une structure DBP de 125 mL/100g.

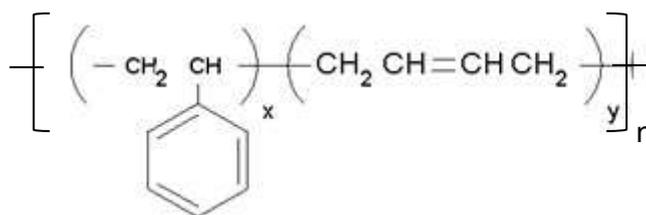
Ce type de noir de carbone fait partie des noirs de carbones dits renforçants et se présente essentiellement sous forme d'agrégats avec des quantités faibles de particules colloïdales.

### II.1.2. Le SBR

Le SBR est un élastomère de synthèse qui a vu le jour pour pallier la pénurie de caoutchouc naturel. C'est l'élastomère synthétique qui représente le plus grand tonnage.

#### II.1.2.1 Propriétés générales

Le SBR est un copolymère du styrène et du butadiène, dont la formule chimique développée est la suivante :



Les valeurs de x et y, représentant les quantités de styrène et de butadiène, sont variables. Plus la teneur en butadiène sera importante, plus le caractère élastomère sera marqué au détriment du caractère thermoplastique (avec le styrène). Le rapport x/y le plus couramment utilisé est 76,5 /23,5 (en %). Ce rapport peut aller de 84/16 à 60/40. Le SBR est un élastomère amorphe avec une température de transition vitreuse comprise entre -54°C et -64°C selon la teneur en styrène.

Concernant sa synthèse, deux méthodes de polymérisation existent (Curchod, 1984) :

- La polymérisation en émulsion, comportant deux variantes :
  - un procédé à chaud, à 50°C (procédé d'origine) ;
  - un procédé à froid, à 5°C (développé en 1960 et le plus utilisé actuellement)
- La polymérisation en solution.

Concernant la polymérisation en émulsion, le procédé à froid permet d'obtenir une plus grande régularité structurale (comparé au procédé à chaud) avec un nombre de branchements beaucoup plus limité. Le procédé de polymérisation en solution permet, quant à lui, d'obtenir un produit plus pur que dans le cas de la voie en émulsion, car il ne contient pas d'agents émulsifiants. Ces deux méthodes amènent à une masse molaire du même ordre de grandeur, mais la distribution est plus étroite dans le cas de la voie en solution comparée à la voie en émulsion.

Concernant ses propriétés à cru, le SBR, en gomme pure, voit ses propriétés mécaniques chuter dès -30°C, ce qui le rend inutilisable à température ambiante. C'est pourquoi il est généralement renforcé avec des charges (noir de carbone) appropriées afin d'avoir de bonnes propriétés de résistance à la rupture et

en fatigue. Cependant, le SBR chargé noir de carbone possède un collant de confection plus faible que celui du caoutchouc naturel et doit donc être coupé avec du caoutchouc naturel ou nécessite l'ajout de résines tackifiantes. Sa résistance au vieillissement est moyenne et sa tenue aux solvants organiques est du même ordre que pour le caoutchouc naturel.

### II.1.2.2 Matériau de l'étude

Le produit étudié dans ce travail est un SBR étoilé, fourni par la société Michelin, de composition suivante :

- Taux de styrène : 26 %
- Taux de 1,2-vinyl dans la fraction butadiène : 24 %
- Taux de 1,4-cis dans la fraction butadiène : 28%
- Taux de 1,4-trans dans la fraction butadiène : 48 %.

Ses masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) et en poids ( $M_w$ ) valent respectivement 136 500 g/mol et 273 200 g/mol. L'indice de polymolécularité est de 2. Ces valeurs ont été déterminées par des analyses de chromatographie d'exclusion stérique (SEC) triple détection réalisées par la société Michelin (Fig.II.1). La chromatographie d'exclusion stérique permet d'obtenir les masses molaires moyennes d'un polymère. L'appareil de mesure est constitué d'un réservoir de solvant, d'un système de pompage, d'un injecteur, d'un jeu de colonne et enfin d'un détecteur de concentration. Le principe est le suivant : le polymère au préalable dissout dans un solvant est injecté dans une colonne qui permet de séparer les macromolécules. Les molécules les plus grosses (qui ont donc le volume hydrodynamique le plus gros) arrivent en tête, car elles sont exclues des pores de la colonne et les molécules les plus petites arrivent à la fin (car sont retenues plus longtemps dans la colonne). Le détecteur (réfractométrique et/ou UV, ...) placé en sortie permet de quantifier les macromolécules. Ceci permet d'obtenir les distributions de masses molaires en fonction du volume d'éluion et de calculer les masses molaires moyennes par l'utilisation d'une courbe d'étalonnage universelle.

Le solvant d'éluion utilisé ici est le tétrahydrofurane, le débit est de 0,5 mL/min et la température du système de 35°C. L'échantillon à analyser est solubilisé dans le solvant d'éluion à une concentration de 2 g/L. La solution est ensuite filtrée avec des filtres de Téflon d'une porosité de 0,45  $\mu\text{m}$  avant d'être injectée dans le système.

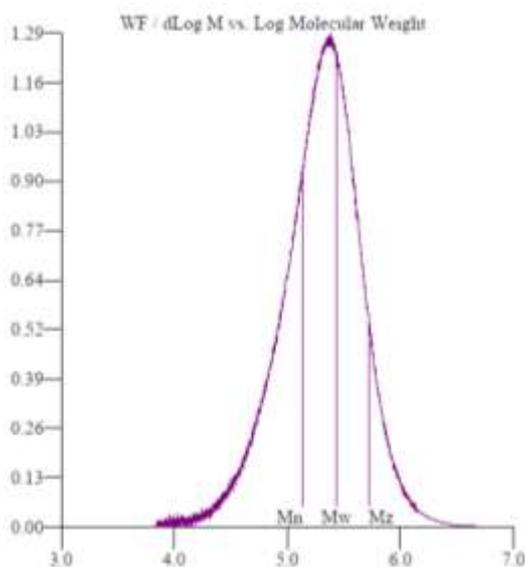


Fig.II.1. Chromatogramme (Donnée Michelin)

Comme le deuxième matériau de l'étude (un caoutchouc naturel) ne peut être caractérisé par SEC du fait de ses grandes masses molaires, la technique de fractionnement par couplage flux-force (FFF = Field-Flow Fractionation) a également été utilisée. Dans cette technique, un champ (thermique, gravitationnel, électrique ou magnétique) est appliqué perpendiculairement au flux liquide. Les molécules ou particules

qui interagissent fortement avec le champ sont alors plaquées contre la paroi où la vitesse est beaucoup plus faible en comparaison de celle observée loin des parois. On a alors deux régions distinctes : une région relativement stationnaire (proche de la paroi) et une région mobile (éloignée de la paroi), tout comme en chromatographie. La mesure de Flow FFF est réalisée ici après la mise en solution à 3g/L dans le cas des caoutchoucs synthétiques ou sur la fraction soluble de l'échantillon après ajustement de la concentration à 3g/L dans le cas des caoutchoucs naturels. Les échantillons sont filtrés sur un filtre de Téflon d'une porosité de 5 µm. Cette technique donne des valeurs de 198 200 g/mol, 307 000 g/mol et de 1,55 respectivement pour la masse molaire moyenne en nombre, la masse molaire moyenne en poids et l'indice de polymolécularité. Ces valeurs sont différentes de celles obtenues avec la SEC. Cette différence serait due aux étalons qui sont différents pour les deux méthodes.

La composition du mélange 1 est donnée dans le Tableau II.1:

	Densité (à 20°C)	Pce (pour cent en élastomère) massique	% massique	% volumique
<b>SBR</b>	0,938	100	-	
<b>Noir de carbone N234</b>	1,81	50	-	
<b>Mélange 1 : SBR + N234</b>	<b>1,089</b>	-	<b>33</b>	<b>20,3</b>

Tableau II.1. Composition du mélange SBR de l'étude

La mesure de la densité a été effectuée par mesure de la poussée d'Archimède par la société Michelin.

Ce mélange 1 contient en outre des additifs (anti-oxydant 6PPD + acide stéarique, 2 pce massique) pour la mise en œuvre lors du mélange, mais ne possède aucun agent de réticulation. Bien que ce soit ce mélange qui intéresse les applications finales, dans le but d'une meilleure compréhension du comportement de ce matériau, le SBR pur ainsi que des mélanges à différents taux de charges ont également été caractérisés (Tableau II.2).

Mélange	Taux de charge (pce)	Taux de charges (% massique de noir)	Taux de charges (% volumique de noir)
Mélange 2	40	28	16,8
Mélange 3	30	23	13,4
Mélange 4	20	16	9

Tableau II.2. Taux de charges des différents mélanges SBR/noir de carbone

Les mélanges ont été réalisés dans un mélangeur interne de type Banbury. Une finition a été effectuée sur un outil à cylindre. Les matériaux se présentent alors sous formes de plaques ou bandes de largeur et d'épaisseur constante.

Le mélange 1 a été caractérisé à l'aide d'un viscosimètre Mooney. L'échantillon est déposé sur le rotor et la chambre de mesure est réglée à la température de 100°C. La mesure est effectuée, après une minute de chauffe, pendant 4 min avec une vitesse de rotation du rotor de 2 tr/min. En fin de cycle, on obtient un couple final d'environ 117 unités Mooney (UM).

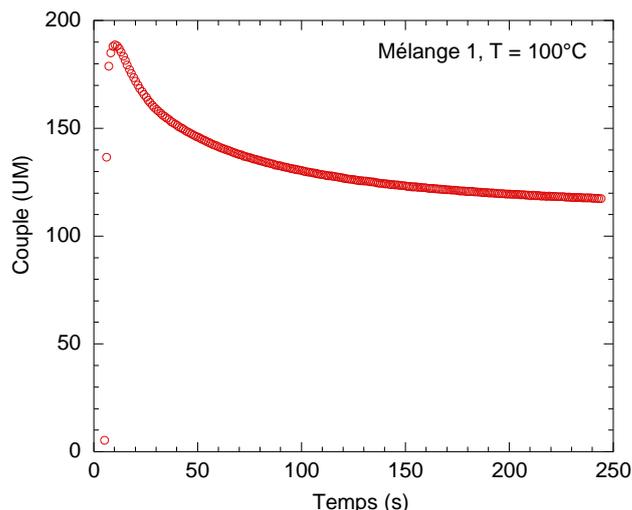


Fig.II.2. Mesure du couple résistant en fonction du temps (Mélange 1, 100°C)

Enfin, une caractérisation des propriétés thermiques a été réalisée, par la société Michelin, sur le mélange 1. Les valeurs de la chaleur massique et de la diffusivité ont été déterminées.

La détermination de la chaleur massique est réalisée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC 822 A Mettler Toledo) sous atmosphère d’hélium, avec du saphir comme étalon. Le protocole est le suivant :

- Echantillon porté de la température ambiante à 0°C à une vitesse de 20°C/min
- Isotherme pendant 2 min à 0°C
- Chauffe de l’échantillon de 0°C à 120°C à une vitesse de 10°C/min
- Isotherme pendant 2 min à 120°C.

La chaleur massique évolue avec la température (Fig.II.3) :

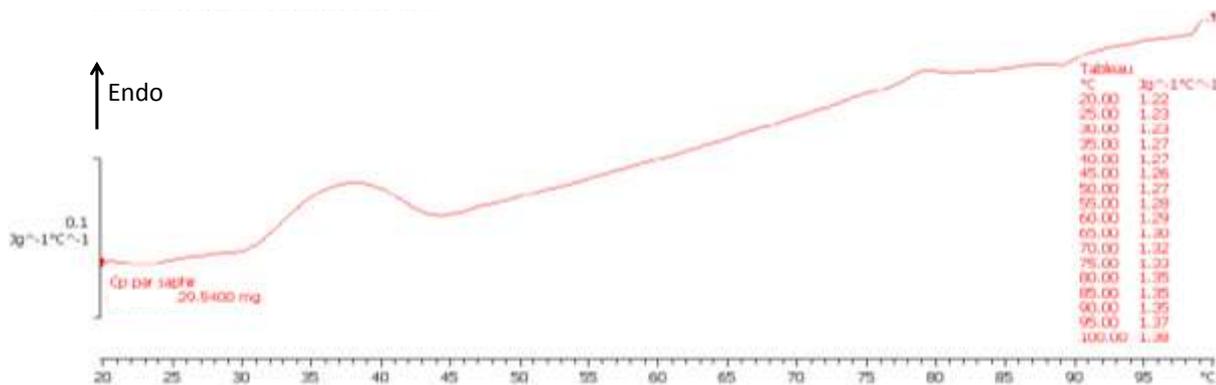


Fig.II.3. Evolution de la chaleur massique avec la température (données Michelin)

L’évolution de la chaleur massique avec la température peut être définie comme suit :

$$c_p(T) = c_p(T_{25°C}) + \beta(T - T_{25°C}) \tag{Eq.II.1}$$

avec

$$\beta = 2.10^{-3} \text{ J.kg}^{-1}.\text{°C}^{-2}$$

$$c_p(T_{25°C}) = 1230 \text{ J.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$$

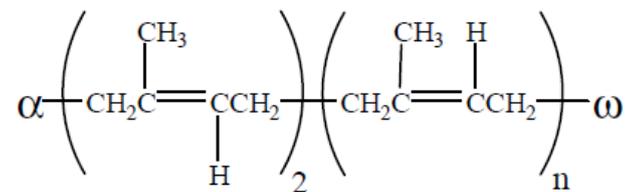
Quant à la diffusivité, elle a été déterminée au moyen d’un diffusimètre et vaut  $1,79.10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ .

### II.1.3. Le caoutchouc naturel (NR)

Le deuxième matériau de l'étude est le caoutchouc naturel.

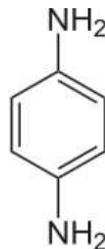
#### II.1.3.1 Propriétés générales

Le caoutchouc naturel le plus utilisé est celui extrait de l'*Hevea brasiliensis*. Comme expliqué dans le chapitre bibliographique, la structure du caoutchouc naturel est constituée d'un groupe initial  $\alpha$ , suivi de deux unités isoprène dans la configuration trans, d'une longue séquence d'unités isoprène dans la configuration cis et d'un groupe terminal  $\omega$  (Tanaka, 1991 & 2000 ; Tanaka et al., 1997). Les groupes initial et terminal sont dits être respectivement des protéines ou des acides aminés et des phospholipides (Eng et Ong, 2001).



Le caoutchouc naturel non chargé possède une très grande résistance à la traction (20 MPa et plus) et l'ajout de charges permet d'améliorer cette résistance jusqu'à 30 MPa. De même, il possède une très bonne résistance à la propagation à la déchirure. Notons que, lorsqu'il est vulcanisé, le caoutchouc naturel ne possède pas une bonne résistance à l'usure. Le caoutchouc naturel possède un bon collant de confection et un bon comportement d'amortissement sous contrainte dynamique d'où son utilisation dans le pneumatique en coupage avec des élastomères synthétiques.

Sa tenue à la chaleur et au vieillissement sont moins bonnes que celles obtenues avec les élastomères synthétiques. C'est pourquoi, afin d'améliorer ses propriétés face au vieillissement, on ajoute des composés tels que des anti-oxydants et anti-ozone. Plus particulièrement, pour l'industrie du pneumatique, l'utilisation de composés de la famille des p-phénylènediamine (paraphénylènediamine, diamine aromatique) permet de retarder le vieillissement et de protéger contre l'ozone et la fatigue. Notons néanmoins que l'ajout d'une cire de protection contre l'ozone est souvent recommandé.



Structure de la paraphénylènediamine

#### II.1.3.2 Matériaux de l'étude

Le NR de l'étude, fourni par la société Michelin, est un caoutchouc naturel qui a été plastifié, peptisé et stabilisé. Cette gomme est plastifiée par passage dans un mélangeur interne où elle subit une peptisation à l'aide d'un principe actif à base de fer et une stabilisation par des anti-oxydants.

De même que pour le SBR, dans le but d'une meilleure compréhension du comportement du matériau, le NR pur sera caractérisé en plus du mélange chargé (ie NR + N234) :

	Densité	Pce (pour cent en élastomère) massique	% massique	% volumique
NR	0,937	100	-	
Noir de carbone N234	1,81	50	-	
Mélange : NR + N234	<b>1,117</b>	-	<b>33</b>	<b>20,3</b>

Tableau II.3. Composition du mélange NR de l'étude

Les masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) et en poids ( $M_w$ ) ont été déterminées par des analyses avec la technique de séparation par couplage flux-force (FFF) réalisées par la société Michelin. Elles valent respectivement  $1,18 \cdot 10^6$  g/mol et  $6,38 \cdot 10^6$  g/mol. L'indice de polymolécularité est de 5,41. Le taux de macrogel a été évalué à 4%.

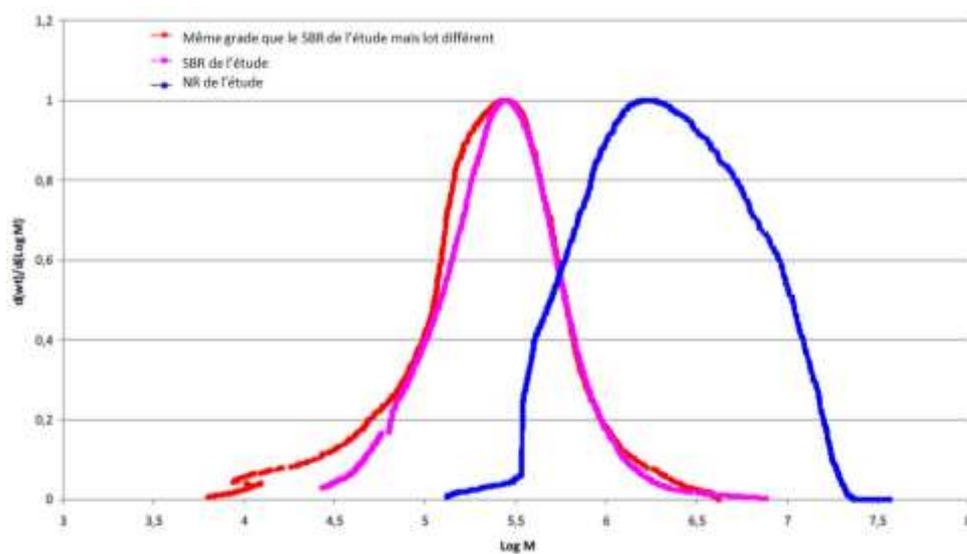


Fig.II.4. Distribution molaire absolue renormée par le taux de macrogel (Résultats analyse FFF)

On observe donc que le caoutchouc naturel possède une distribution de masses plus large ainsi que des masses molaires plus grandes que le SBR, ceci aura une incidence sur les conditions d'écoulement ainsi que sur les temps de précisaillage du matériau.

Comme pour le mélange 1, le mélange NR chargé a été caractérisé par viscosimètre Mooney (Fig.II.5). On obtient un couple final de 58,4 UM.

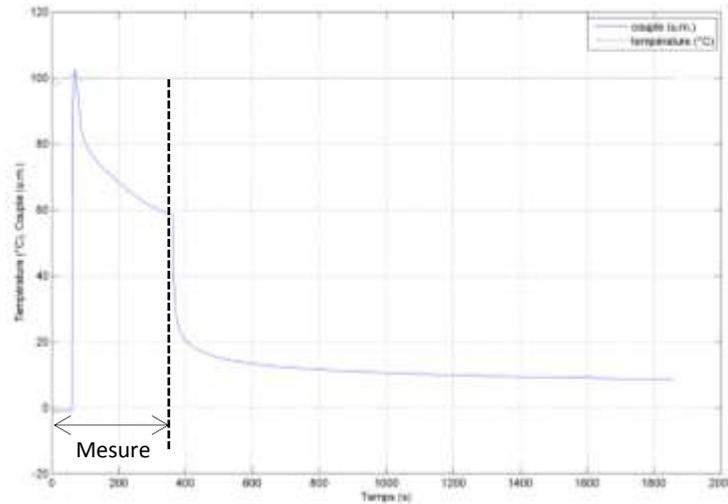


Fig.II.5. Evolution de la température et du couple en fonction du temps (NR chargé,  $T = 100^{\circ}\text{C}$ )

La chaleur massique évolue avec la température (Fig.II.6) :

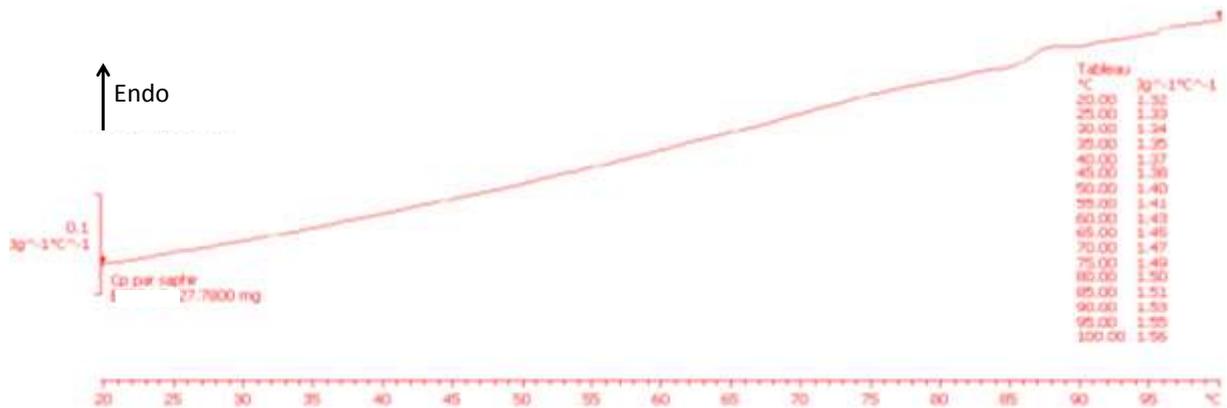


Fig.II.6. Evolution de la chaleur massique avec la température (données Michelin)

L'évolution de la chaleur massique avec la température peut être définie comme suit :

$$c_p(T) = c_p(T_{25^{\circ}\text{C}}) + \beta(T - T_{25^{\circ}\text{C}}) \quad (\text{Eq.II.2})$$

avec

$$\beta = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ J.kg}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-2}$$

$$c_p(T_{25^{\circ}\text{C}}) = 1330 \text{ J.kg}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$$

## II.2. Méthode expérimentale

La technique expérimentale la plus utilisée afin de déterminer l'évolution de la viscosité d'un polymère fondu en fonction du taux de cisaillement et de la température est la rhéométrie capillaire. Cette technique permet d'atteindre des taux de cisaillements semblables à ceux rencontrés dans les procédés de mise en forme (injection, extrusion).

### II.2.1. La rhéométrie capillaire : le Rhéoplast<sup>®</sup>

Un rhéomètre capillaire est constitué d'une chambre cylindrique thermo-régulée où l'on introduit le matériau. On le préchauffe, puis on le pousse à l'aide d'un piston au travers d'un capillaire. La pression est mesurée à l'aide d'un capteur situé en amont du capillaire, dans le fourreau. Ceci permet de déterminer la viscosité en fonction du taux de cisaillement.

Le Rhéoplast est un rhéomètre capillaire à pré-cisaillement dont le schéma est présenté sur la Figure II.7 :

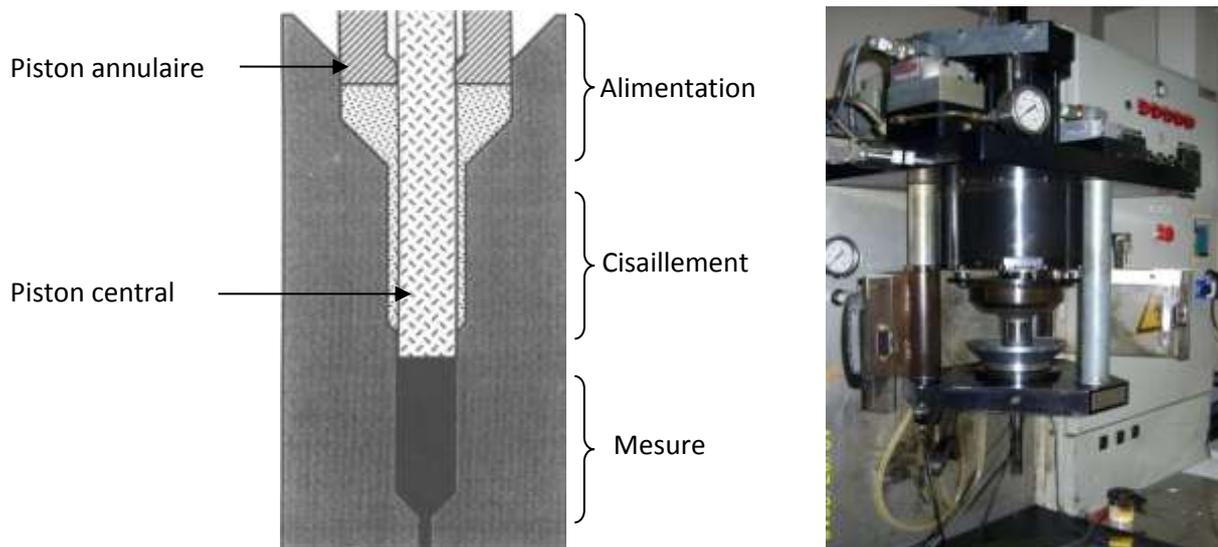


Figure II.7. Schéma et photo du Rhéoplast

Trois zones y sont distinguées :

- La zone d'alimentation, constituée d'un réservoir cylindrique surmonté d'une trémie, permet l'alimentation en matière de la zone de cisaillement ;
- La zone de cisaillement, également de géométrie cylindrique, permet le cisaillement de la matière comprise entre le piston central et la paroi du fourreau ;
- La zone de mesure, à l'extrémité de laquelle sont fixés les filières de différents diamètres et longueurs.

Ces deux dernières zones sont thermostatées par des colliers chauffants électriques, tandis que la zone d'alimentation est refroidie par une circulation d'eau afin d'être maintenue à la température ambiante. La particularité de ce rhéomètre provient du fait qu'il peut faire subir au matériau un traitement thermomécanique avant la mesure, par un pré-cisaillement (dans la zone de cisaillement) dont les paramètres (ie vitesse de rotation du piston central et temps de cisaillement) peuvent être ajustés afin de s'approcher au mieux des conditions de mise en œuvre.

Son fonctionnement peut être divisé en quatre phases bien distinctes (Figure II.8). La première phase, dans laquelle le piston annulaire se trouve en position haute, permet le remplissage de la zone d'alimentation. Lors de la seconde phase, le piston annulaire transfère le matériau dans la zone de cisaillement, puis le piston central est mis en rotation, à une vitesse et pendant un temps fixés. La matière est ensuite transférée dans la zone de mesure (chambre d'injection) grâce à la remontée du piston central. Une fois la chambre d'injection remplie a lieu la quatrième phase : le piston annulaire est arrêté et maintenu en position, tandis que le piston central, dont la rotation a été stoppée, descend à la vitesse imposée et force ainsi le passage de la matière à travers le capillaire. Avant la mise en mouvement du piston central à une vitesse imposée, une phase dite de relaxation peut être effectuée. La mesure de la pression s'effectue dans la partie basse de la zone de mesure à l'aide d'un capteur de pression, environ 3 mm au-dessus du convergent du capillaire. Les caractéristiques techniques de l'appareil sont données dans le Tableau II.4.

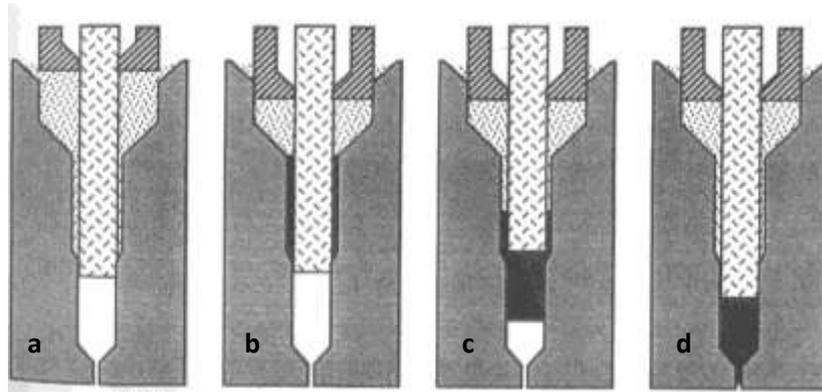


Figure II.8. Les quatre phases de fonctionnement du Rhéoplast  
(a : Alimentation, b : Cisaillement, c : Transfert, d : Mesure)

Diamètre de la chambre d'alimentation	45 mm
Diamètre de la chambre de Couette	21 mm
Diamètre du piston central (piston d'injection)	16 mm
Longueur de la zone de Couette	69 mm
Volume de la chambre de Couette	10 cm <sup>3</sup>

Tableau II.4. Caractéristiques techniques du Rhéoplast

## II.2.2. Conditions expérimentales

Les essais sont réalisés aux températures de 90°C, 70°C, 50°C et 40°C, avec des filières ayant un angle d'entrée de 90°. On note que la machine est réglée à une température permettant d'obtenir en sortie de filière une « température matériau », mesurée par un thermocouple, égale à celle de l'essai. Les mesures sont réalisées avec différents diamètres D et plusieurs longueurs L, correspondant à des rapports L/D de 0, 4, 8 et 16. Le tableau II.5 fournit les dimensions des filières utilisées pour les essais.

On notera par la suite les diamètres comme suit : « D2 » pour le diamètre de 2 mm.

Diamètres (mm)	0.93	1.39	2	3	4	5
Rapport L/D	0	0	0	0	0	0
	4	4	4	4	4	4
	8	8	8	8	8	8
			16	16	16	

Tableau II.5. Filières cylindriques à entrée conique (90°) utilisées pour les essais

Les vitesses de descente du piston d'injection choisies varient entre 0,01 et 0,63 mm/s, ce qui, suivant les diamètres utilisés, correspond à des taux de cisaillement apparent variant entre 0,16 et 1603 s<sup>-1</sup>. Pour le caoutchouc naturel, des vitesses plus élevées ont aussi été réalisées : de 1 à 6,3 mm/s, ce qui correspond à une gamme de taux de cisaillement apparent allant de 16 s<sup>-1</sup> à 1613 s<sup>-1</sup>.

Afin de vérifier la reproductibilité des mesures, plusieurs essais ont été réalisés pour chaque test.

L'influence des paramètres des phases de cisaillement et de relaxation, pour chacun des matériaux de l'étude (Mélange 1 et validé pour le SBR pur et les autres mélanges, NR chargé et validé pour NR pur), a été étudiée préalablement. Pour les deux matériaux, les valeurs suivantes ont été testées :

- Pour la phase de pré-cisaillement :
  - o Vitesses de rotation du piston d'injection : 20, 50 et 70 tr/min
  - o Durée : 60, 120, 300 ou 500 s
- Pour la phase de relaxation :
  - o Durée : 0 s ou 300 s.

Nous avons pu observer qu'un pré-cisaillement à 20 tr/min donnait des paliers de moins bonne stabilité que ceux obtenus à 50 tr/min (Fig.II.9). Concernant les deux autres vitesses, peu de différences ont été constatées. C'est pourquoi la vitesse de rotation du piston d'injection a été choisie égale à 50 tr/min plutôt que 70 tr/min, afin d'éviter la dégradation lors de cette phase et aussi d'induire le plus faible auto-échauffement possible du matériau. Le même constat a été fait pour le caoutchouc naturel. Concernant la durée de cette phase de pré-cisaillement, dans le cas du SBR, aucune différence flagrante n'étant observée entre les différentes durées, la durée la plus courte a été choisie. Ceci dans un but encore ici de limiter l'auto-échauffement du matériau mais aussi dans un souci de gain de temps au niveau expérimental.

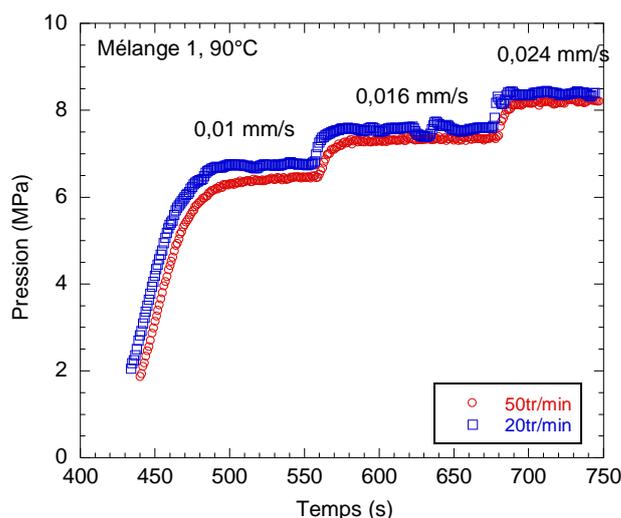


Fig.II.9. Evolution de la pression en fonction du temps pour le mélange 1 pour une durée de pré-cisaillement de 120 s avec des vitesses de rotation du piston d'injection variables (20 tr/min ou 50 tr/min)

Contrairement au SBR, une différence a été observée pour le NR entre les différentes durées de pré-cisaillement. En effet, des paliers bien plus stables ont été obtenus avec une durée de pré-cisaillement de 500 s. C'est donc cette durée qui a été choisie pour le NR. Cette grande différence entre les durées de pré-cisaillement pour les deux matériaux s'explique par le fait que le NR est bien plus viscoélastique (longues chaînes) que le SBR qui l'est, lui, bien moins (chaînes plus courtes que le NR).

Concernant la phase de relaxation, aucune influence sur les paliers de pression mesurés n'a été observée. Son seul intérêt ici est de laisser la matière au repos pendant un temps qui permet une homogénéisation et une diminution de température dans le cas d'un auto-échauffement important. Dans le cas du SBR, l'auto-échauffement reste très faible (< 2°C, le matériau n'étant cisailé que 60 s), c'est pourquoi il n'a pas été jugé nécessaire de mettre une phase de relaxation (Fig.II.10). Pour le NR, étant cisailé 500 s, un auto-échauffement plus important (pouvant aller jusqu'à 5°C) est constaté par la mesure à l'aide d'un

thermocouple de la température du matériau suite à la phase de transfert. C'est pourquoi nous avons choisi pour la caractérisation de ce matériau d'effectuer une phase de relaxation de 300 s.

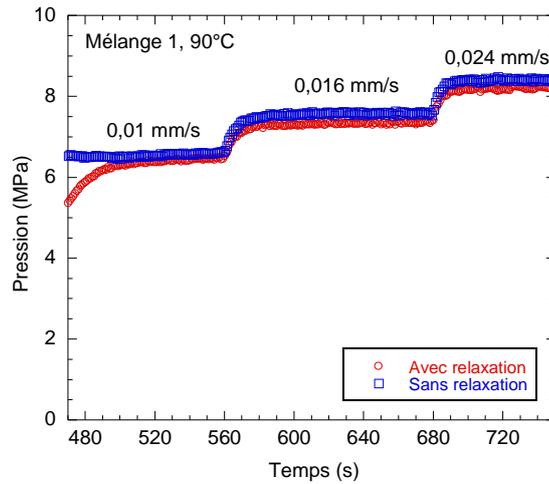


Fig.II.10. Influence de la phase de relaxation sur les paliers de pression (Mélange 1, 90°C)

Voici le tableau récapitulatif des paramètres choisis pour les essais (Tableau II.6):

Matériau	Phase de pré-cisaillement		Phase de relaxation
	Vitesse de rotation du piston d'injection (tr/min)	Durée (s)	Durée (s)
<b>SBR</b>	50	60	0
<b>NR</b>	50	500	300

Fig.II.6. Conditions d'essais pour les deux matériaux (SBR et NR)

### II.2.3. Méthode de dépouillement

Comme précisé plus haut, les mesures obtenues sont celles du débit  $Q$  et de la pression mesurée, appelée perte de charge et notée  $\Delta P$ . Ces deux mesures permettent de déterminer la viscosité à la paroi définie comme le rapport de la contrainte à la paroi et du taux de cisaillement. Ces deux grandeurs sont définies à partir des grandeurs mesurées ( $Q$  et  $\Delta P$ ) comme suit :

$$\tau_p = R_c \frac{\Delta P}{2L_c} \quad (\text{Eq.II.3})$$

et

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4Q}{\pi R_c^3} \quad (\text{Eq.II.4})$$

où  $\tau_p$  est la contrainte à la paroi,  $R_c$  le rayon du capillaire,  $L_c$  la longueur du capillaire et  $\dot{\gamma}_a$  le taux de cisaillement apparent.

Cependant, le rhéomètre capillaire permettant d'accéder uniquement à la pression totale d'extrusion (un seul capteur peut être installé dans le fourreau en amont de la filière), on introduit des corrections (lors du dépouillement des données) pour tenir compte des composantes d'entrée et de sortie. Ces corrections (corrections de Bagley) supposent qu'un certain nombre de conditions soient remplies :

- Ecoulement incompressible, isotherme et établi ;
- Produit homogène ;
- Pas de glissement à la paroi ;
- Pas d'influence de la pression sur la viscosité.

La correction de Bagley est l'extrapolation du graphe linéaire de la pression totale d'extrusion en fonction du rapport L/R à vitesse constante (Fig.II.11). On peut ainsi exprimer l'accroissement effectif de la longueur en terme de rayon de filière et obtenir un facteur empirique de correction. La longueur effective du capillaire est alors  $L+e \cdot R$  où  $e$  est le terme de la correction de Bagley.

Pour déterminer ce terme correctif, il est nécessaire d'utiliser plusieurs filières de rapport L/D différents.

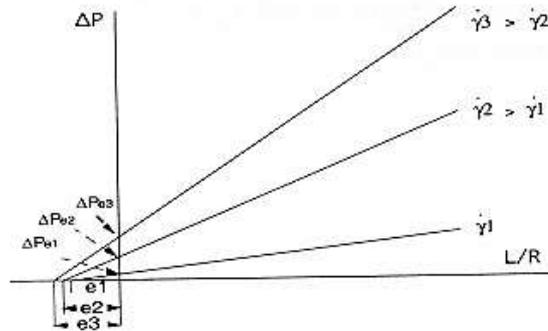


Figure II.11. Principe de la correction de Bagley

Cette valeur  $e$  permet de corriger la pression mesurée (ou la longueur de la filière) afin d'obtenir les valeurs réelles de contrainte, sachant qu'avec ce terme correctif, on obtient :

$$\tau_p = \frac{\Delta P}{2 \left( \frac{L}{R} + e \right)} \quad (\text{Eq.II.5})$$

où  $\tau_p$  est la contrainte réelle ;  $\Delta P$  la perte de charge totale mesurée ; et  $L, R$  les longueur et rayon du capillaire.

D'un point de vue pratique, la correction de Bagley s'effectue de la façon suivante (Fig.II.12). On trace, pour chaque taux de cisaillement, l'évolution de la pression en fonction du rapport L/D. On obtient alors des droites dont la pente vaut quatre fois la contrainte réelle à la paroi,  $4 \tau_p$ .

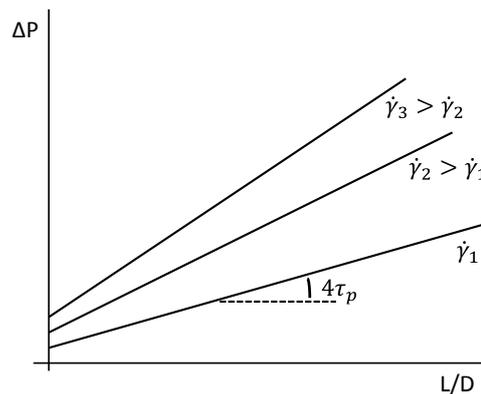


Fig.II.12. Détermination (pratique) de la contrainte à la paroi

La correction de Rabinovitch est une correction apportée au gradient de vitesse apparent afin d'obtenir la vitesse de cisaillement réelle à la paroi. Cette correction est due au fait que les polymères (élastomères et élastomères chargés) sont des matériaux ayant un comportement non linéaire.

On montre que la correction à apporter dans le cas d'un capillaire cylindrique est, pour chaque point de mesure :

$$\dot{\gamma}_{réel} = \frac{3m + 1}{4m} \dot{\gamma}_{app} \quad (\text{Eq.II.6})$$

avec

$$m = \frac{\partial \log(\tau_p)}{\partial \log(\dot{\gamma}_{app})} \quad (\text{Eq.II.7})$$

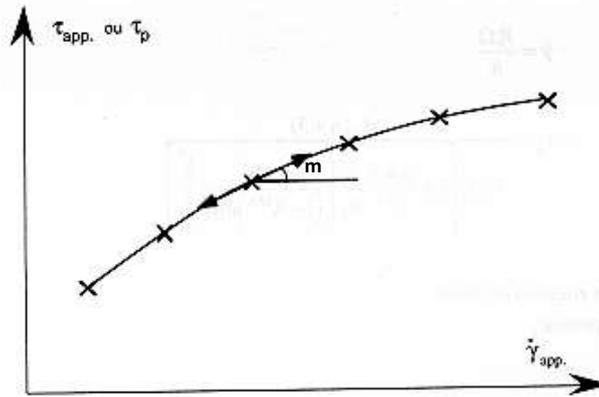


Figure II.13. Principe de la correction de Rabinovitch

$m$ , indice de pseudoplasticité, est déterminé graphiquement à partir des courbes contrainte-taux de cisaillement comme le montre la figure II.13. Dans la pratique,  $m$  varie entre 0,2 et 0,6 pour la plupart des matériaux polymères et il est de l'ordre de 0,1 à 0,3 pour les mélanges de caoutchoucs.

Enfin, la viscosité réelle (en Pa.s) peut être obtenue par le rapport entre la contrainte réelle et le taux de cisaillement réel à la paroi :

$$\eta = \frac{\tau_R}{\dot{\gamma}_{réel}} \quad (\text{Eq.II.8})$$



# CHAPITRE III.

## CARACTÉRISATION RHÉOLOGIQUE DU SBR ET DE SES MÉLANGES

---

<b>III.1. Caractérisation rhéologique du SBR et de ses mélanges .....</b>	<b>103</b>
III.1.1. Caractérisation du SBR pur.....	103
III.1.2. Caractérisation du SBR chargé à 33% en masse en noir de carbone .....	117
III.1.3. Caractérisation des mélanges intermédiaires.....	131
<b>III.2. Comparaison des résultats et étude de l'influence du taux de charges.....</b>	<b>138</b>
III.2.1. Evolution de la contrainte et du taux de cisaillement critiques avec le taux de charges .....	138
III.2.2. Comparaison des vitesses de glissement .....	140
III.2.3. Comparaison des courbes de viscosité .....	141
III.2.4. Définition d'une loi de viscosité générale .....	144
<b>III.3. Conclusion.....</b>	<b>147</b>



### III.1. Caractérisation rhéologique du SBR et de ses mélanges

Dans cette partie, la caractérisation rhéologique en rhéométrie capillaire du SBR pur et de ses mélanges chargés en noir de carbone (à différents taux) est effectuée.

#### III.1.1. Caractérisation du SBR pur

Afin de distinguer les phénomènes dus à la présence de charges de ceux intrinsèques à la matrice SBR, une étude du SBR pur est réalisée en premier. Dans cette partie est donc détaillée la caractérisation rhéologique en rhéométrie capillaire du SBR pur pour la gamme de température de 90°C à 40°C.

##### III.1.1.1 Dépouillement pour chaque température

On présente ici, pour chacune des températures d'essai, le dépouillement réalisé pour l'obtention des courbes d'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement apparent obtenues pour chacun des diamètres utilisés.

##### III.1.1.1.a. Température de 90°C

L'obtention de paliers de pression stables dans le temps (Fig.III.1) permet de confirmer que l'écoulement est établi.

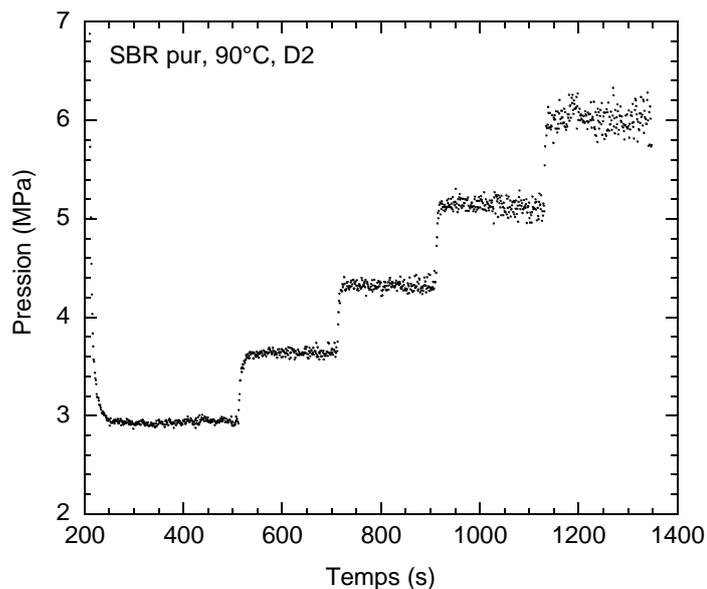


Fig. III.1. Evolution de la pression en fonction du temps (SBR pur,  $T^{\circ} = 90^{\circ}\text{C}$ , D2,  $L/D = 4$ )

Les valeurs des pressions pour les différents rapports L/D et différents diamètres à la température de 90°C sont à la figure III.2.

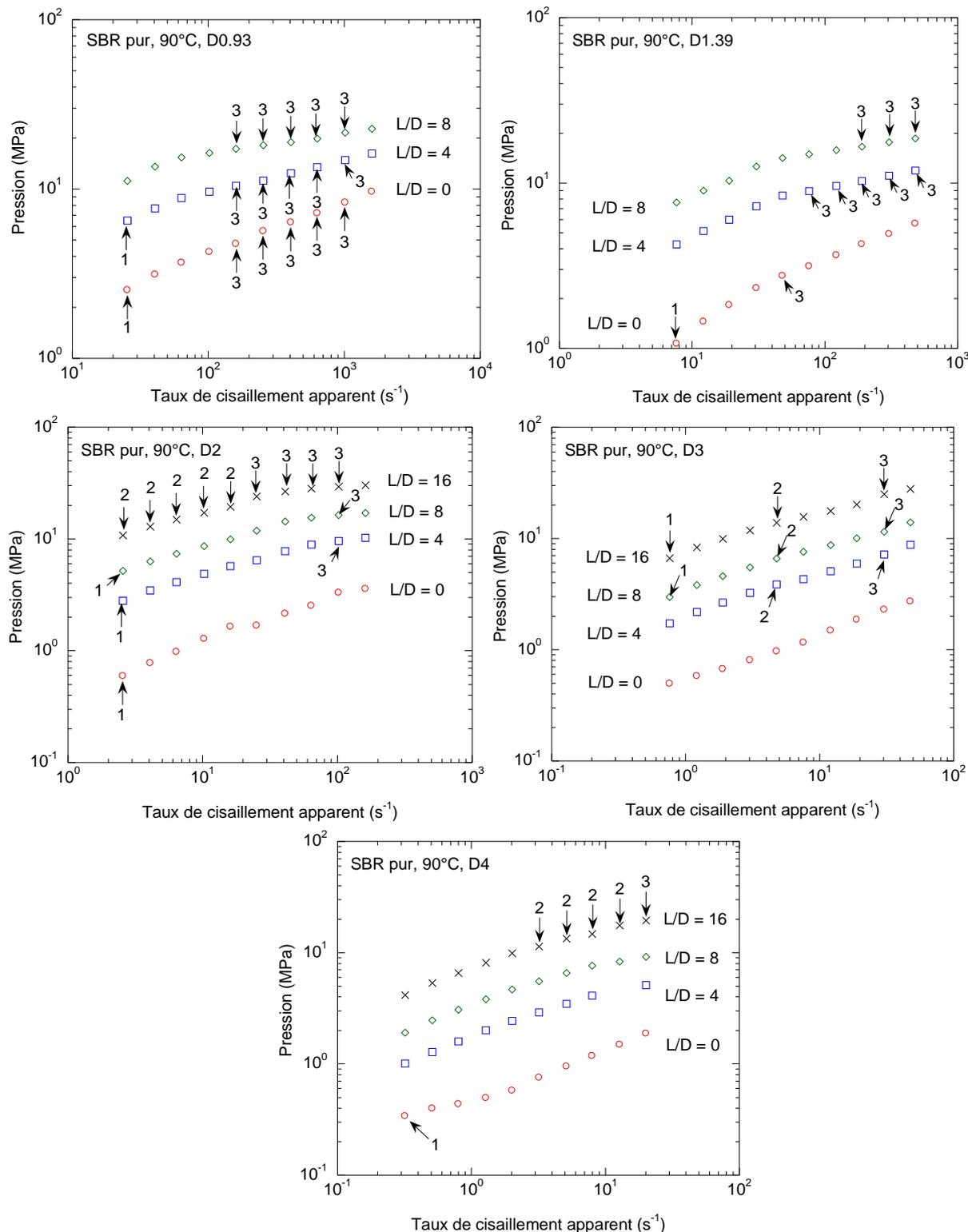


Fig. III.2. Evolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents rapports L/D aux différents diamètres (SBR pur, T=90°C)

Pour tous les diamètres, la pression augmente avec le taux de cisaillement et est d'autant plus grande que la longueur du capillaire est grande. Pour certains diamètres (0,93, 1,39, 2 mm), on remarque un changement de pente pour les longueurs de capillaires différentes de la longueur nulle. Celui-ci a lieu vers un taux de cisaillement apparent d'environ 70 s<sup>-1</sup> pour le diamètre de 2 mm. L'augmentation de pression avec le taux de cisaillement est plus importante pour les taux de cisaillement situés en-dessous de cette

valeur critique que pour ceux situés au-dessus. Ces courbes sont similaires à celles obtenues sur le même type de matériau par Gierlowski et al. (2002).

L'aspect des joncs a été observé et indiqué sur les courbes d'évolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour chacun des diamètres et rapport L/D. Une numérotation a été adoptée pour désigner les différents aspects observés :

- 1 : aspect lisse
- 2 : défaut de surface, de type peau de requin
- 3 : défaut volumique.



90°C, D4, (2) : défaut de peau de requin



90°C, D0,93, (3) : défaut volumique

Malheureusement, l'aspect des joncs n'a pas été clairement défini en tous les points de la courbe de pression, c'est pourquoi pour certains points de pression il n'y a pas de numéro. Cette information reste donc très fragmentaire.

Afin de corriger les effets d'entrée et dans le but de déterminer la contrainte réelle à la paroi, la correction de Bagley est appliquée. Les points expérimentaux sont très correctement alignés (Fig.III.3).

Notons que le coefficient de régression est supérieur ou égal à 0,998.

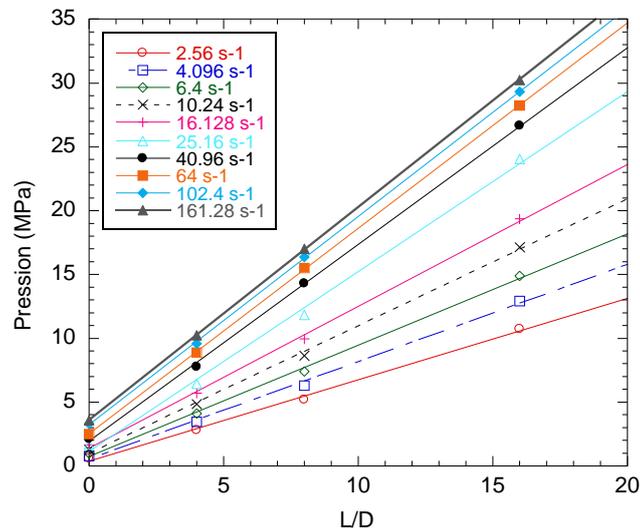


Fig.III.3. Courbes de Bagley (SBR pur,  $T^{\circ} = 90^{\circ}\text{C}$ , D2,  $L/D = 0, 4, 8$  et 16)

La contrainte réelle à la paroi est déterminée à l'aide des pentes des droites correspondant à chaque taux de cisaillement et son évolution est tracée à la Figure III.4.

Une rupture de pente est nettement observée pour les diamètres 0,93, 1,39 et 2 mm, vers le même taux de cisaillement que la rupture de pente observée sur les courbes de pression. Cette rupture de pente

correspond à une contrainte, nommée par la suite contrainte critique «  $\tau_c$  », d'environ **0,36 MPa**. Le matériau change donc de comportement au cours de son écoulement.

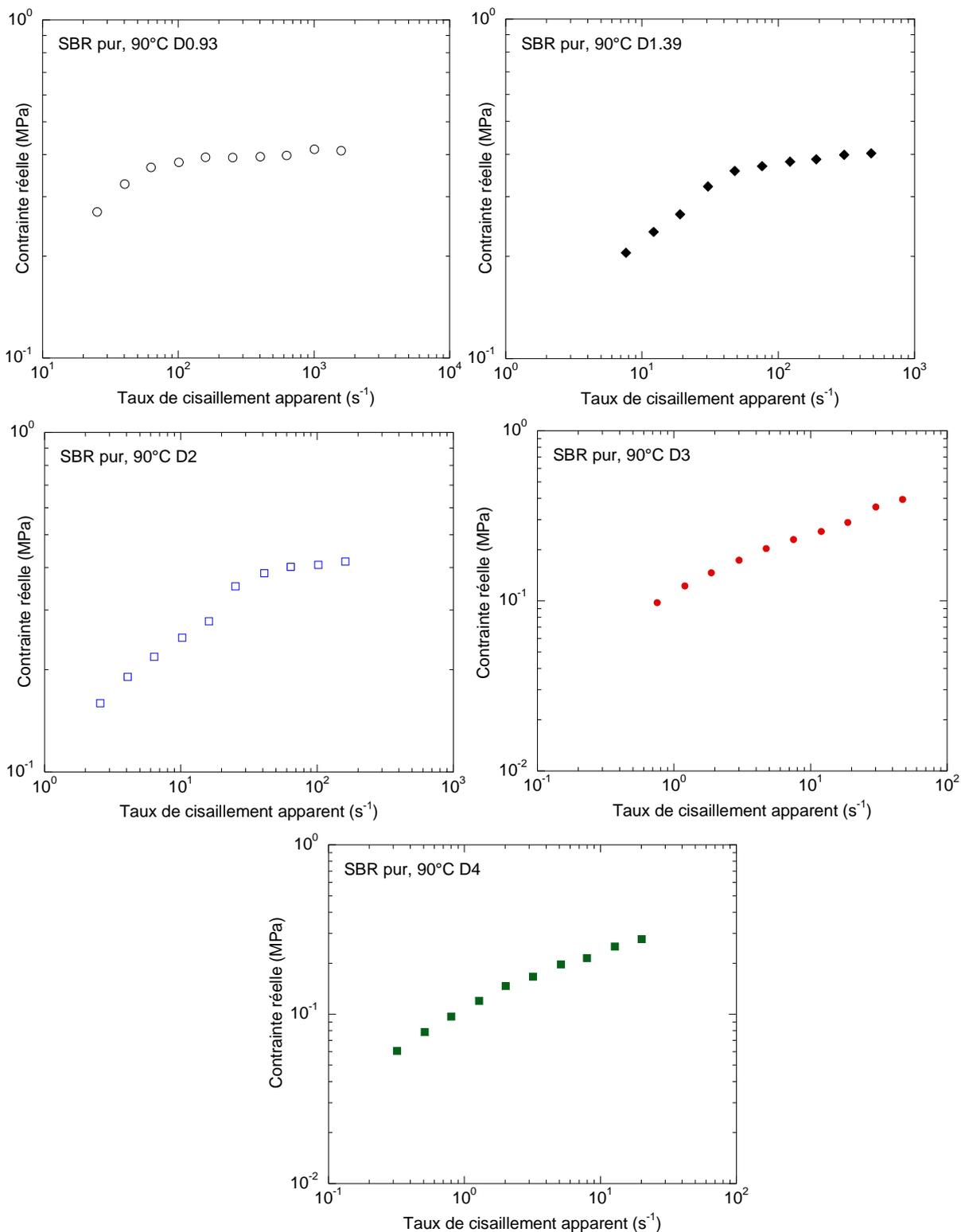


Fig.III.4. Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (SBR pur, T° = 90°C)

Si l'on compare les courbes d'écoulement correspondant aux différents diamètres, on obtient une bonne superposition (Fig.III.5). On observe une première branche, correspondant à des conditions d'écoulement apparemment sans glissement (bonne superposition de tous les diamètres). Au-delà de la contrainte critique de 0,36 MPa, la contrainte évolue peu et une sorte de plateau apparaît, se prolongeant jusqu'aux alentours de  $1000 \text{ s}^{-1}$ .

Concernant ce comportement, nous pouvons émettre deux hypothèses différentes. L'une est celle de l'apparition d'un glissement fort à la paroi et la deuxième est celle de l'apparition de défauts volumiques dus aux instabilités amont. Comme nous avons pu le voir dans la partie bibliographique (Chapitre I, §1.1.2), dans le cas des mélanges élastomères, un glissement à la paroi du mélange a souvent lieu. De plus, Gierlowski et al. (2002) avaient observé le même type de comportement sur un SBR pur, avec une dépendance au diamètre des courbes de pression au-delà de la contrainte critique, égale dans leur cas à 0,155 MPa. Ils avaient analysé cette dépendance au diamètre par une existence de glissement pour les contraintes supérieures à la contrainte critique. Dans notre cas, nous n'avons apparemment pas de dépendance en diamètre au-delà de  $\tau_c$ , donc cette hypothèse resterait à confirmer.

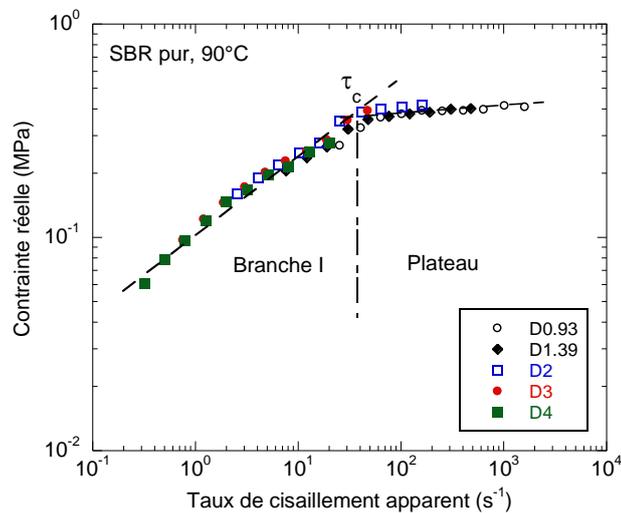


Fig.III.5. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (SBR pur,  $T^{\circ} = 90^{\circ}\text{C}$ )

L'autre hypothèse est l'apparition de défauts volumiques, qui se traduisent également en général par une rupture de pente sur la courbe d'écoulement (Combeaud, 2004 ; Combeaud et al., 2004). En effet, pour les polymères ramifiés, une rupture de pente (sans discontinuité) est généralement observée sur les courbes d'évolution de la pression en fonction du taux de cisaillement (Fig.III.6). Cette rupture est associée à la mise en place d'une instabilité qui a lieu en amont de la contraction, provoquant en sortie un défaut volumique. Notons cependant que, dans notre étude, bien que nous ayons effectivement observé des défauts volumiques, aucun lien entre la rupture de pente et l'apparition des défauts n'a été clairement établi (Fig.III.2).

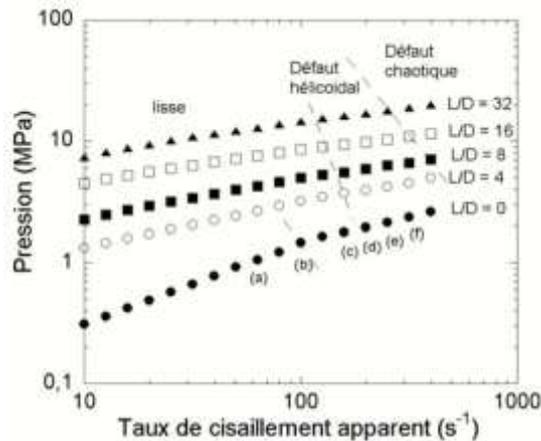


Fig.III.6. Courbes d'écoulement apparentes pour un PS à la température de 200°C (diamètre 1,39 mm) (Combeaud et al., 2004)

La rupture de pente, observée lors l'apparition d'une instabilité amont dans le cas des polymères ramifiés, est d'autant plus marquée que la longueur de capillaire est faible (Fig.III.6). Si l'on regarde les courbes d'écoulements apparentes que l'on a obtenues à la température de 90°C (Fig.III.2), on observe que la rupture de pente est plus importante pour les longueurs différentes de la longueur nulle et inexistante pour la longueur nulle. De plus, nous avons également observé la présence de défauts de surface de type « peau de requin » sur certains échantillons. Dans le cas des polymères ramifiés, ce type de défaut est absent. En effet, les polymères ramifiés ne montrent que des défauts de type volumique. Ces deux observations semblent nous écarter d'un comportement semblable à celui d'un polymère ramifié. Pour les polymères linéaires, on observe généralement une courbe d'écoulement discontinue, composée de deux branches stables (Branche I et Branche II) séparées par une zone instable oscillante (Fig.III.7).

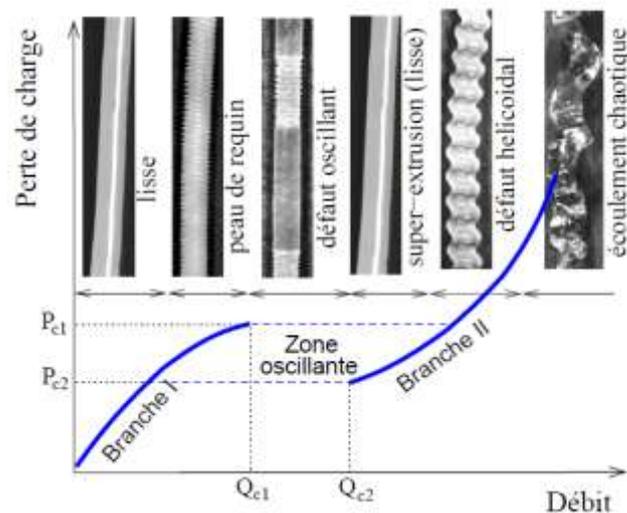


Fig.III.7. Courbe d'écoulement discontinue d'un polyéthylène linéaire et défauts caractéristiques (Robert, 2001)

En Branche I, l'extrudat est d'abord lisse puis présente un défaut de surface de peau de requin. Il est montré, dans la littérature, qu'un glissement faible peut ou non exister dans cette partie. Entre les deux branches se trouve la zone dite oscillante. Dans cette zone, lors de la mesure en rhéométrie capillaire à débit imposé, des oscillations de pressions sont constatées. Pendant ces oscillations de pression, on se déplace alternativement sur les Branches I et II. Dans cette zone, le défaut de l'extrudat présente deux morphologies différentes alternées : un défaut peau de requin correspondant à l'aspect observé en

Branche I et un aspect lisse correspondant à l'aspect observé en Branche II. Enfin, en Branche II, est d'abord observée une zone de super-extrusion, qui correspond à un jonc lisse mais de taille variable, puis des défauts volumiques se mettent en place avec l'augmentation du débit. Il est constaté que l'écoulement dans cette partie (Branche II) est essentiellement dû à un glissement du matériau à la paroi, glissement certainement différent de celui pouvant être observé en Branche I.

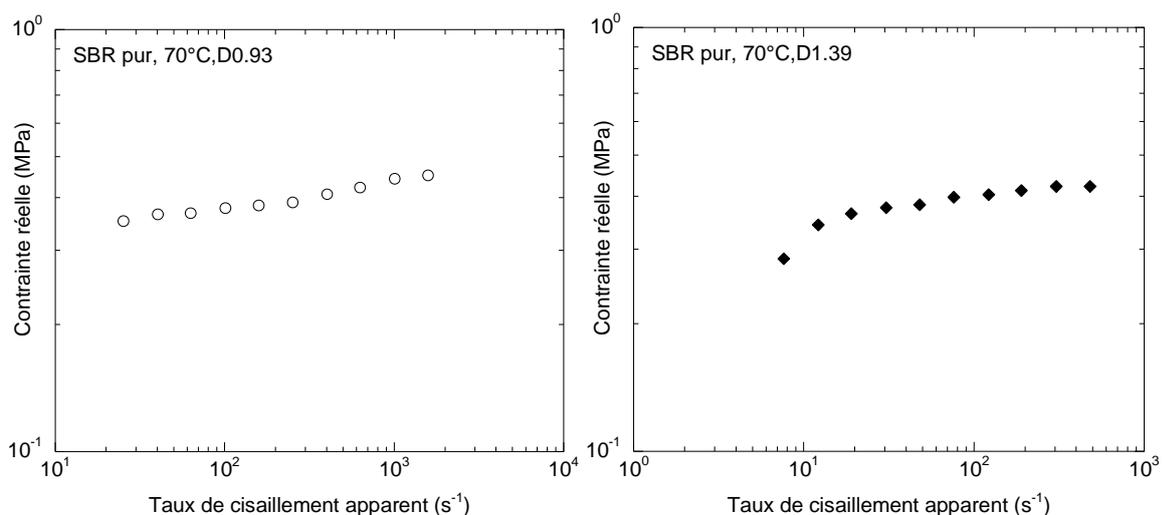
Dans notre cas, l'hypothèse de l'apparition de défauts volumiques (pour expliquer la rupture de pente) n'apparaît donc pas être la bonne hypothèse. Il semblerait donc qu'on ait plutôt affaire à une transition Branche I / Branche II, entre deux branches d'écoulement stables, comme rencontré dans le cas des polymères linéaires (Robert et al., 2004 ; Robert, 2001). On aurait alors affaire à une transition non glissement/glissement fort, comme évoqué plus haut. Ceci sera confirmé par la suite.

Notons cependant qu'aucune zone oscillante n'est observée dans notre cas lors des mesures et qu'aucun défaut de type oscillant n'a été observé. Il semble qu'à la place de la zone oscillante l'on ait un plateau. On sait, d'après la littérature, que certains paramètres, comme la compressibilité du polymère, la masse molaire, la température, jouent un rôle sur l'ampleur de la zone oscillante. Si l'absence de cette zone, pour nos essais, était due à une incompressibilité du matériau de notre étude, la courbe d'écoulement serait alors uniquement constituée des branches I et II et l'on n'aurait pas de plateau.

#### III.1.1.1.b. Température de 70°C

Les valeurs et courbes de pression pour les différents diamètres et rapports L/D pour la température de 70°C sont en Annexes III.2.1 et III.2.2. La Figure III.8 montre les courbes de contraintes obtenues après corrections de Bagley. De même que pour la température de 90°C, une rupture de pente est observée, mais pour un taux de cisaillement d'environ  $12 \text{ s}^{-1}$ , soit pour une valeur inférieure à celle obtenue à 90°C. **Cette rupture a lieu pour le même niveau de contrainte que celui à 90°C, soit 0,36 MPa.**

Comme à 90°C, la comparaison des différents diamètres montre une superposition correcte (Fig.III.9). On ne distingue pas d'effet de diamètre, ni réellement de remontée de contrainte correspondant à une Branche II.



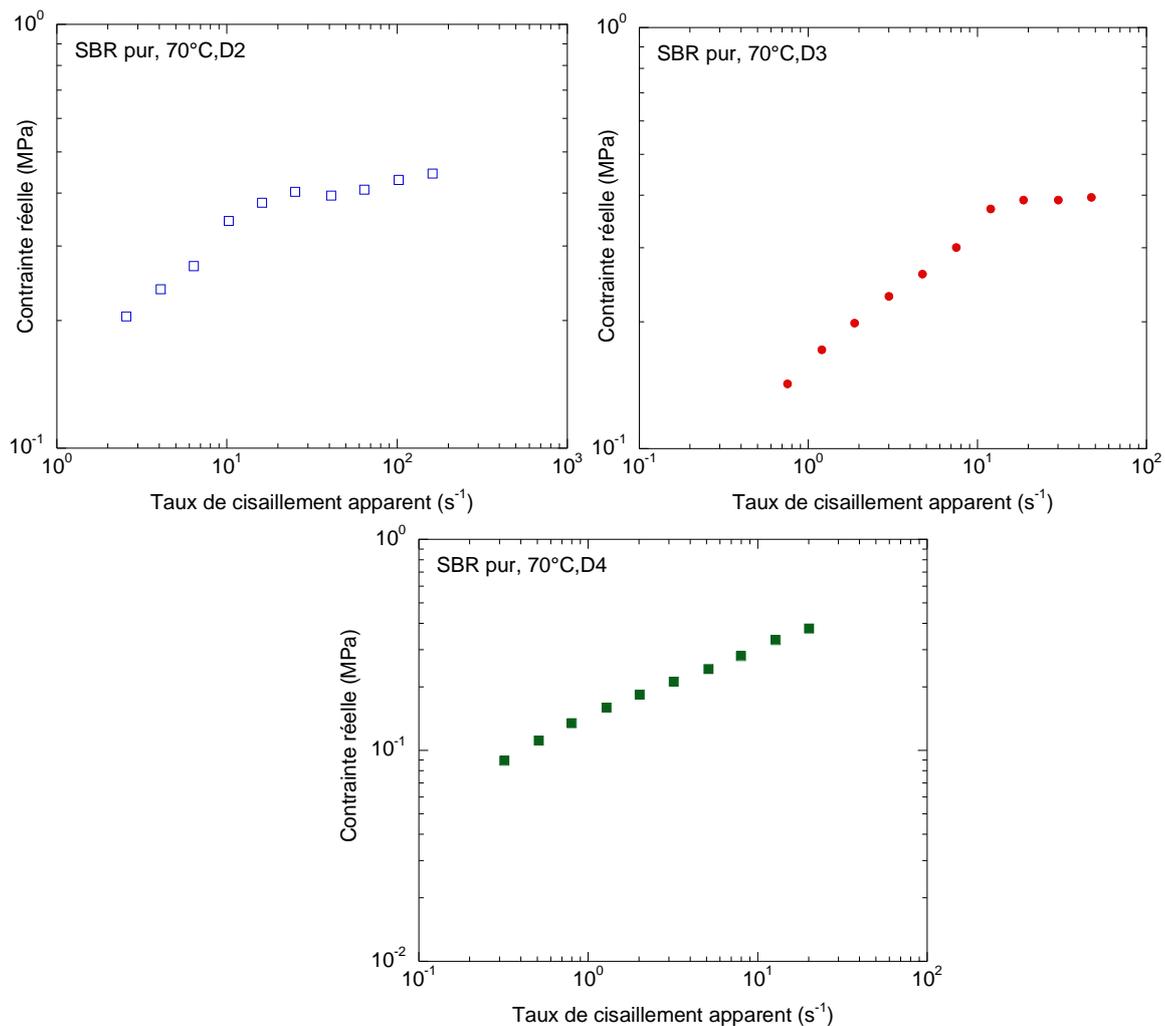


Fig.III.8. Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (SBR pur, T° = 70°C)

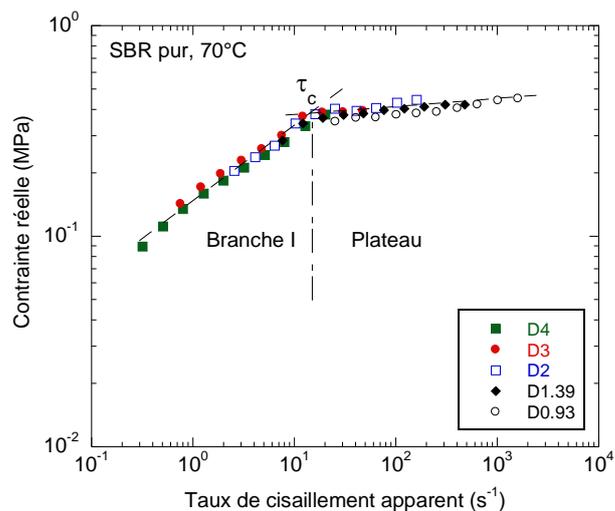


Fig.III.9. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (SBR pur, T°= 70°C)

**III.1.1.1.c. Température de 50°C**

Les valeurs et courbes de pression pour les différents diamètres et rapports L/D pour la température de 50°C sont en Annexes III.3.1 et III.3.2. Les courbes de contraintes pour les différents diamètres sont données en Annexe III.3.3. Nous pouvons faire les mêmes observations que celles faites pour la température de 70°C. Seul le taux de cisaillement pour lequel a lieu la rupture de pente change et vaut environ  $4 \text{ s}^{-1}$ .

Ici aussi, la superposition des différents diamètres rend la rupture de pente plus visible (Fig.III.10). Tout comme précédemment, aucun effet du diamètre n'est observé. La contrainte critique est toujours égale à 0,36 MPa.

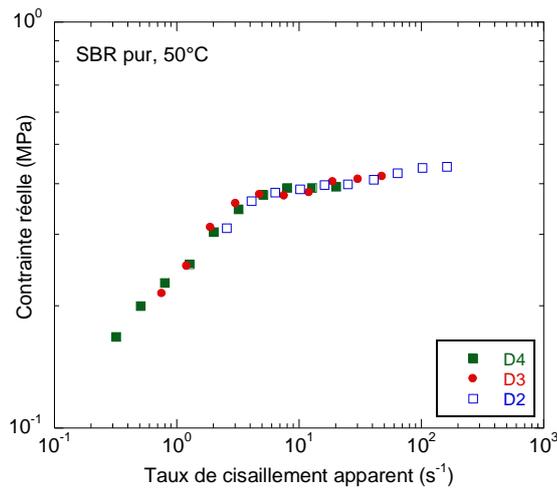


Fig.III.10. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (SBR pur,  $T^{\circ}= 50^{\circ}\text{C}$ )

**III.1.1.1.d. Température de 40°C**

Les valeurs et courbes de pression pour les différents diamètres et rapports L/D pour la température de 40°C sont en Annexes III.4.1 et III.4.2. Les courbes de contraintes pour les différents diamètres sont données en Annexe III.4.3.

A ces températures, pour éviter des pressions trop élevées, on se limite à des capillaires de diamètre supérieur à 2 mm. Une rupture de pente a lieu pour une contrainte d'environ 0,37 MPa et un taux de cisaillement d'environ  $2,5 \text{ s}^{-1}$ , avec là aussi une bonne superposition des différents diamètres (Fig.III.11). Pour le diamètre 2 mm, on observe une remontée de contrainte vers  $20 \text{ s}^{-1}$ , qui pourrait correspondre à la Branche II évoquée précédemment.

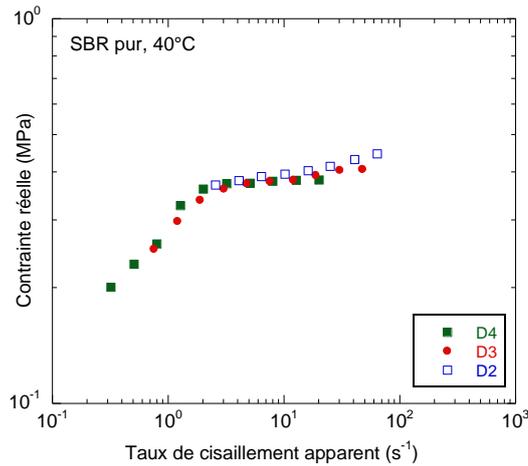


Fig.III.11. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (SBR pur,  $T^{\circ} = 40^{\circ}\text{C}$ )

### III.1.1.2 Etude de l'effet de la température

Pour caractériser l'effet de la température, les courbes d'écoulement obtenues précédemment pour chaque température sont superposées (Fig.III.12).

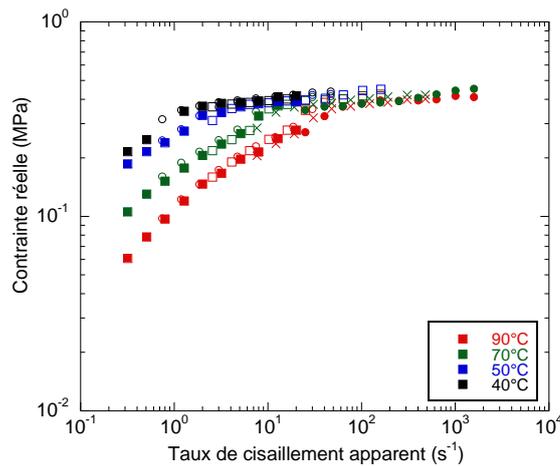


Fig.III.12. Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différentes températures d'essai (SBR pur) (symboles : ■ = D4, ○ = D3, □ = D2, X = D1.39, ● = D0,93)

Plus la température diminue, plus la contrainte, pour un même taux de cisaillement, est importante. Ceci est dû au fait que le matériau devient plus visqueux. La transition est atteinte, pour chacune des températures, pour approximativement la même valeur de contrainte critique. Elle est cependant atteinte pour des taux de cisaillement d'autant plus faibles que la température est basse (Tableau III.1). On nommera par la suite « taux de cisaillement apparent critique », noté  $\dot{\gamma}_c$ , le taux de cisaillement pour lequel est atteinte la contrainte critique.

Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	Taux de cisaillement critique ( $\text{s}^{-1}$ )
90	50
70	12
50	4
40	2,5

Tableau III.1. Valeurs du taux de cisaillement critique pour les différentes températures d'essai

Une superposition temps-température est réalisée afin d’obtenir le comportement thermodépendant du SBR pur (Fig.III.13). Le principe de superposition temps-température (Ferry, 1980) consiste à effectuer un glissement sur le taux de cisaillement, d’un facteur  $a_T$ , appelé facteur de glissement, pour amener chaque courbe sur la courbe de référence. La courbe à la température de 70°C est celle prise comme courbe de référence. On constate que le principe de superposition temps-température s’applique correctement sur toute la gamme de cisaillement, aussi bien avant qu’après la contrainte critique.

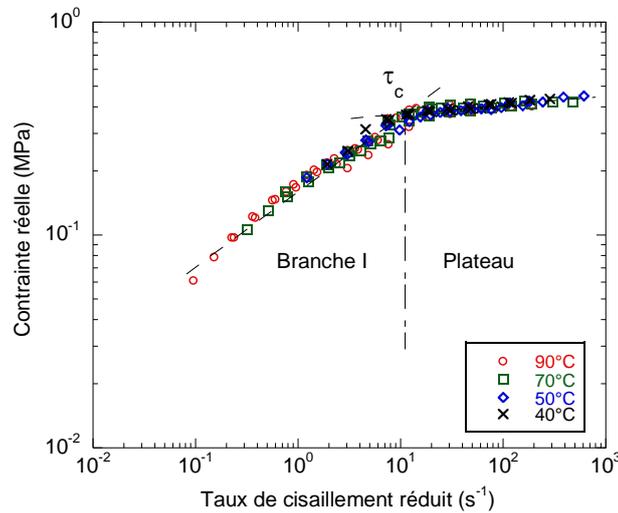


Fig.III.13. Principe de superposition temps-température appliqué aux courbes d'évolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent (SBR pur,  $T_{ref} = 70^\circ\text{C}$ )

Bien sûr, cette superposition peut se faire sur l’ensemble des résultats, comme ci-dessus, ou bien diamètre par diamètre. Comme la superposition des courbes de contraintes à une température pour différents diamètres n’est pas toujours parfaite, cela entraîne une certaine dispersion sur les coefficients de glissement  $a_T$ . Ces valeurs sont données Tableau III.2.

Température (°C)	Facteur de glissement $a_T$
90	0,23 – 0,42
70	1
50	2,7 – 4,2
40	4,5 – 6,7

Tableau III.2. Valeurs du coefficient de glissement ( $a_T$ ) pour les différentes températures d'essai

La thermodépendance du coefficient de glissement  $a_T$  peut être définie par une loi d’Arrhénius (Fig.III.14):

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

où

- $E$  est l'énergie d'activation (J/mol)
- $R$  est la constante des gaz parfaits (J/mol/K)
- $T_{ref}$  est la température de référence (K).

Pour le tracé de l'évolution de  $a_T$  en fonction de l'inverse de la température, les valeurs suivantes ont été choisies :

Température (°C)	Facteur de glissement $a_T$
90	0,3
70	1
50	3,8
40	6

Tableau III.3. Valeurs du coefficient de glissement ( $a_T$ ) pour les différentes températures d'essai choisies pour le tracé de l'évolution de  $a_T$  en fonction de l'inverse de la température

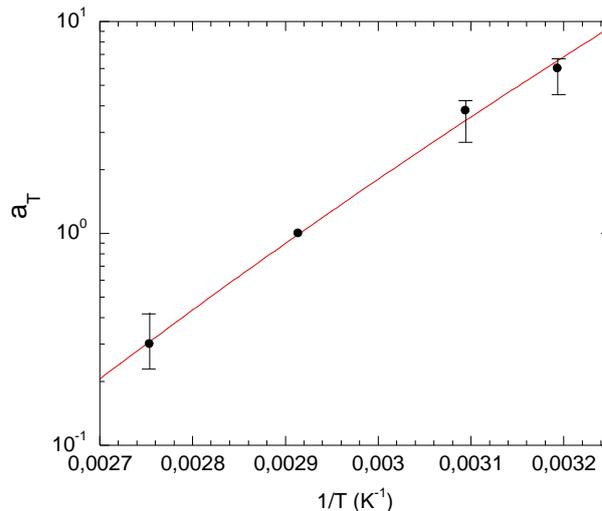


Fig.III.14. Evolution du coefficient de glissement avec l'inverse de la température (SBR pur)

La valeur d'énergie d'activation trouvée vaut 57 700 J/mol. Selon Leblanc (1996), pour un SBR pur, l'énergie d'activation est comprise entre 33 000 et 42 000 J/mol. Avec les valeurs des coefficients de glissement utilisés par Mongruel et Cartault (2006) pour un autre SBR, on obtient une valeur d'énergie d'activation d'environ 44 250 J/mol.

Comme le montre la Figure III.13, le changement de régime d'écoulement se passe à une contrainte critique indépendante de la température ( $\tau_c = 0,36 \pm 0,02$  MPa). Par contre, et comme on l'a vu Figure III.12, le taux de cisaillement critique est très thermodépendant. On peut lui aussi l'exprimer à partir de la même loi d'Arrhénius :

$$\dot{\gamma}_c(T) = \dot{\gamma}_{c0} \cdot \exp \left[ -\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (\text{Eq.III.2})$$

avec  $\dot{\gamma}_{c0} = 12 \text{ s}^{-1}$  et  $T_{ref} = 343 \text{ K}$  (70°C).

Ceci nous permet de prédire la valeur du taux de cisaillement critique quelle que soit la température.

Par exemple, on peut prédire une valeur de  $1 \text{ s}^{-1}$  pour la température de 30°C, à laquelle nous n'avons pas effectué de mesures.

### III.1.1.3 Courbe de viscosité

La courbe maîtresse de la Figure III.13 va nous servir à déterminer le comportement visqueux du SBR pur jusqu'à la valeur de  $\tau_c$ . Après avoir effectué les corrections de Rabinowitsch pour corriger le taux de cisaillement apparent, nous pouvons tracer la courbe de viscosité (Fig.III.15). Notons qu'en Branche I, la correction de Rabinowitsch est applicable car nous ne sommes pas en présence de glissement à la paroi.

En première approximation, on peut utiliser la loi puissance (Eq.III.3) pour décrire l'évolution de la viscosité, car elle permet d'obtenir de façon assez simple les valeurs de consistance et d'indice de pseudoplasticité.

$$\eta = K\dot{\gamma}^{m-1} \quad (\text{Eq.III.3})$$

où  $\eta$  : viscosité (Pa.s)  
 $K$  : consistance (Pa.s<sup>m</sup>)  
 $m$  : indice de pseudoplasticité

On obtient ici  $m = 0,365$  et  $K = 124\,000$  Pa.s<sup>m</sup>. La consistance varie avec la température suivant une loi d'Arrhénius :

$$K(T) = K_0 \cdot \exp\left[\frac{mE}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (\text{Eq.III.4})$$

avec  $K_0 = 124\,000$  Pa.s<sup>m</sup> à  $T_{ref} = 343$  K.

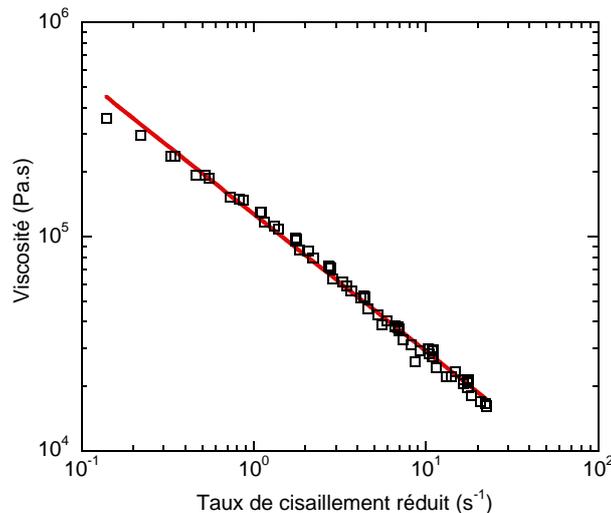


Fig.III.15. Courbe de viscosité à 70°C (obtenue avec la superposition temps-température) et ajustement en loi puissance (SBR pur)

Cependant, comme on peut le voir figure III.15, la loi-puissance n'est pas très précise à bas taux de cisaillement. On choisit donc la loi de Carreau-Yasuda (Eq.III.5) pour une plus grande précision dans le lissage (Fig.III.16) :

$$\eta = \eta_0 [1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{-\frac{m-1}{a}} \quad (\text{Eq.III.5})$$

où  $\eta_0$  : viscosité du plateau newtonien à faible taux de cisaillement (Pa.s),  
 $\lambda$  : temps caractéristique (s),  
 $a$  : paramètre de Yasuda.

On obtient, pour le SBR pur, les paramètres suivants :  $\eta_0 = 2,5 \cdot 10^6$  Pa.s ;  $\lambda = 10,5$  s ;  $a = 0,36$  et  $m = 0,13$ .

Dans cette loi, ce sont les paramètres  $\eta_0$  et  $\lambda$  qui dépendent de la température au travers de la loi d'Arrhénius.

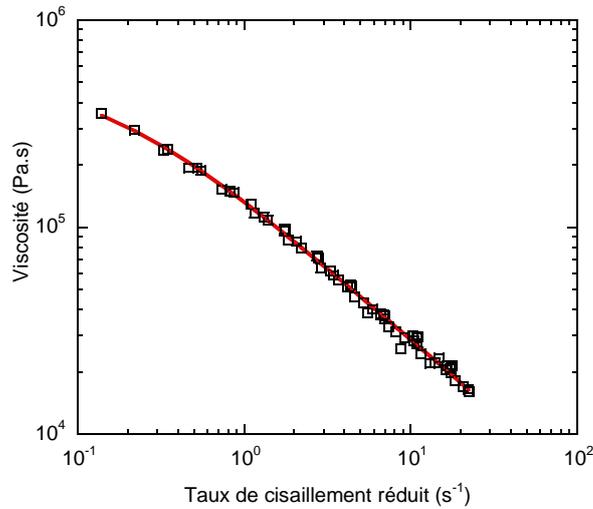


Fig.III.16. Courbe de viscosité à 70°C (obtenue avec la superposition temps-température) et ajustement avec la loi de Carreau-Yasuda (SBR pur)

Mongruel et et Cartault (2006) obtiennent la courbe viscosité suivante à la température de référence de 100 °C :

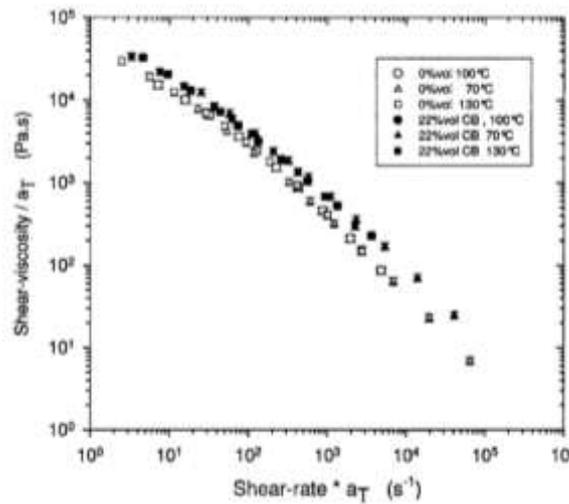


Fig.III.17. Courbe de viscosité à 100°C pour différents mélanges SBR/noir de carbone obtenue par une superposition temps-température ( $a_T(70^\circ\text{C}) = 4$  et  $a_T(130^\circ\text{C}) = 0,4$ ) (Mongruel et Cartault, 2006)

En reconstituant une partie de leur courbe (en relevant quelques points) pour le SBR pur et en appliquant le coefficient de glissement défini à la température de 70°C ( $a_T = 4$ ), il est possible de déterminer la courbe de viscosité obtenue à 70°C. On compare ensuite cette courbe à nos résultats (Fig.III.18).

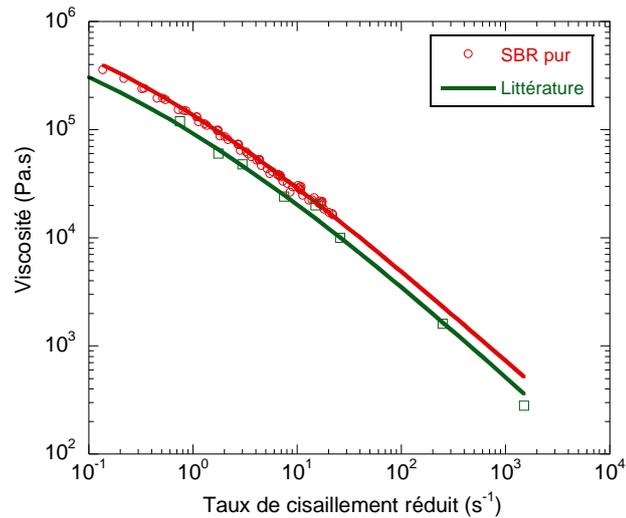


Fig.III.18. Comparaison des courbes de viscosité

Les comportements sont similaires. Les différences entre nos résultats et ceux de la littérature peuvent s’expliquer par le matériau. En effet, Mongruel et Cartault (2006) n’ont pas utilisé le même grade que celui utilisé dans notre étude.

### III.1.2. Caractérisation du SBR chargé à 33% en masse en noir de carbone

Après avoir caractérisé le SBR pur, nous caractérisons le mélange SBR/noir de carbone à 33 % en masse, nommé mélange 1 par la suite. Ce mélange est celui qui est utilisé dans les applications finales dans l’industrie du pneumatique.

#### III.1.2.1 Dépouillement pour chaque température

La même démarche de dépouillement des données que celle appliquée au SBR pur est ici appliquée au SBR chargé.

##### III.1.2.1.a. Température de 90°C

Un exemple d’enregistrement de pression pour le diamètre 3 mm est indiqué Figure III.19.

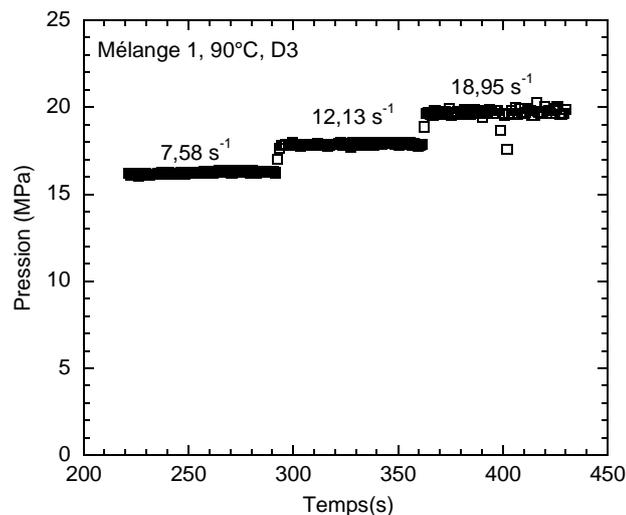


Fig.III.19. Evolution de la pression en fonction du temps (Mélange 1,  $T^{\circ} = 90^{\circ}\text{C}$ , D3,  $L/D = 8$ )

Les valeurs et les courbes de pression pour les différents diamètres et rapports L/D pour la température de 90°C sont en Annexes III.5.1 et III.5.2. De même que pour le SBR pur, les corrections de Bagley sont relativement bien alignées (Fig.III.20). Notons que le coefficient de régression est supérieur ou égal à 0,999. La contrainte réelle à la paroi est alors déterminée et tracée en fonction du taux de cisaillement apparent (Fig.III.21).

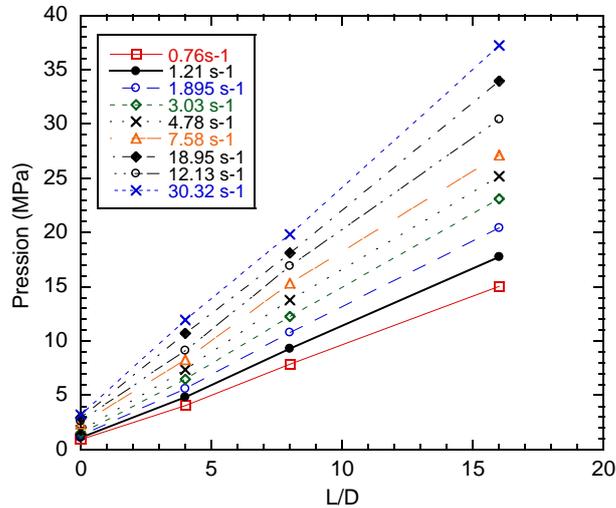
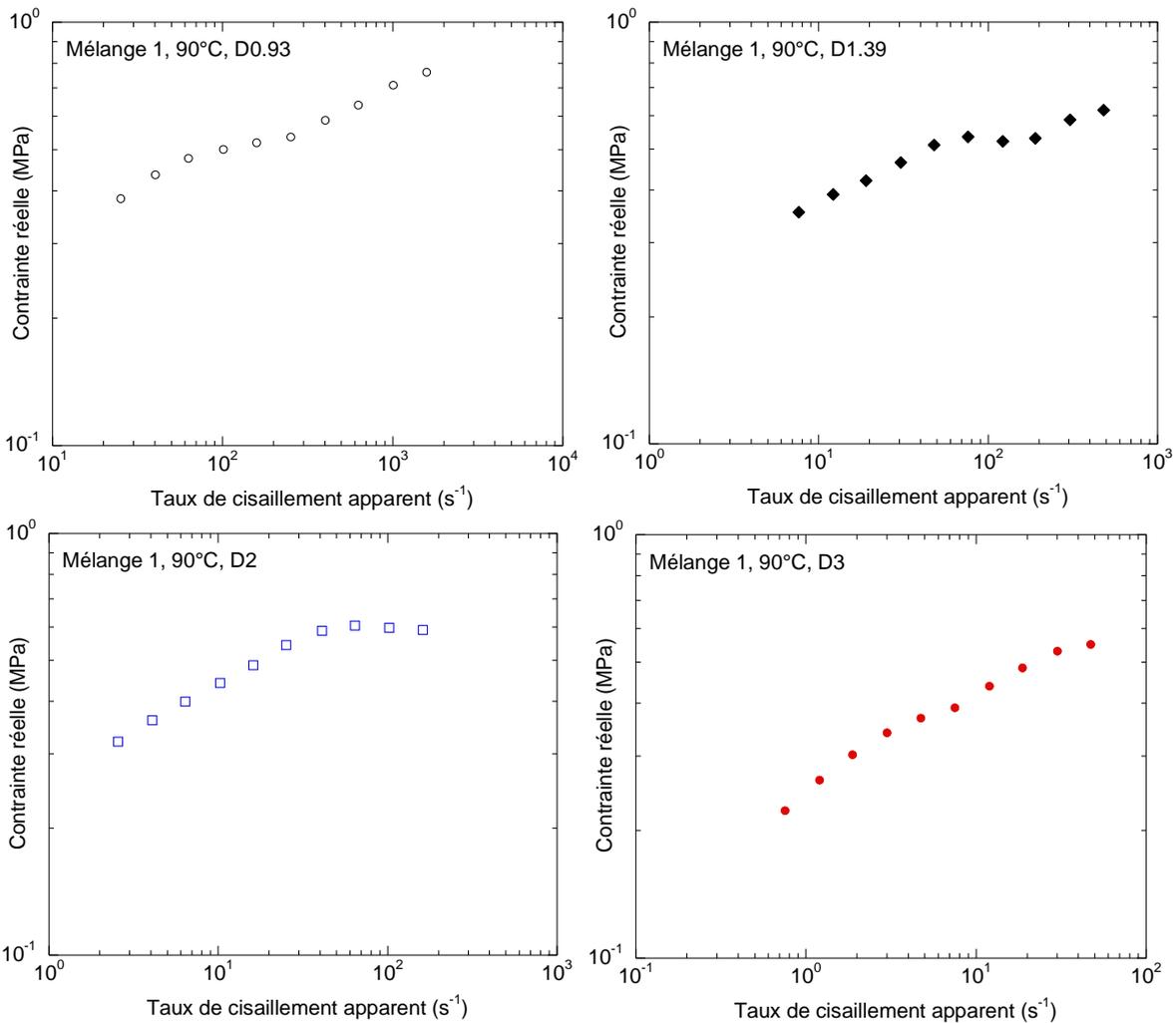


Fig. III.20. Courbes de Bagley (Mélange 1,  $T^\circ = 90^\circ\text{C}$ , D3,  $L/D = 0, 4, 8$  et  $16$ )



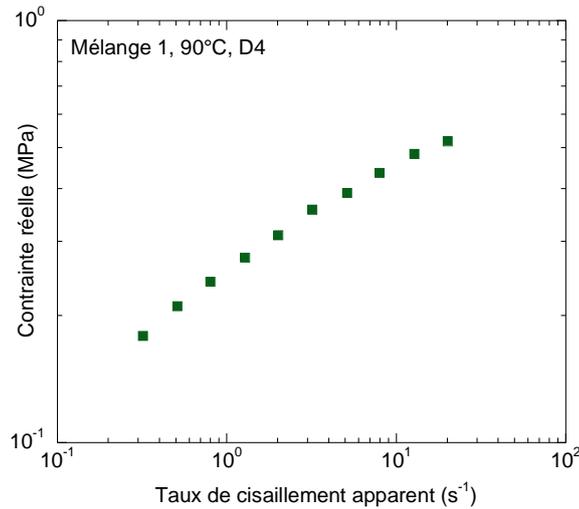


Fig.III.21. Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (Mélange 1,  $T^{\circ} = 90^{\circ}\text{C}$ )

L'évolution est plus claire que celle obtenue avec le SBR pur. Une rupture de pente est aussi observée pour une contrainte d'environ **0,56 MPa** (pour les diamètres 0,93 ; 1,39 et 2 mm), suivie d'un plateau et d'une réaugmentation de la contrainte (Branche II, visible sur 0,93 et 1,39 mm). Cela confirmerait que la transition observée sur le SBR pur était bien attribuable au glissement. On distingue donc a priori **trois zones différentes**. Le premier changement de pente et donc de comportement du matériau se situe à un niveau de cisaillement d'environ  $41 \text{ s}^{-1}$  (pour la température d'essai de  $90^{\circ}\text{C}$ ).

La superposition des courbes à différents diamètres est indiquée Figure III.22. Elle montre bien l'existence d'une courbe d'écoulement à deux branches séparées par un plateau. Le plateau semble apparaître pour des valeurs de contraintes critiques différentes selon le diamètre utilisé. En effet, pour le diamètre de 2 mm, le plateau apparaît pour une contrainte critique de 0,57 MPa, alors qu'il apparaît pour une contrainte de 0,53 MPa pour les diamètres de 0,93 et 1,39 mm. De plus, les courbes de contrainte réelle pour les diamètres de 0,93 et 1,39 mm ne se superposent pas aux courbes obtenues avec les autres diamètres (de 2, 3 et 4 mm), ces dernières étant bien superposées.

Deux hypothèses sont alors possibles quant à ce décalage. La première est que la caractérisation ait été faite à une température supérieure à celle de  $90^{\circ}\text{C}$  (existence d'un auto-échauffement important), la deuxième étant celle de la présence d'un glissement. Afin de vérifier l'hypothèse d'un effet de la température, nous appliquons le principe de superposition temps-température afin de faire revenir ces courbes décalées sur les autres et, par la loi d'Arrhenius déterminée dans la suite (§ III.1.2.2), de remonter à la température. Nous obtenons un écart de température entre la température pour laquelle ces courbes se recalent sur les autres et la température d'essai de  $90^{\circ}\text{C}$  de plus de  $10^{\circ}\text{C}$ . Cet échauffement important aurait certainement été constaté lors des mesures. Concernant l'effet de la température, nous pouvons aussi calculer l'échauffement du matériau lors de son écoulement dans le capillaire, en condition adiabatique, à l'aide de la formule suivante :

$$\Delta T = \frac{\Delta P}{\rho c_p} \quad (\text{Eq.III.6})$$

avec  $\Delta P$  la perte de charge,  $\rho$  la masse volumique ( $1,089 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) et  $c_p$  la chaleur massique ( $1,3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ ).

En prenant les pertes de charges maximales (obtenues pour les diamètres de 0,93 et 1,39 mm), on obtient un échauffement de +26,5°C et de +20,5°C respectivement pour les diamètres de 0,93 et 1,39 mm. En effectuant cette analyse pour chacun des points de pression, et tous les L/D, on remarque, à taux de cisaillement fixe, un léger écart de température entre les différentes longueurs. Cependant les régressions de la correction de Bagley sont bonnes (supérieures à 0,998), ce qui va à l'encontre de l'hypothèse d'un effet de la température pour le décalage observé. On peut donc imaginer que ce décalage est dû à la présence d'un glissement faible en Branche I, suivi d'un glissement fort en Branche II. Une analyse en terme de glissement sera effectuée dans la suite. Ce type de résultat (glissement faible en Branche I/glissement fort en Branche II) a déjà été signalé par Gierlowski et al. (2002) sur des SBR chargés en silice (Fig.III.23).

Les diamètres de 0,93 et 1,39 mm ne seront donc pas utilisés dans les dépouillements suivants et une étude spécifique (relative au glissement) sera présentée ultérieurement (§III.1.2.4).

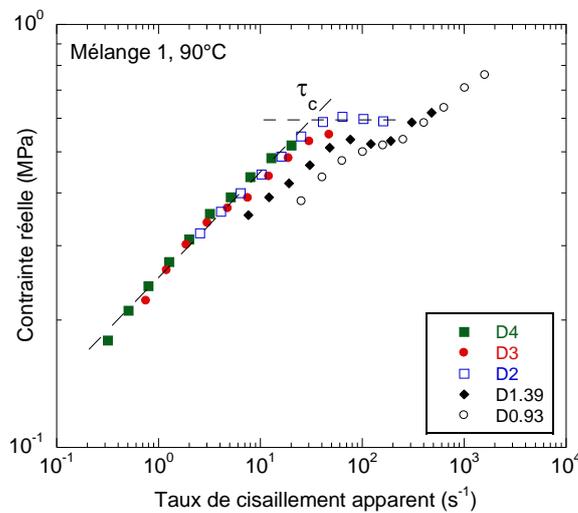


Fig.III.22. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (Mélange 1, T° = 90°C)

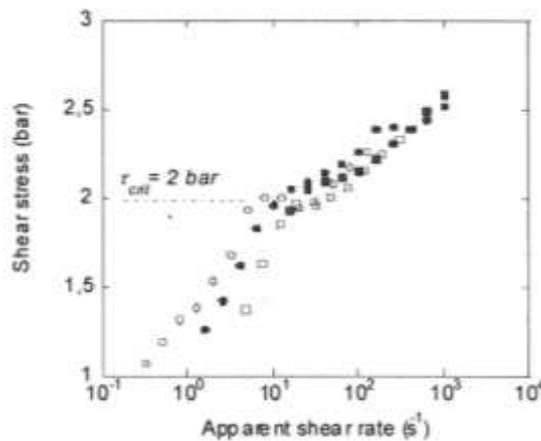


Fig.III.23. Evolution de la contrainte avec le taux de cisaillement apparent pour un mélange SBR chargé silice à la température de 100°C (○ D = 4 mm, ● D = 2 mm, □ D = 1.39 mm, ■ D = 0,93 mm) (Gierlowski et al., 2002)

**III.1.2.1.b. Température de 70°C**

Les valeurs et les courbes de pression pour les différents diamètres et rapports L/D pour la température de 70°C sont en Annexes III.6.1 et III.6.2.

De même qu'à la température de 90°C, le comportement en trois zones se retrouve pour la température de 70°C (pour les diamètres 1,39 ; 2 et 3 mm) (Fig.III.24).

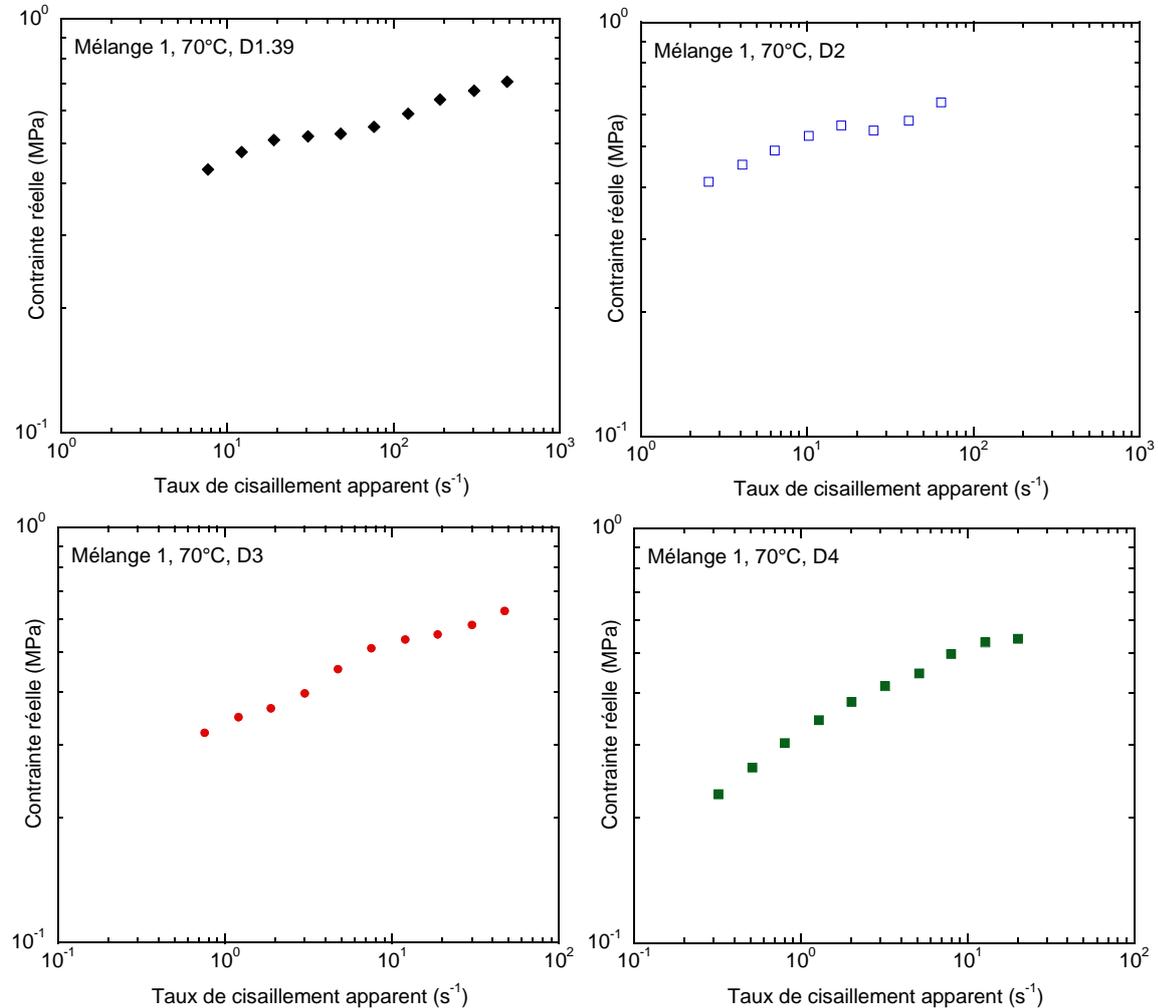


Fig.III.24. Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (Mélange 1, T° = 70°C)

Si l'on considère les courbes à différents diamètres (Fig.III.25), on constate ici aussi que le diamètre 1,39 mm est décalé par rapport aux autres, qui eux se superposent très correctement. De même qu'à 90°C, l'hypothèse d'un effet de la température est vérifiée à l'aide du principe de superposition temps-température. Tout comme à 90°C, ce décalage serait dû à un écart de plus de 10°C, cette hypothèse n'est donc pas la bonne, et il semble donc de nouveau que ce soit un effet du glissement. De plus, on voit aussi apparaître en Branche II un effet du diamètre, qui confirmerait la présence d'un glissement fort. Une étude relative à la quantification du phénomène de glissement est effectuée plus loin (§ III.1.2.4).

Le plateau apparaît ici pour la même contrainte critique pour tous les diamètres, qui vaut **0,53 MPa** et se situe à un taux de cisaillement de **9 s<sup>-1</sup>**, inférieur à celui à la température de 90°C.

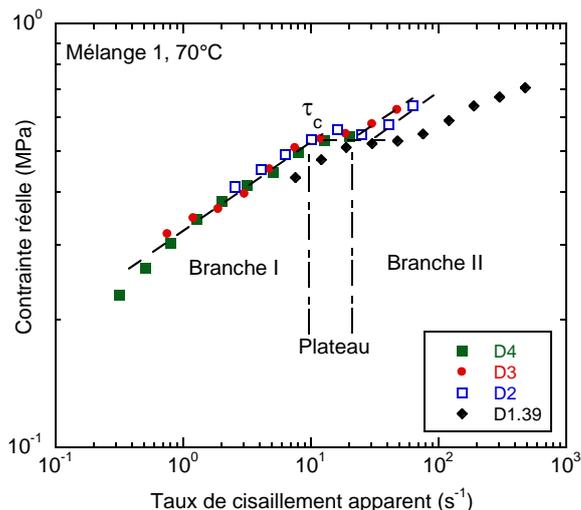


Fig.III.25. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (Mélange 1, T° = 70°C)

**III.1.2.1.c. Température de 50°C**

Les valeurs et les courbes de pression pour les différents diamètres et rapports L/D pour la température de 50°C sont en Annexes III.7.1 et III.7.2. Les courbes de contraintes pour les différents diamètres sont données en Annexe III.7.3.

Nous avons les mêmes formes d'évolution des contraintes pour les différents diamètres (Annexe III.7.3). La superposition des trois diamètres est ici très satisfaisante, y compris en Branche II (Fig.III.26). On voit ici toute la difficulté d'interprétation de ces résultats qui, en raison d'incertitudes de mesure inévitables, peut permettre de tirer des conclusions complètement opposées. La contrainte critique vaut 0,52 MPa, pour un taux de cisaillement critique de 3 s<sup>-1</sup> environ.

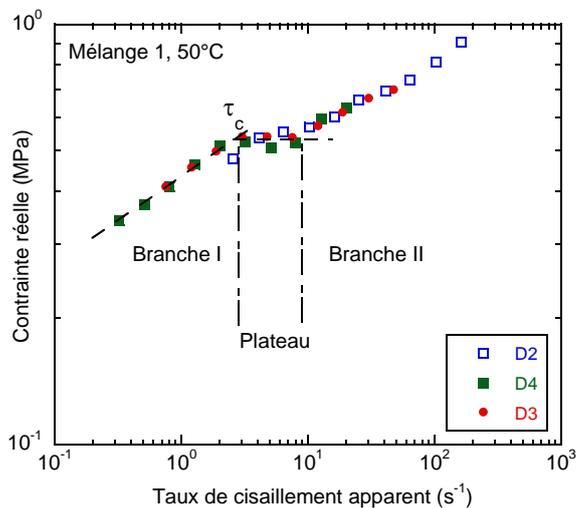


Fig.III.26. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (Mélange 1, T° = 50°C)

**III.1.2.1.d. Température de 40°C**

Les valeurs et les courbes de pression pour les différents diamètres et rapports L/D pour la température de 40°C sont en Annexes III.8.1 et III.8.2. Les courbes de contraintes pour les différents diamètres sont données en Annexe III.8.3.

Compte tenu de la température, on voit ici principalement le plateau et la Branche II (Fig.III.27 et Annexe III.8.3).

Comme précédemment, la superposition des différents diamètres est correcte sur le plateau et la Branche I, et plus délicate à interpréter en Branche II (Fig.III.27).

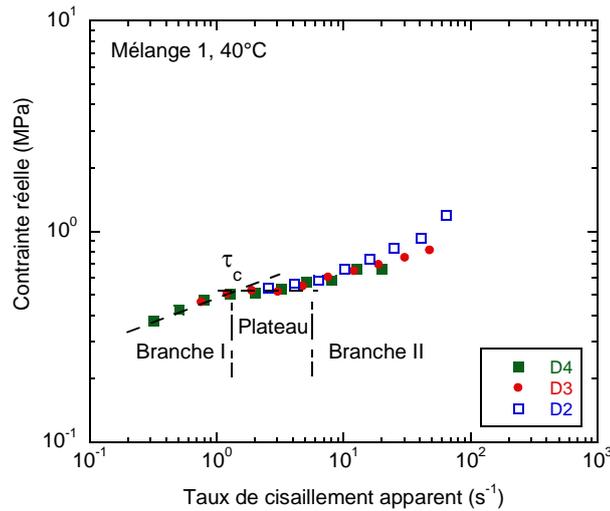


Fig.III.27. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (Mélange 1, T° = 40°C)

**III.1.2.2 Etude de l'effet de la température**

Les courbes de contraintes pour les différents diamètres aux quatre températures sont reportées Figure III.28. A la différence du SBR pur, les résultats sont plus bruités et dispersés, particulièrement après la contrainte critique. De même que pour le SBR pur, la valeur du taux de cisaillement critique est d'autant plus faible que la température est basse (Tableau III.4).

Température (°C)	Taux de cisaillement critique (s <sup>-1</sup> )
90	41
70	9
50	3
40	1

Tableau III.4. Valeurs du taux de cisaillement critique pour les différentes températures d'essai (Mélange 1)

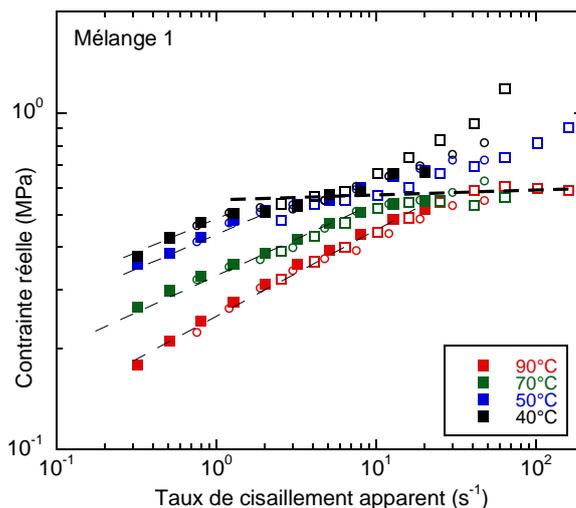


Fig.III.28. Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différentes températures d'essai (Mélange 1) (symboles : ■ = D4, ○ = D3, □ = D2, X = D1.39, ● = D0,93)

Une superposition temps-température a aussi été effectuée pour le SBR chargé. La courbe à la température de 70°C est aussi celle prise comme courbe de référence. De même que pour le SBR pur, le principe de superposition temps-température s'applique sur toute la gamme de cisaillement, avec toujours les mêmes incertitudes sur la Branche II (Fig.III.29).

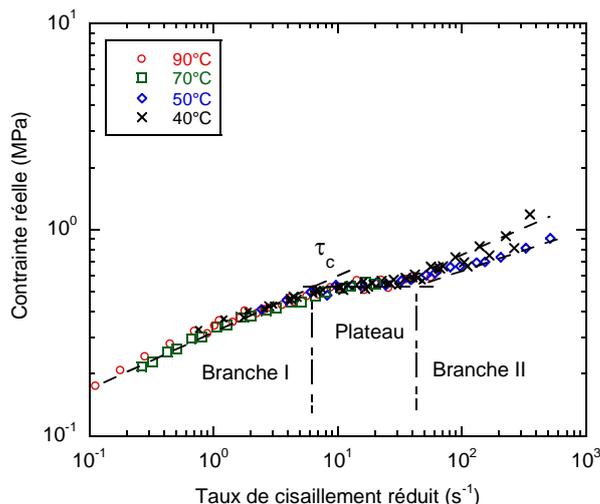


Fig.III.29. Principe de superposition temps-température appliqué aux courbes d'évolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent (Mélange 1,  $T_{ref} = 70^\circ\text{C}$ )

Comme précédemment, les facteurs de glissement diffèrent un peu suivant les diamètres considérés. Ils sont indiqués Tableau III.5.

Température (°C)	Facteur de glissement $a_\tau$
90	0,3 – 0,45
70	1
50	2,8 – 4,5
40	5 – 6,1

Tableau III.5. Valeurs du coefficient de glissement ( $a_\tau$ ) pour les différentes températures d'essai

La loi d'Arrhénius est utilisée pour déterminer l'énergie d'activation. Pour des valeurs du facteur de glissement respectivement de 0,35, 1, 3,2 et 5,5 pour les températures de 90°C, 70°C, 50°C et 40°C, cette

dernière vaut 51 000 J/mol, soit une valeur très proche de celle du SBR pur. Pour un mélange SBR chargé, Karam (1995) obtient une énergie d'activation, proche de celle trouvée ici, de 50 000 J/mol. Mourniac (1991), sur un SBR chargé à 41% en masse en noir de carbone, obtient une énergie d'activation de 55 173 J/mol.

On obtient ici une contrainte critique qui augmente légèrement avec la température (de 0,5 MPa à 40°C à 0,59 MPa à 90°C), avec un taux de cisaillement critique défini par l'équation (III.2) avec  $\dot{\gamma}_{c0} = 9 \text{ s}^{-1}$  à  $T_{ref} = 343 \text{ K}$  (70°C).

### III.1.2.3 Courbe de viscosité

Le principe de superposition temps-température est aussi utilisé pour obtenir la viscosité. De même que pour le SBR pur, on effectue un lissage du comportement du matériau par la loi puissance (Fig.III.30).

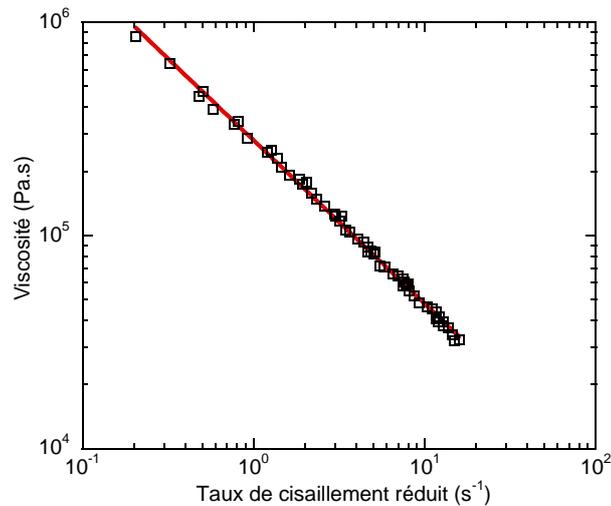


Fig.III.30. Courbe de viscosité à 70°C (obtenue avec la superposition temps-température) ajustée avec une loi puissance (Mélange 1)

Les valeurs de l'indice de pseudoplasticité et de consistance sont respectivement de 0,23 et 283 000 Pa.s<sup>m</sup>. Mourniac (1991), pour un mélange SBR chargé à 41% en masse en noir de carbone, a obtenu les valeurs suivantes pour K et m : 129 900 Pa.s<sup>m</sup> et 0,22. Karam (1995), quant à lui, utilise un modèle de Cross pour lisser la courbe de viscosité obtenue pour un SBR chargé à 33% en masse en noir de carbone. Il obtient des valeurs d'indice de pseudoplasticité et de consistance respectivement de 0,22 et 186 300 Pa.s<sup>m</sup>. White et al. (1987), pour un mélange SBR chargé à 20% en volume en noir de carbone, obtiennent à la température de 100°C un indice de pseudoplasticité de 0,195 et une consistance de 142 000 Pa.s<sup>m</sup>.

On pourrait là aussi utiliser une loi de Carreau-Yasuda, avec les paramètres suivants :  $\eta_0 = 3,7 \cdot 10^6 \text{ Pa.s}$ ;  $\lambda = 29 \text{ s}$ ;  $a = 1,06$  et  $m = 0,24$ .

### III.1.2.4 Approche du glissement à la paroi

Lorsque la courbe d'écoulement présente deux branches nettes, on peut essayer de dépouiller les données pour obtenir les valeurs du glissement sur la Branche II. Les données concernant les différents diamètres sont le plus souvent trop imprécises pour appliquer la méthode de Mooney (1931). En effet, peu de points sont disponibles pour effectuer le dépouillement. C'est pourquoi l'on décide ici d'appliquer la méthodologie suivante. Si l'on suppose que la Branche I correspond à des conditions de non-glissement et la Branche II à du glissement fort, la différence à contrainte fixée des taux de cisaillement sur les Branches I et II permet de calculer une vitesse de glissement (Fig.III.31 et Eq.III.9).

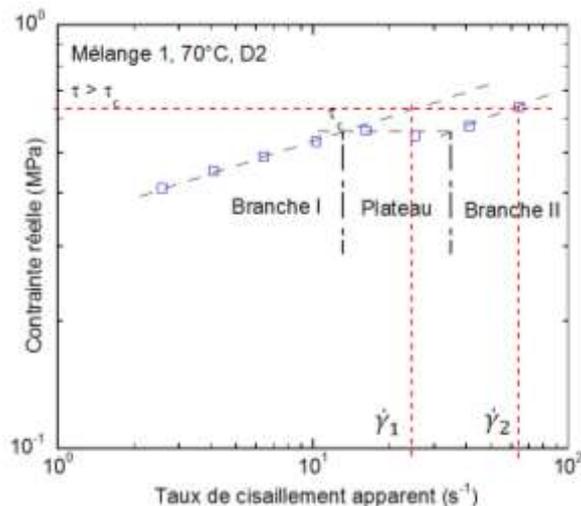


Fig.III.31. Méthode de détermination de la vitesse de glissement (Mélange 1,  $T^\circ = 70^\circ\text{C}$ , D2)

On postule que le débit total est égal à la somme d'un débit de cisaillement et d'un débit de glissement (Eq.III.7) :

$$Q = Q_{cis} + Q_{glissement} \quad (\text{Eq.III.7})$$

Soit (cf. Chapitre I, §I.1.2.1.b) :

$$\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_1 = \frac{4V_g}{R} \quad (\text{Eq.III.8})$$

D'où :

$$V_g = (\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_1) \frac{R}{4} \quad (\text{Eq.III.9})$$

D'après cette expression,  $V_g$  devrait être une fonction du rayon du capillaire, ce qui n'est pas avéré, même si c'est un résultat que l'on retrouve souvent dans la littérature sur les élastomères (Wiegrefe, 1991 ; Mourniac, 1991). L'exploitation de la courbe contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent s'effectue alors de la manière suivante :

- On effectue un lissage de la courbe en Branche I,
- On effectue un lissage de la courbe en Branche II,
- On calcule, pour les valeurs de contraintes supérieures à  $\tau_c$ , la vitesse de glissement à partir de l'équation III.9.

Notons que cette méthode est très sensible à la qualité de la détermination des Branches I et II. Cependant, dans de nombreux cas, seuls 2 ou 3 points sont disponibles pour obtenir les expressions des branches. La méthode est alors trop imprécise pour donner autre chose que des ordres de grandeurs.

La figure III.32 représente l'évolution de la vitesse de glissement en fonction du rapport « contrainte/contrainte critique » à la température de  $70^\circ\text{C}$ , pour les diamètres de 1,39, 2 et 3 mm.

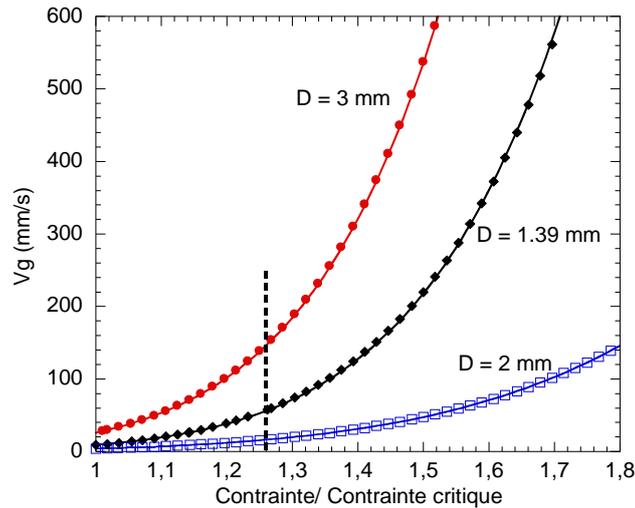


Fig.III.32. Evolution de la vitesse de glissement en fonction du rapport « contrainte/contrainte critique ». Le trait pointillé délimite la zone des valeurs expérimentales (à gauche du trait) de la partie extrapolée (à droite du trait) (Mélange 1, 70°C, D1.39, D2 et D3 mm)

On constate que, dès que l'on dépasse la contrainte critique, la vitesse de glissement devient très importante pour les diamètres de 1,39 et 3 mm, atteignant respectivement 133 mm/s et 340 mm/s pour  $\tau/\tau_c = 1,4$ . Concernant le classement des vitesses de glissement, on remarque que le diamètre de 1,39 mm se situe entre les diamètres de 2 et 3 mm, la vitesse de glissement obtenue pour le diamètre de 2 mm étant bien inférieure. Or, les contraintes étant plus faibles dans les diamètres importants, le diamètre de 3 mm devrait se situer en dessous du diamètre de 2 mm. Ceci vient du dépouillement effectué sur le diamètre de 3 mm et montre que ce type de dépouillement ne peut donner de bons résultats que si l'on a suffisamment de points en Branche II, ce qui est loin d'être le cas.

L'exemple suivant (Fig.III.33) montre l'évolution de la vitesse de glissement à la température de 50°C. On remarque que les vitesses sont plus faibles qu'à 70°C. De même que pour la température de 70°C, le diamètre de 3 mm ne se place pas correctement, encore une fois ceci est certainement dû à l'incertitude sur le dépouillement.

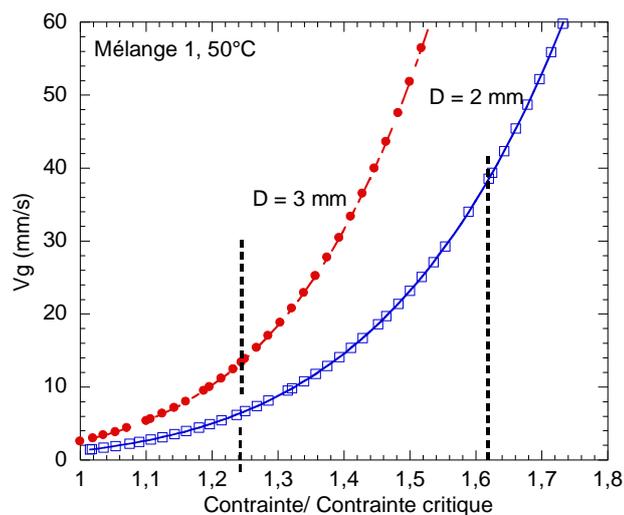


Fig.III.33. Evolution de la vitesse de glissement en fonction du rapport « contrainte/contrainte critique ». Le trait pointillé délimite la zone des valeurs expérimentales (à gauche du trait) de la partie extrapolée (à droite du trait) (Mélange 1, 70°C, D2 et D3 mm)

L'effet de la température peut être étudié (Fig.III.34) tout en gardant à l'esprit qu'il existe une incertitude forte sur ces déterminations.

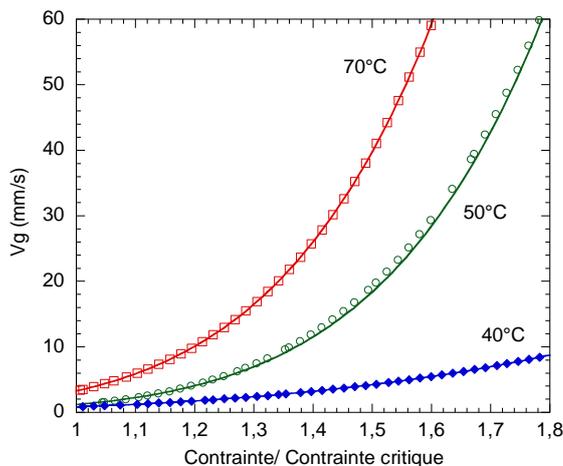


Fig.III.34. Effet de la température sur l'évolution de la vitesse de glissement en fonction du rapport « contrainte/contrainte critique » (Mélange 1, D2)

La figure III.34 montre une évolution de la vitesse de glissement avec la contrainte plus rapide lorsque la température est plus élevée. Ceci a déjà été observé par de nombreux auteurs (Tuner et Moore, 1980 ; Karam, 1995).

Notons que ces résultats ne constituent que des indications sur les conditions de glissement et qu'ils sont trop imprécis pour en tirer de vraies lois comme il l'a été fait par exemple pour la viscosité en Branche I.

Revenons maintenant sur la caractérisation à la température de 90°. Comme dit plus haut, on remarque que les diamètres 0,93 et 1,39 mm se démarquent des autres diamètres (Figure III.22). Nous avons émis, plus haut, deux hypothèses pour tenter d'expliquer ce décalage. La première étant celle d'un effet de la température et la seconde celle d'un glissement à la paroi que l'on peut tenter d'interpréter par la méthode de Mooney (1931). C'est cette deuxième hypothèse qui semble la plus probable. Pour que cette méthode soit applicable, il faut que les courbes soient différenciées et classées par ordre de diamètre croissant. En regardant de près les données en Branche I, on s'aperçoit que le diamètre 2 mm ne satisfait pas à cette condition. Nous le retirons donc pour cette analyse. On observe bien un décalage des courbes pour les autres diamètres de 0,93, 1,39, 3 et 4 mm (Fig.III.35).

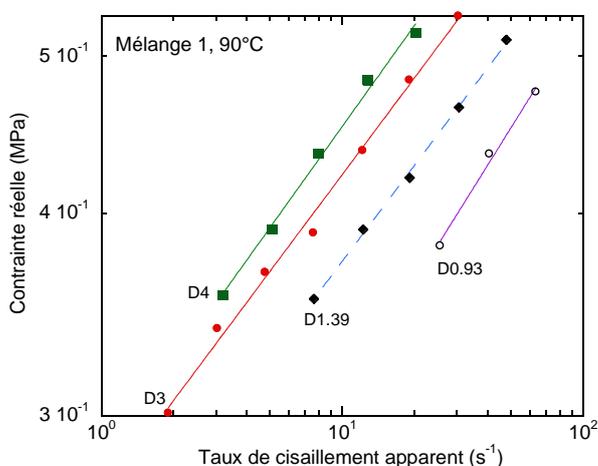


Fig.III.35. Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement apparent pour différents diamètres (Mélange 1, 90°C)

L'application de la méthode de Mooney consiste à tracer, pour des valeurs de contrainte données, les valeurs des taux de cisaillement pour chacun des diamètres et de les tracer en fonction de l'inverse du rayon (Fig.III.36).

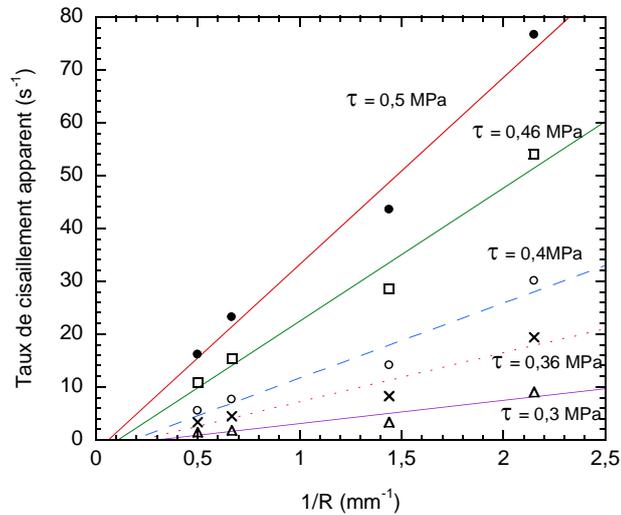


Fig.III.36. Evolution du taux de cisaillement apparent en fonction de l'inverse du rayon pour différentes contraintes (Mélange 1, 90°C)

On devrait obtenir des droites d'ordonnées à l'origine positives, dont la pente donnerait accès à la vitesse de glissement et l'ordonnée à l'origine au taux de cisaillement corrigé du glissement. Dans notre cas, nous n'obtenons pas vraiment des droites. De plus, les ordonnées à l'origine sont négatives, ce qui n'a aucun sens physique. Comme de nombreux auteurs l'ont constaté, la méthode de Mooney n'est donc pas applicable ici. D'autres méthodes de dépouillements existent (cf. Chapitre I), comme par exemple, celles de Wiegrefe (1991) ou encore de Geiger (1989) (Fig.III.37 a et b).

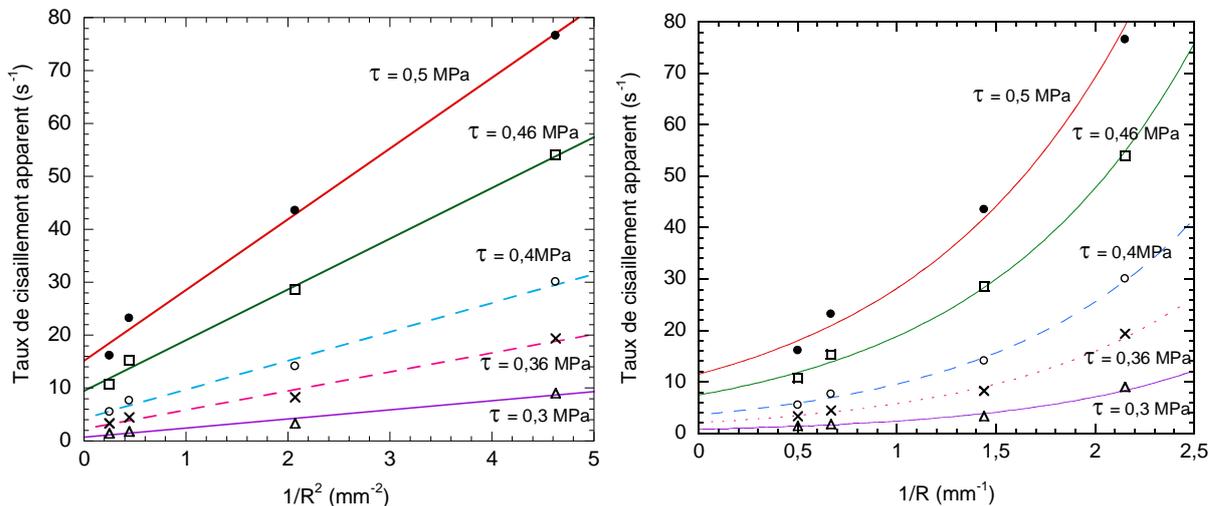


Fig.III.37. a. Dépouillement selon la méthode de Wiegrefe ; b. Dépouillement selon la méthode de Geiger (Mélange 1, 90°C)

Que ce soit pour la méthode de Wiegrefe ou de Geiger, on remarque que les lissages sont bons (Fig.III.37). Pour ces deux méthodes, nous pouvons alors en déduire les valeurs de la vitesse de glissement en Branche I. Les évolutions suivantes sont obtenues (Fig.III.38).

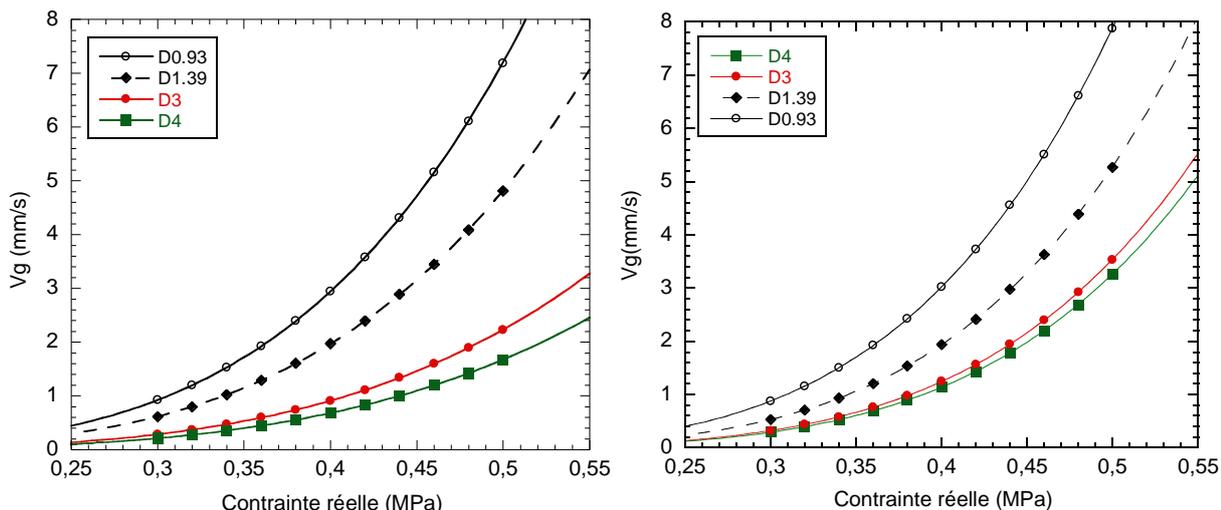


Fig.III.38. Evolution des vitesses de glissement en fonction de la contraite réelle : a. Méthode de Wiegrefe ; b. Méthode de Geiger (Mélange 1, 90°C)

On remarque que les vitesses en Branche I sont différentes selon le diamètre (Fig.III.38) mais restent faibles devant celles obtenues en Branche II. De plus, dans chacune des méthodes de dépouillement, les vitesses de glissement sont très proches pour les diamètres de 3 et 4 mm. Cependant, la comparaison des deux méthodes de dépouillement montre que, pour ces deux diamètres (3 et 4 mm), les vitesses de glissement sont différentes, ce qui n’est pas le cas pour les autres diamètres, de 0,93 et 1,39 mm pour lesquels les vitesses de glissement sont très similaires (Fig.III.39). Notons que les diamètres sont ici, contrairement aux dépouillements précédents effectués en Branche II, classés par ordre décroissant de diamètre, ce qui est le résultat attendu.

On peut donc conclure que, si ces deux méthodes permettent de dépouiller les données expérimentales et d’obtenir des ordres de grandeur, elles sont trop imprécises pour établir de vraies lois de glissement, que l’on puisse utiliser avec confiance dans une simulation numérique.

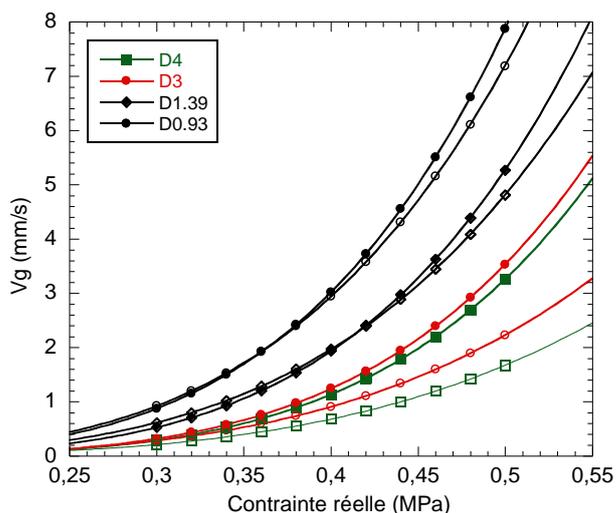


Fig.III.39. Comparaison des vitesses de glissement obtenues par la méthode de Wiegrefe (symboles vides) et par la méthode de Geiger (symboles pleins)

La comparaison des vitesses de glissement en Branche I et II montre que la vitesse de glissement en Branche I est beaucoup plus faible que celle observée en Branche II (Fig.III.40). Ces résultats confirment bien l'existence d'un glissement faible en Branche I et d'un glissement fort en Branche II. Ces résultats sont en accord avec ceux de Gierlowski et al. (2002). Koscher (2003), sur un mélange EPDM, aboutit, lui aussi, à la même conclusion.

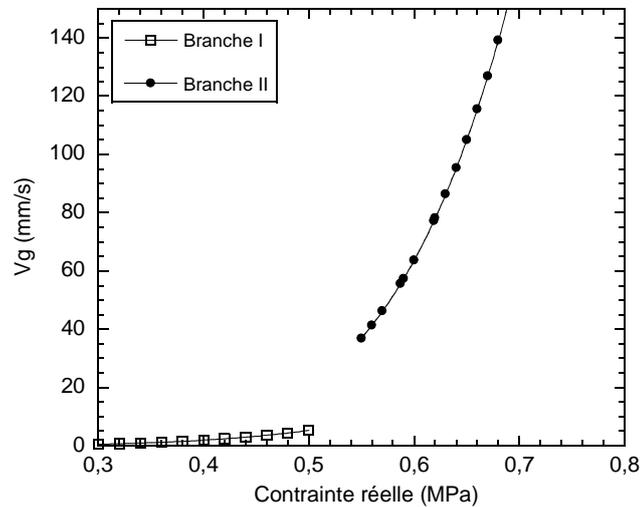


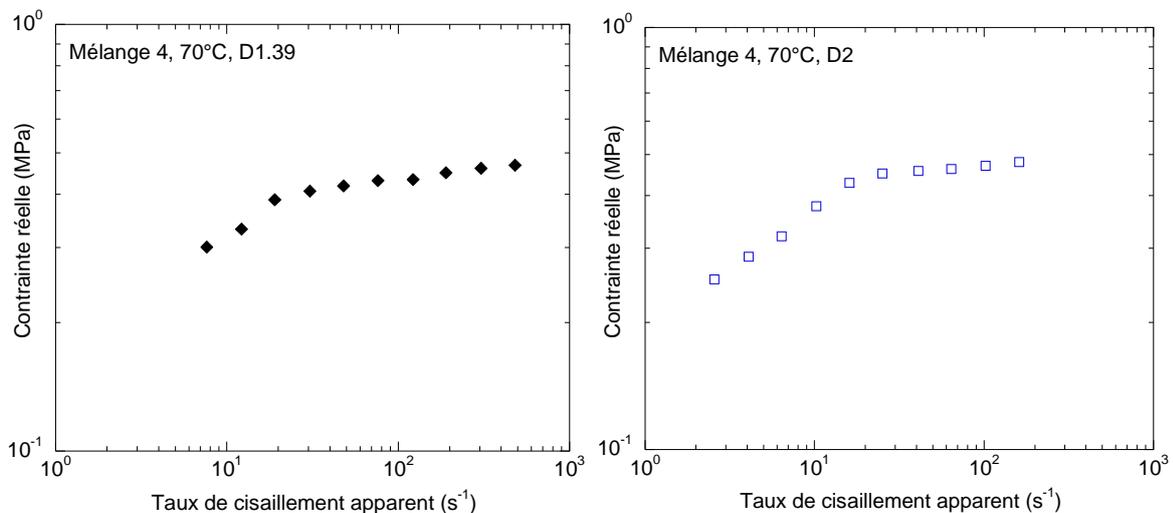
Fig.III.40. Evolution de la vitesse de glissement en fonction de la contrainte réelle en Branche I et Branche II (Mélange 1, 90°C, D1.39)

### III.1.3. Caractérisation des mélanges intermédiaires

Pour une meilleure compréhension du comportement du SBR chargé à 33% en masse en noir de carbone, des mélanges avec des taux de charges intermédiaires, notés Mélange 4 (16 % de noir de carbone) à Mélange 2 (28 % de noir de carbone) ont été caractérisés à l'unique température de 70°C (par souci de temps). Nous appellerons ces mélanges, par la suite, les mélanges intermédiaires.

#### III.1.3.1 Mélange 4 (16% CB)

Les valeurs et les courbes de pression pour les différents diamètres et rapports L/D pour la température de 70°C sont en Annexes III.9.1 et III.9.2.



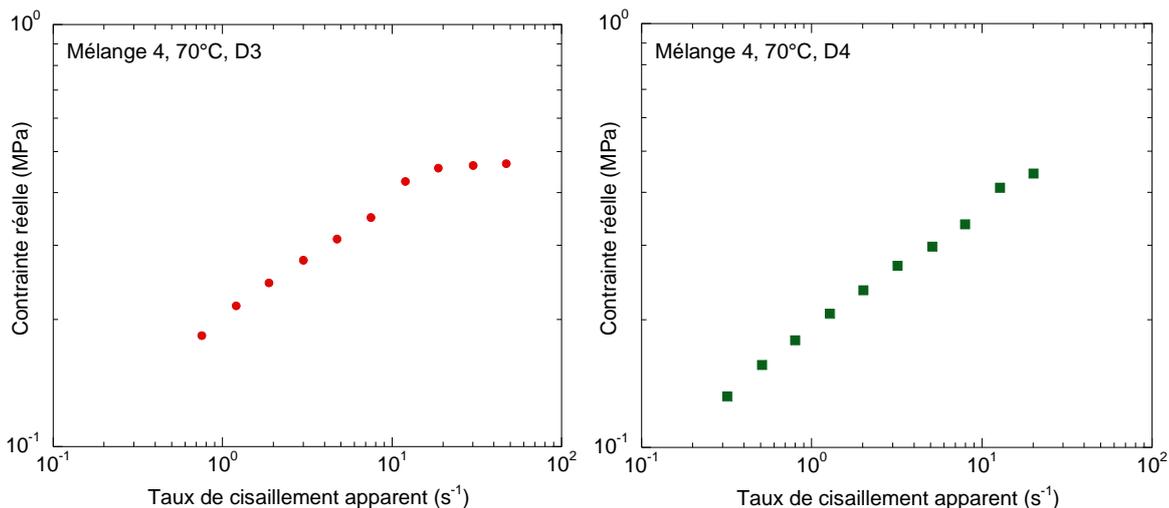


Fig.III.41. Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (Mélange 4,  $T^\circ = 70^\circ\text{C}$ )

Les courbes de contraintes montrent une rupture de pente nette, suivie d'un plateau (Fig.III.41).

Lorsque l'on superpose les différents diamètres, on remarque, comme pour le SBR chargé à 33% en masse en noir de carbone (Mélange 1), que le diamètre 1,39 mm est décalé par rapport aux autres (Fig.III.42). Le plateau est atteint pour une contrainte critique d'environ **0,43 MPa**. Le taux de cisaillement critique correspondant est de **18 s<sup>-1</sup>**.

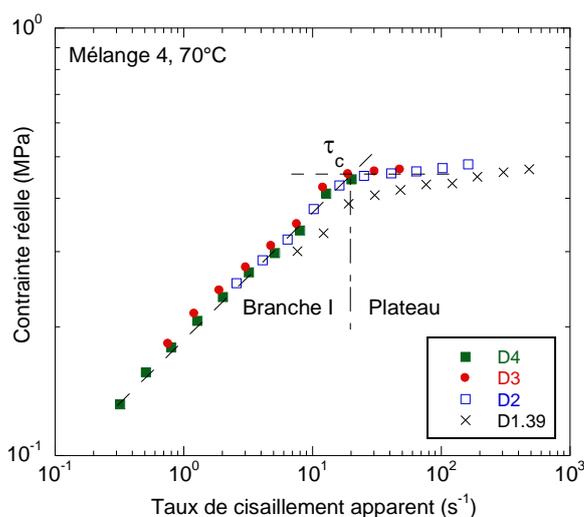


Fig.III.42. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (Mélange 4,  $T^\circ = 70^\circ\text{C}$ )

Le décalage du diamètre laisse supposer l'existence d'un glissement faible en Branche I. Une analyse de glissement est tout d'abord effectuée en Branche I pour les diamètres de 1,39 et 2 mm, l'analyse en incluant le diamètre 3 mm ne permettant pas d'obtenir de bons lissages. La méthode de Mooney étant prise en défaut comme précédemment, on effectue les analyses selon les méthodes de Wiegrefe et de Geiger. Que ce soit l'une ou l'autre, les lissages des évolutions des taux de cisaillements, à contrainte donnée, sont bons (Fig.III.43).

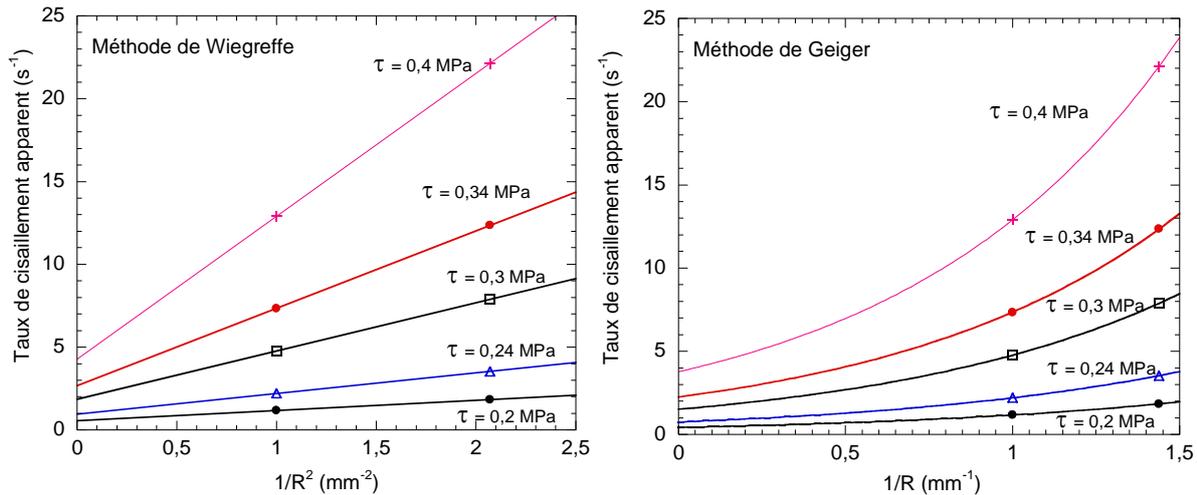


Fig.III.43. a. Dépouillement selon la méthode de Wiegreffe ; b. Dépouillement selon la méthode de Geiger (Mélange 4, 70°C)

Les figures III.44, a et b, montrent l'évolution de la vitesse de glissement obtenue pour les deux diamètres de 1,39 et 2 mm selon la méthode de Wiegreffe (Fig.III.44.a) et la méthode de Geiger (Fig.III.44.b).

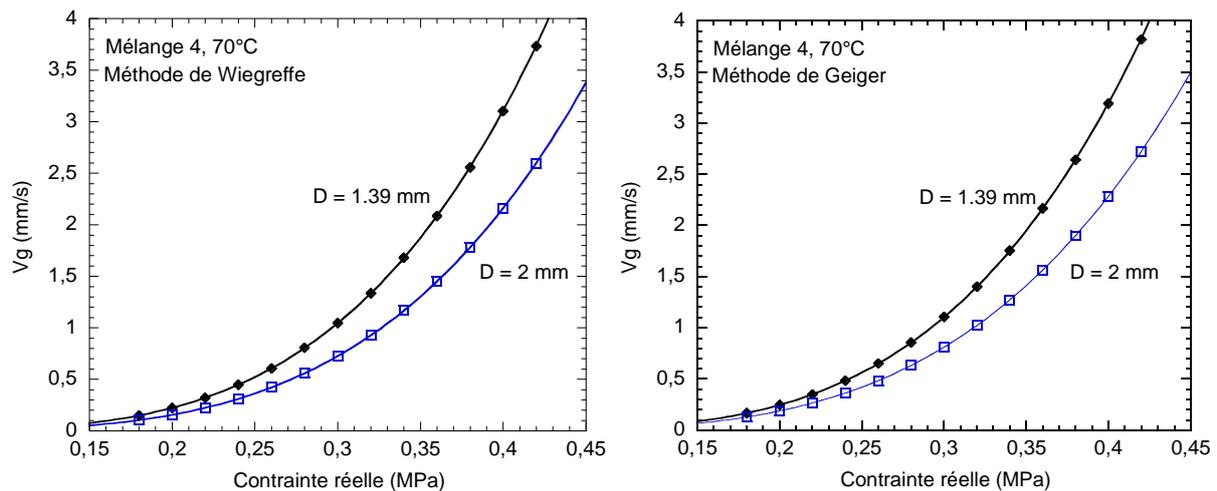


Fig.III.44. Evolution de la vitesse de glissement en fonction de la contrainte réelle en Branche I obtenues : a. Par la méthode de Wiegreffe ; b. Par la méthode de Geiger (Mélange 4, 70°C)

Quelle que soit la méthode de dépouillement, les vitesses de glissement obtenues pour les deux diamètres sont légèrement différentes et une légère dépendance de la vitesse de glissement avec la géométrie est observée. Ceci vient du fait que Geiger, dans ses hypothèses, suppose que la vitesse de glissement dépend non seulement de la contrainte mais aussi de la géométrie. Notons que le classement obtenu pour les deux diamètres est celui attendu. Enfin, la comparaison des deux méthodes montre que les vitesses de glissement obtenues sont très proches (Fig.III.45).

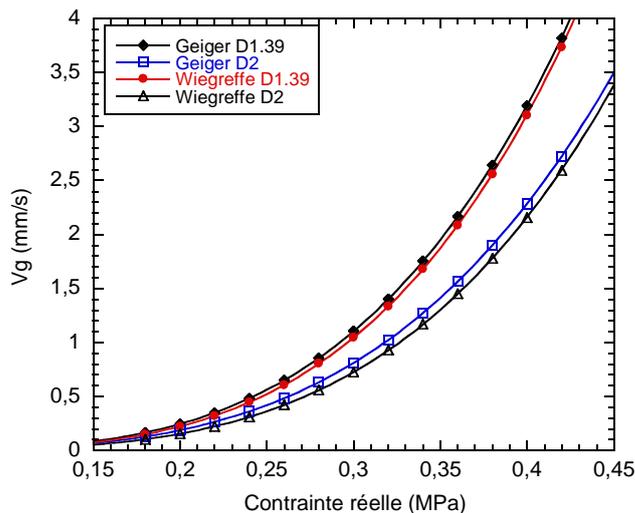


Fig.III.45. Comparaison des vitesses de glissement en fonction de la contrainte réelle en Branche I obtenues avec les deux méthodes de dépouillement (Wiegrefe et Geiger) (Mélange 4, 70°C)

Comme pour le SBR pur et le mélange 1, les données obtenues par la superposition des diamètres en Branche I sont ensuite utilisées pour la détermination de la courbe de viscosité (Fig.III.46).

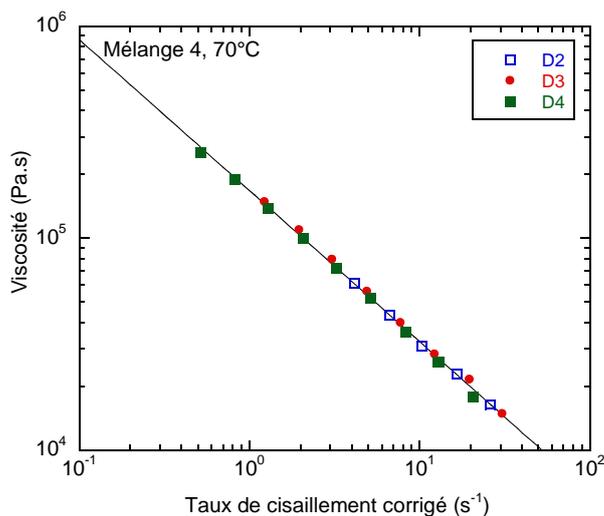


Fig.III.46. Courbe de viscosité à 70°C obtenue pour le Mélange 4

En lissant l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement corrigé par une loi puissance, on obtient un indice de pseudoplasticité,  $m$ , de 0,287 et une consistance,  $K$ , de 168 000 Pa.s <sup>$m$</sup> . Tout comme pour les matériaux précédents, l'aspect des joncs a été observé et sont indiqués sur les courbes d'évolution de pression en fonction du taux de cisaillement apparent situés en Annexe III.9.1.

Seuls des défauts de surface ont été observés.

### III.1.3.2 Mélange 3 (23% CB)

Les valeurs et les courbes de pression pour les différents diamètres et rapports L/D pour la température de 70°C sont en Annexes III.10.1 et III.10.2. Les courbes de contraintes pour les différents diamètres sont données en Annexe III.10.3.

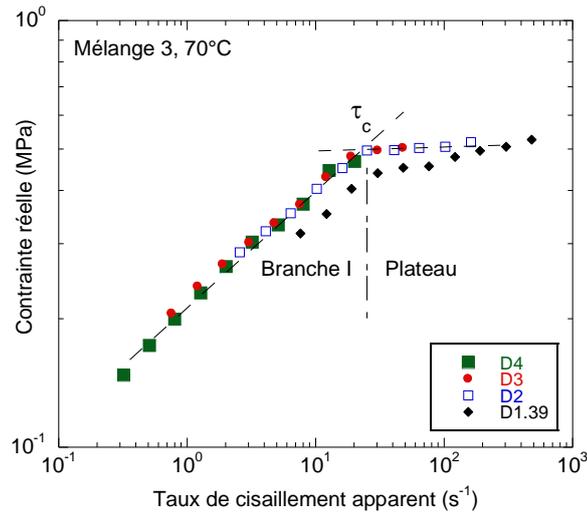


Fig.III.47. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (Mélange 3,  $T^{\circ} = 70^{\circ}\text{C}$ )

Comme dans le cas précédent, les courbes de contraintes montrent une rupture de pente, suivie d'un plateau (Annexe III.10.3). La superposition montre encore le décalage du diamètre 1,39 mm (Fig.III.47). Les valeurs de la contrainte critique et du taux de cisaillement critique valent respectivement **0,47 MPa** et **25 s<sup>-1</sup>**.

Tout comme pour le mélange 4, une analyse du glissement est effectuée en Branche I pour les diamètres de 1,39 mm et de 2 mm. De même que pour le mélange 4, la méthode de Mooney est prise en défaut. L'application de la méthode de Geiger nous mène aux évolutions de vitesses de glissement suivantes (Fig.III.48) :

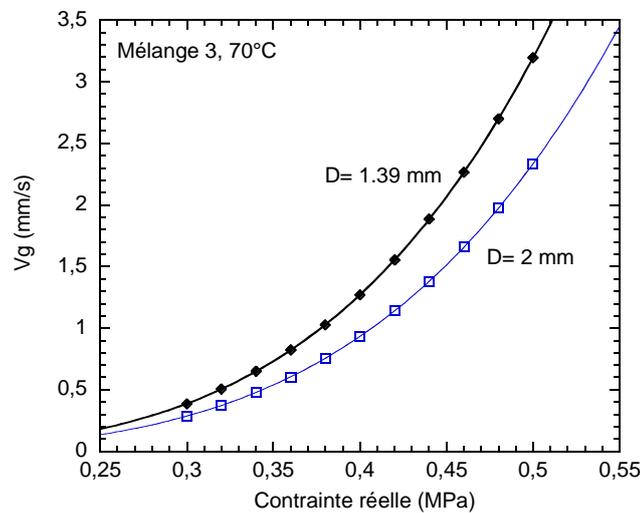


Fig.III.48. Evolution de la vitesse de glissement en fonction de la contrainte réelle en Branche I obtenue par la méthode de Geiger (Mélange 3,  $70^{\circ}\text{C}$ )

Là aussi, les courbes pour les deux diamètres sont très proches et le classement obtenu est celui attendu. Notons qu'un dépouillement avec la méthode de Wiegrefe a aussi été effectué. Une comparaison des vitesses de glissement obtenues avec les deux méthodes est réalisée figure III.49.

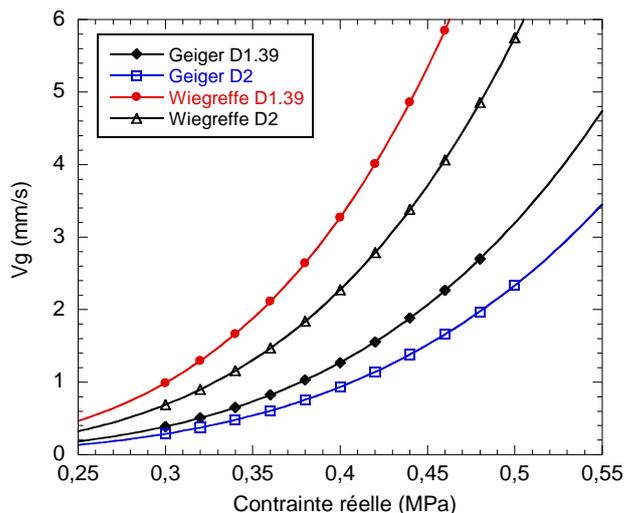


Fig.III.49. Comparaison des vitesses de glissement en fonction de la contrainte réelle en Branche I obtenues avec les deux méthodes de dépouillement (Wiegrefe et Geiger) (Mélange 3, 70°C)

Contrairement au mélange 4, les deux méthodes de dépouillement, pour un même diamètre, mènent ici à des vitesses de glissement différentes. La méthode de Wiegrefe donne des vitesses de glissement nettement supérieures à celles obtenues avec la méthode de Geiger, même si elles restent faibles.

De même que pour les autres matériaux, les données obtenues par la superposition des diamètres en Branche I sont utilisées pour la détermination de la courbe de viscosité (Fig.III.50).

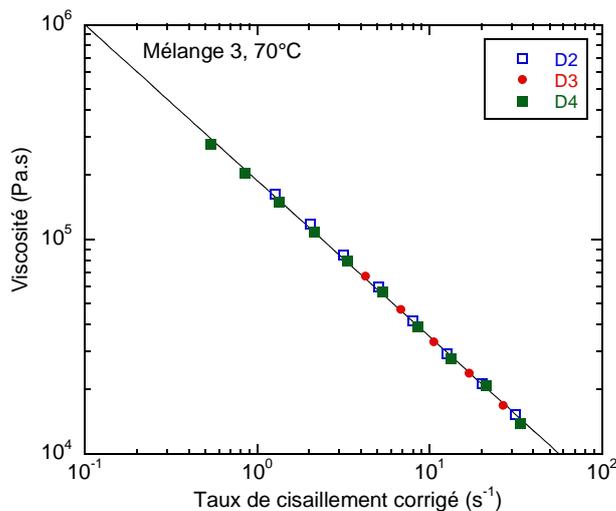


Fig.III.50. Courbe de viscosité à 70°C obtenue pour le Mélange 3

Un lissage de la courbe de viscosité à l'aide d'une loi puissance donne une valeur d'indice de pseudoplasticité égal à 0,273 et une consistance de 188 000 Pa.s<sup>m</sup>.

L'aspect des joncs a aussi été observé et est indiqué sur les courbes d'évolution de pression en fonction du taux de cisaillement apparent situés en Annexe III.10.1. Seuls des défauts de surfaces ont été observés ici, comme dans le cas du mélange 4.

### III.1.3.3 Mélange 2 (28% CB)

Les valeurs et les courbes de pression pour les différents diamètres et rapports L/D pour la température de 70°C sont en Annexes III.11.1 et III.11.2. Les courbes de contraintes pour les différents diamètres sont données en Annexe III.11.3.

De même que pour tous les matériaux étudiés ici, ce mélange SBR à 28 % en masse en noir de carbone présente une transition suivie d'un plateau (Fig.III.51 et Annexe III.11.3). Toutefois, l'utilisation d'un diamètre de 0,93 mm permet de montrer que la contrainte augmente à nouveau après le plateau. Cela confirme bien le comportement en deux branches séparées par un plateau, avec les mêmes interprétations que précédemment en terme de glissement.

La superposition montre encore le comportement particulier du diamètre 1,39 mm en Branche I (Fig.III.51). Malheureusement, aucun point du diamètre 0,93 mm n'est en Branche I, ce qui ne permet pas d'avancer dans l'interprétation.

Les contrainte et taux de cisaillement critiques ont des valeurs respectives de **0,52 MPa** et **19 s<sup>-1</sup>**.

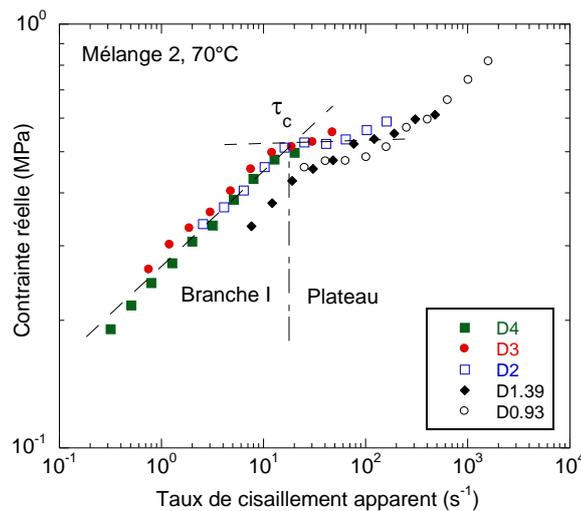


Fig.III.51. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (Mélange 2, T° = 70°C)

De même que pour les autres mélanges, une analyse du glissement est effectuée en Branche I pour les diamètres de 1,39 mm et de 2 mm ; les lissages avec trois diamètres (1,39, 2 et 3 mm) n'étant pas satisfaisants. Notons que le dépouillement avec la méthode de Wiegrefe dans ce cas ne marche pas. En effet, on obtient des ordonnées à l'origine négatives, ce qui n'a aucun sens physique. L'application de la méthode de Geiger nous donne les évolutions de vitesses de glissement suivantes (Fig.III.52) :

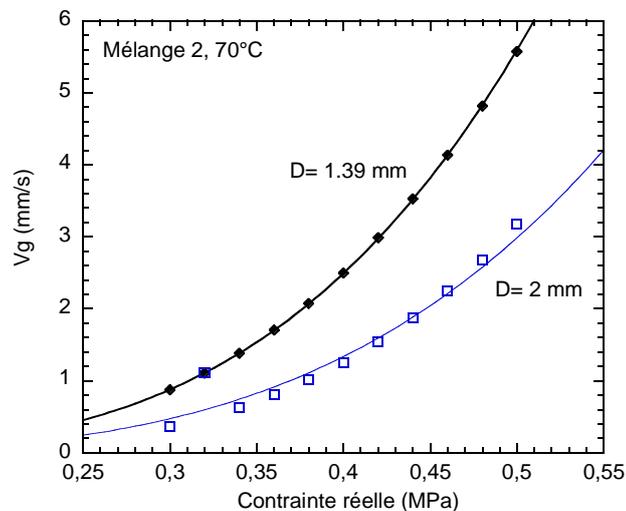


Fig.III.52. Evolution de la vitesse de glissement en fonction de la contrainte réelle en Branche I obtenue par la méthode de Geiger (Mélange 2, 70°C)

Nous avons donc pu voir, pour les mélanges chargés, que la méthode de Mooney est toujours prise en défaut, que celle de Wiegrefe marche dans certains cas et que celle de Geiger marche toujours.

De même que pour les autres matériaux, les données obtenues par la superposition des diamètres en Branche I sont utilisées pour la détermination de la courbe de viscosité (Fig.III.53).

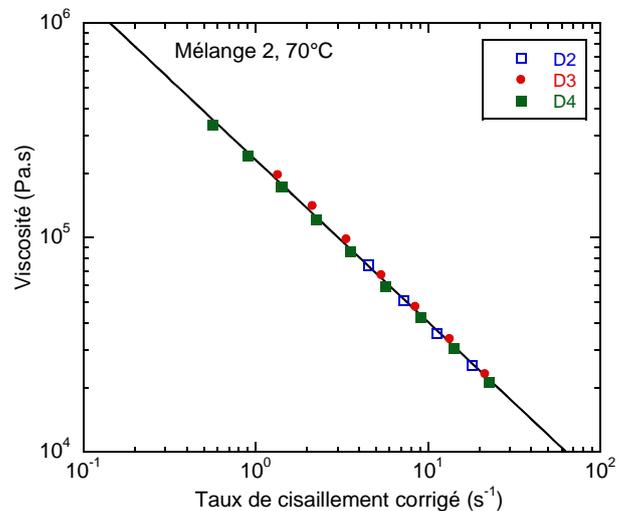


Fig.III.53. Courbe de viscosité à 70°C obtenue pour le Mélange 2

De même que pour les autres mélanges, on effectue un lissage de la courbe de viscosité par une loi puissance. On obtient une valeur d'indice de pseudoplasticité égal à 0,245 et une consistance de 230 000 Pa.s<sup>m</sup>.

L'aspect des joncs a été observé (mais non indiqué sur les courbes de pression) et, comme pour les mélanges précédents, seuls des défauts de surface ont été observés.

### III.2. Comparaison des résultats et étude de l'influence du taux de charges

Dans cette partie, nous comparons les résultats obtenus pour les différents matériaux et étudions l'influence du taux de charges sur le comportement.

#### III.2.1. Evolution de la contrainte et du taux de cisaillement critiques avec le taux de charges

Ayant les valeurs des taux de cisaillement et contrainte critique pour chacun des matériaux à la température de 70°C, nous étudions l'influence du taux de charges sur ces paramètres (Tableau III.6 et Fig.III.54).

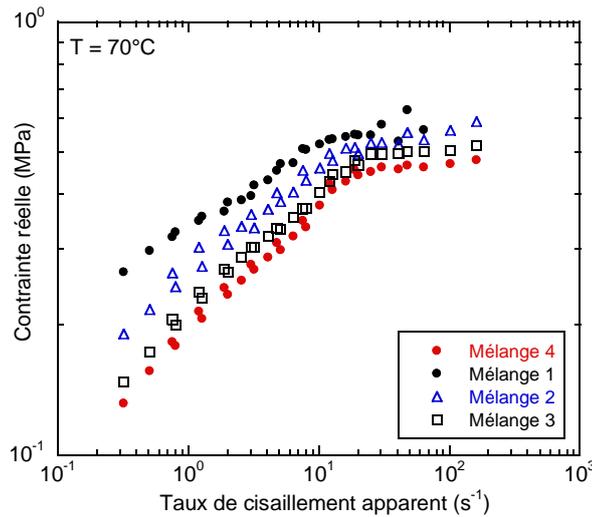


Fig.III.54. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents mélanges ( $T = 70^{\circ}\text{C}$ )

Matériau	Taux de charges (% massique)	Taux de charges (% volumique)	Contrainte critique (MPa)	Taux de cisaillement critique ( $\text{s}^{-1}$ )
SBR pur	0	0	0,39	12
Mélange 4	16	9	0,44	18
Mélange 3	23	13,4	0,48	25
Mélange 2	28	16,8	0,52	19
Mélange 1	33	20,3	0,53	9

Tableau III.6. Valeurs de la contrainte critique à la température de  $70^{\circ}\text{C}$  pour les différents matériaux étudiés

Le taux de cisaillement critique ne présente pas d'évolution monotone avec le taux de charge (Fig.III.55.a). Il a une valeur moyenne de  $15 \pm 5 \text{ s}^{-1}$ .

Par contre, la contrainte critique évolue linéairement avec le taux volumique de charges  $\phi$  (Fig.III.55.b). On peut l'exprimer sous la forme :

$$\tau = \tau_{c0} + A\phi \quad (\text{Eq.III.10})$$

avec  $\tau_{c0} = 0,38 \text{ MPa}$  et  $A = 7,3 \cdot 10^{-3}$  pour  $\phi$  exprimé en %.

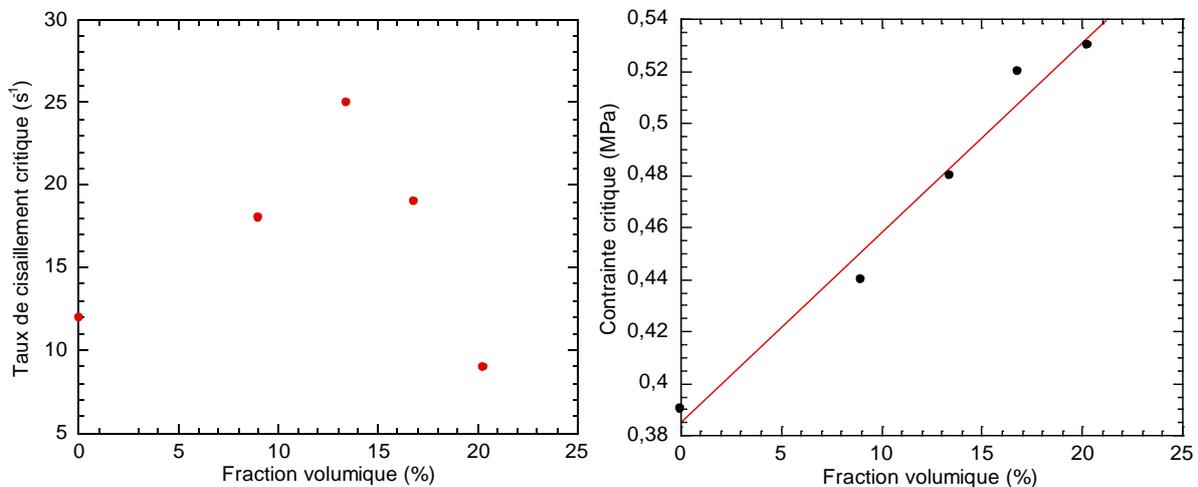


Fig.III.55. a. Evolution du taux de cisaillement critique en fonction de la fraction volumique ; b. Evolution de la contrainte critique en fonction de la fraction volumique

### III.2.2. Comparaison des vitesses de glissement

Nous comparons les vitesses de glissement obtenues à la température de 70°C pour les différents mélanges.

Les vitesses de glissement obtenues, pour les différents mélanges, à l'aide du dépouillement des données en Branche I à l'aide de la méthode de Geiger pour le diamètre de 1,39 mm sont comparées à la figure III.56.

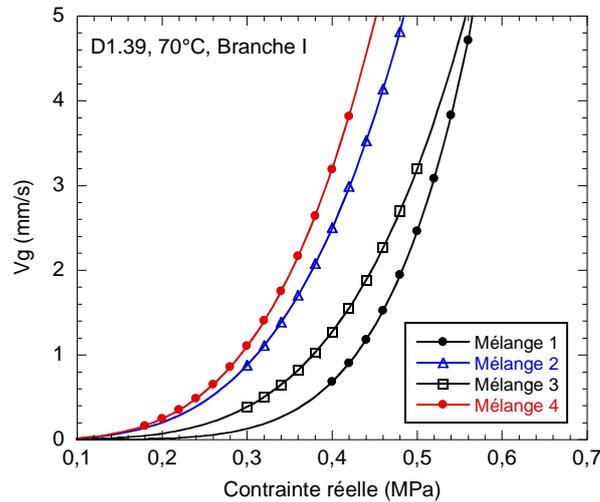


Fig.III.56. Evolution de la vitesse de glissement en fonction de la contrainte réelle, en Branche I, pour les différents mélanges ( $T = 70^{\circ}\text{C}$ , D1.39)

On remarque que, à contrainte fixée, il n'y a pas un classement des vitesses de glissement en fonction du taux de charges. Dans la littérature, il est montré que la teneur en noir de carbone influence le phénomène de glissement à la paroi et tend à l'amplifier lorsqu'elle augmente (Mourniac, 1991 ; Karam, 1995). On devrait donc avoir, à contrainte fixée, le classement des vitesses de glissement suivant :

$$V_g(\text{Mélange 4}) < V_g(\text{Mélange 3}) < V_g(\text{Mélange 2}) < V_g(\text{Mélange 1})$$

Notons cependant que, vu les incertitudes liées au dépouillement, nous ne pouvons pas mettre en évidence l'influence de la charge et pouvons uniquement conclure sur le fait que nous avons des ordres de grandeurs similaires pour les vitesses de glissement en Branche I.

### III.2.3. Comparaison des courbes de viscosité

La figure III.57 compare les courbes de viscosités obtenues pour les différents matériaux.

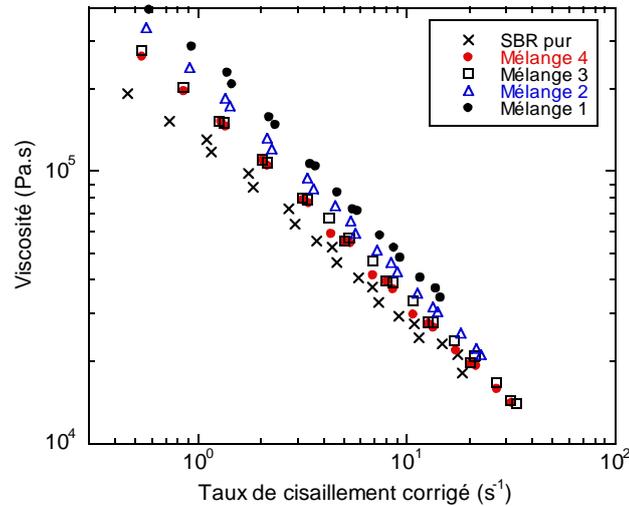


Fig.III.57. Courbes de viscosité pour les différents matériaux

La viscosité augmente bien évidemment avec le taux de charges. Pour essayer de définir une loi générale d'évolution de la viscosité, nous avons regardé s'il était possible d'effectuer une superposition temps/taux de charge, comme on l'a fait précédemment avec la température. C'est une démarche que l'on rencontre dans le domaine des suspensions concentrées (Trappe et Weitz, 2000) et qui a été testée avec succès dans le cas des composites bois/polymère (Godard et al., 2009), mais aussi dans le cas de SBR chargé en noir de carbone (Mongruel et Cartault, 2006). On réalise donc un glissement des courbes de viscosité sur une courbe choisie comme référence. On choisit comme courbe de référence celle du mélange pur et l'on décale alors les autres courbes d'un facteur de glissement dépendant de la charge que l'on nomme «  $a_\phi$  » (on trace  $\eta / a_\phi$  en fonction de  $\dot{\gamma} a_\phi$ ). On obtient alors une courbe maîtresse (Fig.III.58) et les valeurs de coefficients de glissement indiquées Tableau III.7.

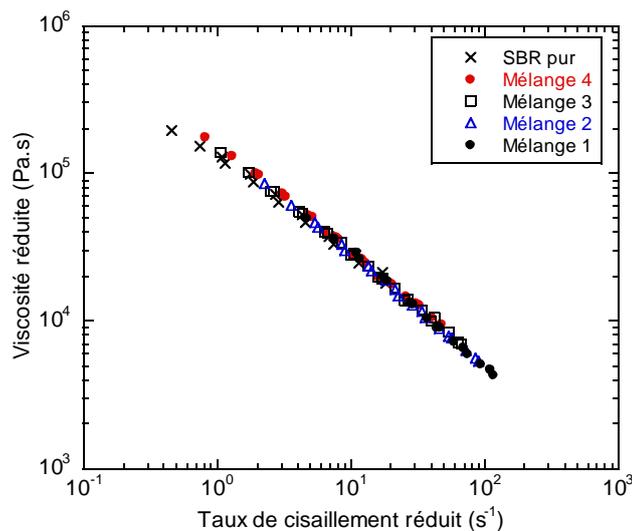


Fig.III.58. Courbe maîtresse d'évolution de la viscosité réduite en fonction du taux de cisaillement réduit (courbe de référence : SBR pur)

Matériau	Taux de charges (% massique)	Taux de charges (% volumique)	$a_\phi$
SBR pur	0	0	1
Mélange 4	16	9	2
Mélange 3	23	13,4	2,5
Mélange 2	28	16,8	4
Mélange 1	33	20,3	8

Fig.III.7. Valeurs des coefficients de glissement

Les courbes de viscosité (Fig.III.58) sont correctement superposées. On peut alors ajuster cette courbe maîtresse par une loi de Carreau-Yasuda (Fig.III.59).

$$\eta = \eta_0 a_\phi \left[ 1 + (\lambda a_\phi \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{m-1}{a}} \quad (\text{Eq.III.10})$$

avec  $\eta_0 = 2,5 \cdot 10^6 \text{ Pa.s}$ ,  $\lambda = 10,5 \text{ s}$ ,  $a = 0,36$  et  $m = 0,13$ . Comme pour la température, l'effet de la charge n'intervient que sur la viscosité limite et le temps caractéristique. Tout se passe comme si une augmentation de la charge, comme une chute de température, limitait la mobilité des chaînes.

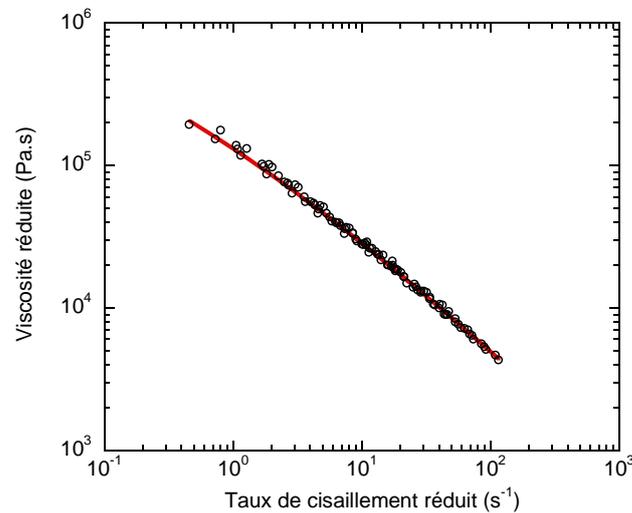


Fig.III.59. Loi de Carreau-Yasuda appliquée à la courbe maîtresse (courbe de référence : SBR pur)

Pour aller plus loin, il faut maintenant étudier l'évolution du facteur de glissement  $a_\phi$  en fonction du taux de charges. Pour décrire l'évolution du facteur  $a_\phi$ , Mongruel et Cartault (2006) ainsi que Godard et al. (2009) utilisent une loi de Krieger-Dougherty (1959) (Eq.III.12) :

$$a_\phi = a_{\phi_0} \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_{max}} \right)^{-[\eta]\phi_{max}} \quad (\text{Eq.III.12})$$

avec  $\phi_{max}$  la fraction volumique correspondant à un empilement maximal et  $[\eta]$  la viscosité intrinsèque.

Mongruel et Cartault (2006) trouvent une valeur de l'exposant  $[\eta]\phi_{max}$  de 2 et une valeur d'empilement maximal,  $\phi_{max}$ , de 0,55, dans le cas d'un SBR chargé en noir de carbone.

Dans le cas de sphères rigides,  $\phi_{max}$  vaut 0,64 et le produit  $[\eta]\phi_{max}$  a une valeur proche de 2 (Krieger et Dougherty, 1959 ; Quemada, 2006).

Nous effectuons la même analyse que Mongruel et Cartault (2006) et utilisons la loi de Krieger-Dougherty pour décrire l'évolution du facteur de glissement  $a_\phi$  en fonction de la fraction volumique (Fig.III.60).

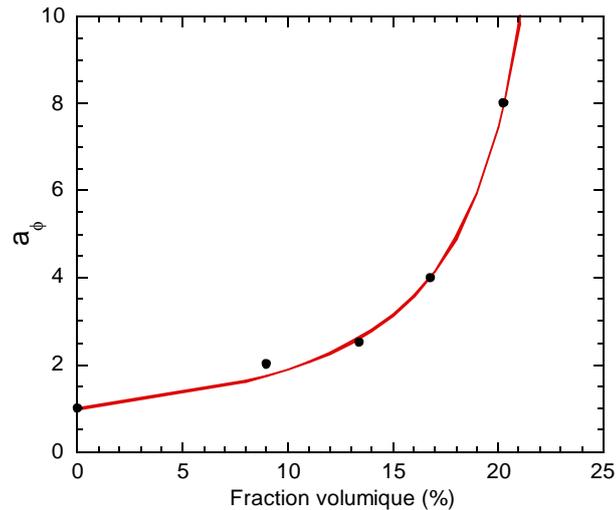


Fig.III.60. Evolution du facteur de glissement  $\alpha_\phi$  en fonction de la fraction volumique de noir de carbone

Ce type d'équation permet un bon lissage des facteurs de glissement expérimentaux. Le meilleur lissage est obtenu pour  $\phi_{max} = 0,25$  et  $[\eta]\phi_{max} = 1,25$ . Bien que cette valeur de  $\phi_{max}$  soit très faible, elle est proche de celle proposée par Merlin (2012) et généralement admise pour le noir de carbone. Elle reflète peut-être l'organisation particulière des agrégats de noir de carbone. Concernant la valeur de la viscosité intrinsèque, nous trouvons une valeur de 4,99 qui est proche de celle obtenue également par Merlin (2012) sur des formulations caoutchouc naturel/ noir de carbone ( $[\eta] = 4,8$ ).

Ces valeurs étant éloignées des valeurs habituelles des suspensions classiques et ne permettant pas de donner ici une signification physique, une deuxième approche est effectuée. En supposant que la loi de Krieger-Dougherty est applicable, la viscosité du fluide suspendant dépend du taux de cisaillement. Or le taux de cisaillement moyen local  $\dot{\gamma}_{micro}$  est différent de celui appliqué  $\dot{\gamma}_{macro}$  en raison de la présence des charges. Nous allons estimer ce taux de cisaillement moyen à partir des puissances dissipées. Une approche plus générale a déjà été proposée par plusieurs auteurs (Mills, 1985 ; Chateau et al., 2008). Nous écrivons donc que la puissance dissipée par l'écoulement macroscopique, incluant charge et élastomère, est égale à celle uniquement dissipée dans l'élastomère, soit :

$$\eta_{macro} * \dot{\gamma}_{macro}^2 * V_{macro} = \eta_{micro} * \dot{\gamma}_{micro}^2 * V_{macro}(1 - \phi) \quad (\text{Eq.III.13})$$

où  $\eta_{macro}$  est la viscosité du mélange chargé,  $\eta_{micro}$  celle de l'élastomère,  $\dot{\gamma}_{macro}$  le taux de cisaillement apparent du mélange,  $\dot{\gamma}_{micro}$  celui de l'élastomère entre les charges et  $V_{macro}$  le volume total considéré.

Or, d'après la loi de Krieger-Dougherty :

$$\frac{\eta_{macro}}{\eta_{micro}} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-[\eta]\phi_{max}} = \alpha_{\phi_2} \quad (\text{Eq.III.14})$$

Nommons ce rapport  $\alpha_{\phi_2}$  pour le différentier du  $\alpha_\phi$  utilisé précédemment.

En injectant III.14 dans III.13, on obtient donc :

$$\dot{\gamma}_{micro} = \dot{\gamma}_{macro} \left(\frac{\alpha_{\phi_2}}{1 - \phi}\right)^{1/2} \quad (\text{Eq.III.15})$$

Il apparaît donc préférable de faire un glissement du type :  $\eta_{macro} = a_{\phi_2} \eta \left( \dot{\gamma}_{macro} \left( \frac{a_{\phi_2}}{1-\phi} \right)^{1/2} \right)$  plutôt que  $\eta_{macro} = a_{\phi} \eta (\dot{\gamma}_{macro} a_{\phi})$ .

Le glissement des courbes de viscosité est donc de nouveau effectué en multipliant le taux de cisaillement réel par le facteur  $\left( \frac{a_{\phi_2}}{1-\phi} \right)^{1/2}$  et en divisant la viscosité par le facteur  $a_{\phi_2}$ . Les courbes de viscosité se superposent bien (Fig.III.61.a).

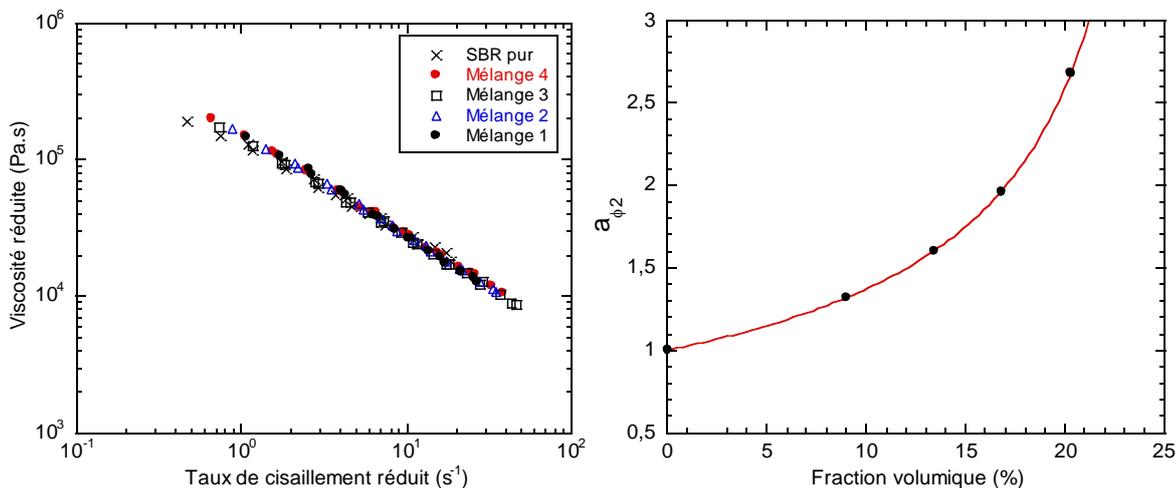


Fig.III.61. a. Courbe maîtresse d'évolution de la viscosité réduite en fonction du taux de cisaillement réduit (courbe de référence : SBR pur) ; b. Evolution du facteur de glissement  $a_{\phi_2}$  en fonction de la fraction volumique de noir de carbone

On obtient alors les valeurs suivantes pour le facteur de glissement (Tableau III.8) :

Matériau	Taux de charges (% massique)	Taux de charges (% volumique)	$a_{\phi_2}$
SBR pur	0	0	1
Mélange 4	16	9	1,32
Mélange 3	23	13,4	1,60
Mélange 2	28	16,8	1,96
Mélange 1	33	20,3	2,68

Tableau III.8. Valeurs des coefficients de glissement pour les différents matériaux ( $T = 70^{\circ}\text{C}$ )

Les valeurs pour l'empilement maximal  $\phi_{max}$  et le produit  $[\eta]\phi_{max}$  valent respectivement 0,26 et 0,65 (Fig.III.61.b). Concernant la viscosité intrinsèque, la valeur obtenue est proche de la valeur théorique de 2,5 ; cependant, pour la fraction d'empilement maximal, elle reste éloignée de la valeur de 0,55 obtenue pour les charges sphériques. C'est cette deuxième méthode de glissement qui est choisie pour la loi de viscosité générale proposée ci-après.

### III.2.4. Définition d'une loi de viscosité générale

En supposant que les effets de la charge ne sont pas modifiés par la température et que la température, quelle que soit la charge, influence la viscosité par la même loi d'Arrhénius, on peut réunir les résultats précédents et proposer une loi générale pour les mélanges SBR/noir de carbone. Nous préférons tout d'abord exprimer cette loi générale avec les facteurs de glissement dépendant de la charge obtenus avec la deuxième méthode de glissement, en raison de la signification plus physique du facteur de glissement. On obtient donc la loi de viscosité générale suivante :

$$\eta = \eta_0 a_T a_{\phi_2} \left[ 1 + \left( \lambda a_T \left( \frac{a_{\phi_2}}{1-\phi} \right)^{1/2} \dot{\gamma} \right)^a \right]^{\frac{m-1}{a}} \quad (\text{Eq.III.16})$$

avec  $a_{\phi_2} = \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_{max}} \right)^{-[\eta]\phi_{max}}$  et  $a_T(T) = \exp \left[ \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right]$  (Eq.III.17 & 18)

où :

$$\begin{array}{lll} \eta_0 = 2,5 \cdot 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}, & \phi_{max} = 26 \%, & E = 57\,700 \text{ J/mol}, \\ \lambda = 10,5 \text{ s}, & [\eta] = 2,5, & R = 8,314 \text{ J/K/mol}, \\ a = 0,36, & & T_{ref} = 343 \text{ K}, \\ m = 0,13. & & \end{array}$$

Cette hypothèse d'indépendance des effets de la charge avec la température resterait à vérifier. En effet, l'ajout de charge diminue la mobilité, donc agit de la même façon qu'une diminution de la température. De plus, selon Papon et al. (2001), dans les élastomères renforcés, il existe un gradient de température de transition vitreuse du polymère à proximité des charges. La température a donc certainement un effet sur les charges.

Notons cependant, que la définition de la loi de viscosité générale obtenue avec le premier glissement (identique sur le taux de cisaillement et sur la viscosité) permet d'effectuer une équivalence entre le taux de charge et la température. En effet, dans ce cas, à taux de cisaillement donné, la viscosité du matériau va dépendre essentiellement du facteur  $a_T a_\phi$  (Eq.III.19).

$$\eta = \eta_0 a_T a_\phi \left[ 1 + (\lambda a_T a_\phi \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{m-1}{a}} \quad (\text{Eq.III.19})$$

avec  $a_\phi = \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_{max}} \right)^{-[\eta]\phi_{max}}$  et  $a_T(T) = \exp \left[ \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right]$  (Eq.III.20 & 21)

où :

$$\begin{array}{lll} \eta_0 = 2,5 \cdot 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}, & \phi_{max} = 25 \%, & E = 57\,700 \text{ J/mol}, \\ \lambda = 10,5 \text{ s}, & [\eta] = 4,99, & R = 8,314 \text{ J/K/mol}, \\ a = 0,36, & & T_{ref} = 343 \text{ K}, \\ m = 0,13. & & \end{array}$$

Si l'on trace donc ce facteur  $a_T a_\phi$  en fonction du taux de charge à différentes températures, on obtient un diagramme permettant de comprendre les évolutions de viscosité des mélanges SBR/noir de carbone (Fig.III.62).

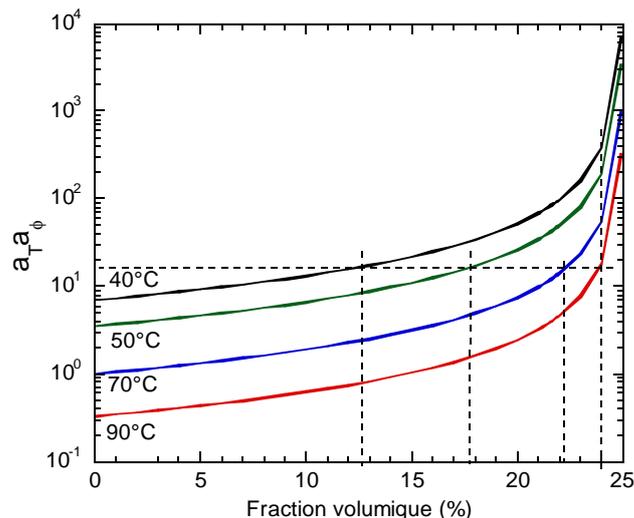


Fig.III.62. Evolution du produit des facteurs de glissement liés à la température et au taux de charge en fonction de la fraction volumique pour différentes températures

Globalement, la viscosité augmente quand le taux de charge augmente et quand la température diminue. Si l'on se place à une valeur donnée de  $a_T a_\phi$ , on peut définir des « équivalences » entre température et taux de charge : ainsi, un matériau à 24 vol% de charge à 90°C a une viscosité analogue à celle d'un matériau à 17,8 vol% de charge à 50°C ou à 12,6% à 40°C (Fig.III.62).

Enfin, la loi de viscosité générale définie plus haut (Eq.III.16) permet la prédiction du comportement du SBR (pur ou chargé) pour des températures où les caractérisations sont difficiles. Par exemple, pour une température de 30°C et le mélange SBR chargé à 33% en masse en noir de carbone, la loi de viscosité générale nous donne :

$$\eta = 2,9 \cdot 10^8 [1 + (1221 \dot{\gamma})^{0,36}]^{-2,42} \quad (\text{Eq.III.22})$$

Cette loi est valable :

- jusqu'à une contrainte critique  $\tau_c$  définie par :  $\tau = \tau_{c0} + A\phi$   
avec  $\tau_{c0} = 0,38$  MPa et  $A = 7,3 \cdot 10^{-3}$  pour  $\phi$  exprimé en %,  
ou
- un taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$ , défini par :  $\dot{\gamma}_c(T) = \dot{\gamma}_{c0} \cdot \exp \left[ -\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right]$   
avec  $\dot{\gamma}_{c0} = 9 \text{ s}^{-1}$ .

Ainsi, le mélange SBR chargé à 33% en masse en noir de carbone à 30°C verrait un changement radical de comportement pour une contrainte critique ou un taux de cisaillement critique de, respectivement, 0,53 MPa ou  $0,62 \text{ s}^{-1}$ .

### III.3. Conclusion

Une caractérisation rhéologique d'un SBR pur et de SBR chargés en noir de carbone (à différents taux de charges) a été réalisée en rhéométrie capillaire, dans la gamme de température de 90°C à 40°C. La courbe d'écoulement des matériaux présente une première branche stable, suivie par un plateau et éventuellement une deuxième branche. On a donc un comportement qui semble similaire à celui des polymères linéaires, mais avec l'apparition précoce d'instabilités de volume, souvent vues pour les polymères ramifiés, qui perturbent les conditions d'écoulement et rendent les interprétations plus complexes. Notons de plus qu'aucune zone oscillante n'est présente et qu'il reste difficile, à ce jour, d'expliquer à quel phénomène physique le plateau observé correspond.

Pour le SBR pur, en dessous de la contrainte critique, la dépendance de la viscosité en fonction du taux de cisaillement peut être définie par une loi de Carreau-Yasuda. Au-delà de cette contrainte, le matériau change de comportement, mais aucune interprétation nette des phénomènes se déroulant n'est faite à ce jour. Il est probable que l'on trouve à la fois du glissement fort à la paroi et des instabilités volumiques. La contrainte critique ne dépend pas de la température. Par contre, le taux de cisaillement critique est très thermodépendant : le changement de régime d'écoulement apparaît d'autant plus tôt que la température est basse.

Pour les matériaux chargés, en dessous de la contrainte critique, il y a un glissement faible et la dépendance de la viscosité en fonction du taux de cisaillement peut être définie en première approximation par une loi puissance. Au-delà de cette contrainte critique, un glissement macroscopique existe et une vitesse de glissement peut être estimée si les données expérimentales sont suffisantes.

La réalisation de superpositions temps-température permet d'obtenir le comportement du matériau, et donc de définir la loi de comportement, sur une plus large gamme de taux de cisaillement. Le dépouillement des données en Branche I (pas de glissement) permet l'obtention de la courbe de viscosité et la détermination des paramètres des lois rhéologiques choisies. Pour le SBR pur, une loi de type Carreau-Yasuda a été retenue, tandis que, pour le SBR chargé à 33% en masse en noir de carbone (Mélange 1), une loi puissance permet une bonne corrélation avec les données expérimentales. Ces lois rhéologiques, une fois déterminées, permettent ensuite de prédire le comportement des matériaux à plus basse température, pour peu que de nouveaux phénomènes n'interviennent pas pour perturber ce comportement. Les paramètres critiques (contrainte et taux de cisaillement) évoluent avec la température comme dans le cas du SBR pur.

Quand elles sont suffisamment nombreuses, le dépouillement des données en Branche II permet la quantification de la vitesse de glissement, au moins en ordre de grandeur.

La caractérisation de mélanges à différents taux de charges nous a permis de mettre en évidence l'influence de ce paramètre sur la contrainte critique. Cette dernière augmente linéairement avec le taux de charges. Cependant, bien que le taux de cisaillement critique dépende de la température, aucune variation monotone de ce paramètre avec le taux de charge n'existe. De plus, il est possible d'effectuer des superpositions temps/taux de charge, qui permettent, à température donnée, d'obtenir une courbe maîtresse. Il est alors possible de définir une loi de comportement générale pour les mélanges SBR/noir de carbone, basée sur une loi de type Carreau-Yasuda, dans laquelle la viscosité limite et le temps caractéristique dépendent à la fois de la température et du taux de charge, respectivement au travers d'expression de type Arrhénius et Krieger-Dougherty. A partir de ces résultats, nous pouvons établir un diagramme permettant de trouver facilement des « équivalences » de viscosité pour ces matériaux, en fonction de leur taux de charge et de leur température.



# CHAPITRE IV.

## CARACTÉRISATION RHÉOLOGIQUE DU NR PUR ET CHARGÉ

---

<b>IV.1. Caractérisation rhéologique du NR pur et chargé - Résultats .....</b>	<b>151</b>
IV.1.1. Caractérisation du NR pur .....	151
IV.1.2. Caractérisation du NR chargé .....	159
<b>IV.2. Etude du rhéodurcissement .....</b>	<b>172</b>
IV.2.1. Observations du phénomène.....	172
IV.2.2. Méthode de dépouillement .....	173
<b>IV.3. Comparaison rhéologique du NR pur et chargé - Discussion .....</b>	<b>179</b>
<b>IV.4. Conclusion.....</b>	<b>181</b>



## IV.1. Caractérisation rhéologique du NR pur et chargé - Résultats

Le deuxième matériau de l'étude est le caoutchouc naturel, noté NR dans la suite. Cette partie concerne la caractérisation rhéologique en rhéométrie capillaire d'un NR pur et d'un NR chargé à 33% en masse en noir de carbone.

### IV.1.1. Caractérisation du NR pur

De même qu'elle a été effectuée pour le SBR, une étude du NR pur est réalisée en premier dans le but de distinguer les phénomènes dus à la présence de charges de ceux intrinsèques à la matrice NR. Dans cette partie est détaillée la caractérisation rhéologique du NR pur pour la gamme de température de 90°C à 50°C.

#### IV.1.1.1 Dépouillement pour chaque température

De même que pour le SBR, on présente tout d'abord, pour chacune des températures d'essai, le dépouillement réalisé pour l'obtention des courbes d'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement apparent obtenues pour chacun des diamètres utilisés.

##### IV.1.1.1.a. Température de 90°C

L'obtention de paliers de pression stables dans le temps (Fig.IV.1) permet de confirmer que l'écoulement est établi. Notons néanmoins qu'une moins bonne stabilité est obtenue avec le NR, comparé au SBR.

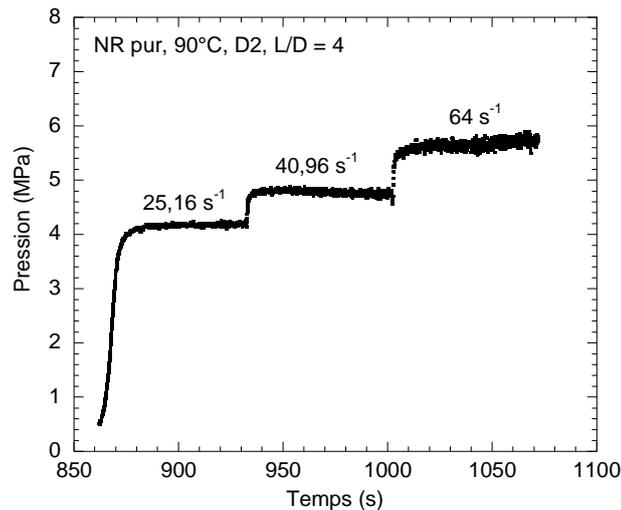


Fig. IV.1. Evolution de la pression en fonction du temps (SBR pur, T° = 90°C, D2, L/D = 4)

Les valeurs des pressions pour les différents rapports L/D et différents diamètres à la température de 90°C sont en Annexe IV.1.1.

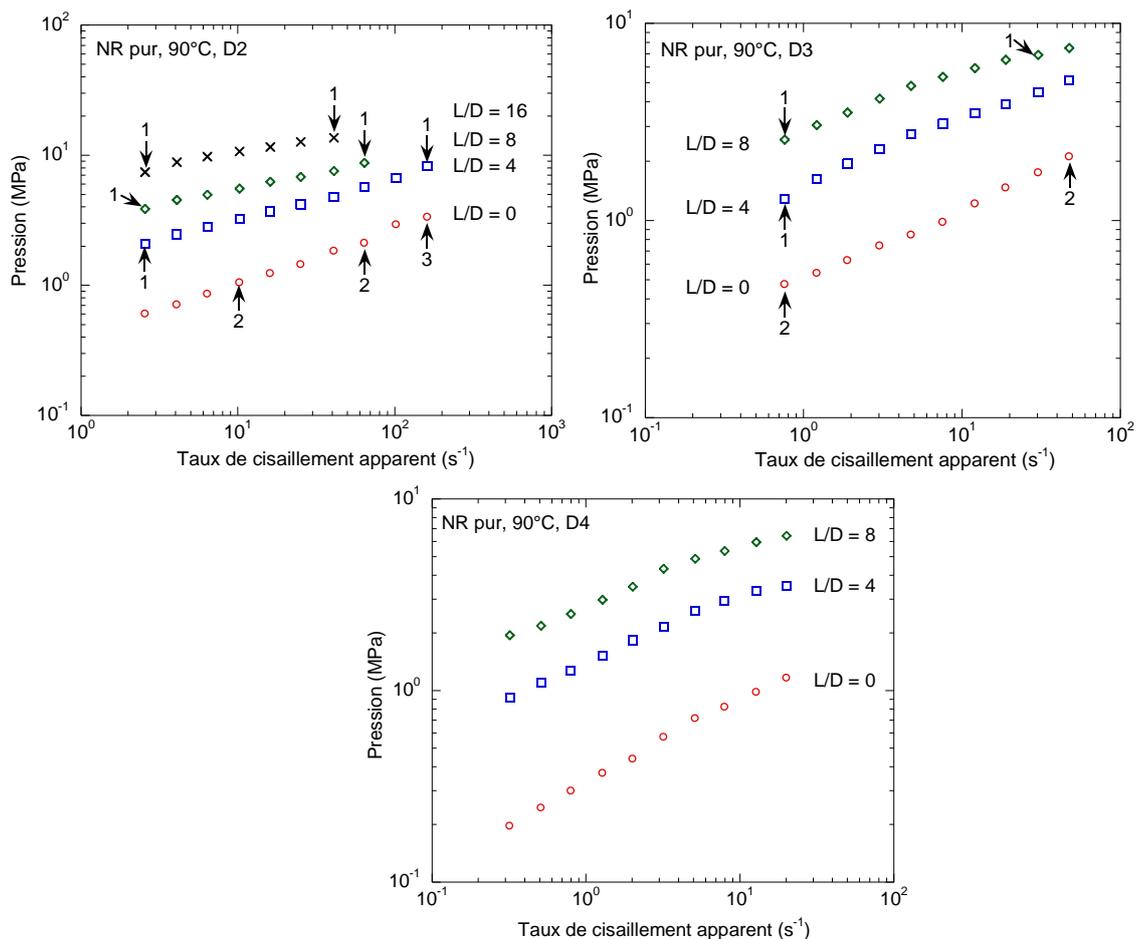
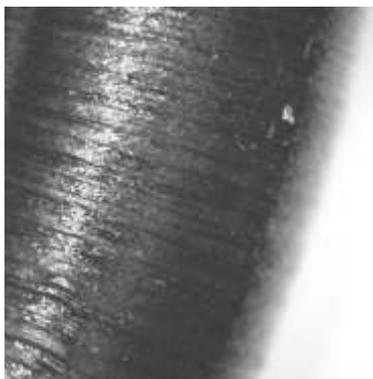


Fig. IV.2. Evolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents rapports L/D aux différents diamètres (NR pur, T°=90°C)

Pour tous les diamètres, la pression augmente avec le taux de cisaillement et est d'autant plus élevée que la longueur du capillaire est grande (Fig.IV.2).

L'aspect des joncs a été observé et indiqué sur une partie des courbes d'évolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour chacun des diamètres et rapport L/D. Une numérotation a été adoptée pour désigner les différents aspects observés dont voici la signification :

- 1 : aspect lisse
- 2 : défaut de type surface
- 3 : défaut volumique.



90°C, D3, (2) : défaut de surface



90°C, D2, (3) : défaut volumique

Notons que les points sans numérotations sont des points pour lesquels l'aspect du jonc n'a pas pu être déterminé.

Afin de corriger les effets d'entrée et dans le but de déterminer la contrainte réelle à la paroi, la correction de Bagley est appliquée. Les points expérimentaux sont correctement alignés (Fig.IV.3). Notons que la régression est supérieure ou égale à 0,998.

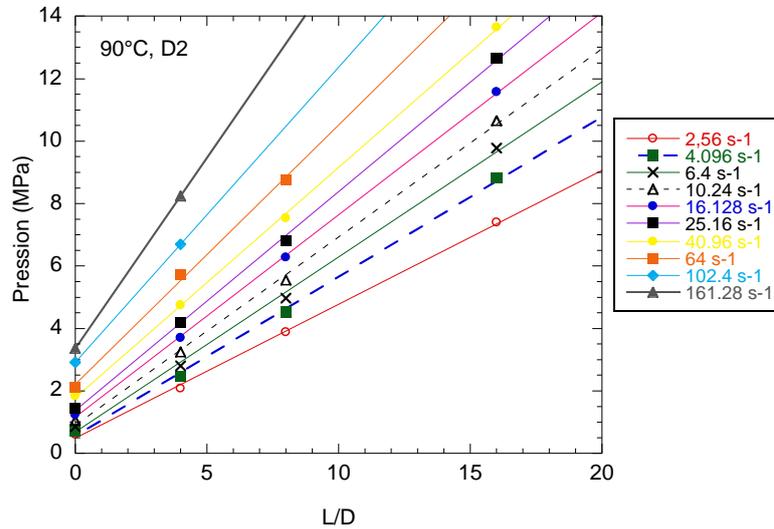


Fig. IV.3. Courbes de Bagley (NR pur,  $T^{\circ} = 90^{\circ}\text{C}$ , D2,  $L/D = 0, 4, 8$  et  $16$ )

La contrainte réelle à la paroi est déterminée à l'aide des pentes des droites correspondant à chaque taux de cisaillement et son évolution est tracée à la Figure IV.4. Comme pour le SBR pur, une rupture de pente est observée, dans le cas des diamètres de 3 et 4 mm ici.

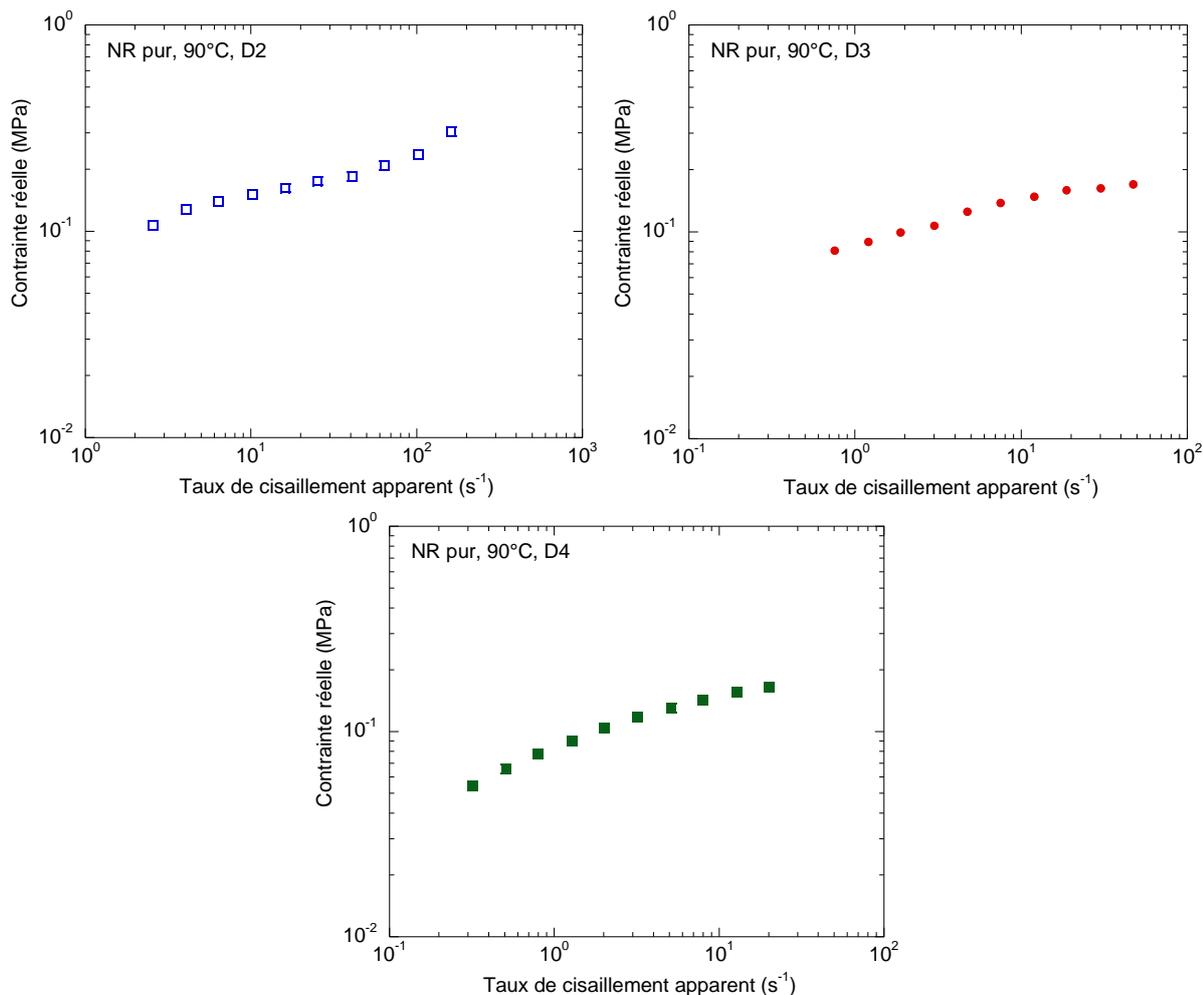


Fig.IV.4. Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (NR pur,  $T^{\circ} = 90^{\circ}\text{C}$ )

Si l'on compare les courbes d'écoulement correspondant aux différents diamètres, on obtient une bonne superposition (Fig.IV.5).

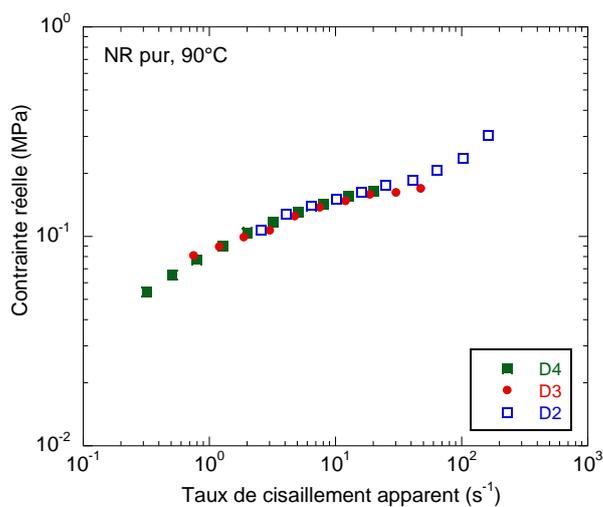


Fig.IV.5. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (NR pur,  $T^{\circ} = 90^{\circ}\text{C}$ )

On remarque, aux hauts taux de cisaillements, une augmentation de la contrainte, avec une pente supérieure à celle observée à faible cisaillement. On peut donc penser que cette reprise de contrainte est due à un rhéodurcissement du matériau. Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique (Chapitre I, §I.1.3), certains auteurs (Folt et al., 1971 a), lors de la caractérisation d'un NR cru en rhéométrie capillaire, ont constaté une augmentation de la pression importante lors de l'écoulement. Les auteurs ont analysé cela comme étant le signe de la mise en place d'un phénomène de cristallisation. Le caoutchouc naturel est capable de cristalliser lors d'un écoulement en rhéométrie capillaire grâce à la grande stéréorégularité du NR et à la combinaison de deux phénomènes : les pressions élevées et l'orientation des chaînes lors de l'écoulement au travers de telles géométries. Dans la littérature, ce phénomène de cristallisation sous contrainte est souvent mis en évidence sur les courbes de viscosité où une augmentation est constatée. Il semble donc que l'on ait un comportement en deux parties avec une première partie sans rhéodurcissement et une deuxième partie avec du rhéodurcissement correspondant à un phénomène de cristallisation sous contrainte.

**IV.1.1.1.b. Température de 70°C**

Les valeurs de pression pour les différents diamètres et rapports L/D sont en Annexe IV.2.1.

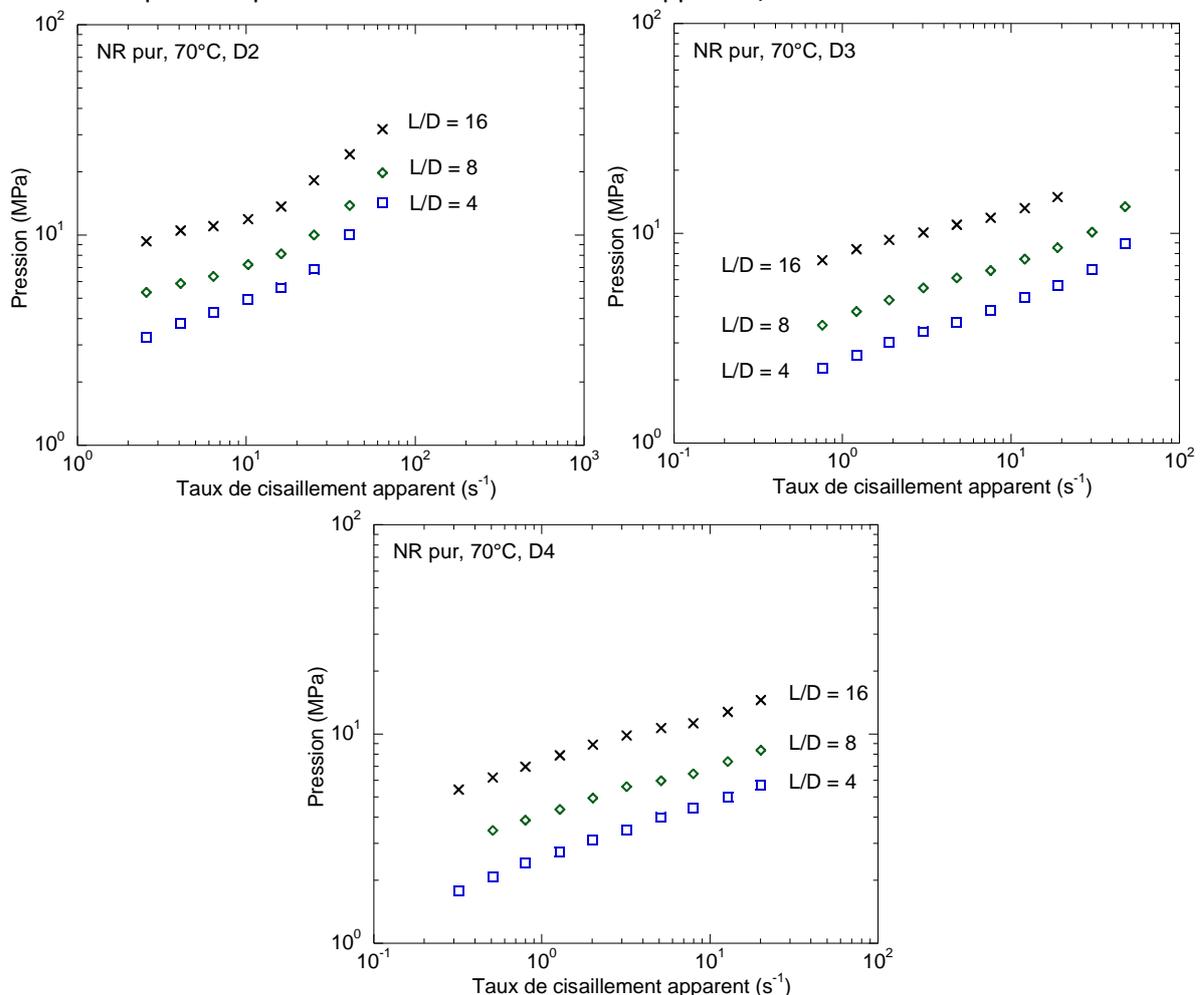


Fig. IV.6. Evolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents rapports L/D aux différents diamètres (NR pur, T=90°C)

On remarque sur les courbes d'évolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent, une montée de la pression importante, pour les diamètres de 2 et 3 mm, aux hauts taux de cisaillements (Fig.IV.6).

La figure IV.7 montre les courbes de contraintes obtenues après corrections de Bagley. Le comportement en deux parties (avec et sans rhéodurcissement) est ici confirmé et est plus visible lorsque l'on superpose les trois diamètres (Fig.IV.8).

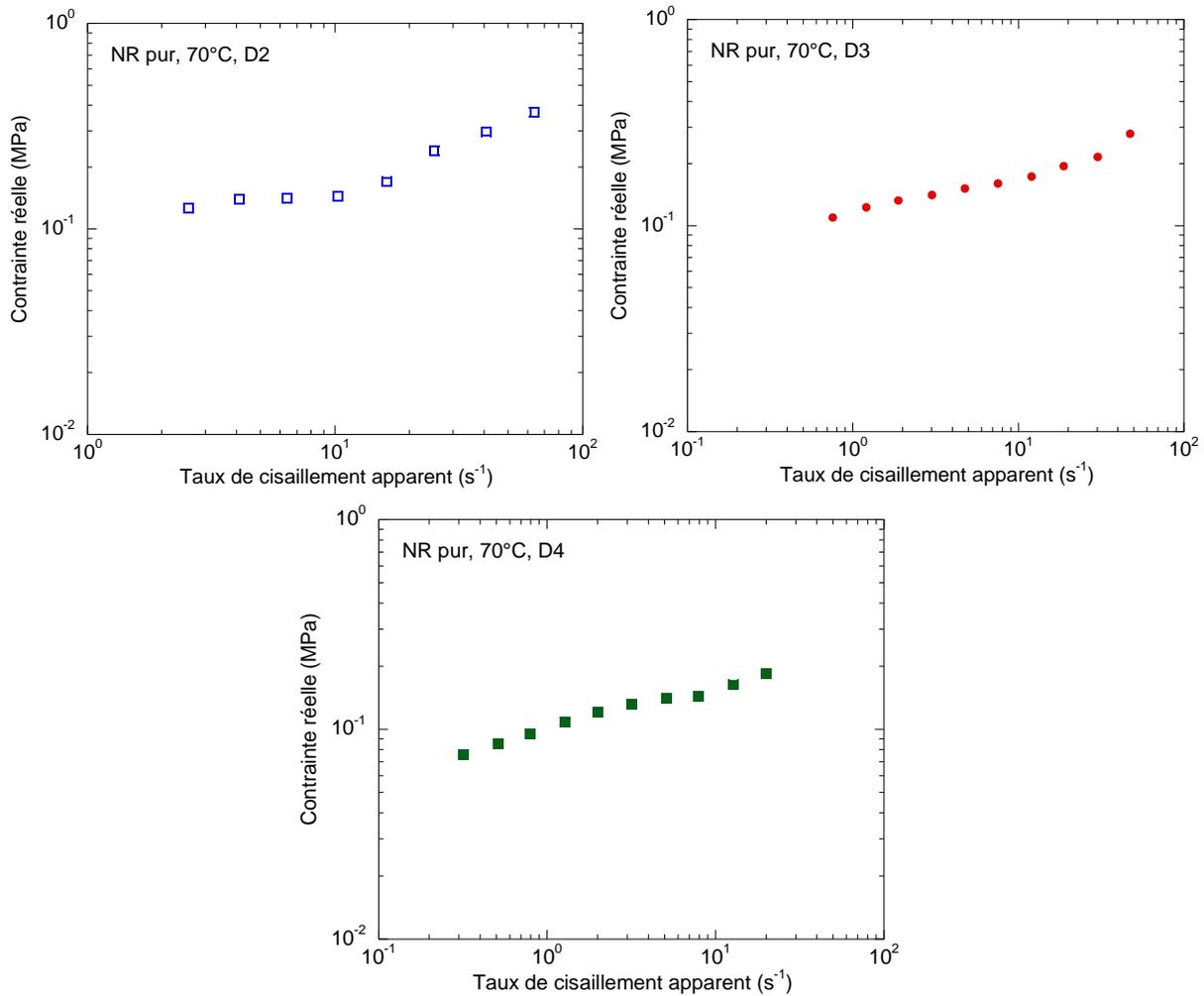


Fig.IV.7. Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (NR pur,  $T^\circ = 70^\circ C$ )

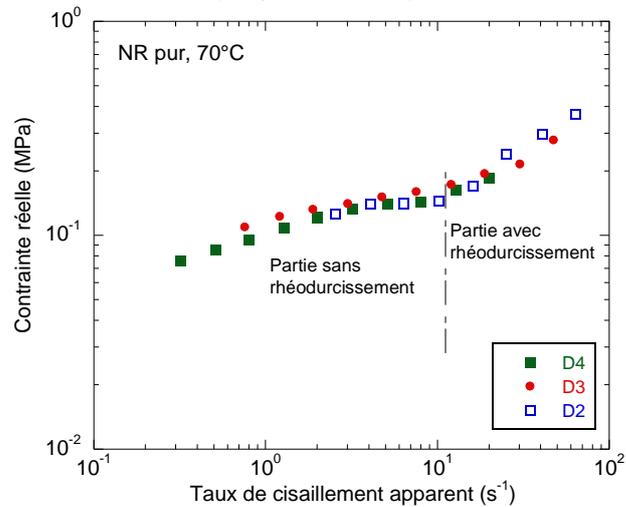


Fig.IV.8. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (NR pur,  $T^\circ = 70^\circ C$ )

Dans la littérature, la mise en place du phénomène de cristallisation sous contrainte est mise en évidence par une augmentation de la viscosité. En dépouillant la courbe de contrainte en termes de viscosité sur toute la gamme des taux de cisaillements balayée, on obtient l'évolution de viscosité apparente suivante (Fig.IV.9) :

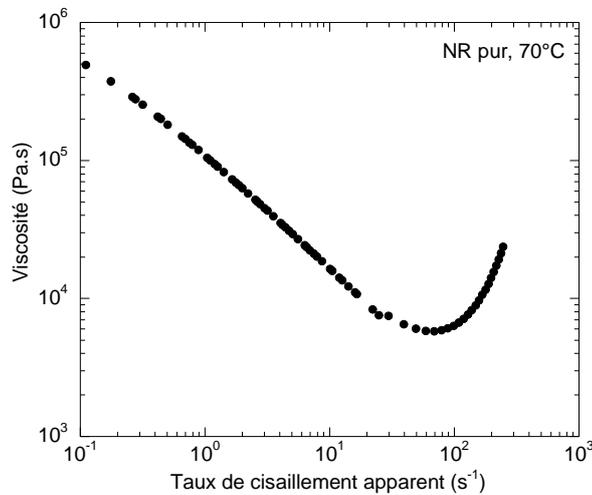


Fig.IV.9. Courbe de viscosité apparente (NR pur, 70°C)

On observe, comme dans la littérature (Folt et al., 1971), une augmentation de la viscosité avec le taux de cisaillement. L'hypothèse d'une cristallisation sous contrainte pour expliquer le phénomène de rhéodurcissement observé semble donc être confirmée.

Dans la suite, nous utiliserons la partie de courbe sans rhéodurcissement pour la détermination de la loi de viscosité et nous analyserons indépendamment le phénomène de rhéodurcissement à l'aide de la deuxième partie de courbe.

#### IV.1.1.1.c. Température de 50°C

Les valeurs de pression pour les différents rapports L/D sont en Annexe IV.3.1.

Comme précisé plus haut, lors de la caractérisation en rhéométrie capillaire du NR pur, nous rencontrons des problèmes de stabilité de la pression et/ ou de non répétabilité. Ces phénomènes se font de plus en plus ressentir lorsque la température diminue. La caractérisation à 50°C, étant devenue difficile, n'a été effectuée que pour le diamètre de 4 mm (Fig.IV.10).

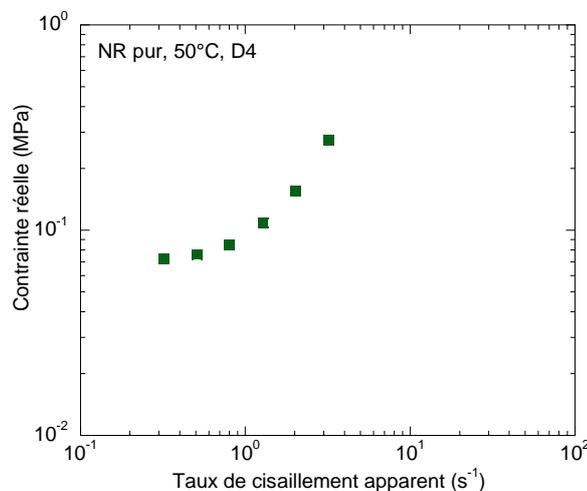


Fig.IV.10. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour le diamètre de 4 mm (NR pur, T° = 50°C)

A la température de 50°C, seule la partie avec le phénomène de rhéodurcissement du matériau est visible. Les instabilités observées sur la pression sont donc certainement dues au phénomène de rhéodurcissement qui a lieu dès les faibles taux de cisaillement ( $\dot{\gamma} = 0,41 \text{ s}^{-1}$ ) à 50°C.

#### IV.1.1.2 Etude de l'effet de la température

Les courbes de contraintes pour les différents diamètres aux trois températures sont reportées figure IV.11. Contrairement au SBR pour lequel les courbes de contraintes étaient bien distinctes les unes des autres pour les différentes températures (à faible taux de cisaillement), dans le cas du NR pur, peu de différence est observée entre les températures de 90°C et de 70°C. Concernant la courbe de contrainte à 50°C, on remarque qu'elle vient croiser celle à 70°C. La caractérisation à 50°C n'est donc pas exploitable pour la superposition temps-température.

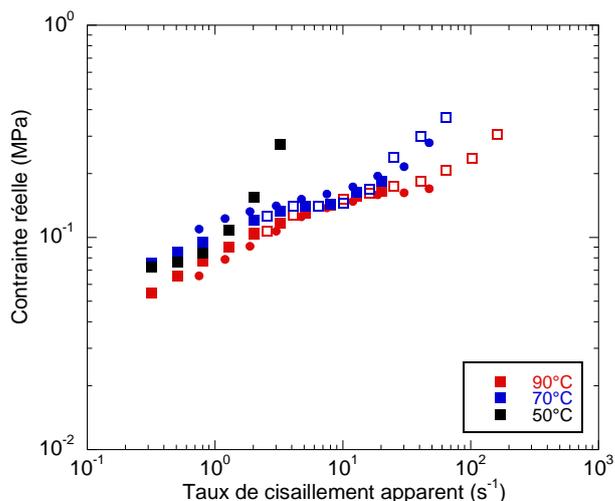


Fig.IV.11. Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différentes températures d'essai (NR pur) (symboles : ■ = D4, ● = D3, □ = D2)

Comme pour le SBR, une superposition temps-température est réalisée afin d'obtenir le comportement thermodépendant (Fig.IV.12). La courbe à la température de 70°C est celle prise comme courbe de référence. On constate que le principe de superposition temps-température s'applique correctement sur toute la gamme de cisaillement, aussi bien avant qu'après le rhéodurcissement.

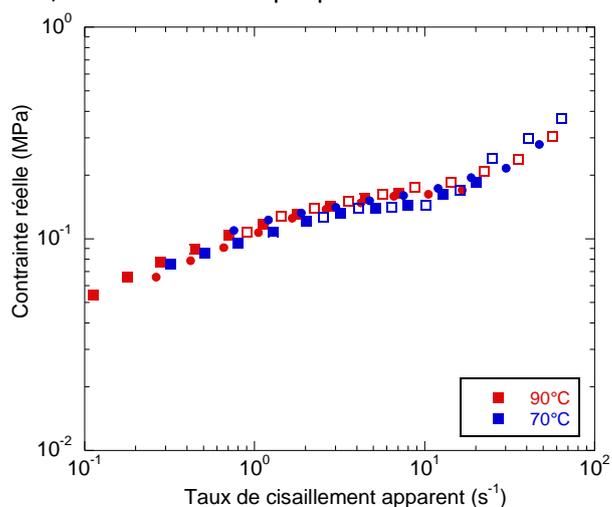


Fig.IV.12. Principe de superposition temps-température appliqué aux courbes d'évolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent (NR pur,  $T_{ref} = 70^\circ\text{C}$ ) (symboles : ■ = D4, ● = D3, □ = D2)

On trouve une valeur du coefficient de glissement,  $a_T$ , de 0,35 pour la température de 90°C.

La thermodépendance du coefficient de glissement  $a_T$  peut être définie par une loi d'Arrhénius (Eq.IV.1):

$$a_T(T) = \exp \left[ \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (\text{Eq.IV.1})$$

On trouve une énergie d'activation de 54 000 J/mol. Dimier (2003) obtient des valeurs d'énergie d'activation de 68 100 J/mol et de 53 680 J/mol respectivement pour un caoutchouc naturel cru et pour un caoutchouc naturel contenant de l'acide stéarique (2 pce) et de l'oxyde de zinc (5 pce). Portal (2008) obtient, quant à lui, pour un caoutchouc naturel cru, une énergie d'activation de 43 500 J/mol.

#### IV.1.1.3 Courbe de viscosité

La courbe maîtresse de la figure IV.12 va nous servir à déterminer le comportement visqueux du NR pur à l'aide des données de la partie sans rhéodurcissement. Après avoir effectué les corrections de Rabinowitsch pour corriger le taux de cisaillement apparent, nous pouvons tracer la courbe de viscosité (Fig.IV.13).

En première approximation, on peut utiliser la loi puissance (Eq.IV.2) pour décrire l'évolution de la viscosité, car elle permet d'obtenir de façon assez simple les valeurs de consistance et d'indice de pseudo-plasticité.

$$\eta = K \dot{\gamma}^{m-1} \quad (\text{Eq.IV.2})$$

où  $\eta$  : viscosité (Pa.s)  
 $K$  : consistance (Pa.s<sup>m</sup>)  
 $m$  : indice de pseudo-plasticité

On obtient ici  $m = 0,216$  et  $K = 100\,000$  Pa.s<sup>m</sup>. Ramos de Valle et Aramburo (1981), pour un NR cru, obtiennent des valeurs d'indices de pseudoplasticité variant entre 0,24 et 0,12 pour des températures variant respectivement de 120°C à 140°C. Ils ne donnent malheureusement pas les valeurs de consistances correspondantes. Dimier et al. (2004) utilisent un lissage de type loi de Carreau-Yasuda et obtiennent un indice de pseudoplasticité de 0,22 et viscosité limite de 120 000 Pa.s.

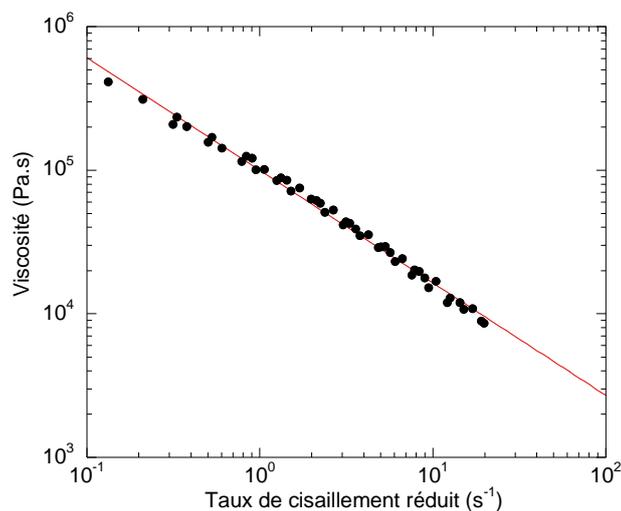


Fig.IV.13. Courbe de viscosité à 70°C (obtenue avec la superposition temps-température) et ajustement en loi puissance (NR pur)

#### IV.1.2. Caractérisation du NR chargé

Après avoir caractérisé le NR pur, nous caractérisons le mélange NR/noir de carbone, chargé à 33 % en masse de noir de carbone, appelé dans la suite « NR chargé ». Ce mélange est celui qui est utilisé dans les applications finales dans l'industrie du pneumatique.

### IV.1.2.1 Dépouillement pour chaque température

On présente ici, pour chacune des températures d'essai, le dépouillement réalisé pour l'obtention des courbes d'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement apparent obtenues pour chacun des diamètres utilisés.

#### IV.1.2.1.a. Température de 90°C

L'obtention de paliers de pression stables dans le temps (Fig.IV.14) permet de confirmer que l'écoulement est établi. Les valeurs des pressions pour les différents rapports L/D et différents diamètres à la température de 90°C sont en Annexe IV.4.1.

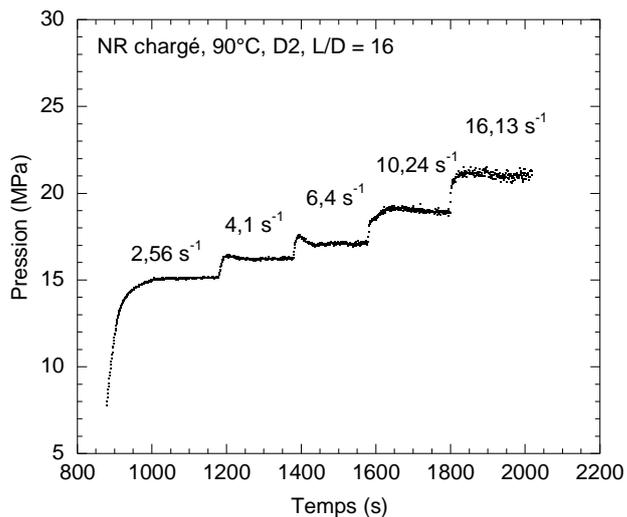


Fig. IV.14. Evolution de la pression en fonction du temps (NR chargé,  $T^{\circ} = 90^{\circ}C$ , D2, L/D = 16)

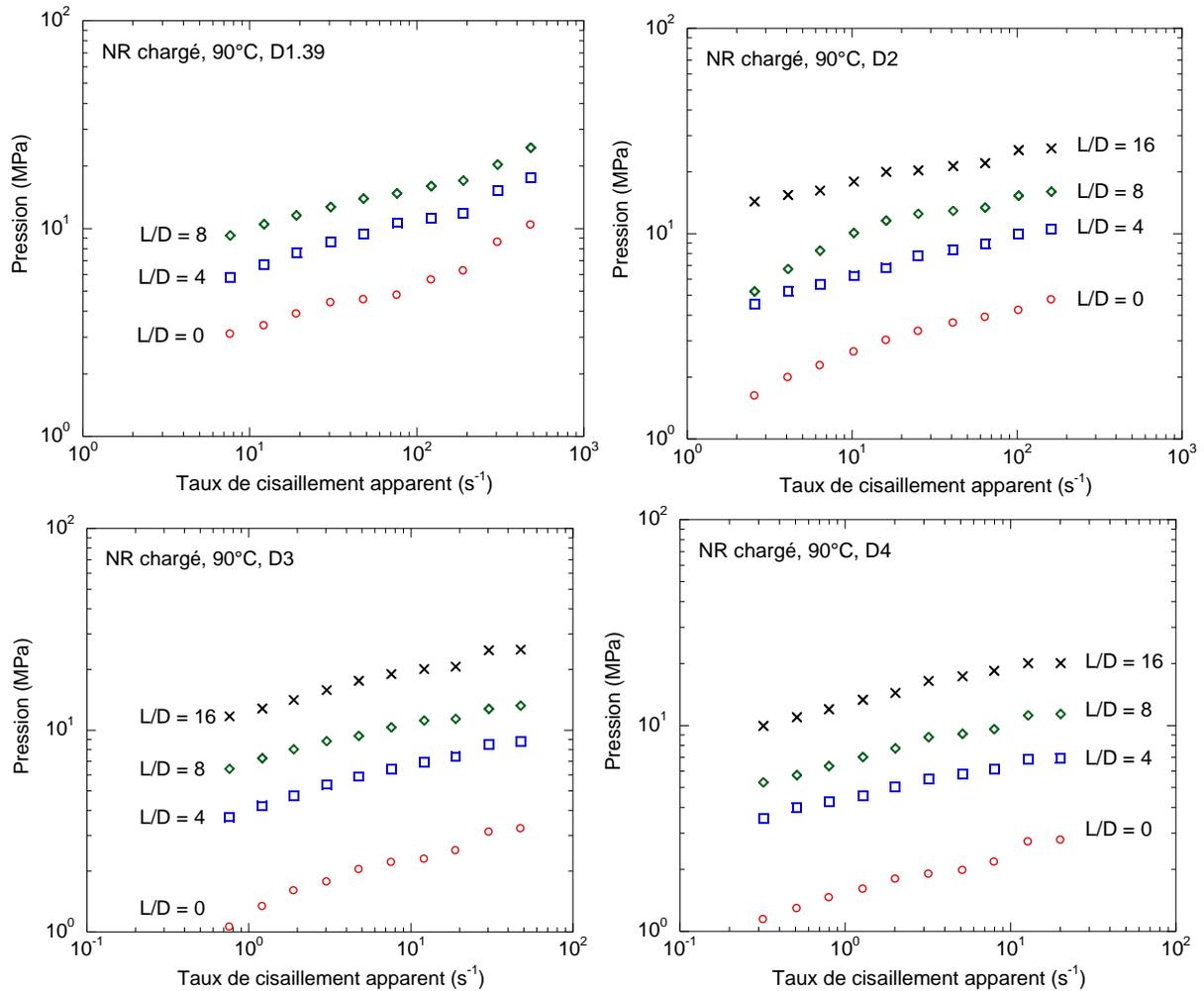


Fig.IV.15. Evolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents rapports L/D aux différents diamètres (NR chargé, T°=90°C)

Comme nous avons pu l'observer sur les courbes de pression du NR pur, on remarque encore ici une augmentation de la pression importante dans le cas du diamètre 1,39 mm (Fig IV.15). Cette augmentation est attribuée au rhéodurcissement.

Afin de corriger les effets d'entrée et dans le but de déterminer la contrainte réelle à la paroi, la correction de Bagley est appliquée. Les points expérimentaux sont correctement alignés (Fig.IV.16). Notons que la régression est supérieure ou égale à 0,998.

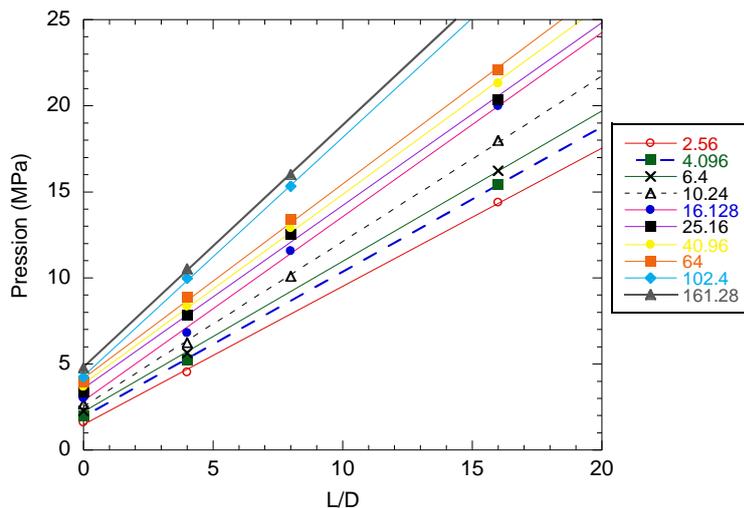


Fig. IV.16. Courbes de Bagley (NR chargé,  $T^\circ = 90^\circ\text{C}$ ,  $D_2$ ,  $L/D = 0, 4, 8$  et  $16$ )

Le rhéodurcissement, observé sur les courbes de pression pour le diamètre de 1,39 mm, se retrouve aussi sur la courbe d'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement apparent (Fig IV.17).

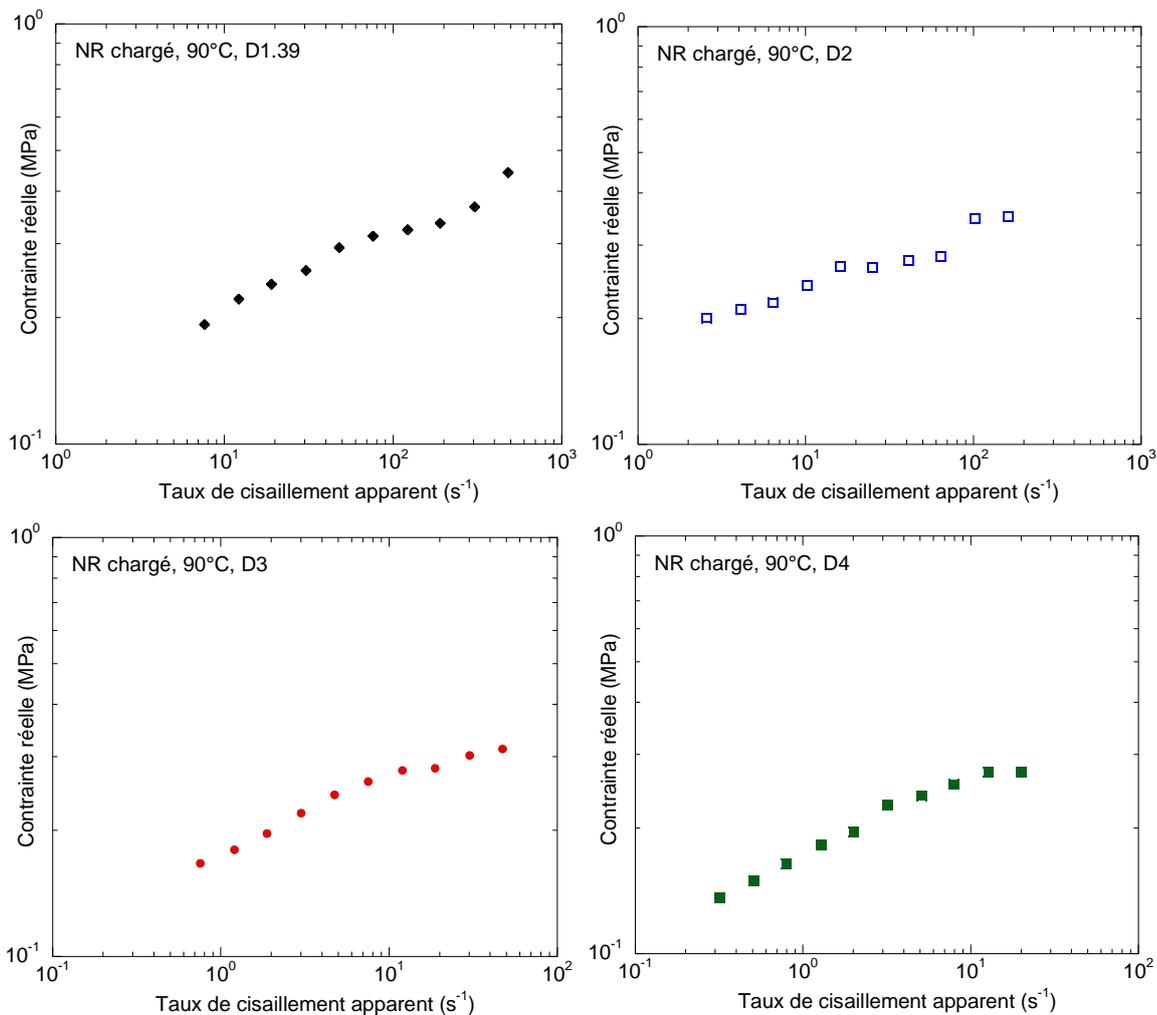


Fig. IV.17. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (NR chargé,  $T^\circ = 90^\circ\text{C}$ )

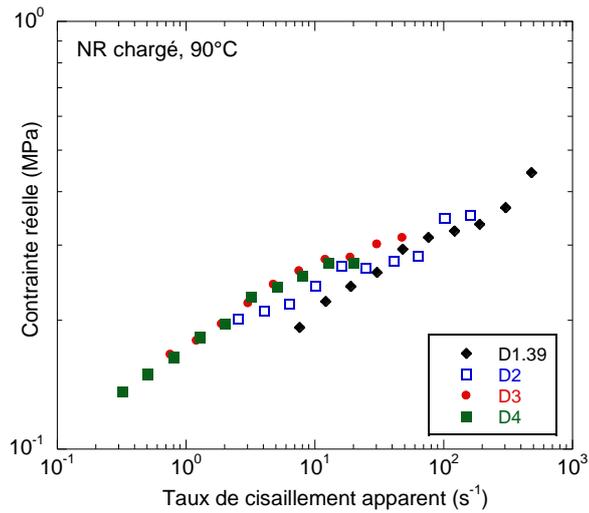


Fig.IV.18. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (NR chargé,  $T^\circ = 90^\circ\text{C}$ )

On retrouve le comportement en deux parties (avec et sans rhéodurcissement), observé dans le cas du NR pur, uniquement pour le diamètre de 1,39 mm. La figure IV.18 montre que la superposition de tous les diamètres n'est pas très bonne et que les diamètres de 1,39 mm et de 2 mm se trouvent décalés sur toute la gamme des taux de cisaillement balayée. On peut alors se demander si ce décalage n'est pas un effet d'un glissement du matériau à la paroi. Les diamètres de 1,39 mm, de 2 mm et de 3 mm étant classés par ordre croissant (Fig.IV.19), nous appliquons la méthode de Mooney (1931) (Fig.IV.20).

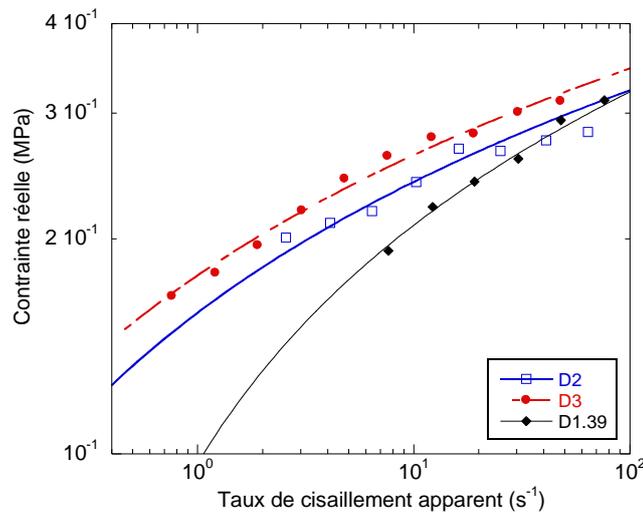


Fig.IV.19. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les diamètres de 3, 2 et 1,398 mm (zoom sur les faibles taux de cisaillement, NR chargé,  $T^\circ = 90^\circ\text{C}$ )

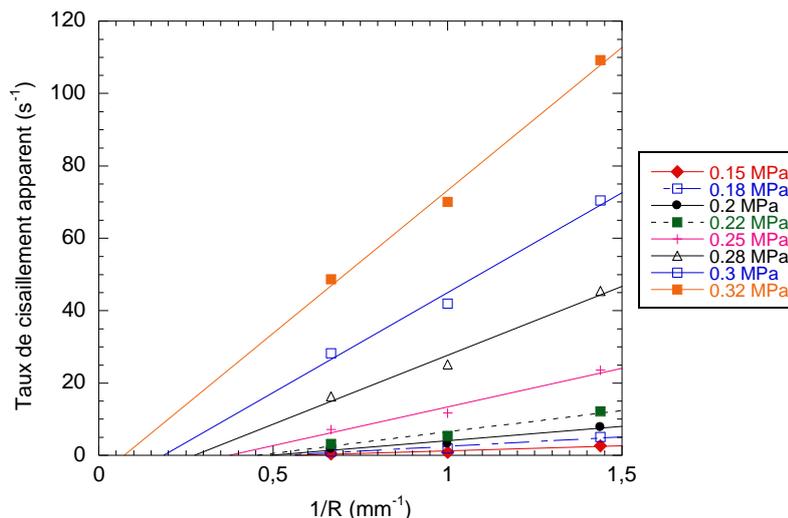


Fig.IV.20. Application de la méthode de Mooney (NR chargé,  $T^{\circ} = 90^{\circ}\text{C}$ )

On constate ici que la méthode de Mooney n'est pas applicable (ordonnées à l'origine négatives). Nous appliquons alors les méthodes de Geiger (1989) (Fig.IV.21.a) et de Wiegrefe (1991) (Fig.IV.21.b).

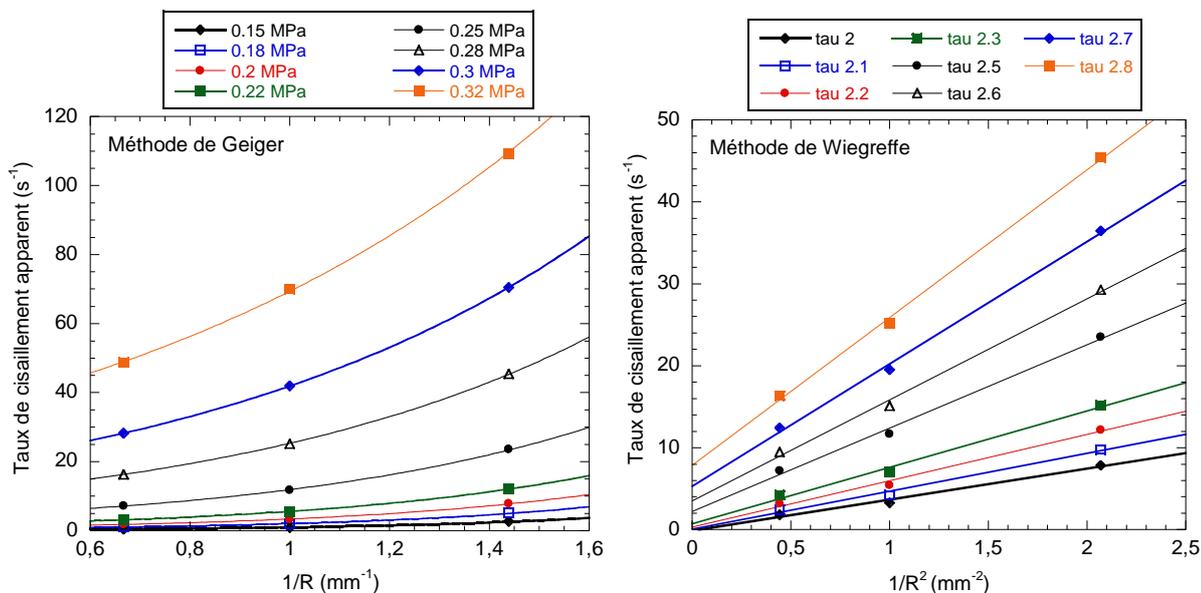


Fig.IV.21. a. Application de la méthode de Geiger, b. Application de la méthode de Wiegrefe (NR chargé,  $T^{\circ} = 90^{\circ}\text{C}$ )

On remarque que les lissages sont bons (régressions supérieures ou égales à 0,999), nous pouvons donc en déduire les évolutions des vitesses de glissement obtenues avec ces deux méthodes (Fig.IV.22).

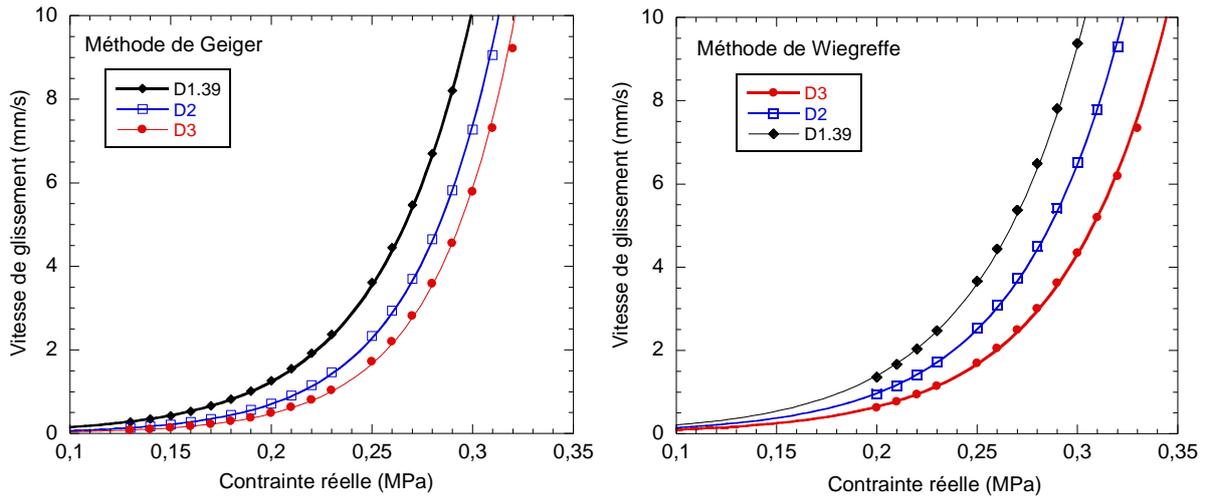


Fig.IV.22. a. Evolution de la vitesse de glissement en fonction de la contrainte, obtenue par la méthode de Geiger, b. Evolution de la vitesse de glissement en fonction de la contrainte, obtenue par la méthode de Wiegreffe (NR chargé,  $T^{\circ} = 90^{\circ}\text{C}$ )

On remarque que l'effet du diamètre sur la vitesse de glissement est moins important avec la méthode de Geiger qu'avec la méthode de Wiegreffe. Rappelons ici qu'une dépendance de la vitesse de glissement avec le diamètre est difficile à utiliser dans un modèle d'écoulement. La comparaison des vitesses de glissement, à diamètre fixé, obtenues avec les deux méthodes montre qu'elles sont très peu différentes (Fig.IV.23). Si l'on se place à une contrainte inférieure à 0,3 MPa, la vitesse de glissement, selon le diamètre, est inférieure ou égale à 8 mm/s.

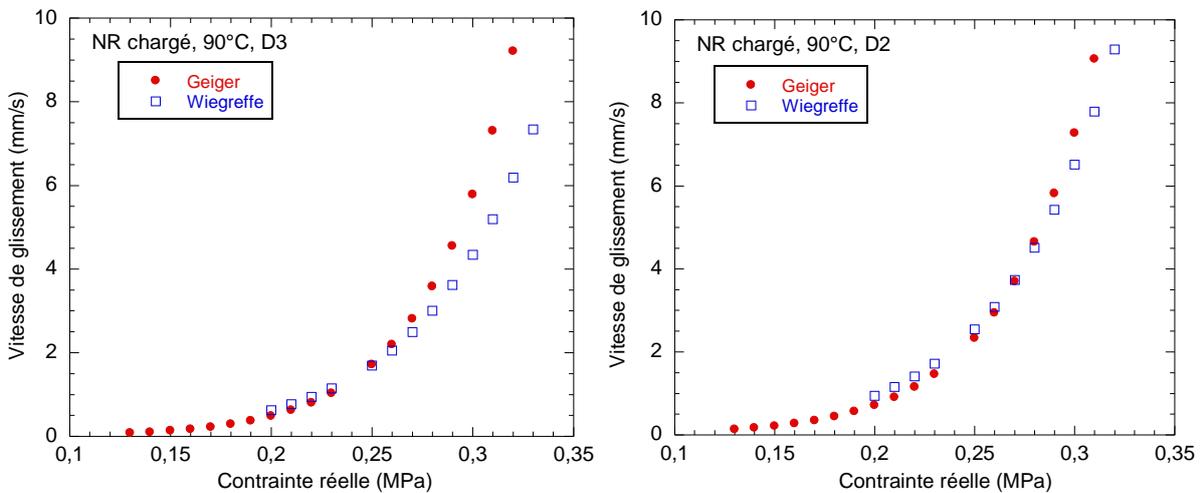


Fig.IV.23. a. Comparaison de l'évolution de la vitesse de glissement en fonction de la contrainte obtenues avec les méthodes de Geiger et de Wiegreffe pour le diamètre de 3 mm, b. Comparaison de l'évolution de la vitesse de glissement en fonction de la contrainte obtenues avec les méthodes de Geiger et de Wiegreffe pour le diamètre de 2 mm (NR chargé,  $T^{\circ} = 90^{\circ}\text{C}$ )

On peut alors se demander, à ce stade, dans quelle proportion ce glissement influence-t-il sur la courbe de viscosité. Pour ce faire, nous allons comparer les courbes de viscosité « avec » et sans glissement. La courbe de viscosité sans glissement est déterminée à l'aide de la courbe d'écoulement (évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement) sans glissement déduite à l'aide du dépouillement de Geiger (Fig.IV.24.a et b).

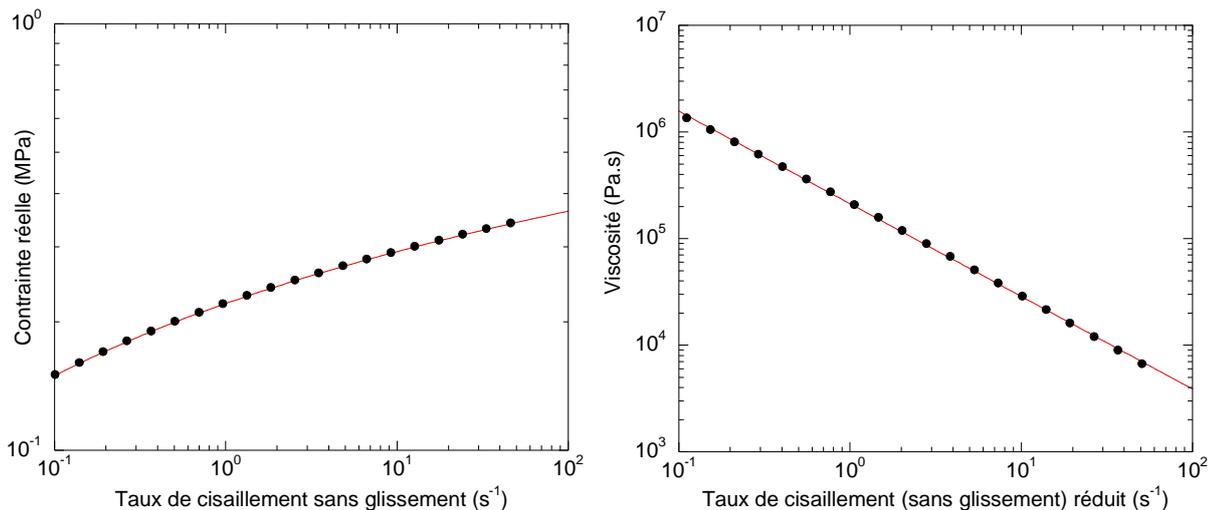


Fig.IV.24. a. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement sans glissement, b. Courbe de viscosité sans glissement (NR chargé, T° = 90°C)

Concernant la courbe de viscosité « avec glissement », pour laquelle le phénomène de glissement n’est pas pris en compte, nous effectuons un dépouillement classique à l’aide de la superposition des diamètres de 3, 2 et 1,39 mm. Les courbes de viscosité « avec » et sans glissement (Fig.IV.25) sont très proches. Nous pouvons donc conclure que la non prise en compte d’un phénomène de glissement à la température de 90°C n’a pas trop d’incidence sur la courbe de viscosité.

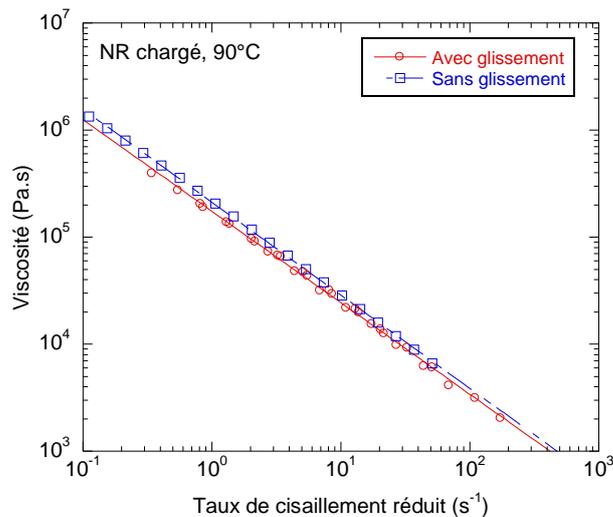


Fig.IV.25. Courbes de viscosité avec et sans glissement (NR chargé, 90°C)

Par lissage à l’aide d’une loi puissance, on obtient les valeurs suivantes pour la consistance et l’indice de pseudoplasticité (Tableau IV.1):

Viscosité	m	K (Pa.s <sup>m</sup> )
Sans glissement	0,131	2,1.10 <sup>5</sup>
Avec glissement	0,145	1,75.10 <sup>5</sup>

Tableau IV.1. Valeurs des indices de pseudoplasticité et de consistance pour les lissages en loi puissance des courbes de viscosité avec et sans glissement (NR chargé, 70°C)

IV.1.2.1.b. Température de 70°C

Les valeurs de pression pour les différents diamètres et rapports L/D sont en Annexe IV.5.1.

Le rhéodurcissement est visible sur les courbes de pressions pour le L/D nul pour tous les diamètres testés et pour le rapport L/D de 4 dans le cas des diamètres de 4 et 5 mm (Fig.IV.26). De plus, dans certains cas, une augmentation rapide de la pression a eu lieu jusqu'à dépassement de la capacité du capteur de pression, à une valeur de 80 MPa, provoquant un arrêt de sécurité du mouvement du piston d'injection. Dans ce cas, aucune valeur de pression n'a pu être obtenue. Cette cessation d'écoulement, indiquée par un trait vertical sur les figures IV.26, semble se passer pour un taux de cisaillement d'autant plus petit que la filière est longue. Ceci est en accord avec les observations faites par Folt (1971, b).

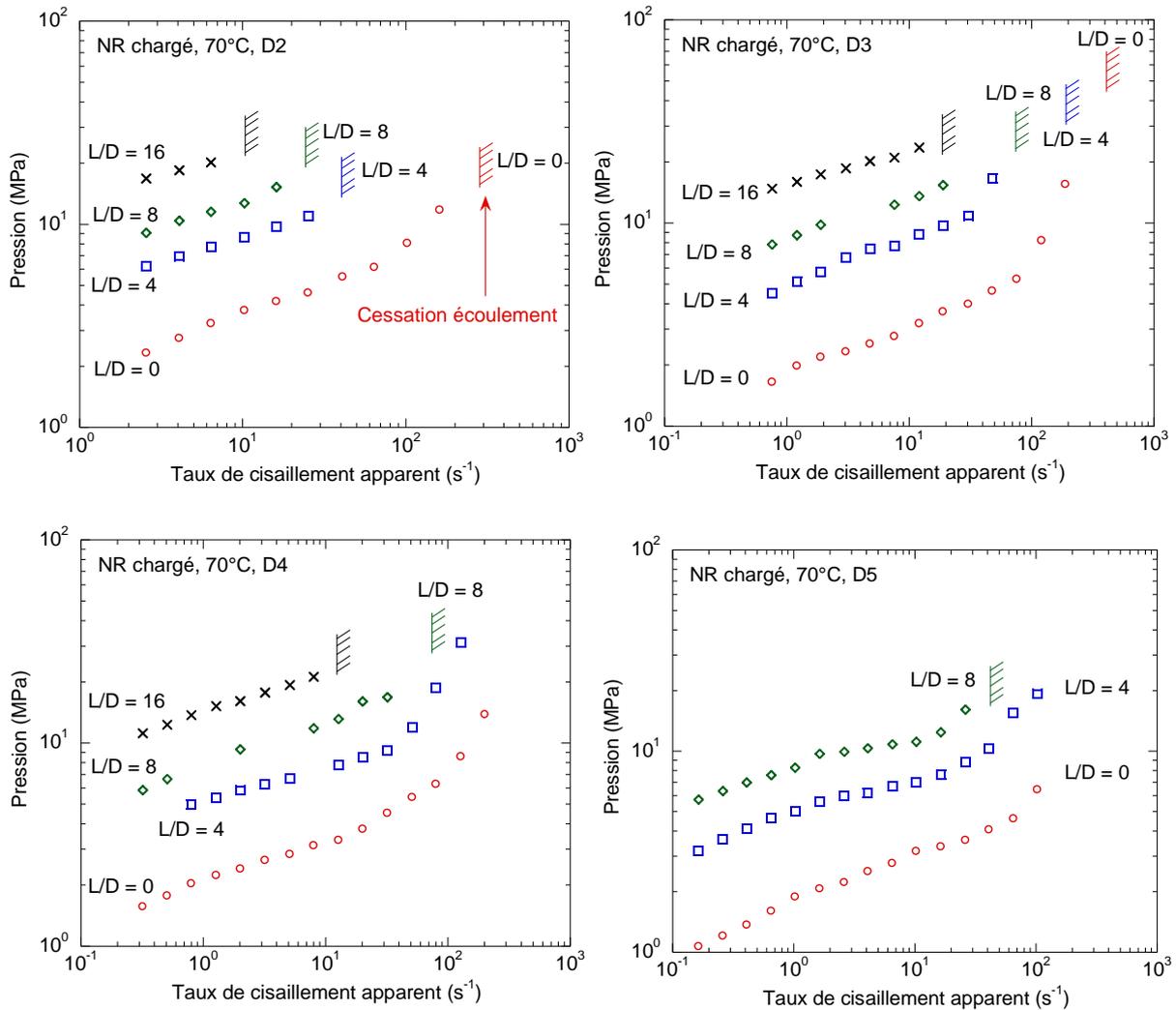


Fig. IV.26 Evolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents rapports L/D aux différents diamètres (NR chargé, T°=70°C)

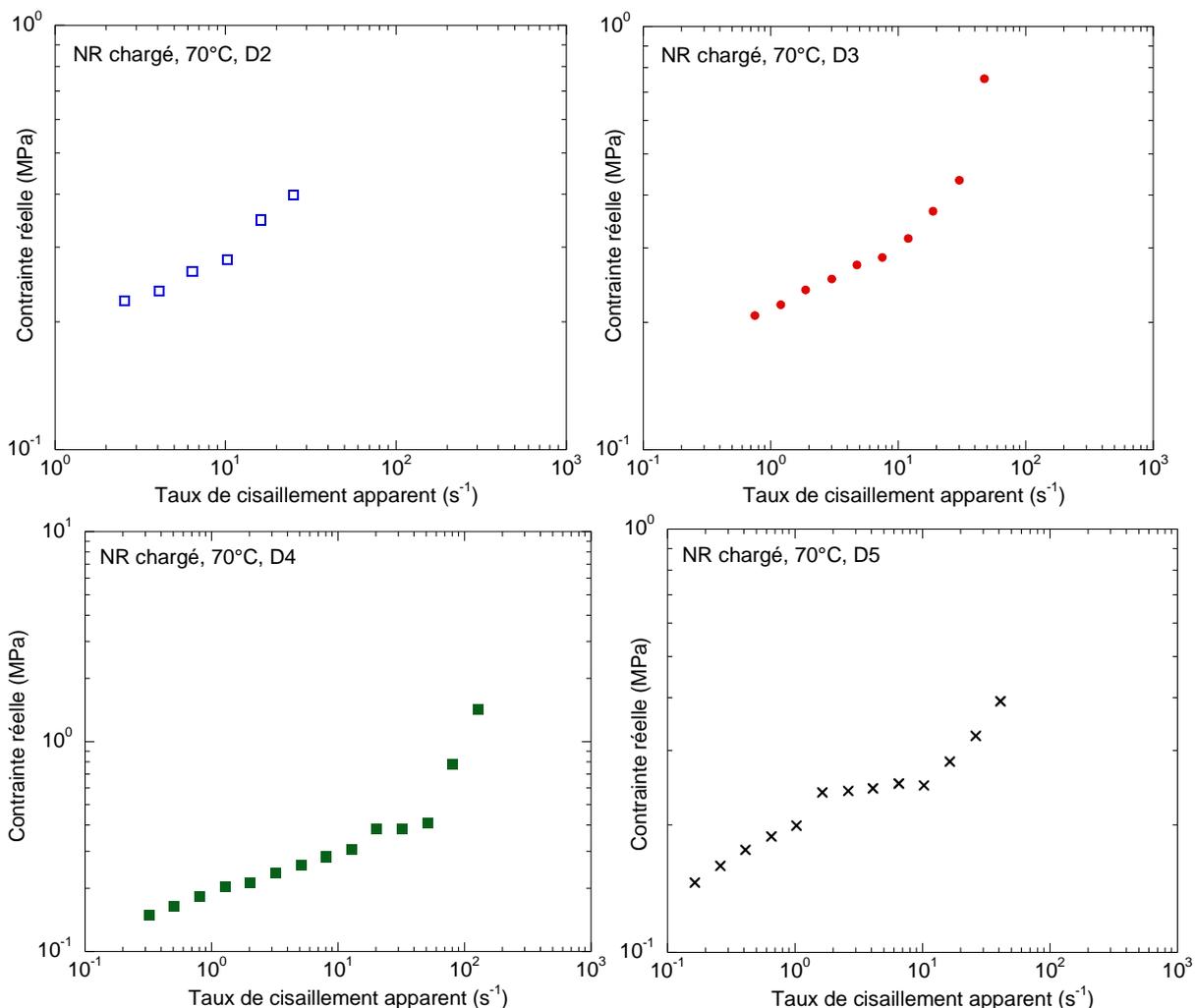


Fig.IV.27. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (NR chargé, T° = 70°C)

On note la présence des deux parties (avec et sans rhéodurcissement) pour tous les diamètres (Fig.IV.27). La superposition des diamètres est satisfaisante (Fig.IV.28) et ce, quel que soit le diamètre.

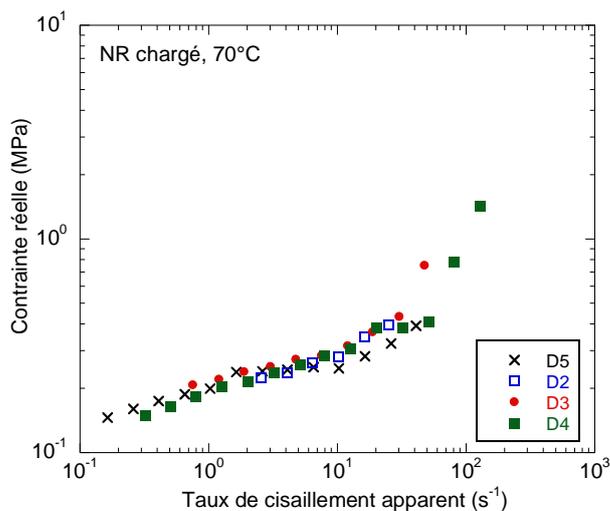


Fig.IV.28. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (NR chargé, T° = 70°C)

**IV.1.2.1.c. Température de 50°C**

De fortes instabilités de la pression ont été observées lors de la caractérisation. Notons que, pour le rapport L/D de 8, un seul point est obtenu, les signaux de pression aux autres taux de cisaillement n'étant pas suffisamment stables pour déterminer une valeur de pression. Ces instabilités sont vraisemblablement dues au rhéodurcissement qui semble avoir lieu dès les faibles taux de cisaillement pour la température de 50°C (Fig.IV.29).

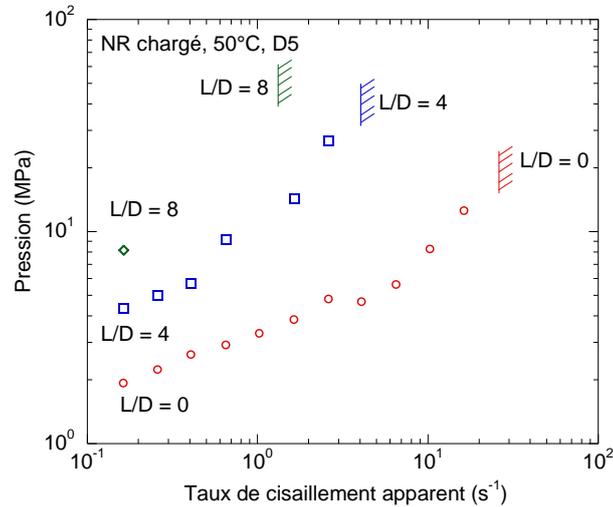


Fig. IV.29. Evolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents rapports L/D pour le diamètre de 5 mm (NR chargé, T°=50°C)

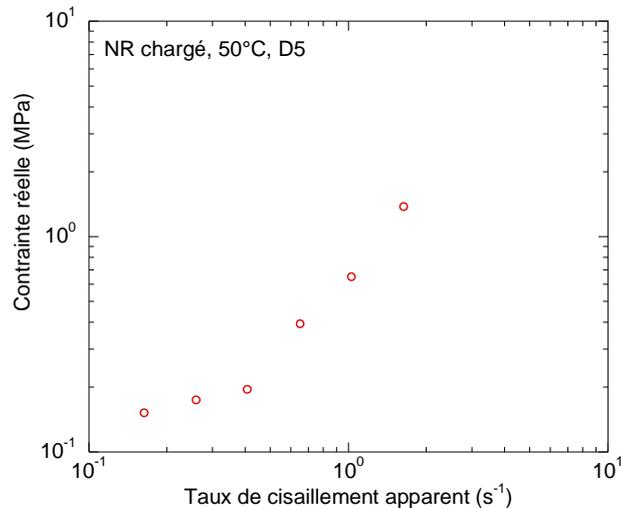


Fig.IV.30. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour le diamètre de 5 mm (NR chargé, T° = 50°C)

On observe bien ici que le phénomène de cristallisation sous contrainte se met en place pour des taux de cisaillements d'autant plus faibles que la température est basse.

### IV.1.2.2 Etude de l'effet de la température

L'effet de la température est aussi étudié dans le cas du NR chargé. Les courbes de contraintes pour les différents diamètres aux trois températures sont reportées à la figure IV.31. Comme dans le cas du NR pur, les courbes de contraintes sont peu distinctes les unes des autres. Cependant, contrairement au NR pur, la caractérisation à 50°C semble ici être valide.

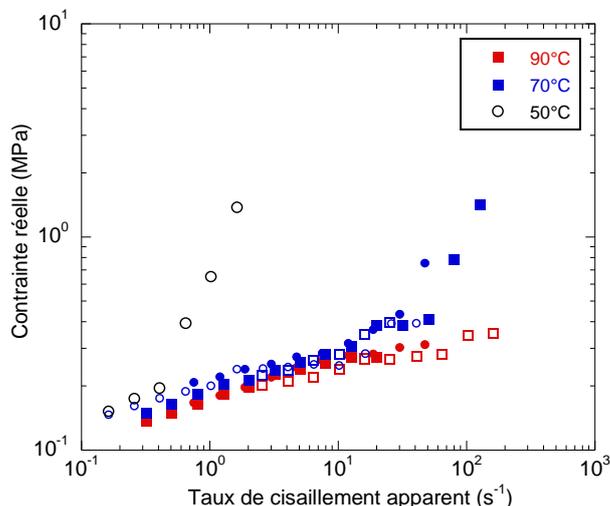


Fig.IV.31. Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différentes températures d'essai (NR chargé) (symboles : ○ = D5, ■ = D4, ● = D3, □ = D2)

Comme pour le NR pur, une superposition temps-température est réalisée afin d'obtenir le comportement thermodépendant. La courbe à la température de 70°C est de nouveau celle prise comme courbe de référence. Cependant, contrairement au NR pur pour lequel la superposition temps-température s'est appliquée aussi bien avant qu'après rhéodurcissement, nous pouvons voir ici (Fig.IV.31), que la superposition temps-température ne pourra clairement pas s'appliquer à la partie avec rhéodurcissement. C'est pourquoi, il n'est appliqué qu'à la partie sans rhéodurcissement (Fig.IV.32).

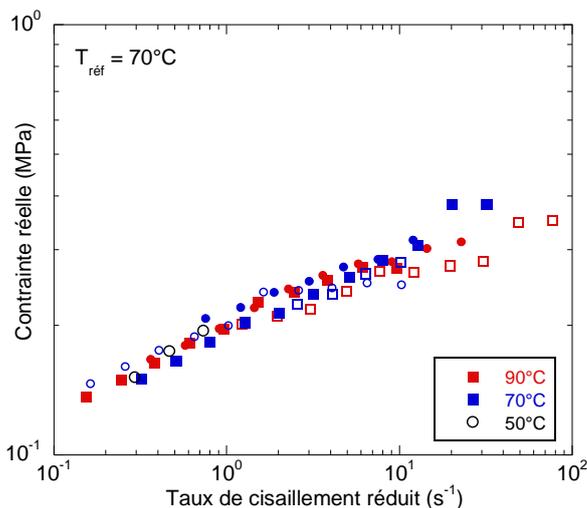


Fig.IV.32. Principe de superposition temps-température appliqué aux courbes d'évolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent (NR chargé, T<sub>ref</sub> = 70°C) (symboles : ○ = D5, ■ = D4, ● = D3, □ = D2)

On remarque que la superposition est moins bonne et avec une dispersion plus grande, comparée à celle obtenue pour le NR pur. De plus, les données à hauts taux de cisaillements pour les températures de 90°C et de 70°C ne se superposent pas très bien.

Les valeurs des coefficients de glissement issus de la superposition temps-température sont indiquées au Tableau IV.2 :

Température (°C)	Facteur de glissement $a_T$
90	0,48
70	1
50	1,8

Tableau IV.2. Valeurs du coefficient de glissement ( $a_T$ ) pour les différentes températures d'essai

De même que pour le NR pur, la thermodépendance du coefficient de glissement peut s'exprimer au travers d'une loi d'Arrhénius, ce qui nous permet d'obtenir la valeur de l'énergie d'activation. On obtient une valeur de 32 000 J/mol pour l'énergie d'activation. Dimier (2003), pour un mélange NR chargé à 23% en masse en noir de carbone, obtient une énergie d'activation de 49 415 J/mol.

#### IV.1.2.3 Courbe de viscosité

La courbe maîtresse de la figure IV.32 nous sert, tout comme pour le NR pur, à déterminer le comportement visqueux du NR chargé. Une loi puissance est utilisée pour le lissage des données expérimentales (Fig.IV.33).

On obtient ici  $m = 0,157$  et  $K = 196\ 000\ \text{Pa}\cdot\text{s}^m$ . Dimier (2003), pour un NR chargé contenant de la cire polyéthylène, obtient des valeurs d'indice de pseudoplasticité et de consistance de, respectivement, 0,125 et 43 636  $\text{Pa}\cdot\text{s}^m$ . Pour un NR chargé à 20% en volume en noir de carbone, White et al. (1987), pour une caractérisation à 100°C, obtiennent des valeurs de 0,2 et 108 000  $\text{Pa}\cdot\text{s}^m$  respectivement pour l'indice de pseudoplasticité et la consistance.

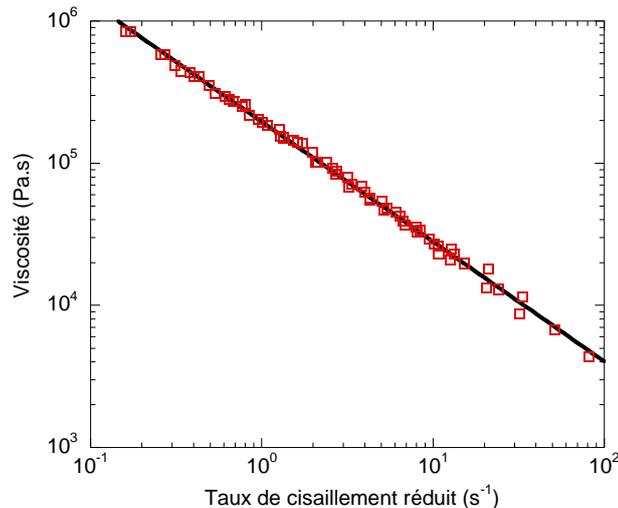


Fig.IV.33. Courbe de viscosité à 70°C (obtenue avec la superposition temps-température) et ajustement en loi puissance (NR chargé)

## IV.2. Etude du rhéodurcissement

Dans cette partie, nous étudions le phénomène de rhéodurcissement. Nous faisons d'abord quelques observations quant à ce phénomène et nous intéressons ensuite au dépouillement des données relatives au rhéodurcissement, le but étant de proposer une méthode de dépouillement de ces données.

### IV.2.1. Observations du phénomène

Comme dit plus haut, le rhéodurcissement observé pour le caoutchouc naturel n'est autre que la mise en place d'un phénomène de cristallisation sous contrainte. Ce phénomène se traduit, lors des essais en rhéométrie capillaire, par une augmentation importante et très rapide de la pression (Fig.IV.34).

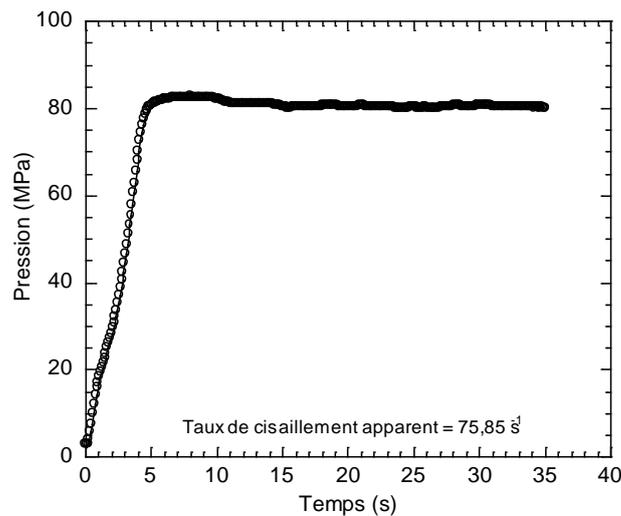


Fig.IV.34. Phénomène de rhéodurcissement observé sur la courbe d'évolution de la pression en fonction du temps ( $D3$ ,  $L/D = 8$ ,  $70^\circ\text{C}$ , NR chargé)

Une étude relative à la réversibilité de ce phénomène a été effectuée à la température de  $70^\circ\text{C}$ , pour le diamètre de 2 mm et un rapport  $L/D$  de 8. Pour ce faire, nous avons réalisé plusieurs fois le cycle suivant :

- Mesure de la pression pendant 100 s pour une vitesse d'injection du piston central de 0,063 mm/s, ce qui équivaut à un taux de cisaillement de  $161 \text{ s}^{-1}$  (étape 1),
- Mesure de la pression pendant 100 s pour une vitesse d'injection du piston central de 0,1 mm/s, soit à un taux de cisaillement de  $256 \text{ s}^{-1}$  (étape 2),
- Phase de relaxation pendant 300 s. Pendant cette phase, le piston est arrêté (étape 3).

Voici les résultats obtenus (Fig.IV.35) :

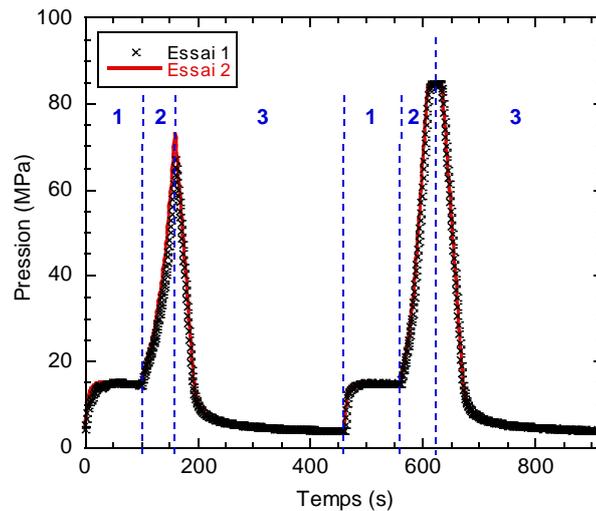


Fig.IV.35. Etude de la réversibilité du phénomène de rhéodurcissement (70°C, D2, L/D = 8, NR chargé)

On observe que le phénomène est répétable et réversible. En effet, en laissant un temps de relaxation, le phénomène de cristallisation disparaît et on retrouve alors le niveau de pression obtenu auparavant au taux de cisaillement pour lequel le phénomène n'a pas lieu.

Afin de juger de la rapidité ou non de cette réversibilité du phénomène de cristallisation sous contrainte, différents temps de relaxation ont été testés dans ce cas (entre 300 et 10 s). Même pour un temps de relaxation court (10 s), une réversibilité du phénomène a été observée. Cette réversibilité très rapide du phénomène est donc un point bloquant pour la réalisation de mesures post-extrusion (DSC, RX...) qui auraient permis de quantifier ce phénomène.

Le rhéodurcissement est aussi visible sur les courbes d'écoulement. On peut alors s'interroger sur la méthode de dépouillement à mettre en œuvre en présence de ce phénomène. Dans la littérature, les auteurs dépouillent leurs données sur toute la gamme des taux de cisaillement balayée et obtiennent alors une courbe de viscosité (apparente) non monotone (cf. Chapitre I, Fig.I.40). Ce dépouillement peut être remis en question. En effet, le dépouillement des données de rhéométrie capillaire suppose que le milieu est homogène. Cette hypothèse n'est pas respectée lorsque le matériau cristallise. Le dépouillement en termes de viscosité apparente n'est donc pas valide. C'est pourquoi nous allons tenter de mettre en place une méthode de dépouillement des données relatives au rhéodurcissement.

#### IV.2.2. Méthode de dépouillement

Concernant le développement du phénomène de cristallisation, on peut penser que ce dernier se développe au niveau des parois du capillaire, là où le taux de cisaillement est le plus important (Hadinata et al., 2006 ; Tanner et al., 2009) . En considérant que cette couche (partiellement) cristalline présente une viscosité bien plus élevée que le matériau non cristallisé, cette couche peut être considérée comme une zone solide. Ainsi, lors de l'apparition de ce phénomène, le rayon du capillaire disponible à l'écoulement du matériau serait égal au rayon du capillaire réduit de l'épaisseur de cette couche. Deux hypothèses peuvent être faites concernant le développement de la cristallisation dans le capillaire :

- Hypothèse 1 : La cristallisation se développe sur une épaisseur constante tout le long du capillaire, formant ainsi une couche solide uniforme aux parois du capillaire (Fig.IV.36).

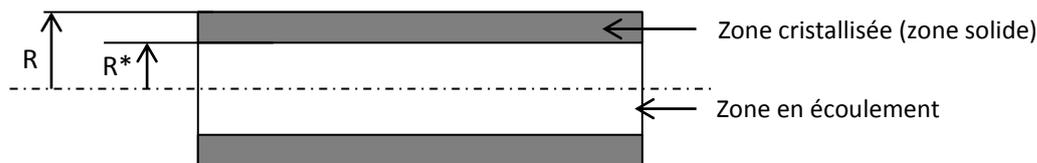


Fig.IV.36. Schéma représentatif du développement de la cristallisation dans un capillaire

Cette hypothèse est une hypothèse simplificatrice pour le calcul du rayon  $R^*$ , mais ne représente pas correctement le développement du phénomène. En effet, le matériau étant transporté de l'entrée vers la sortie, la cinétique de cristallisation implique que  $R^*$  diminue vers l'aval. Si la cinétique était suffisamment rapide pour faire croître  $R^*$  uniformément, on observerait une augmentation abrupte de la pression passé un certain taux de cisaillement, ce qui n'est pas le cas. Selon le modèle de cristallisation développé par Tanner et al. (2009), la cristallisation ne se développe pas selon une épaisseur constante dans le capillaire, mais selon une épaisseur variable, faiblement croissante vers la sortie (Fig.IV.37) lorsque la cinétique de cristallisation est suffisamment lente. Ceci nous amène à l'hypothèse 2.

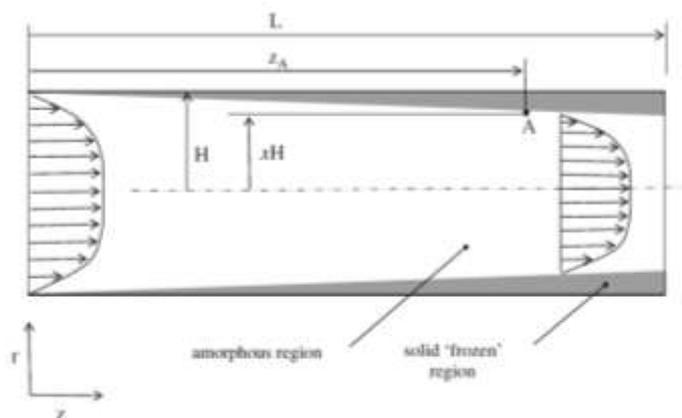


Fig.IV.37. Développement de la cristallisation dans un tube (Tanner et al., 2009)

- Hypothèse 2 : Toutes les hypothèses liées au dépouillement des mesures de rhéométrie capillaire sont faites ici :
  - Ecoulement incompressible, isotherme et établi : l'écoulement n'est pas complètement isotherme, les élastomères étant des matériaux s'auto-échauffant beaucoup,
  - Produit homogène : le produit n'est pas homogène lorsque l'on cristallise, mais on peut considérer qu'il se décompose en une partie solide immobile (au-delà de  $R^*$ ) et une partie homogène en écoulement (en deçà de  $R^*$ ),
  - Pas de glissement à la paroi : cette hypothèse peut ne pas être respectée, les élastomères montrant un phénomène de glissement aux parois des outillages. On considèrera néanmoins que la couche solide ne glisse pas,
  - Pas d'influence de la pression sur la viscosité.

L'expression du gradient de pression dans un tube (écoulement de Poiseuille tube) pour un fluide obéissant à une loi puissance est (Eq.IV.3) :

$$\frac{dP}{dz} = - \frac{2K}{R^{*3m+1}} \left( \frac{3m+1}{m\pi} Q \right)^m \quad (\text{Eq.IV.3})$$

avec

$$R^* = R \left(1 - \frac{z}{L^*}\right) \quad (\text{Eq.IV.4})$$

En tenant compte de l'étude de Tanner et al. (2009), qui suppose une faible cristallisation, la couche cristallisée se développe sous forme conique de longueur  $L^*$ , extrapolée après la sortie du capillaire, située à la distance  $L$  de la base du cône. On peut alors décrire le phénomène à l'aide du schéma suivant :

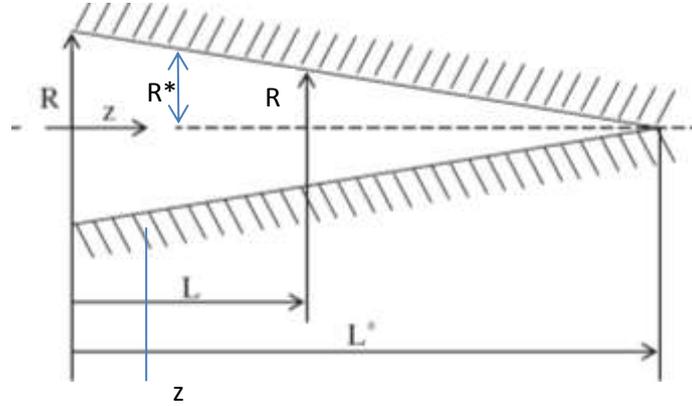


Fig.IV.38. Modèle de développement de la cristallisation dans un tube (Tanner et al., 2009)

En injectant (Eq.IV.4) dans (Eq.IV.3), on obtient :

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{2K}{R^{3m+1}} \left(\frac{3m+1}{m\pi} Q\right)^m \left(1 - \frac{z}{L^*}\right)^{-(3m+1)} \quad (\text{Eq.IV.5})$$

Soit, après intégration selon la variable  $z$  :

$$p(z) = \frac{2K}{R^{3m+1}} \left(\frac{3m+1}{m\pi} Q\right)^m \frac{L^*}{3m} \left[ \left(1 - \frac{L}{L^*}\right)^{-3m} - \left(1 - \frac{z}{L^*}\right)^{-3m} \right] \quad (\text{Eq.IV.6})$$

Soit en  $z = 0$ , qui correspond à la pression mesurée :

$$p(0) = \frac{2K}{R^{3m+1}} \left(\frac{3m+1}{m\pi} Q\right)^m \frac{L^*}{3m} \left[ \left(1 - \frac{L}{L^*}\right)^{-3m} - 1 \right] \quad (\text{Eq.IV.7})$$

Si  $L/L^*$  est petit, le développement limité de l'équation IV.7 donne :

$$p(0) = \frac{2KL}{R^{3m+1}} \left(\frac{3m+1}{m\pi} Q\right)^m \left[ 1 + \frac{3m+1}{2} \frac{L}{L^*} \right] \quad (\text{Eq.IV.8})$$

Nous nous intéressons tout d'abord au lissage des données (évolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent) sans rhéodurcissement. Cette évolution est donnée dans le modèle par le terme suivant :

$$\frac{2KL}{R^{3m+1}} \left(\frac{3m+1}{m\pi} Q\right)^m$$

Afin de prendre en compte les effets d'entrée, comme dans la correction de Bagley, un  $dL$  est ajouté à la longueur  $L$ . L'expression précédente utilisée pour le lissage des données sans rhéodurcissement est donc :

$$\frac{2K(L + dL)}{R^{3m+1}} \left( \frac{3m + 1}{m\pi} Q \right)^m$$

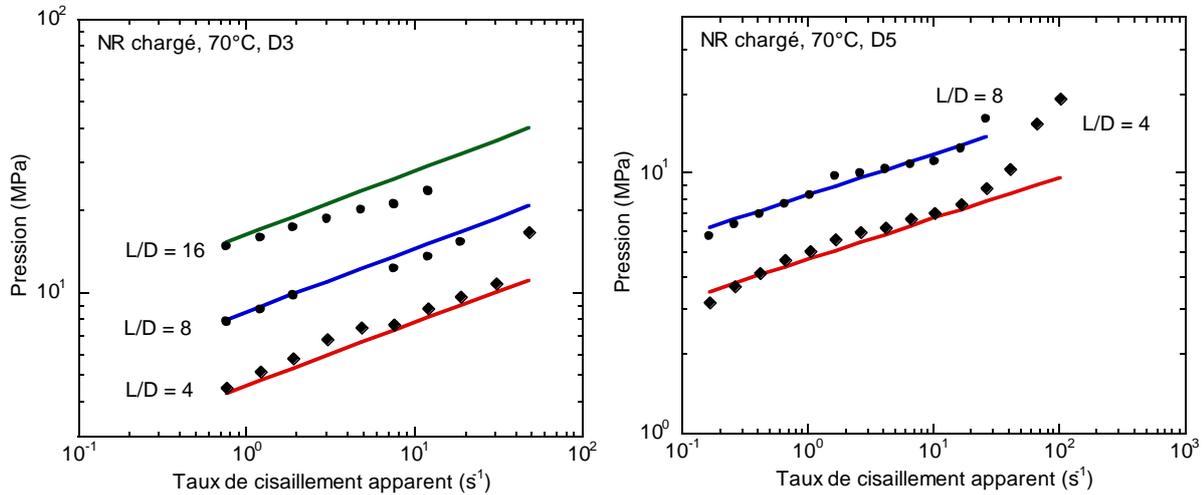


Fig.IV.39. Lissage des données expérimentales avec le modèle sans rhéodurcissement (NR chargé, 70°C) : a. Diamètre 3 mm, b. Diamètre 5 mm (Symboles pleins = données expérimentales, Traits pleins = modèle)

Les données expérimentales n'obéissant pas exactement à des lois puissances, on observe un léger écart avec le modèle. Cependant, le modèle représente de façon correcte l'évolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent. Voyons maintenant si le modèle lisse de façon acceptable les données dans la partie rhéodurcie. Pour cela, nous nous servons de l'équation IV.8, le  $L^*$  permettant de définir la longueur du capillaire pour laquelle l'écoulement n'est plus théoriquement possible. Cette longueur varie donc avec le taux de cisaillement et devient d'autant plus petite que le rhéodurcissement est important, soit que le taux de cisaillement est élevé.

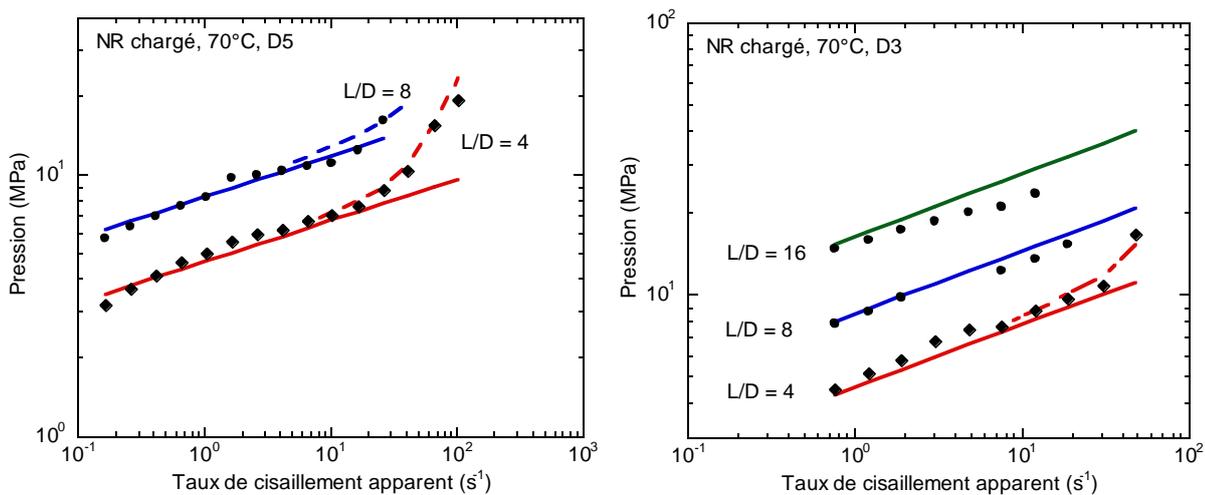


Fig.IV.40. Lissage des données expérimentales avec le modèle complet (NR chargé, 70°C) : a. Diamètre 3 mm, b. Diamètre 5 mm (Symboles pleins = données expérimentales, Traits pleins = modèle sans rhéodurcissement, Traits pointillés = modèle avec rhéodurcissement)

Voici les valeurs de  $L^*$  obtenues pour les diamètres de 3 et 5 mm :

Diamètre 5 mm			Diamètre 3 mm	
Taux de cisaillement apparent ( $s^{-1}$ )	$L^*(mm)$		Taux de cisaillement apparent ( $s^{-1}$ )	$L^* (L/D = 4) (mm)$
	L/D = 4	L/D = 8		
4,1		800	7,58	200
6,55	400	500	12,13	150
10,32	300	400	18,95	100
16,38	200	300	30,32	75
26,2	150	200	47,76	40
40,94	80	120		
65,5	48			
103,2	36			

Tableau IV.3. Valeurs de  $L^*$  en fonction du taux de cisaillement pour les diamètres de 5 et 3 mm

On remarque que le modèle permet un bon lissage des données de la partie avec rhéodurcissement (Fig.IV.40). La longueur  $L^*$  diminue avec le taux de cisaillement et s'approche de la longueur  $L$  du capillaire lorsque l'on s'approche du dernier point obtenu avant cessation d'écoulement (Tableau IV.3).

En se référant aux travaux de Hadinata et al. (2006), on remarque que la cristallisation induite par l'écoulement, dans une expérience de Couette, se caractérise par une diminution du temps de cristallisation avec la vitesse de cisaillement. Plus précisément, les auteurs identifient un temps caractéristique (temps pour lequel la contrainte de cisaillement est doublée par rapport à la contrainte initiale) de la forme :

$$t_{on} = \frac{t_{on,q}}{1 + [\beta(\dot{\gamma}t_{on,q}^{0,5})]^n} \quad (\text{Eq.IV.9})$$

avec  $t_{on,q}$  le temps caractéristique pour lequel la cristallisation commence,  $\beta = 0,3s^{0,5}$  et  $n = 1$ .

Comme  $n=1$  et que les vitesses de cisaillement sont grandes, on s'attend donc à ce que le temps caractéristique de cristallisation  $t_{on}$  diminue en  $\dot{\gamma}^{-1}$ . On trace alors la courbe d'évolution de  $L^*/R$  en fonction du taux de cisaillement apparent (Fig.IV.41). Sous l'hypothèse que la vitesse de cisaillement à la paroi ne varie que peu le long du cône de longueur  $L^*$ , on voit que  $L^*/R$ , qui est la tangente de l'angle de la couche solide (Fig.IV.38), est aussi le rapport entre le temps de cristallisation en sortie et le temps de séjour. C'est donc une grandeur caractéristique qui a le même sens physique que le temps défini par Hadinata et al. (2006).

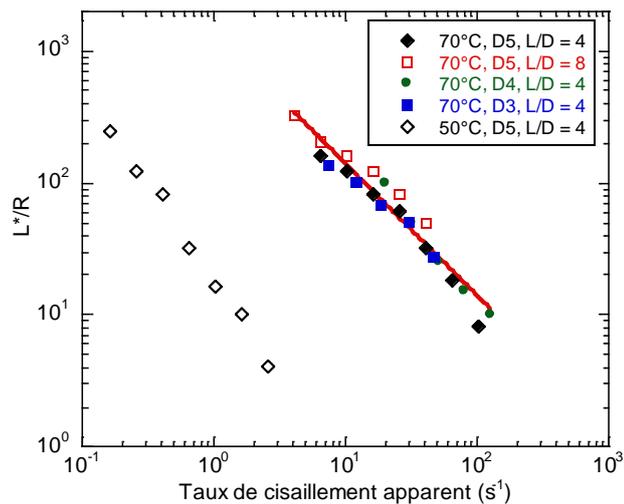


Fig.IV.41. Evolution du rapport  $L^*/R$  en fonction du taux de cisaillement (NR chargé)

On voit sur la figure IV.41 que ce temps obéit très sensiblement à une loi en  $\dot{\gamma}^{-1}$ , comme l’ont montré Hadinata et al. (2006). L’hypothèse d’une cristallisation induite par écoulement et la formation d’une couche solide est donc consolidée. Le même argument est retrouvé en traçant  $L/L^*$ , épaisseur relative de la couche solide, en fonction du taux de cisaillement apparent, qui croît bien en  $\dot{\gamma}^{+1}$  (Fig.IV.42).

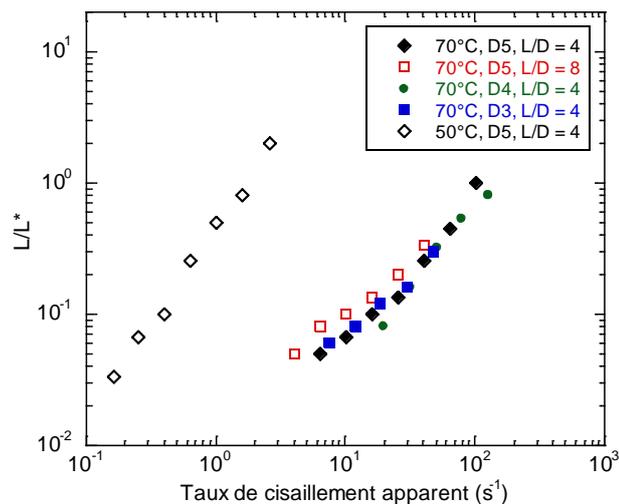


Fig.IV.42. Evolution du rapport  $L/L^*$  en fonction du taux de cisaillement (NR chargé)

L’utilisation du modèle de Tanner et al. (2009) a permis de mettre en évidence l’existence d’un temps caractéristique de cristallisation, diminué par la vitesse de cisaillement, tout comme Hadinata et al. (2006) l’avaient observé en écoulement de Couette pour un polybutadiène. La compréhension de ce phénomène pourrait être améliorée par des mesures plus systématiques, des mesures en écoulement homogène (écoulement de Couette) ou des mesures optiques en filière plate.

Notons que la même étude a été menée sur le NR pur, cependant aucune trace d’une cinétique simple pour ce matériau n’a été observée. Des mesures complémentaires pourraient permettre de comprendre les différences avec le NR chargé, qui font que le NR pur n’obéit pas aux mêmes cinétiques de cristallisation que le NR chargé.

### IV.3. Comparaison rhéologique du NR pur et chargé - Discussion

On compare tout d'abord les courbes de contraintes en se limitant au domaine inférieur au rhéodurcissement (Fig.IV.43.a). Ensuite sont comparées les courbes de viscosités obtenues pour les deux matériaux (Fig.IV.43.b).

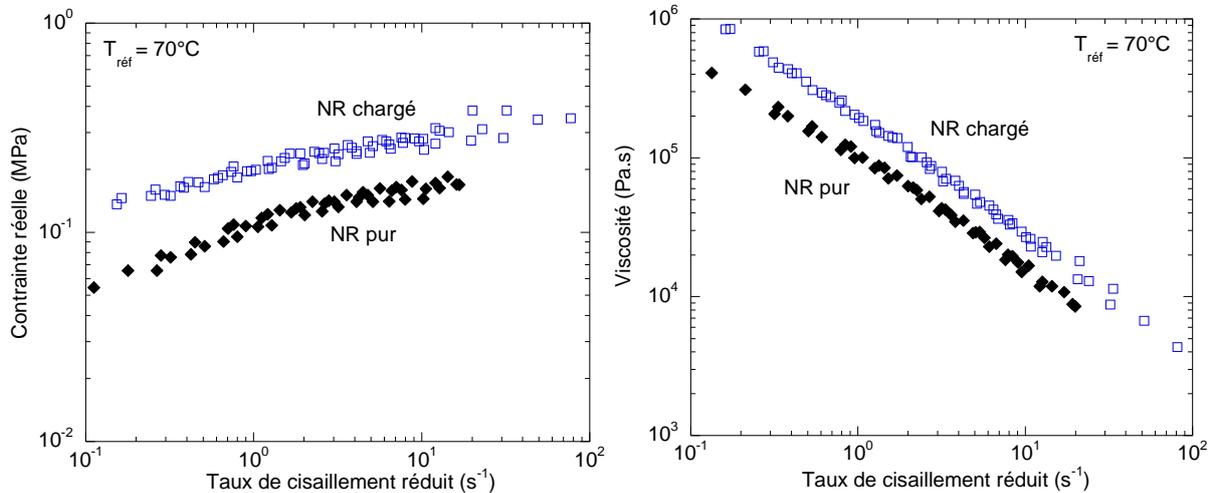


Fig.IV.43. a. Comparaison des courbes maitresses du NR pur et chargé, b. Comparaison des courbes de viscosités du NR pur et chargé (obtenues avec la superposition temps-température) et ajustement en loi puissance

Les niveaux de contraintes sont plus élevés pour le NR chargé comparé au NR pur et la viscosité augmente bien lorsque l'on charge le matériau.

Tout comme pour le SBR, on cherche à définir une loi générale d'évolution de la viscosité. Une superposition temps-taux de charges est réalisée. On effectue un glissement de la courbe de viscosité du NR chargé sur celle du NR pur, prise alors comme courbe de référence. Les deux types de glissement, réalisés pour le SBR, peuvent être ici aussi réalisés.

Pour rappel, le premier glissement consiste à multiplier le taux de cisaillement réel par un facteur  $a_\phi$  et à diviser la viscosité par ce même facteur. On choisit la courbe du NR pur comme courbe de référence. Une bonne superposition est obtenue pour une valeur de  $a_\phi$  égale à 25 (Fig.IV.44.a). Le deuxième glissement consiste, quant à lui, à multiplier le taux de cisaillement réel par le facteur  $\left(\frac{a_\phi}{1-\phi}\right)^{1/2}$  et à diviser la viscosité par le facteur  $a_\phi$ . Les courbes de viscosité se superposent bien pour des valeurs d'empilement maximal  $\phi_{max}$  de 0,23 et une valeur de 0,55 pour le produit  $[\eta]\phi_{max}$  (Fig.IV.44.b). On obtient donc une valeur de 2,4 pour la viscosité intrinsèque, ce qui est proche de la valeur théorique de 2,5. La valeur d'empilement maximal est de nouveau proche de celle trouvée par Merlin (2012). Notons que ces valeurs sont assez proches des valeurs trouvées dans le cas du SBR ( $\phi_{max}=0,26$  et  $[\eta]\phi_{max}=0,65$ ).

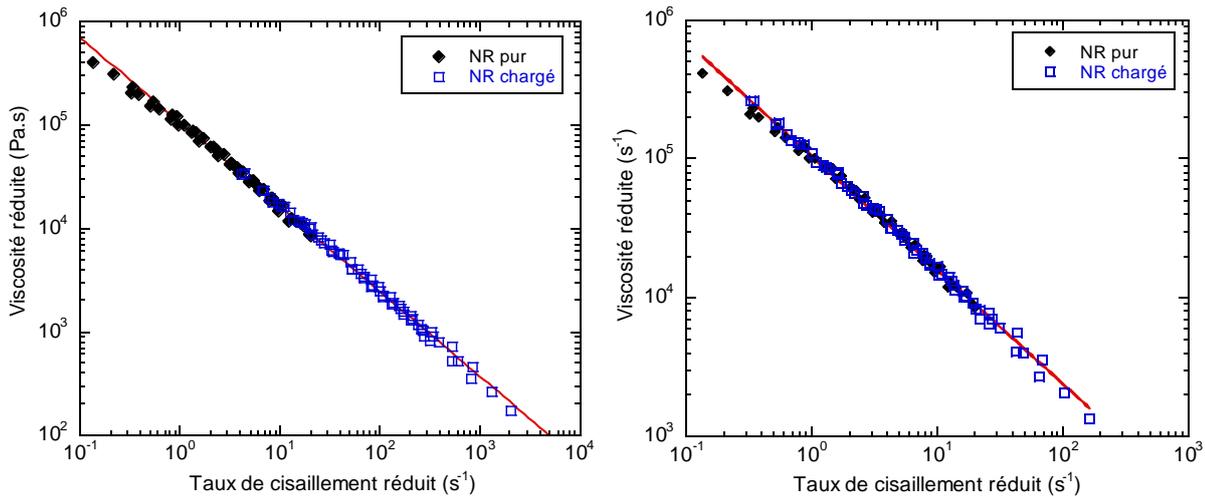


Fig.IV.44. a. Courbe maîtresse d'évolution de la viscosité réduite en fonction du taux de cisaillement réduit obtenue avec le glissement simple (courbe de référence : NR pur) ; b. Courbe maîtresse d'évolution de la viscosité réduite en fonction du taux de cisaillement réduit obtenue avec le deuxième glissement (courbe de référence : NR pur)

En lissant les courbes de viscosité par une loi de type puissance, on obtient des valeurs de l'indice de pseudoplasticité respectivement de 0,18 pour le premier glissement (Fig.IV.44.a) et de 0,179 pour le deuxième glissement (Fig.IV.44.b), soit des valeurs très proches.

On peut alors, comme il l'a été effectué pour le SBR, définir une loi de viscosité générale de la forme suivante :

$$\eta = K(a_T a_\phi)^m \left( a_T \left( \frac{a_\phi}{1-\phi} \right)^{1/2} \dot{\gamma} \right)^{m-1} \quad (\text{Eq.IV.10})$$

avec  $a_\phi = \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_{max}} \right)^{-[\eta]\phi_{max}}$  et  $a_T(T) = \exp \left[ \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right]$  (Eq.IV.11 & 12)

où :

$$\begin{array}{lll} K = 100\,000 \text{ J/mol} & \phi_{max} = 23\% & E = 54\,000 \text{ J/mol}, \\ m = 0,216 & [\eta] = 2,4 & R = 8,314 \text{ J/K/mol}, \\ & & T_{ref} = 343 \text{ K}. \end{array}$$

De même que pour le SBR, cette loi n'est valable que s'il y a une indépendance des effets de charge et de température, ce qui resterait à vérifier.

#### IV.4. Conclusion

Une caractérisation rhéologique d'un NR pur et d'un NR chargé en noir de carbone (33% en masse) a été réalisée en rhéométrie capillaire, dans la gamme de température de 90°C à 50°C. La courbe d'écoulement des matériaux présente une première partie sans rhéodurcissement, suivie par une deuxième partie montrant l'existence d'un rhéodurcissement.

Pour le NR pur ainsi que pour le NR chargé, la dépendance de la viscosité en fonction du taux de cisaillement peut être définie par une loi puissance pour la gamme des taux de cisaillements inférieurs à celui de l'apparition du rhéodurcissement. Notons que le taux de cisaillement de cette apparition reste souvent difficile à définir exactement et l'on peut, dans la plupart des cas, définir plutôt une zone de taux de cisaillements pour lequel le phénomène a lieu.

Une étude concernant ce rhéodurcissement a été effectuée. L'utilisation d'un modèle proposé dans la littérature a permis de mettre en évidence l'existence d'un temps caractéristique de cristallisation, qui diminue avec la vitesse de cisaillement. Cependant, la compréhension de ce phénomène pourrait être améliorée par des mesures plus systématiques, des mesures en écoulement homogène (écoulement de Couette) ou des mesures optiques en filière plate. Notons que le NR pur ne semble pas obéir à la même cinétique que celle du NR chargé. Des mesures complémentaires pourraient permettre de comprendre pourquoi.

La réalisation de superpositions temps-température permet d'obtenir le comportement du matériau, et donc de définir la loi de comportement, sur une plus large gamme de taux de cisaillement. Le dépouillement des données de la première partie (sans rhéodurcissement) permet l'obtention de la courbe de viscosité et la détermination des paramètres des lois rhéologiques choisies. Pour le NR pur, comme pour le NR chargé, une loi de type puissance permet une bonne corrélation avec les données expérimentales. Ces lois rhéologiques, une fois déterminées, peuvent permettre ensuite la prédiction du comportement de ces matériaux à plus basse température, pour peu que de nouveaux phénomènes n'interviennent pas pour perturber ce comportement. Le phénomène de cristallisation sous contrainte étant d'autant plus important avec la diminution de la température. Une loi de viscosité générale a aussi pu être proposée.



# CHAPITRE V.

## ESSAIS D'EXTRUSION SUR LE MÉLANGE 1 (SBR CHARGÉ À 33% EN MASSE DE NOIR DE CARBONE)

---

<b>V.1. Méthodes expérimentale et de dépouillements .....</b>	<b>185</b>
V.1.1. Extrudeuse utilisée pour les essais .....	185
V.1.2. Conditions expérimentales .....	187
V.1.3. Méthode de dépouillement des résultats.....	188
<b>V.2. Résultats et discussion.....</b>	<b>190</b>
V.2.1. Etude des mesures de la température matière .....	190
V.2.2. Résultats par configuration – Evolution des profils de pression et de température.....	192
V.2.3. Etude de l'influence de la température d'une des parties de l'extrudeuse sur le procédé ...	204
V.2.4. Influence du procédé sur le matériau – Mesure de la fluidité et analyse de viscosité MOONEY .....	206
<b>V.3. Conclusion.....</b>	<b>208</b>



## V.1. Méthodes expérimentales et de dépouillements

Dans le but d'une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la mise en forme des mélanges élastomères et afin d'améliorer la simulation numérique existante, des essais d'extrusion, sur extrudeuse instrumentée, ont été réalisés. Pour ces essais, un seul mélange a été utilisé, il s'agit du mélange 1 (SBR/33% en masse noir de carbone) (Chapitre III). Ici, nous présentons l'extrudeuse utilisée pour les essais, ainsi que les méthodes de dépouillements des résultats issus de ces essais, avant de présenter et de comparer les résultats obtenus.

### V.1.1. Extrudeuse utilisée pour les essais

Il s'agit d'une extrudeuse monovis dont les caractéristiques principales sont données dans le Tableau V.1. L'extrudeuse, dite boudineuse dans l'industrie du caoutchouc, est divisible en trois parties pouvant être chauffées indépendamment les unes des autres (Fig.V.1). Ces trois parties sont : la partie d'alimentation, notée PA dans la suite, la partie cylindre et la partie voûte. De plus, la vis est, elle aussi, réglée en température. En sortie d'extrudeuse, des tubes, de diamètre 25 mm et de longueur unitaire de 225 mm, peuvent être montés pour créer la perte de charge nécessaire.

Diamètre (mm)	60
Longueur totale vis (mm)	8D
Longueur PA (mm)	4D
Longueur Cylindre (mm)	4D
Longueur Voûte (mm)	2,5D
Hauteur du chenal de la vis (mm)	10
Pas (mm)	40

Tableau.V.1. Caractéristiques de l'extrudeuse

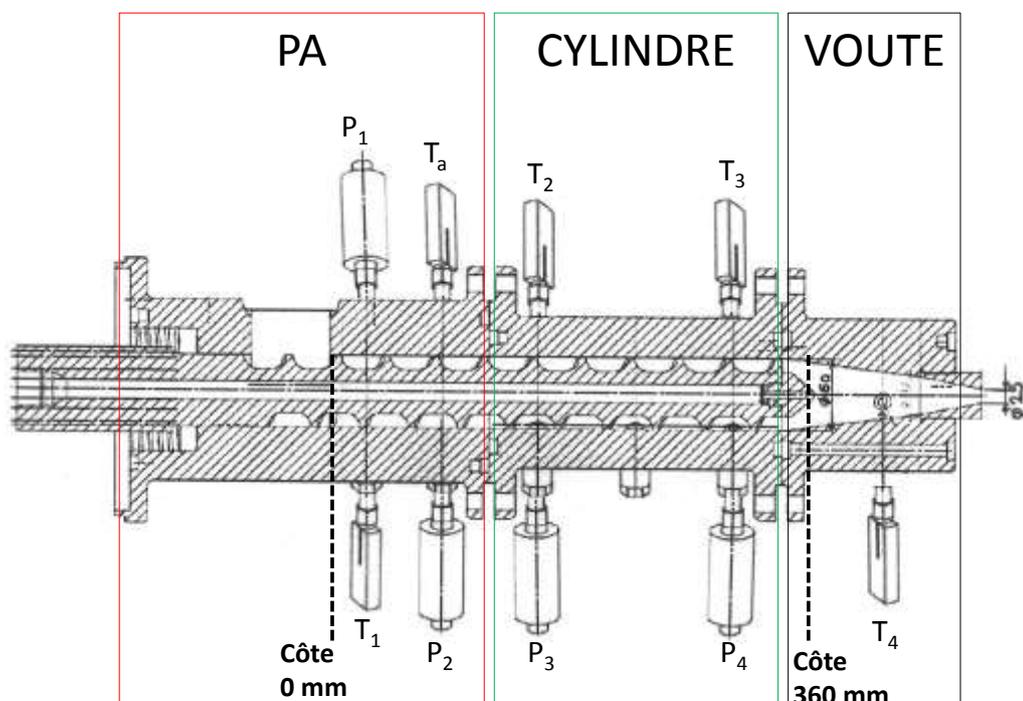


Fig.V.1. Coupe de la boudineuse avec emplacement des capteurs et leur position sur l'axe de la vis (Côte 0 : début de la PA, Côte 360 : fin de vis)

L'extrudeuse est instrumentée par différents capteurs de pression et de température (Fig.V.1). Lors des essais, nous avons mis en place 4 capteurs de pression, notés  $P_i$  et 5 capteurs de température, notés  $T_i$  le long de l'extrudeuse. Tous les capteurs sont affleurant à la paroi hormis les capteurs de températures  $T_a$  et  $T_4$ . Le capteur  $T_a$  est un capteur « mobile ». Ce capteur se trouve en position haute (remontée) lors des essais et est plongé dans la matière en fin d'essai, une fois la vis arrêtée. Le capteur  $T_4$ , situé après la vis, est, quant à lui, toujours plongé dans la matière.

Les positions des capteurs de pression et de température le long de l'extrudeuse sont les suivantes :

Position en mm par rapport à l'entrée (mm)	Capteur
20	$P_1$
20	$T_1$
82	$T_a$
82	$P_2$
160	$T_2$
160	$P_3$
320	$T_3$
320	$P_4$
442,5	$T_4$

Tableau V.2. Emplacement des capteurs de pression et de température le long de l'extrudeuse

En sortie de tubes, une mesure de la température du jonc est effectuée à l'aide d'un thermocouple (on plonge plusieurs fois le thermocouple dans la matière). Dans la suite, cette mesure de température sera appelée « température de sortie ». De plus, en fin d'essai, une fois le jonc coupé, une mesure de la température à cœur du matériau est aussi effectuée à l'aide d'une pique. Cette valeur sera notée par la suite « température à cœur ».

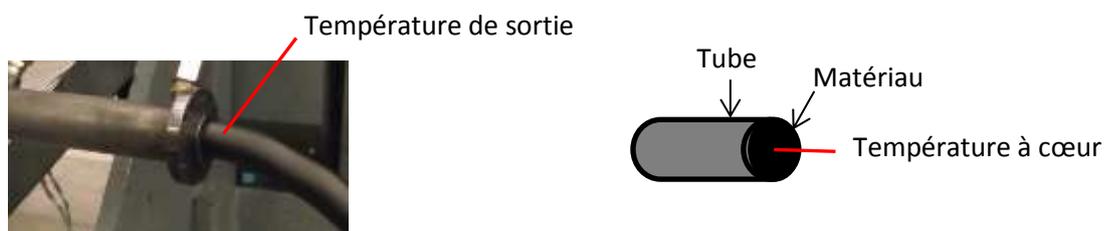


Fig.V.2. Mesure des « température de sortie » et « température à cœur »

Concernant le mode d'alimentation, la boudineuse est alimentée à froid avec des bandes de SBR chargé à 33% en masse de noir de carbone de largeur d'environ 70 mm (en moyenne) et d'épaisseur comprise entre 7 et 10 mm (Fig.V.3). La température de ces bandes est la température ambiante de l'atelier, soit environ 26°C.



Fig.V.3. Alimentation de la boudineuse

Les données des capteurs sont enregistrées par le logiciel LabView avec une acquisition toutes les 0,4 s. Nous obtenons donc les valeurs des pressions et températures le long de l'extrudeuse lors de l'essai. La mesure des débits se fait, quant à elle, par pesée de la quantité de matière débitée pendant un certain temps (entre 30 s et 1 min). Ceci est effectué entre 2 et 4 fois par essais, le débit final étant la moyenne de ces débits mesurés et exprimé en kg/h. Le débit de cette extrudeuse est de 120 – 180 kg/h.

### V.1.2. Conditions expérimentales

Les **trois paramètres variables** lors des essais sont : la vitesse de rotation de la vis, la température de l'une des parties suivantes (PA, cylindre ou vis) et le nombre de tubes en sortie d'extrudeuse (0, 1 ou 2 tubes). Notons que les parties « tubes » et « voûte » sont toujours régulées à la température de 90°C.

Trois vitesses différentes ont été choisies pour les essais :

- V1 = 15 tr/min
- V2 = 40 tr/min
- V3 = 70 tr/min.

Différentes températures ont été choisies pour les essais :

- Température de la PA : 30°C (PA froide) et 90°C (PA chaude)
- Température du cylindre : 30°C et 90°C
- Température de la vis : 50°C et 90°C.

Dans la suite, on appellera « configuration » un triplet de valeur représentant les températures des différentes parties de la boudineuse rangées dans l'ordre suivant : (T°PA, T°cylindre, T°vis). Par exemple, la configuration (30, 30, 90) signifie que la température de la PA et du cylindre est de 30°C et que la température vis est de 90°C.

Un total de 6 configurations ont été réalisées : (30, 30, 90) / (30, 30, 50) / (90, 90, 90) / (90, 30, 90) / (90, 30, 50).

Pour tous les essais, l'alimentation se fait par des bandes « froides » (25°C). Cependant, afin de voir l'influence en alimentation, quelques essais ont été réalisés avec une alimentation de bandes « chaudes », soit à une température d'environ 60°C. Ces essais d'alimentation « à chaud » ont été réalisés uniquement pour les configurations (30, 30, 90) et (90, 30, 90).

### V.1.3. Méthode de dépouillement des résultats

Les évolutions en fonction du temps des valeurs de pressions et de températures, récupérées à l'aide de l'acquisition au cours de l'essai, sont tracées. Un exemple est donné pour la configuration (30, 30, 90), avec un tube en sortie et la vitesse de 40 tr/min (+/- 10%, incertitude machine) aux figures V.4 et V.5.

Pour chaque essai, la portion des courbes où les évolutions sont stables est sélectionnée et les valeurs de pressions et températures sur cette portion sont moyennées (Fig.V.4 et 5). Ce sont ces valeurs moyennes qui seront utilisées pour la suite de l'analyse. Notons que, dans certains cas, des casses de bandes en entrée de boudineuse ont été observées. Ces problèmes de casses de bandes se retrouvent sur les évolutions des signaux de pression avec une diminution significative de ces derniers (Fig.V.4).

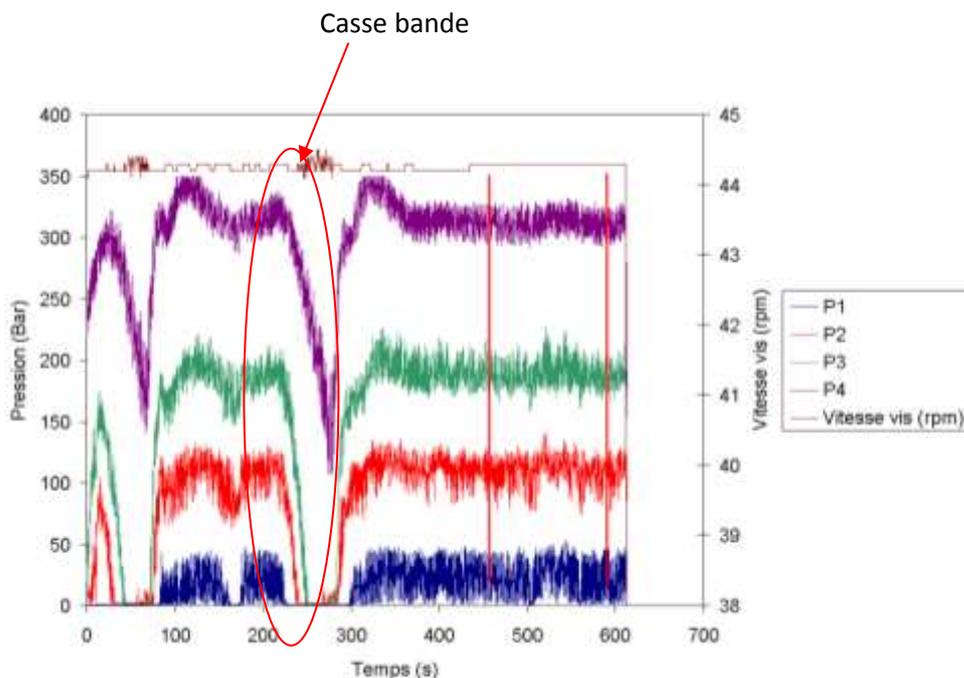


Fig.V.4. Evolution des pressions en fonction du temps

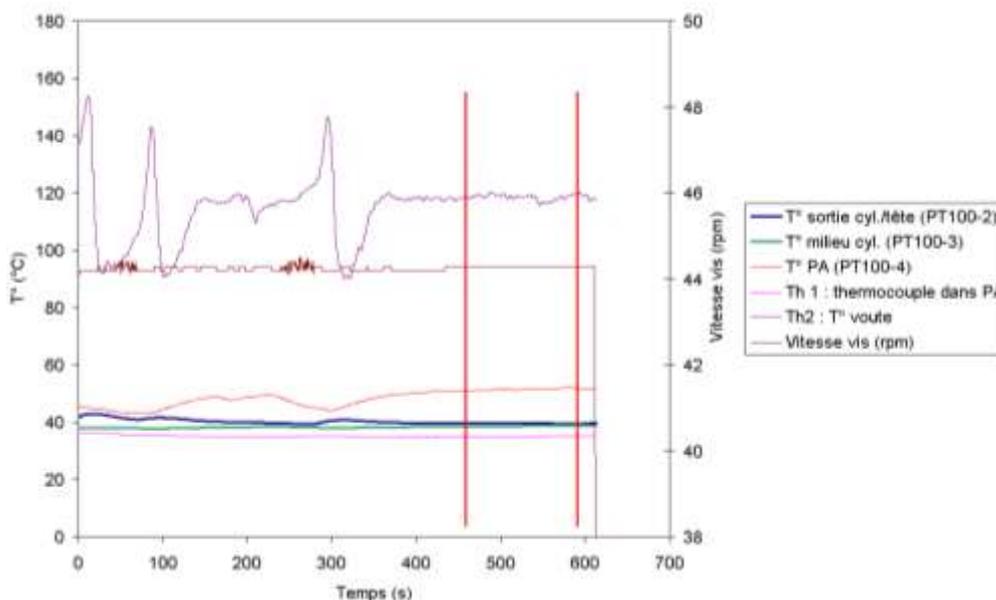


Fig.V.5. Evolution des températures en fonction du temps

Les données expérimentales seront dans la suite exprimées à l'aide des courbes caractéristiques. Une courbe caractéristique représente l'évolution du débit en fonction de la perte de charge et permet de déterminer le point de fonctionnement d'un ensemble extrudeuse/filière. Ce point est donné par l'intersection de la courbe caractéristique correspondant à la filière, dite « caractéristique filière », et de la courbes caractéristique relative à la boudineuse, dite « caractéristique vis ». Ces courbes caractéristiques sont déterminées à l'aide des équations V.1 et V.2.

Si l'on considère que l'on a un comportement newtonien et isotherme, le débit et la perte de charge sont reliés par (Eq.V.2) :

$$Q = k_f \Delta P \quad (\text{Eq.V.1})$$

où  $k_f$  est la caractéristique de la filière, fonction de sa géométrie et de la viscosité du polymère. Cette équation permet de tracer la caractéristique filière.

En négligeant l'existence du jeu entre le sommet du filet et le fourreau, le débit de l'extrudeuse est donné par l'écoulement longitudinal. Dans la zone de pompage, seule zone présente en extrusion de caoutchouc (cf. Introduction Générale), le débit global, qui résulte d'un débit de cisaillement diminué d'un débit de refoulement de Poiseuille, s'exprime de la façon suivante (Eq.V.2) (Agassant et al., 1996) :

$$Q = \frac{WV_{1z}H_p}{2} - \frac{WH_p^3 \Delta P}{12\eta Z_p} \quad (\text{Eq.V.2})$$

avec  $W$  la largeur du chenal,  $V_{1z}$  la vitesse longitudinale dans l'axe du chenal,  $H_p$  la hauteur du filet de vis,  $Z_p$  la longueur de la zone de pompage,  $\eta$  la viscosité et  $\Delta P$  la perte de charge totale dans l'extrudeuse. Le premier terme correspond au débit de cisaillement ( $Q_c$ ) et est indépendant des caractéristiques de la filière. Ce débit est le débit maximal en zone de pompage que l'on obtiendrait en absence de filière. Le second terme est le débit dit de contre-pression. Ce débit dépend de la surpression à la fin de la zone de pompage, donc de la filière adaptée à la fin de l'extrudeuse. Cette équation correspond à la caractéristique de l'extrudeuse qui est alors une droite décroissante d'ordonnée à l'origine  $Q_c$  (Fig.V.6).

Lorsque l'on met en série une extrudeuse et une filière, le point de fonctionnement de l'ensemble (c'est-à-dire perte de charge et débit) sera donné par l'intersection des droites caractéristiques.

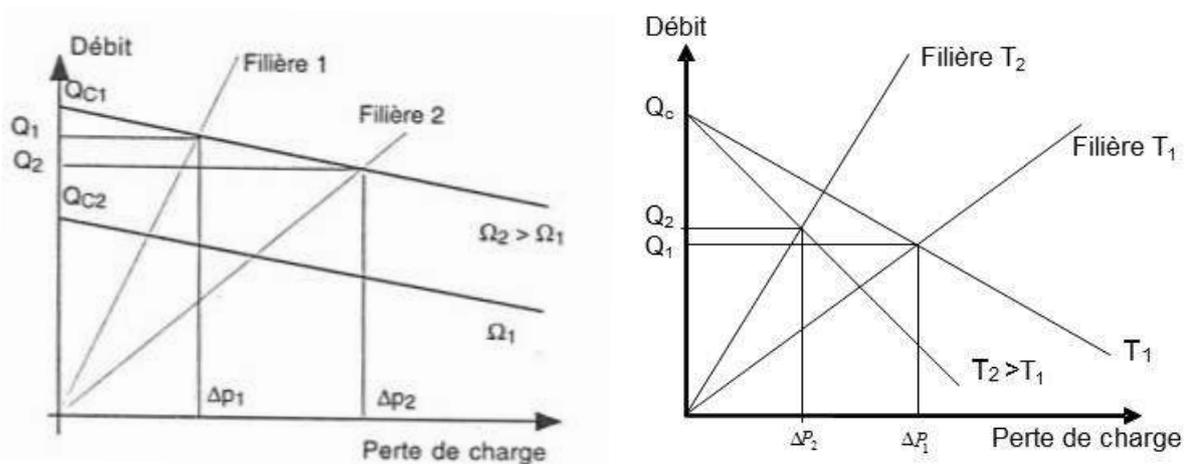


Fig.V.6. Détermination du débit et de la pression en tête d'extrudeuse : a. Effet de la vitesse, b. Effet de la température

On calcule les débits théoriques de cisaillement de l'extrudeuse utilisée pour les essais, soit le débit maximal atteignable lorsqu'aucune filière n'est présente en sortie d'extrudeuse. On obtient des valeurs de 30,6 kg/h, 81,6 kg/h et 142,8 kg/h respectivement pour les vitesses de 15 tr/min, de 40 tr/min et de 70 tr/min.

## V.2. Résultats et discussion

Dans cette partie, nous nous intéressons tout d'abord à l'étude des mesures de la température matière avant d'analyser les résultats expérimentaux par configuration. Ensuite, afin d'étudier l'influence des paramètres thermiques (température d'une des parties de l'extrudeuse) sur le procédé, une comparaison entre différentes configurations est réalisée.

### V.2.1. Etude des mesures de la température matière

Les thermocouples  $T_a$  et  $T_4$ , étant plongés dans la matière, sont les seuls thermocouples nous donnant une information sur la température matière. Comme dit précédemment, le thermocouple  $T_a$  est un thermocouple « mobile » qui est plongé dans la matière après l'essai (une fois la vis arrêtée). Cependant, lors de l'essai, en position remontée, branché à l'acquisition, il nous permet d'obtenir des informations. L'évolution de la température mesurée par ce thermocouple lors de l'essai en fonction de celle relevée après l'essai peut donc être tracée (Fig.V.7).

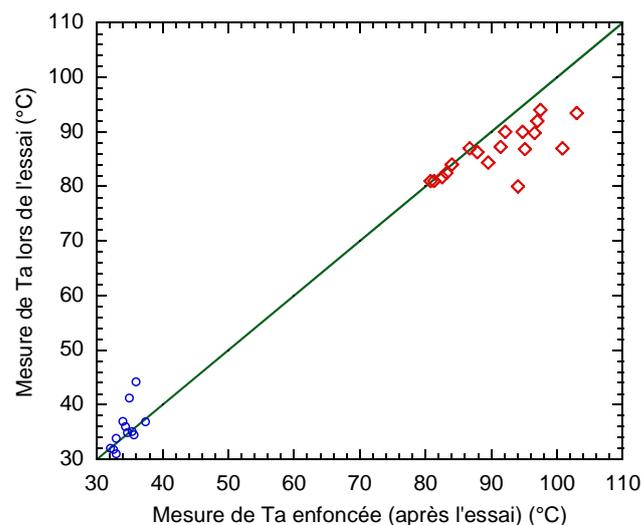


Fig.V.7. Evolution de la température mesurée par le capteur  $T_a$  lors de l'essai en fonction de celle mesurée après l'essai (o :  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $\diamond$  :  $T = 90^\circ\text{C}$ )

On remarque ici que lorsque la PA est à  $30^\circ\text{C}$ , les valeurs mesurées avec le thermocouple  $T_a$ , que ce soit lors de l'essai ou après l'essai, sont situées autour de  $30^\circ\text{C}$ . La même conclusion peut être faite avec la température de  $90^\circ\text{C}$ . La température mesurée reste donc proche de la température de régulation de la PA.

De même, on peut tracer l'évolution de la température de sortie (mesurée à la pique) en fonction de la température mesurée par le thermocouple  $T_4$  situé dans la voûte (Fig.V.8).

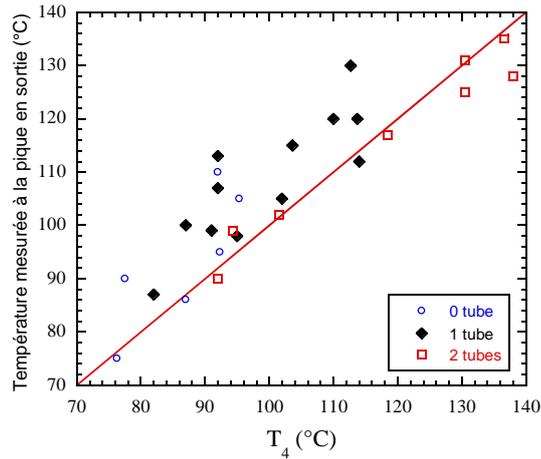


Fig.V.8. Evolution de la température de sortie en fonction de la température dans la voûte (selon le nombre de tubes)

On remarque que, quelles que soient les conditions d'essais, lorsque l'on a deux tubes en sortie les températures mesurées à la pique sont, pour la plupart, légèrement inférieures à celles mesurées dans la voûte. Le fait que l'on ait deux tubes permet une homogénéisation thermique et un certain refroidissement du matériau, s'il est à une température plus élevée que celle des tubes, régulés à 90°C. Ceci n'est pas le cas pour les essais à 0 ou 1 tube, pour lesquels la température de sortie du matériau est toujours supérieure à celle mesurée dans la voûte. Ceci signifie que, dans le cas à 1 tube, l'effet dissipatif est plus important que l'effet conductif (refroidissement par les tubes régulés à 90°C). Notons que l'effet de la vitesse sur les températures a aussi été étudié, mais qu'aucun effet visible n'a été détecté.

Afin de savoir si les températures mesurées expérimentalement ont un sens, une étude de la thermique dans les écoulements est réalisée. Pour ce faire, nous calculons tout d'abord la valeur du nombre de Cameron (Eq.V.3) dans les tubes afin de déterminer le régime d'écoulement. Le nombre de Cameron n'est autre que le rapport entre les effets conductifs et les effets convectifs.

$$C_a = \frac{kL}{\rho c_p \bar{V} R^2} \quad (\text{Eq.V.3})$$

où  $k$  est la conductivité thermique,  $L$  la longueur de l'écoulement,  $\rho$  la masse volumique,  $c_p$  la chaleur calorifique,  $\bar{V}$  la vitesse moyenne de l'écoulement et  $R$  le rayon du tube.

Pour le matériau utilisé dans notre étude, les valeurs des différents paramètres sont :

$k$ (W.m <sup>-1</sup> . °C <sup>-1</sup> )	0,26
$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	1089
$c_p$ (J.g <sup>-1</sup> . °C <sup>-1</sup> )	1,3

Tableau V.3. Paramètres thermiques et masse volumique du mélange 1

Dans la plupart des cas, on obtient un nombre de Cameron inférieur à 10<sup>-2</sup>, ce qui signifie que la conduction vers les parois est négligeable devant la convection axiale. Nous sommes donc en régime adiabatique. Dans des conditions d'écoulement adiabatique, l'échauffement entre le début et la fin de l'écoulement peut se calculer de la façon suivante (Eq.V.4) :

$$\Delta \bar{T} = \frac{\Delta P}{\rho c} \quad (\text{Eq.V.4})$$

Cet échauffement calculé peut être comparé à l'écart de température observé entre l'entrée (i.e  $T_4$ ) et la sortie des tubes. L'échauffement calculé est souvent bien inférieur à l'échauffement déterminé à l'aide des données expérimentales, ce qui signifie que le matériau n'est pas homogène en température.

Enfin, une comparaison entre les températures obtenues en sortie de filière et celles mesurées à cœur est réalisée (Fig.V.9).

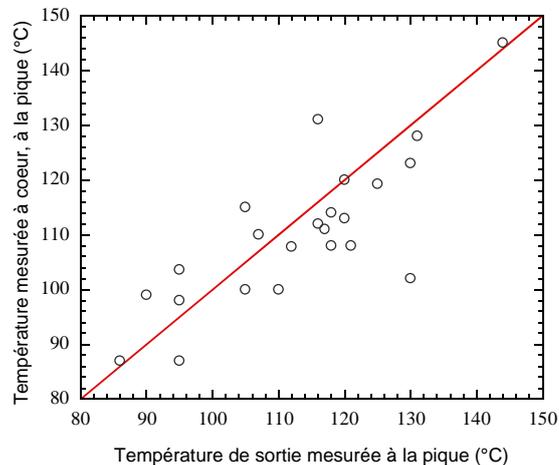


Fig.V.9. Evolution de la température à cœur en fonction de la température de sortie

On remarque que les températures mesurées à cœur sont le plus souvent inférieures à celles mesurées à la sortie. Il semble donc que le matériau soit plus chaud en peau qu'à cœur. Ceci confirme la conclusion, concernant la non homogénéité en température du matériau, qui a été faite précédemment suite au calcul de l'échauffement.

### V.2.2. Résultats par configuration – Evolution des profils de pression et de température

Dans cette partie, nous étudions, à configuration fixée, les évolutions des profils de pression et de température pour les différentes vitesses d'essais. De plus, afin de tracer les courbes caractéristiques, une estimation de la pression en tête de vis, pression maximale, est réalisée. Notons que, dans certains cas, des problèmes d'avalement de la bande ont été rencontrés, c'est pourquoi, dans la suite, certaines vitesses peuvent être absentes pour certaines configurations.

#### V.2.2.1 Configuration (90, 90, 90)

Voici un tableau récapitulatif des données obtenus pour les essais réalisés pour la configuration (90, 90, 90) :

Nombre de tubes	0		1		2		
Vitesse (tr/min)	40	70	40	70	15	40	70
Débit (kg/h)	17,4	136,2	62,4	109,2	18	49,2	83,4
P4 (MPa)	8,2	9,2	19,2	21,7	22,1	27,8	30,1
Pmax (MPa)	8,12	9,45	20,85	23,78	24,2	30,83	33,55
Ta (°C)	95	97	81	83	92	97	103
T4 (°C)	95	92	113	114	116	130	136
Température de sortie (°C)	105	110	120	130	X	131	144
Température à cœur (°C)	115	100	114	123	X	128	145
Bourrelet	PETIT	ABS	PETIT	X	GROS	PETIT	PETIT

Tableau V.4. Valeurs des débits, pressions et températures pour la configuration (90, 90, 90) (X signifie l'absence de mesure)

Notons que la température de sortie est la température mesurée à la pique en sortie de tubes.

On remarque, d'après le tableau V.4, qu'à nombre de tube fixé, une augmentation de vitesse entraîne une augmentation des débits et pressions. Concernant les températures, on remarque qu'une augmentation de la vitesse mène à une température ( $T_a$ , température de sortie ou à cœur) plus importante. Ceci est certainement dû à un échauffement du matériau. De plus, une observation visuelle du bourrelet en entrée de boudineuse a été réalisée. Dans cette configuration, le bourrelet reste, dans la plupart des cas, petit.

Les évolutions des profils de pression et de température le long de la vis, à nombre de tube fixé, ont été tracées (Fig.V.10). La construction du profil de température se réalise à l'aide des températures dans l'ordre suivant : température d'entrée du matériau (25°C),  $T_a$ ,  $T_4$  et température de sortie. Notons que, quelle que soit la longueur du tube, la position axiale maximale est prise égale à 60 cm, ceci pour une meilleure lisibilité des graphiques.

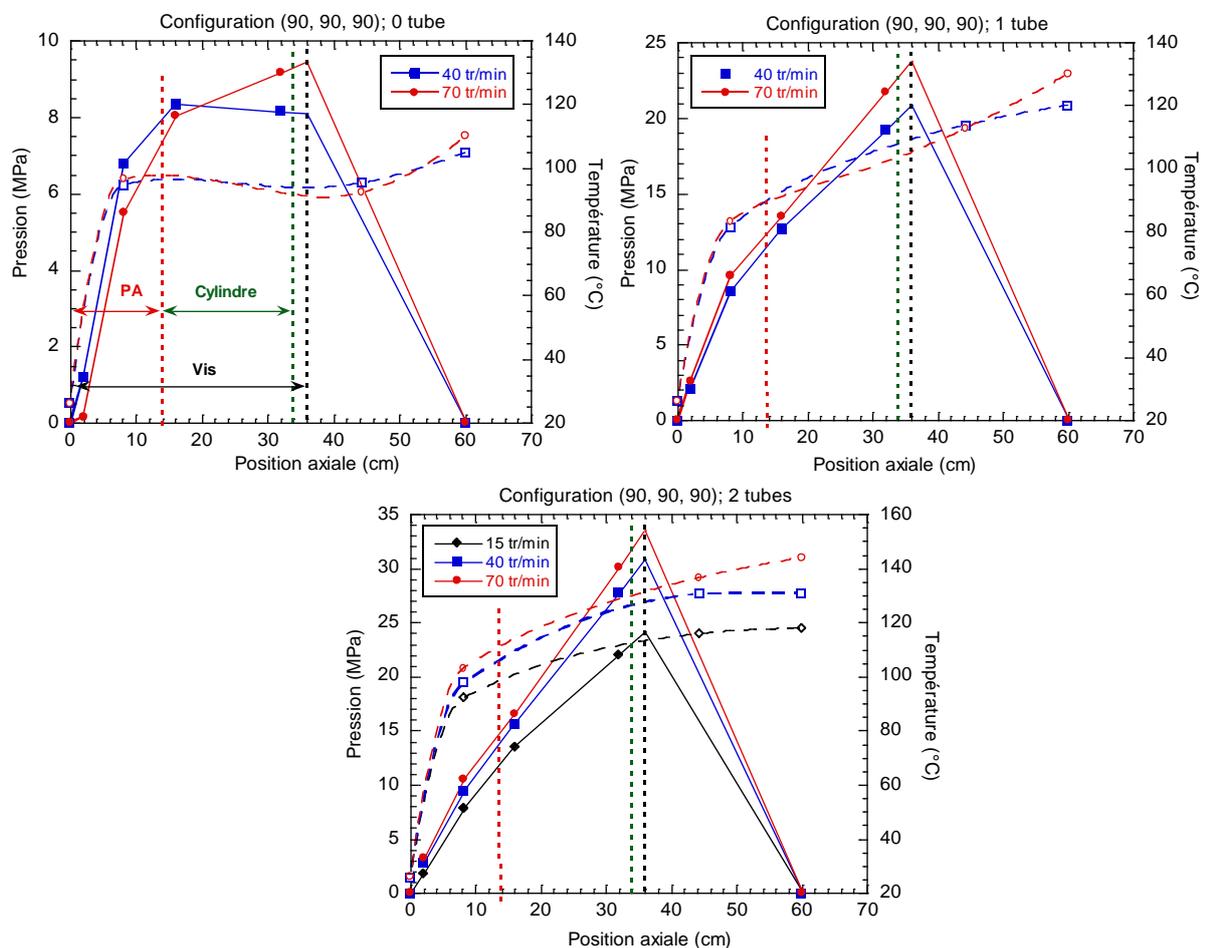


Fig.V.10. Evolution le long de la vis des profils de pression (traits pleins) et de température (traits pointillés) aux différentes vitesses : a. 0 tube ; b. 1 tube ; c. 2 tubes (Configuration (90, 90, 90))

A 0 tube, les pressions sont peu différentes entre les deux vitesses les plus grandes (40 et 70 tr/min). L'échauffement du matériau semble plus important lorsque la vitesse est grande.

D'après les figures V.10 (a à c), on remarque, de façon générale, qu'à nombre de tube fixé, une augmentation de la vitesse induit une augmentation de la pression et de la température. Ces résultats sont ceux attendus puisqu'ils correspondent à une augmentation de débit. Concernant l'évolution de la

pression, on remarque que l'écart entre la vitesse la plus faible (15 tr/min) et la vitesse de 40 tr/min est plus important que celui observé entre 40 et 70 tr/min. Maintenant, si l'on se place à une vitesse fixe, on observe que l'augmentation du nombre de tubes implique une augmentation de la pression et de la température. Concernant l'augmentation de la pression, ceci est normal car la perte de charge augmente avec la longueur de tube. Cependant, concernant la température, ceci indique que l'échauffement du matériau est important et que les transferts thermiques avec les parois du tube, régulées à 90°C, sont moins importants que l'échauffement du matériau et ne permettent donc pas de diminuer la température.

Sur certaines évolutions de pression, on constate l'existence d'une rupture de pente. Cette rupture peut indiquer un changement de viscosité du matériau, la diminution de pente correspondant à une baisse de la viscosité. A l'aide de l'équation V.5, on peut remonter à la valeur de la viscosité :

$$\eta = \frac{WH_p^3}{12 \left[ \frac{WH_p V_{1z}}{2} - Q \right] Z_p} \Delta P \quad (\text{Eq.V.5})$$

où  $\frac{\Delta P}{Z_p}$  représente la pente de la portion de droite.

Si l'on calcule la viscosité, pour la vitesse de 40 tr/min, dans le cas d'un tube, on remarque qu'elle passe de  $1,96.10^4$  à  $7,46.10^3$  Pa.s. Cette diminution de viscosité équivaut à une augmentation de la température locale. En calculant les températures locales à l'aide de la loi puissance déterminée au Chapitre III pour ce matériau, on remarque que cette différence de viscosité équivaut à un écart de température de plus de 160°C. Cet écart semble trop important pour être réaliste et pourrait signifier une erreur dans l'estimation de la viscosité. En effet, d'après la courbe de température (obtenue expérimentalement), l'échauffement entre l'entrée et la fin de la vis est d'environ 85°C. Cet écart est retrouvé en augmentant de 50% la viscosité de  $7,46.10^3$  Pa.s (tout en gardant la première viscosité à  $1,96.10^4$  Pa.s). Cette erreur de 50% peut en réalité se distribuer, en totalité ou en partie, sur l'une, l'autre ou les deux valeurs. Parmi les facteurs d'erreurs possibles, en dehors des erreurs pouvant être liées à la mesure, les phénomènes de glissement peuvent en être un.

Afin d'avoir une meilleure vision sur l'influence de la vitesse sur les débits et pressions, nous traçons les courbes caractéristiques (Fig.V.11). Sur ces graphes, nous indiquons la valeur du débit de cisaillement maximal théorique ainsi que les températures de sortie du matériau (mesurées à la pique).

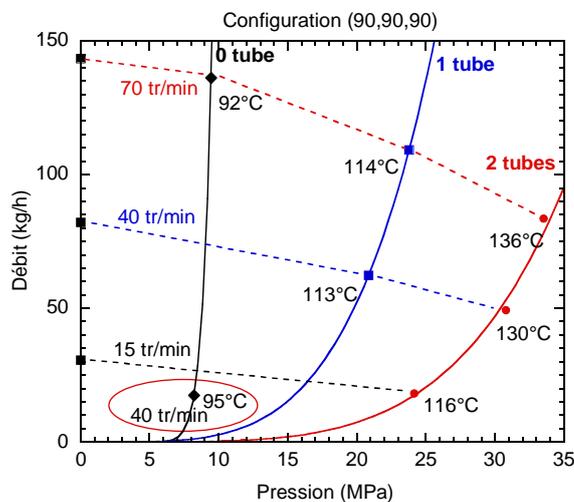


Fig.V.11. Courbes caractéristiques pour la configuration (90, 90, 90)

Notons que le débit à 40 tr/min, 0 tube est trop faible (Fig.V.11). En effet, on obtient un débit plus petit que ceux obtenus pour la même vitesse dans le cas où l'on a 2 tubes en sortie. Or, le cas à 0 tube est celui qui débite le plus normalement et aucun problème (d'avalement ou de casse de bandes) n'a été rencontré dans ce cas. Nous ne tiendrons pas compte de cette valeur par la suite.

A un nombre de tubes fixé, les débits et pressions augmentent avec la vitesse de rotation de la vis. Cependant, à vitesse donnée, le débit diminue avec l'augmentation du nombre de tubes, contrairement à la perte de charge où la tendance est inversée.

Des photos des joncs ont été prises après les essais (Fig.V.12 à V.14).



Fig.V.12. Aspect des joncs, 0 tube : a) V2, b) V3



Fig.V.13. Aspect des joncs, 1 tube : a) V2



Fig.V.14. Aspect des joncs, 2 tubes : a) V1, b) V2, c) V3

On remarque qu'à 0 tube, le jonc montre une oscillation. Cette oscillation reste légère à la vitesse de 40 tr/min, mais est plus importante lorsque la vitesse est plus grande ( $V = 70$  tr/min). Ces oscillations peuvent être liées à la rotation de la vis, malheureusement la période n'ayant pas été mesurée, il nous est impossible de conclure quant à cette hypothèse. Dans les autres cas (1 et 2 tubes), aucune oscillation n'est observée et le jonc est lisse.

**V.2.2.2 Configuration (90, 30, 90)**

Pour cette configuration, des essais avec les deux types d'alimentation (à froid et à chaud) ont été effectués.

**V.2.2.2.a. Alimentation à froid**

Comme pour la configuration de (90, 90, 90), voici le tableau récapitulatif de la configuration (90, 30, 90) :

Nombre de tubes	0		1			2	
	15	40	15	40	70	40	70
Vitesse (tr/min)	15	40	15	40	70	40	70
Débit (kg/h)	28,8	82,2	25,2	64,8	111,6	50,4	88,2
P4 (MPa)	6,1	9	16,1	20,1	22,2	28,7	30,6
Pmax (MPa)	6,2	9,25	17,42	21,71	24,23	31,72	33,92
Ta (°C)	88	91	80	81	96	95	101
T4 (°C)	87	92	95	114	110	130	137
Température de sortie (°C)	86	95	98	112	120	125	135
Température à cœur (°C)	98	82	X	X	113	119	X
Bourrelet	X	X	PETIT	X	X	PETIT	PETIT

Tableau V.5. Valeurs des débits, pressions et températures pour la configuration (90, 30, 90) avec une alimentation à froid (X signifie l'absence de mesure)

De même que pour la configuration précédente, les évolutions des profils de pression et de température ainsi que les courbes caractéristiques ont été tracées (Fig.V.15). Les profils de pression et de température, obtenus pour cette configuration en 0 tube et 2 tubes, se trouvent en Annexe V.1.1.

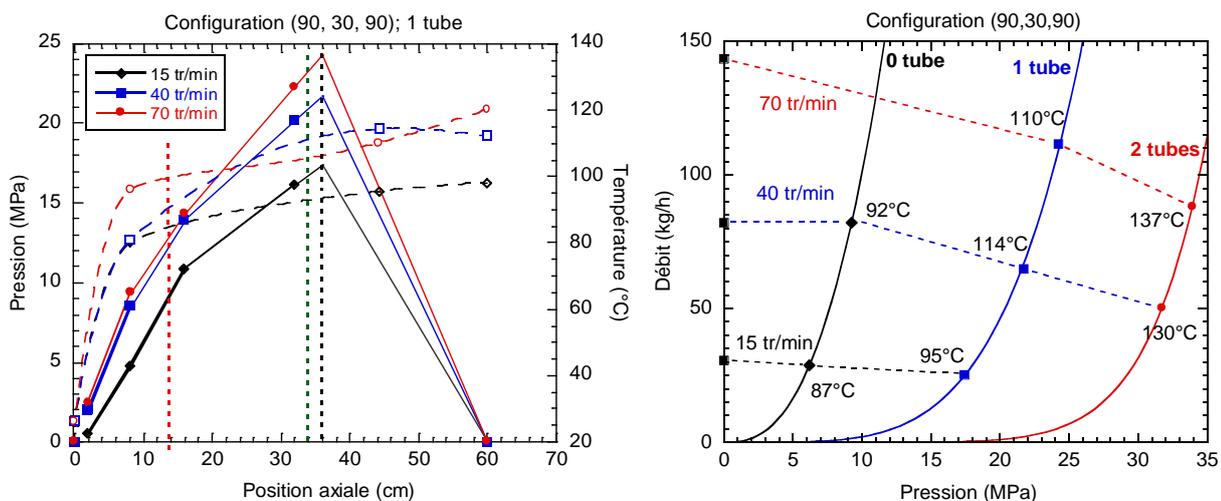


Fig.V.15. a. Evolution avec la vitesse des profils de pression et de température le long de la vis, à 1 tube ; b. Courbes caractéristiques (Configuration (90, 30, 90))

Comme nous avons pu déjà l'observer, la pression augmente avec la vitesse. Ce résultat est celui attendu. Concernant les températures, l'augmentation de vitesse (et donc du débit) entraîne un échauffement du matériau, on observe donc une augmentation de la température.

On remarque, à l'aide des courbes caractéristiques, qu'à 0 tube, le débit expérimental obtenu, quelle que soit la vitesse, est très proche du débit de cisaillement maximal, ce qui signifie que le débit de contre-pression est très faible.

**V.2.2.2.b. Alimentation à chaud**

Pour une alimentation en bandes chaudes, on procède de la façon suivante :

- Mise en étuve de la matière à la température de 80°C
- Passage des bandes à l'outil à cylindre (calandre à 2 cylindres et manchonnage)
- Sortie de la bande de l'outil à cylindre et alimentation de l'extrudeuse

La température d'entrée de la bande a régulièrement été mesurée à l'aide d'un pyromètre infra-rouge. La température moyenne d'entrée de la bande est d'environ 60°C.

Voici le tableau récapitulatif des valeurs obtenues :

Nombre de tubes	1	
Vitesse (tr/min)	40	70
Débit (kg/h)	58,8	97,2
P4 (MPa)	17,6	18,7
Pmax (MPa)	19,15	20,4
Ta (°C)	92	95
T4 (°C)	123	139
Température de sortie (°C)	116	135
Température à cœur (°C)	131	X
Bourrelet	ABS	X

Tableau V.6. Valeurs des débits, pressions et températures pour la configuration (90, 30, 90) avec une alimentation à chaud (X signifie l'absence de mesure)

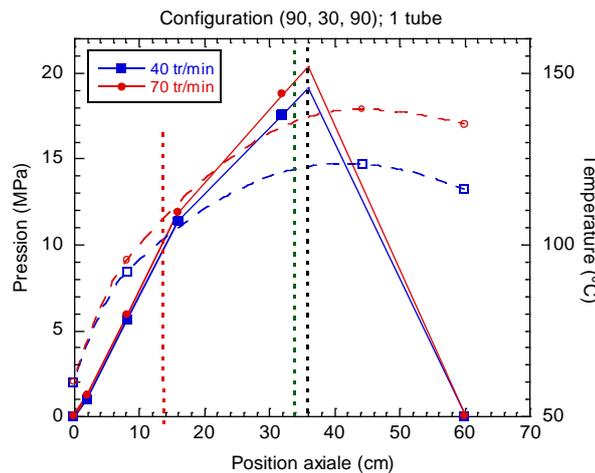


Fig.V.16. Evolution avec la vitesse des profils de pression et de température le long de la vis, à 1 tube pour une alimentation à chaud (Configuration 90, 30, 90))

On remarque que l'on a peu de différences entre les pressions pour les deux vitesses. Par contre, concernant les températures, une différence importante en sortie est observée lorsque l'on alimente la boudineuse avec des bandes chaudes. En effet, un écart beaucoup plus faible a été observé lors d'une alimentation à froid.

Tout comme dans la configuration à froid, une augmentation de la vitesse induit une augmentation du débit et de la perte de charge.

**V.2.2.2.c. Comparaison des deux types d'alimentation**

On compare ici les deux types d'alimentation (Fig.V.17).

Nombre de tubes	A FROID		A CHAUD	
	40	70	40	70
Vitesse (tr/min)	40	70	40	70
Débit (kg/h)	64,8	111,6	58,8	97,2
P4 (MPa)	20,1	22,2	17,6	18,7
Pmax (MPa)	21,71	24,23	19,15	20,4
Ta (°C)	81	96	92	95
T4 (°C)	114	110	123	139
Température de sortie (°C)	112	120	116	135
Température à cœur (°C)	X	113	131	X
Bourrelet	X	X	ABS	X

Tableau V.7. Valeurs des débits, pressions et températures pour la configuration (90, 30, 90) pour les deux types d'alimentation (à froid et à chaud) (X signifie l'absence de mesure)

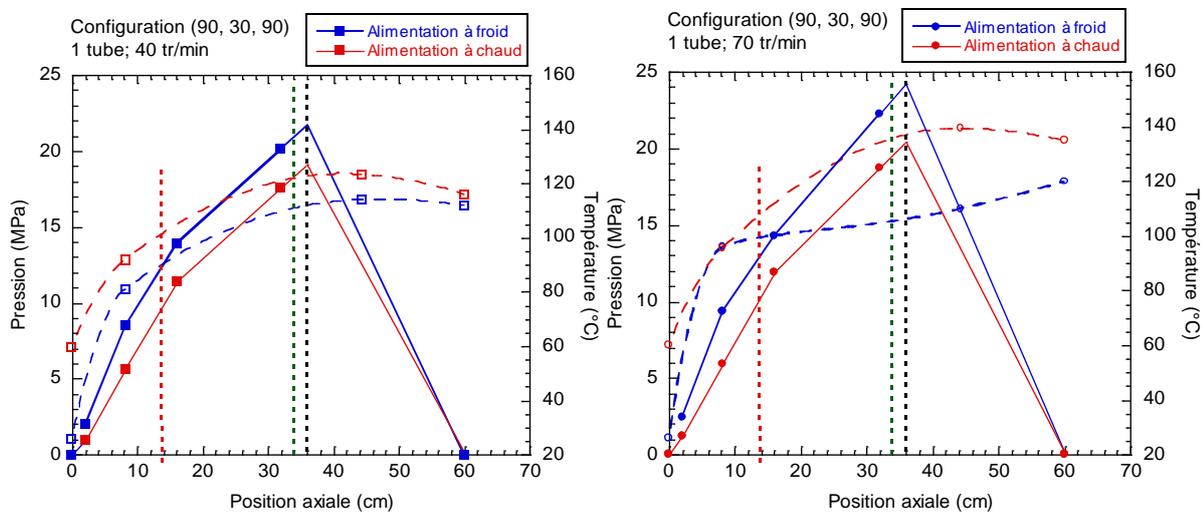


Fig.V.17. Comparaison le long de la vis des évolutions des profils de pression et de température selon le mode d'alimentation : a. V = 40 tr/min, b. V = 70 tr/min (Configuration 90, 30, 90)

Dans le cas à 1 tube à la vitesse de 40 tr/min, les profils de température sont peu différents et les températures de sortie matière sont proches (Fig.V.17.a). En effet, la température du mélange à froid égale assez vite les températures atteintes dans le cas d'une alimentation à chaud. Ceci n'est pas le cas lorsque la vitesse est plus élevée (Fig.V.17.b). Les profils de température pour une alimentation à froid et à chaud sont très différents. Concernant les pressions, elles diminuent lorsque l'on alimente avec une bande chaude. En effet, le matériau étant plus chaud, et donc moins visqueux, la pression diminue. De plus, un effet de glissement du matériau peut avoir lieu et serait alors plus présent lorsque l'on alimente à chaud, le glissement augmentant avec la température (cf. Chapitre I).

Le tracé de l'évolution du débit en fonction de la perte de charge (Fig.V.18) montre que lorsque l'on alimente à froid, les débits et pertes de charges sont augmentés, respectivement de 10 % et 20 %. De plus, la température de sortie du matériau est bien inférieure dans le cas d'une alimentation à froid en comparaison avec une alimentation à chaud.

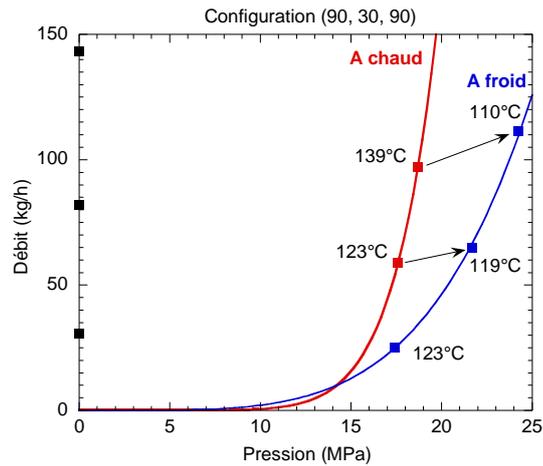


Fig.V.18. Comparaison des courbes caractéristiques pour une alimentation à chaud et une alimentation à froid (Configuration (90, 30, 90))

Pour cette configuration, l'alimentation de la boudineuse à l'aide de bandes chaudes ne semble donc pas être un choix judicieux, car elle provoque une diminution du débit et une augmentation de la température de sortie du matériau.

### V.2.2.3 Configuration (30, 30, 90)

Pour cette configuration, des essais ont également été réalisés en alimentation à froid et à chaud.

#### V.2.2.3.a. Alimentation à froid

Voici le tableau récapitulatif pour la configuration (30, 30, 90) :

Nombre de tubes	0		1			2		
	40	70	15	40	70	15	40	70
Vitesse (tr/min)	40	70	15	40	70	15	40	70
Débit (kg/h)	56,4	120	26,1	68,4	117	22,02	56,1	91,2
P4 (MPa)	5,1	7,9	17,5	22,8	24,1	26,7	31,2	33,3
Pmax (MPa)	6,3	9,8	20,24	25,57	27,02	30,16	34,31	36,81
Ta (°C)	36	37	34	44	41	32	35	37
T4 (°C)	77	76	82	87	92	92	118	126
Température de sortie (°C)	90	75	87	100	113	90	117	X
Température à cœur (°C)	99	110	X	X	X	X	111	126
Bourrelet	PETIT	X	ABS	ABS	X	ABS	ABS	X

Tableau V.8. Valeurs des débits, pressions et températures pour la configuration (30, 30, 90) (X signifie l'absence de mesure)

La température de la PA et du cylindre étant de 30°C, on obtient des pressions en bout de vis légèrement supérieures à la configuration pour laquelle les températures PA et cylindre étaient de 90°C.

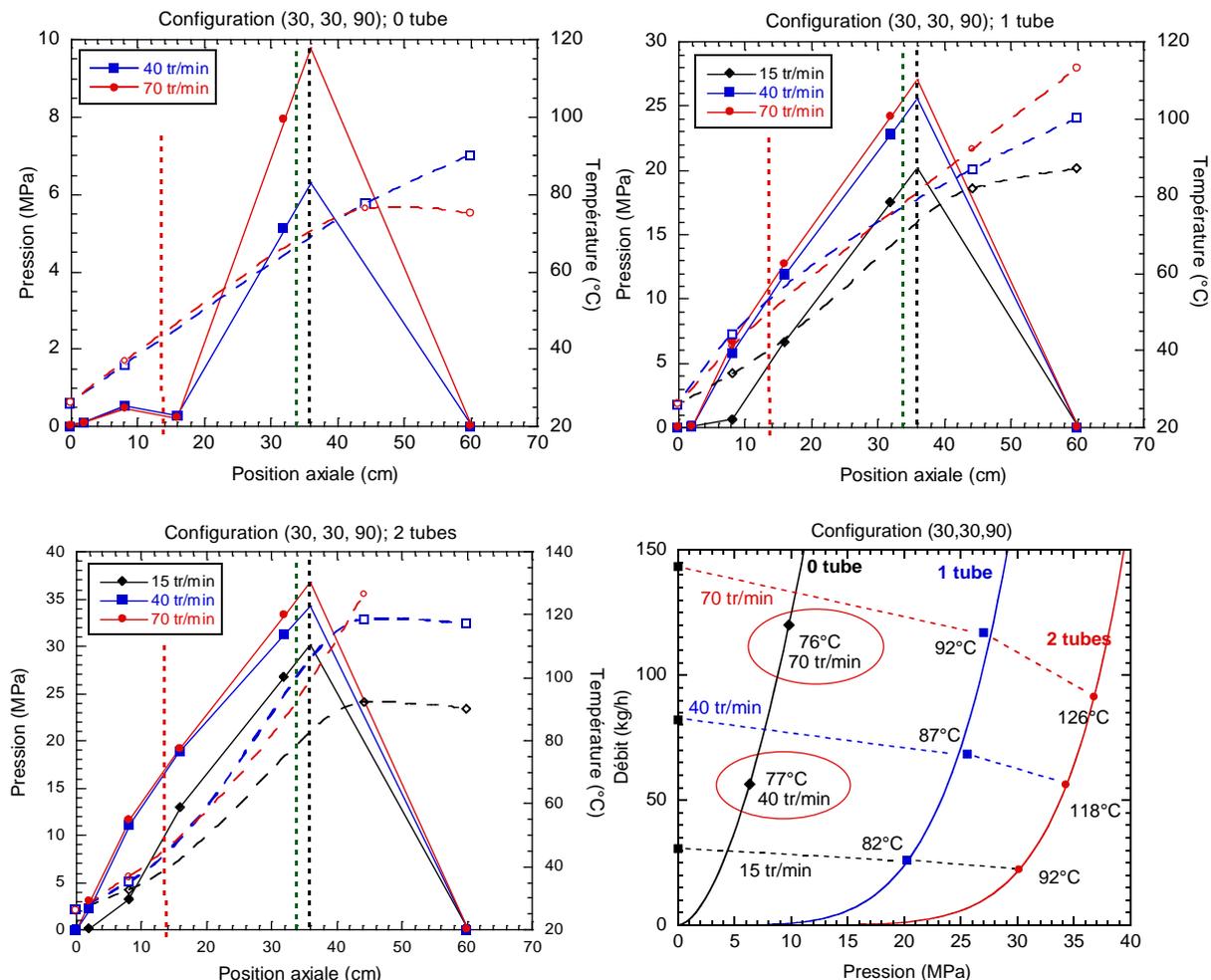


Fig.V.19. a. Evolutions le long de la vis des profils de pression et de température, à 0 tube ; b. Evolutions le long de la vis des profils de pression et de température, à 1 tube ; c. Evolutions le long de la vis des profils de pression et de température, à 2 tubes ; d. Courbes caractéristiques pour la configuration (Configuration (30, 30, 90))

On remarque, dans les cas à 0 tube (quelle que soit la vitesse de vis), une évolution de la pression très faible et non régulière en entrée d'extrudeuse. De même pour les cas à 1 et 2 tubes où, à faible vitesse (15 tr/min), une faible pression d'entrée est observée. Ceci montre un léger sous remplissage en entrée. Concernant les températures, l'évolution est presque linéaire le long de la vis. Cependant, la température en sortie du matériau est toujours supérieure lorsque l'on a deux tubes en sortie d'extrudeuse, comparé au cas où l'on a un seul tube. Si l'on regarde les températures de sortie à 1 tube, on remarque que l'augmentation de température de sortie, due à l'augmentation de vitesse, est moins importante que celle observée à deux tubes. Ceci est certainement dû à l'auto-échauffement du matériau qui est moindre lorsque l'on n'a qu'un tube en sortie.

D'après les courbes caractéristiques (Fig.V.19.d), les débits à 0 tube, pour les vitesses de 40 et 70 tr/min, semblent bien trop faibles. En effet, ils sont nettement inférieurs au débit de cisaillement théorique (maximal), ce qui impliquerait une contre pression importante, ce qui n'est pas le cas pour nos essais (cf. par exemple les résultats obtenus à un tube).

**V.2.2.3.b. Alimentation à chaud**

Cette configuration est la deuxième configuration pour laquelle une alimentation par bandes chaudes a été testée. Voici le tableau récapitulatif (Tableau V.9) pour la configuration (30, 30, 90) et une alimentation à chaud :

Nombre de tubes	1
Vitesse (tr/min)	40
Débit (kg/h)	48,6
P4 (MPa)	15,7
Pmax (MPa)	19,24
Ta (°C)	37
T4 (°C)	120
Température de sortie (°C)	116
Température à cœur (°C)	112
Bourrelet	ABS

Tableau V.9. Valeurs des débits, pressions et températures pour la configuration (30, 30, 90) pour une alimentation à chaud

On remarque que la température diminue dans la partie d'alimentation et augmente dans la partie cylindre (Fig.V.20). Concernant le profil de pression, un léger sous remplissage existe en entrée de boudineuse. La diminution de la température du matériau en entrée montre que les effets conductifs sont plus importants que les effets dissipatifs. Ceci peut être dû à un glissement du matériau sur la vis en entrée. Cette hypothèse va aussi dans le sens d'un sous remplissage en entrée.

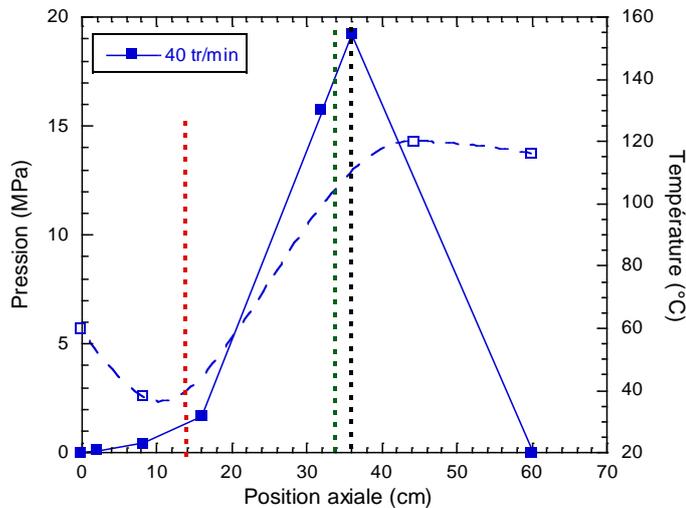


Fig.V.20. Evolution le long de la vis des profils de pression et de température avec la vitesse, à 1 tube pour une alimentation à chaud et la vitesse de 40 tr/min (Configuration 30, 30, 90)

**V.2.2.3.c. Comparaison des deux types d'alimentation**

Nous comparons les profils de pression et de température obtenus avec les deux types d'alimentation (Fig.V.21).

Nombre de tubes	A FROID	A CHAUD
Vitesse (tr/min)	40	40
Débit (kg/h)	68,4	48,6
P4 (MPa)	22,8	15,7
Pmax (MPa)	25,57	19,24
Ta (°C)	44	37
T4 (°C)	87	120
Température de sortie (°C)	100	116
Température à cœur (°C)	X	112
Bourrelet	ABS	ABS

Tableau V.10. Valeurs des débits, pressions et températures pour la configuration (90, 30, 90) pour les deux types d'alimentation (à froid et à chaud) (X signifie l'absence de mesure)

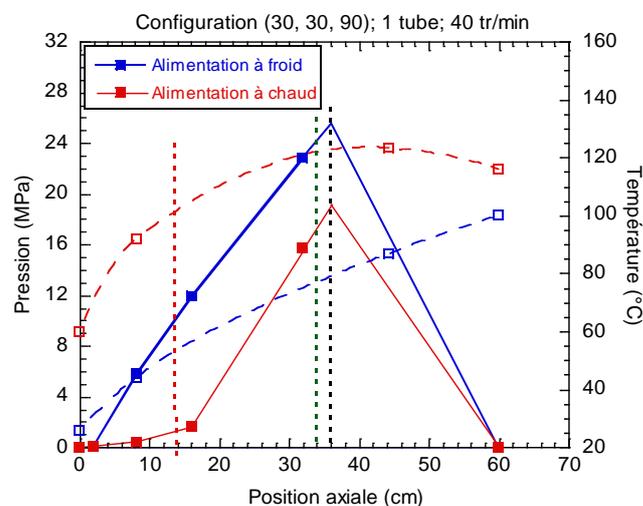


Fig.V.21. Comparaison des évolutions des profils de pression et de température le long de la vis selon le mode d'alimentation pour la vitesse de 40 tr/min (Configuration 30, 30, 90))

L'alimentation à chaud induit une baisse de 30 % du débit par rapport au débit obtenu avec une alimentation à froid et une augmentation de la température de sortie du matériau de 15 %. Comme il l'a été observé pour la configuration (90, 30, 90), l'alimentation de la boudineuse à l'aide de bandes chaudes ne semble pas être un choix judicieux.

**V.2.2.4 Configuration (30, 30, 50)**

Voici le tableau récapitulatif pour la configuration (30, 30, 50) :

Nombre de tubes	1			2	
	15	40	70	15	40
Vitesse (tr/min)	15	40	70	15	40
Débit (kg/h)	22,2	57	90	19,2	X
P4 (MPa)	16	20,1	21,4	24,7	29
Pmax (MPa)	17,63	22,11	24,19	27,2	31,9
Ta (°C)	32	35	34	37	43
T4 (°C)	84	102	104	94	126
Température de sortie (°C)	84	105	115	99	X
Température à cœur (°C)	X	100	X	X	X
Bourrelet	X	X	X	ABS	GROS

Tableau V.11. Valeurs des débits, pressions et températures pour la configuration (30, 30, 90) (X signifie l'absence de mesure)

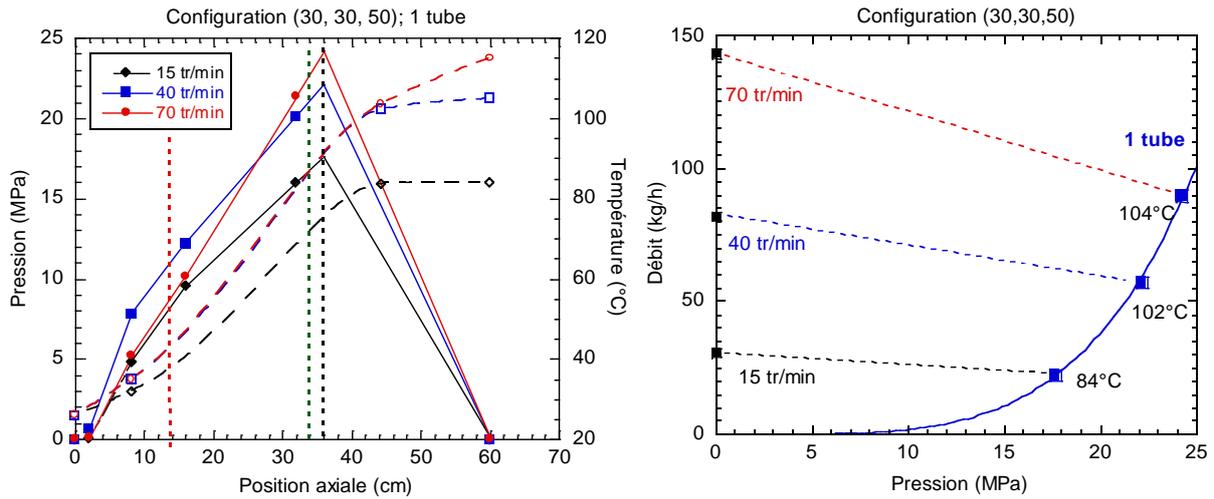


Fig.V.22. a. Evolutions des profils de pression et de température le long de la vis, à 1 tube ; b. Courbe caractéristique pour la configuration (Configuration (30, 30, 50))

Comme pour la configuration (30, 30, 90), quel que soit le nombre de tubes, la pression et le débit augmentent avec la vitesse de rotation de la vis.

La température de sortie du matériau est d'autant plus importante que la vitesse est grande avec peu d'écart observé entre les vitesses de 40 et 70 tr/min. De plus, l'échauffement de la matière le plus important a de nouveau lieu dans le cylindre.

#### V.2.2.5 Configuration (90, 30, 50)

Voici le tableau récapitulatif pour la configuration (90, 30, 50) :

Nombre de tubes	2	
Vitesse (tr/min)	15	40
Débit (kg/h)	16,2	45
P4 (MPa)	21,5	26,3
Pmax (MPa)	24,6	29,3
Ta (°C)	89	94
T4 (°C)	101	138
Température de sortie (°C)	102	128
Température à cœur (°C)	X	X
Bourrelet	PETIT	PETIT

Tableau V.12. Valeurs des débits, pressions et températures pour la configuration (90, 30, 50) (X signifie l'absence de mesure)

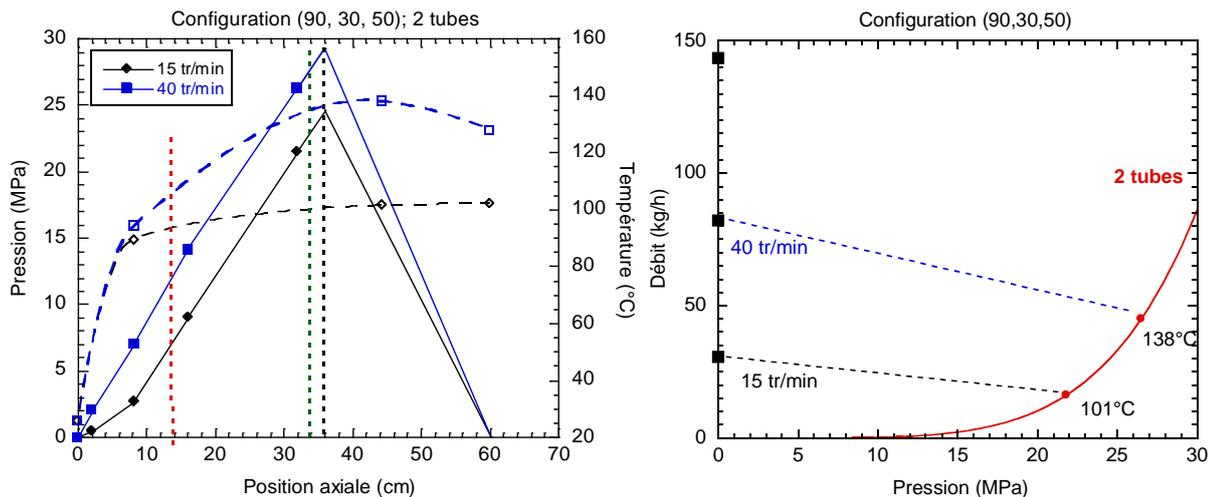


Fig.V.23. a. Evolutions des profils de pression et de température le long de la vis, à 2 tubes ; b. Courbe caractéristique pour la configuration (Configuration (90, 30, 50))

A faible vitesse (15 tr/min), la boudineuse n'est pas bien remplie en entrée comparé à la vitesse de 40 tr/min. Après le passage dans la PA, la température pour la vitesse de 40 tr/min est plus élevée qu'à basse vitesse (15 tr/min) (Fig.V.23.a). L'échauffement de la matière pour cette vitesse de 40 tr/min est important.

### V.2.3. Etude de l'influence de la température d'une des parties de l'extrudeuse sur le procédé

Dans cette partie, en comparant certaines configurations entre elles, nous étudions l'influence de la température d'une des parties de l'extrudeuse (PA, cylindre ou vis) sur le procédé.

#### V.2.3.1 Influence de la température de la partie d'alimentation

Afin d'étudier l'influence de la température de la partie d'alimentation, nous comparons les deux courbes caractéristiques obtenues pour les configurations (30, 30, 90) et (90, 30, 90) (Fig.V.24). On remarque, en augmentant la température de la PA de 30°C à 90°C, une diminution du débit (-8 à -15 %) et de la pression (-5 à -10 %). Concernant les températures de sortie, on remarque une augmentation de température. En effet, en augmentant la température de la PA, la température du matériau se voit augmentée. Le matériau est alors plus fluide, c'est pourquoi une diminution de la pression est observée. Concernant la diminution du débit, aucune explication ne peut être donnée ici.

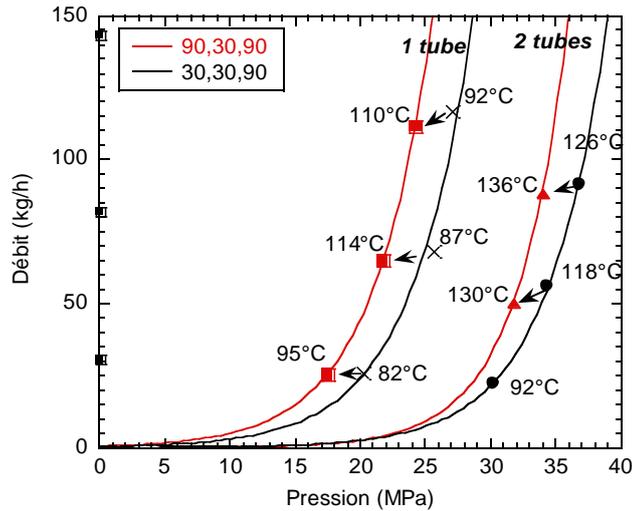


Fig.V.24. Influence de l'augmentation de la température de la PA de 30°C à 90°C

Les variations de pression et de débit étant importantes, on peut conclure que la température de la PA joue un rôle sur le procédé.

### V.2.3.2 Influence de la température du cylindre

L'étude de l'influence de la température du cylindre se fait en comparant les courbes caractéristiques obtenues pour les configurations suivantes : (90, 30, 90) et (90, 90, 90) (Fig.V.25). L'augmentation de la température du cylindre de 30°C à 90°C induit une diminution du débit (-2 à -6 %) et de la pression (-3 à -5 %). Ces diminutions restent faibles. De plus, on remarque qu'une modification de la température du cylindre n'a pas d'influence sur la température de sortie du matériau. La température du cylindre n'a donc que peu d'influence sur le procédé.

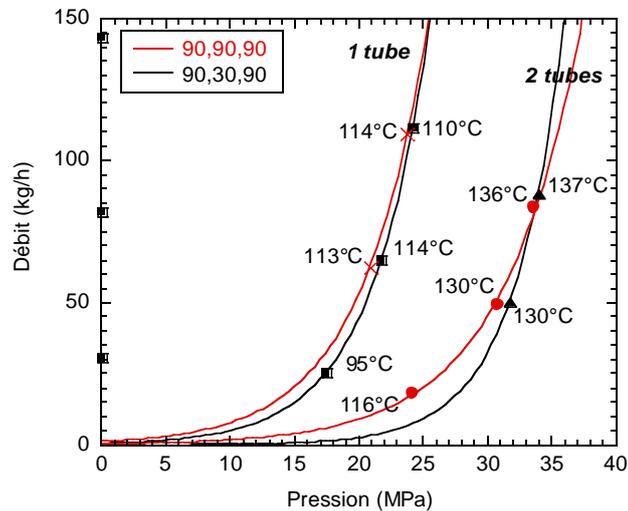


Fig.V.25. Influence de l'augmentation de la température du cylindre de 30°C à 90°C

### V.2.3.3 Influence de la température de la vis

La dernière comparaison possible est celle pour étudier l'influence de la température de la vis sur le procédé d'extrusion. Les configurations (30, 30, 50) et (30, 30, 90) sont donc comparées (Fig.V.26).

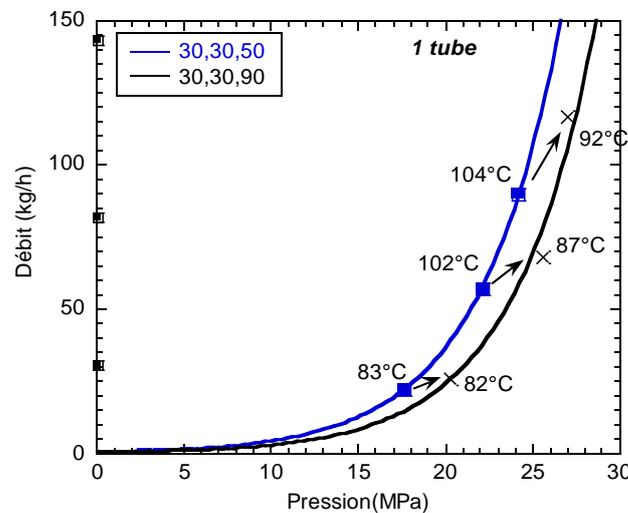


Fig.V.26. Influence de l'augmentation de la température de la vis de 50°C à 90°C

Une augmentation de 40°C de la température de la vis implique une augmentation importante du débit (+16 à +30 %) et de la pression (+12 à +16 %).

Concernant la température de sortie, en augmentant la température de la vis, on remarque que la température de sortie du matériau diminue (entre 2°C et 15°C de variation). La compréhension de ce résultat n'est pas triviale. En effet, bien que le temps de résidence du matériau dans l'extrudeuse se voit diminué avec l'augmentation du débit, cette dernière provoque néanmoins un cisaillement du matériau plus important (qu'à faible débit). Cette diminution de température est donc surprenante. Une autre explication est peut-être celle de l'existence d'un glissement sur la vis à haute température, réduisant ainsi les effets dissipatifs et pouvant expliquer l'augmentation de débit observée.

### V.2.4. Influence du procédé sur le matériau – Mesure de la fluidité et analyse de viscosité MOONEY

La mesure de fluidité consiste à mesurer la masse de fluide passée, pour un temps donné, dans un capillaire dans des conditions définies de pression et de température. L'appareil de mesure consiste essentiellement en un plastomètre à extrusion à poids. La viscosité Mooney est, quant à elle, obtenue par un viscosimètre à disques déterminant le couple résistant, et est exprimée en unités Mooney.

Pour chacun des essais, un échantillon a été prélevé. A la vue du nombre important d'essais, une sélection des échantillons pour les analyses a été effectuée. La vitesse de 40 tr/min a été prise comme vitesse de référence, c'est pourquoi nous avons retenu, pour analyses, les échantillons d'essais réalisés à cette vitesse. Cependant, afin d'étudier aussi l'influence de la vitesse, des échantillons à la vitesse de 15 tr/min et/ou à la vitesse de 70 tr/min ont été choisis pour deux configurations différentes.

Voici les résultats obtenus (Tableau V.13) :

Type d'alimentation	Vitesse (tr/min)	Nombre de tubes	Configuration			Fluidité	Mooney
Bande d'alimentation						81	113,1
F	40	0	30	30	90	106	114,9
F	15	1	30	30	90	121	115
F	40	1	30	30	90	108	114,9
F	70	1	30	30	90	100	115
F	40	2	30	30	90	115	114
C	40	1	30	30	90	120	112,5
F	40	0	90	90	90	119	113,2
F	40	1	90	90	90	116	114,3
F	40	2	90	90	90	113	113,8
F	40	0	90	30	90	116	114,2
F	15	1	90	30	90	136	113,8
F	40	1	90	30	90	135	112,3
F	40	1	90	30	90	101	113,4
F	40	2	90	30	90	120	113,7
C	40	1	90	30	90	130	111,5
F	40	1	30	30	50	119	112,8
F	40	2	90	30	50	113	113,5
Bande passée	à l'outil	à cylindre				135	114,5

Tableau V.13. Résultats des mesures de fluidité et de Mooney sur différents échantillons

Les résultats des analyses Mooney montrent que l'extrusion n'a pas d'effet sur le matériau. En effet, il y a peu de différence entre le couple obtenu pour le matériau non passé (égal à 113,1 UM) et le matériau passé en extrusion (moins de 4 Unités Mooney de différence).

Concernant les indices de fluidité, on considère qu'une différence de 30 points entre le matériau de référence, noté dans le tableau « bande d'alimentation » et l'échantillon analysé est significative. Seuls trois essais sont en dessous de ce critère (indice de fluidité inférieur à 111). Notons que deux essais identiques (40 tr/min, 1 tube) pour la configuration de (90, 30, 90) mènent à des indices de fluidité bien différents (135 et 101).

L'indice de fluidité et la mesure Mooney reflètent tous deux la viscosité du matériau. Ces deux mesures sont donc corrélées. Or, ici, aucune corrélation ne peut être effectuée. En effet, la mesure de Mooney ne montre que peu de différence, quelles que soient les conditions expérimentales, contrairement à l'indice de fluidité. Seule une erreur de mesure, dans l'indice de fluidité ou dans la mesure Mooney, permettrait d'expliquer qu'aucune corrélation ne peut être faite ici.

### V.3. Conclusion

Dans cette étude, nous avons fait varier des paramètres thermiques (température d'un élément de l'extrudeuse) et la vitesse de rotation de la vis. Différentes configurations ont été réalisées dans le but d'améliorer la compréhension de la mise en forme de mélanges de caoutchouc par extrusion. La comparaison entre certaines configurations a permis de montrer l'influence des paramètres thermiques (température PA, température cylindre, température vis) sur le procédé. Parmi les trois paramètres thermiques, seules les températures de la PA et de la vis ont une influence sur le procédé, celle de la température cylindre étant faible.

De façon générale, les essais d'extrusion montrent que les paramètres influençant le plus le procédé sont :

- La vitesse de rotation de la vis,
- La filière,
- La température de la PA,
- La température de la vis.

Il semble plus judicieux (au niveau débit) de travailler avec une vis « chaude » (par exemple 90°C) et une PA froide (30°C).

Cependant, bien que l'on ait pu constater et comprendre l'influence de certains paramètres sur le procédé, certaines évolutions restent, à ce stade, incomprises. Ceci montre à quel point l'extrusion d'un tel mélange est complexe.

Ces données expérimentales constituent une bonne base de données pour la mise en place et l'évaluation de la simulation numérique. Cette dernière a pour but de nous aider dans la compréhension des phénomènes.

# CHAPITRE VI.

## SIMULATION NUMÉRIQUE DU PROCÉDÉ D'EXTRUSION ET COMPARAISON AUX RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

---

<b>VI.1. Modélisation 1D .....</b>	<b>211</b>
VI.1.1. Mise en place du code 1D .....	211
VI.1.2. Comparaison des résultats de la simulation numérique 1D aux résultats expérimentaux ...	217
VI.1.3. Conclusions sur le code 1D .....	229
<b>VI.2. Modélisation 3D .....</b>	<b>230</b>
VI.2.1. Mise en place du code 3D .....	230
VI.2.2. Comparaison des résultats de la simulation numérique 3D aux résultats expérimentaux ...	236
VI.2.3. Conclusions sur le code 3D .....	243
<b>VI.3. Conclusion sur la modélisation .....</b>	<b>244</b>



## VI.1. Modélisation 1D

Différents modèles sont disponibles, du plus simple (1D) au plus complexe (3D). Avant de mettre en place un modèle 3D, nous avons tout d'abord implémenté un modèle 1D. Le but est ici de voir si un modèle simple nous permet d'obtenir des résultats proches (ou non) de nos résultats expérimentaux.

### VI.1.1. Mise en place du code 1D

Dans le but de modéliser l'écoulement du mélange élastomère dans l'extrudeuse monovis, deux modèles 1D (newtonien équivalent et modèle loi puissance) ont été développés. Ces modèles se fondent sur plusieurs approximations et hypothèses classiquement faites. Rappelons ici que, dans le cas des élastomères, seule la zone de pompage est à considérer.

#### VI.1.1.1 Hypothèses et approximations des modèles

Les hypothèses et approximations faites sont celles détaillées dans le chapitre bibliographique. Elles concernent :

- Le déroulement du chenal, qui devient alors un chenal rectiligne de section rectangulaire, de hauteur  $H$  et de largeur  $W$  (Fig.VI.1). On réalise alors une transformation du domaine hélicoïdal occupé par le fluide en un domaine rectiligne plus simple à mailler,
- Le fourreau est fixe et la vis tourne autour.

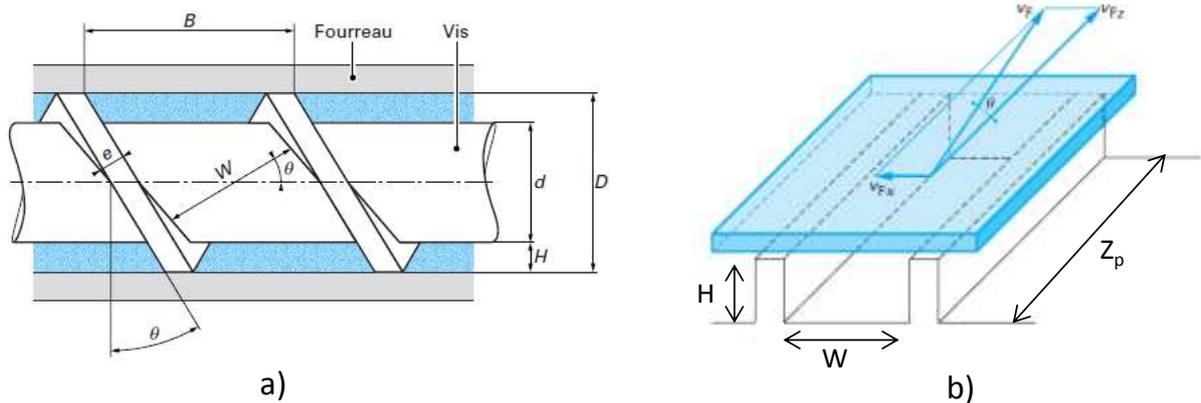


Fig.VI.1. Schéma du chenal autour de la vis (a) et du chenal déroulé (b) (Vergnes et Puissant, 2002)

Voici les caractéristiques de l'extrudeuse présentée dans le chapitre précédent :

Diamètre extérieur $D_{ext}$	60 mm
Angle du filet $\theta$	12°
Largeur du chenal $W$	33,3 mm
Hauteur du filet $H$	10 mm
Longueur du chenal déroulé $Z_p$	1734 mm

Tableau VI.1. Caractéristiques géométriques de l'extrudeuse

Le calcul de la longueur du chenal déroulé se fait à l'aide de la formule suivante (Eq.VI.1) :

$$Z_p = \text{nombre d'hélices} \cdot \text{longueur d'une hélice} = 9 \cdot Z = \frac{9\pi D_{ext}}{\cos(\theta)} \quad (\text{Eq. VI.1})$$

Notons que le choix du diamètre pour le calcul de la longueur du chenal déroulé a été ici  $D_{ext}$ , mais il est possible de dérouler le chenal suivant d'autres hypothèses :  $D_{int}$  ou la moyenne des diamètres  $D_{ext}$  et  $D_{int}$ . Comme on peut le voir dans le tableau VI.2, la valeur de la longueur du chenal déroulé varie sensiblement selon l'hypothèse choisie.

Diamètre utilisé pour le calcul de $Z_p$	Valeur de $Z_p$ (mm)
$D_{int}$	1156
$D_{ext}$	1734
$\frac{D_{ext} + D_{int}}{2}$	1445

Tableau VI.2. Valeurs de la longueur du chenal déroulé selon le diamètre

L'expression de la vitesse dans le sens de l'écoulement (direction z) vaut (Fig.VI.1):

$$V_{FZ} = V_F * \cos(\theta) = \frac{N}{60} * \pi D_{ext} * \cos(\theta) \quad (\text{Eq. VI.2})$$

avec  $N$  la vitesse de rotation de la vis en tours par minute,  $D_{ext}$  le diamètre extérieur de la vis,  $\theta$  l'angle du filet par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe de la vis. La vitesse dans le sens perpendiculaire vaut :

$$V_{FX} = V_F * \sin(\theta) = \frac{N}{60} * \pi D_{ext} * \sin(\theta) \quad (\text{Eq. VI.3})$$

Le modèle étant un modèle 1D, le chenal est découpé en tranches de longueur  $dz$  et la température est considérée comme homogène dans la tranche.

### VI.1.1.2 Description du code

Le code est un code développé, au CEMEF, sous Matlab© par L. Sardo et suit l'organigramme suivant (Fig.VI.2) :

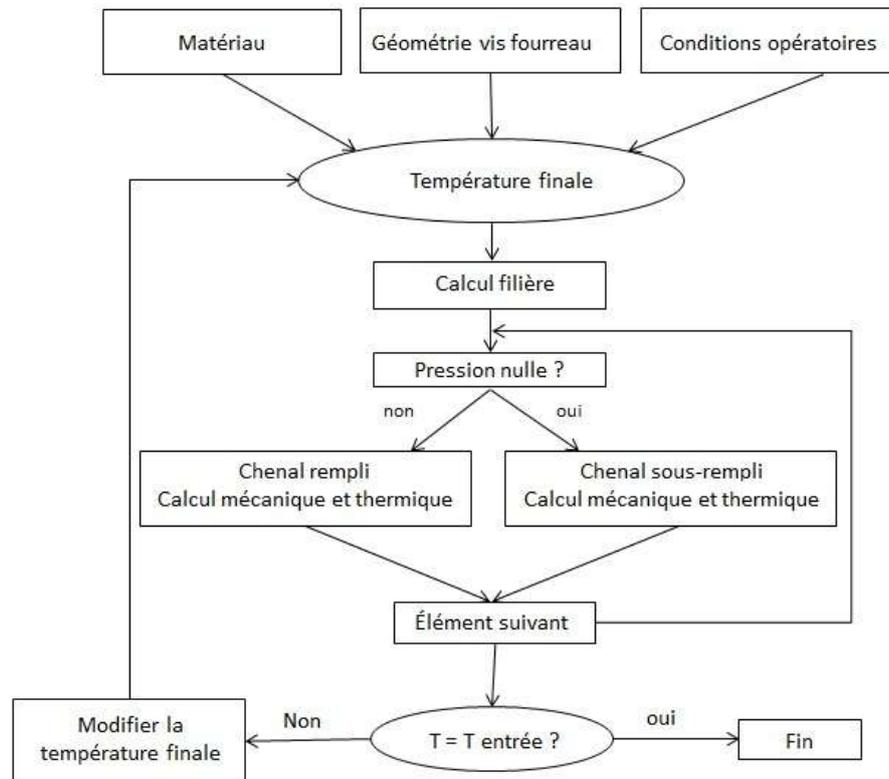


Fig.VI.2. Organigramme du code 1D

Les paramètres d'entrée sont :

- Les données matériaux (viscosité, densité, capacité calorifique,...),
- La géométrie de la vis et du fourreau (largeur, hauteur du chenal, pas, ...),
- Les conditions opératoires (débit, vitesse de rotation, température de régulation de chacune des parties de l'extrudeuse (PA, cylindre et vis)),
- La température du polymère à l'entrée de la vis (25°C).

Dans le cas de l'extrusion des élastomères, la longueur de remplissage n'est pas forcément totale et n'est pas connue par avance. Les équations de mécanique et de thermique étant différentes selon le remplissage du chenal (complètement rempli ou sous-rempli), on choisit d'effectuer le calcul de la sortie de l'extrudeuse vers l'entrée. Ce type de méthode a déjà été utilisé par Koscher (2003). Tant que l'écart, en entrée, entre la température calculée et la température imposée est supérieur à 1 Kelvin, nous rebouclons en modifiant la température finale de manière à converger. Cette méthode itérative s'initialise en choisissant une valeur approchée de la température de sortie. L'écoulement dans les tubes n'est pas calculé mais leur présence est prise en compte en imposant une pression en fin de vis.

### VI.1.1.3 Modèle thermique

Le modèle étant 1D, la thermique est considérée comme isotherme dans la tranche. C'est une hypothèse forte car nous avons vu que le nombre de Péclet peut être grand et le nombre de Cameron petit. Nous appliquons l'équation de l'énergie sur le volume d'une tranche :

$$\rho c_p Vol \bar{V}_z \frac{dT}{dz} = q + \dot{W} \quad (\text{Eq.VI.4})$$

avec  $\rho$  la masse volumique du polymère,  $c_p$  sa capacité thermique massique,  $Vol$  le volume de la tranche ( $Vol = WHdz$ ),  $\bar{V}_z$  la vitesse moyenne dans la tranche,  $q$  la conduction aux parois considérées et  $\dot{W}$  la dissipation visqueuse dans la tranche.

La conduction aux parois se calcule de la façon suivante :

$$q = \sum_{i=1}^{np} h_{Ti} (T_{pi} - \bar{T}) S_{pi} \quad (\text{Eq.VI.5})$$

où,  $np$  est le nombre de parois considérées,  $h_{Ti}$  le coefficient de transfert thermique entre le polymère et la paroi,  $T_{pi}$  la température de régulation de la paroi,  $\bar{T}$  la température moyenne dans la tranche et  $S_{pi}$  la surface de contact entre la paroi et le polymère.

Le calcul de la dissipation visqueuse dépend du modèle choisi. L'évolution de la température d'une tranche à l'autre s'écrit:

$$T(i) = T(i+1) - \Delta T = T(i+1) - \frac{q + \dot{W}}{\rho c_p Vol \bar{V}_z} dz \quad (\text{Eq.VI.6})$$

#### VI.1.1.4 Modèle en loi puissance

Dans le modèle en loi puissance, la viscosité est décrite par une loi puissance (Eq.IV.7). Ce modèle apporte également une solution analytique de l'écoulement tout en prenant en compte le caractère rhéofluidifiant du polymère. Notons que la difficulté ici est que le découplage des écoulements longitudinaux et transversaux ne peut plus être effectué. Seul l'écoulement longitudinal est alors considéré, ce qui est une grosse approximation. La loi puissance utilisée ici est celle déterminée au Chapitre III pour le mélange SBR chargé à 33% en masse en noir de carbone (mélange utilisé pour les essais d'extrusion) :

$$\eta = K a_T^m \dot{\gamma}^{m-1} \quad (\text{Eq.VI.7})$$

où  $K$  vaut 283 000 Pa.s<sup>m</sup>,  $m$  0,23, et  $a_T$  suit la loi d'Arrhénius suivante (déterminée au Chapitre III) :

$$a_T(T) = \exp \left[ \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (\text{Eq.VI.8})$$

avec  $E = 51\,000 \text{ J/mol}$ .

L'utilisation d'une telle loi complexifie les équations, c'est pourquoi certaines approximations sont faites :

- Les effets de bords sont négligés. Cette hypothèse est valide (Agassant et al., 1996) lorsque la largeur du chenal est grande devant sa hauteur ( $W/H \gg 10$ ) et il n'est alors pas nécessaire d'utiliser les facteurs de corrections. Dans notre cas, le rapport  $W/H$  est inférieur à 4, il est donc communément admis que les parois du chenal influent sur le débit total. Il conviendrait donc d'appliquer des facteurs de corrections. Cependant, leur prise en compte ici est complexe car ils

varient avec l'indice de pseudoplasticité du polymère. Dans ce modèle, nous négligerons donc les effets de bords et n'appliquerons pas de facteurs de corrections.

- L'écoulement de recirculation est négligé.

**VI.1.1.4.a. Equations mécaniques dans la zone sous remplie**

Dans le cas du chenal sous rempli, dans le sens de l'écoulement, seul l'écoulement de cisaillement est présent.

Le taux de cisaillement vaut donc :

$$\dot{\gamma}_{zy} = \frac{V_{FZ}}{H} \tag{Eq.VI.9}$$

Il est possible de remonter à la largeur remplie du chenal, notée  $W^*$ , grâce à l'équation du débit :

$$Q_{imposé} = V_{FZ} \frac{H}{2} W^* \tag{Eq.VI.10}$$

où  $Q_{imposé}$  est le débit de polymère imposé.

**VI.1.1.4.b. Equations mécaniques dans la zone entièrement remplie**

Le débit et la vitesse du fourreau (et donc le débit de cisaillement) étant imposés, le débit dû à la pression est la différence des deux. Il existe quatre types de profil de vitesse que nous pouvons rencontrer (Fig.VI.3) :

- Le profil n°1 se rencontre pour un fort écoulement de contre-pression, nous voyons qu'il y a une recirculation et un extremum sur le profil de vitesse,
- Le profil n°2 se rencontre dans le cas d'un écoulement avec une faible contre-pression, la vitesse augmente avec la hauteur dans le chenal,
- Le profil n°3 se rencontre dans le cas d'un écoulement dû à un faible gradient de pression négatif, la vitesse croît avec la hauteur dans le chenal,
- Le profil n°4 se rencontre pour un fort gradient de pression négatif, nous voyons un extremum de la vitesse.

Dans chacun des cas exposés ci-dessus, les couples d'équations à résoudre pour déterminer le gradient de pression diffèrent. Ceci est lié au fait que les conditions aux limites utilisées pour déterminer les équations des taux de cisaillement changent.

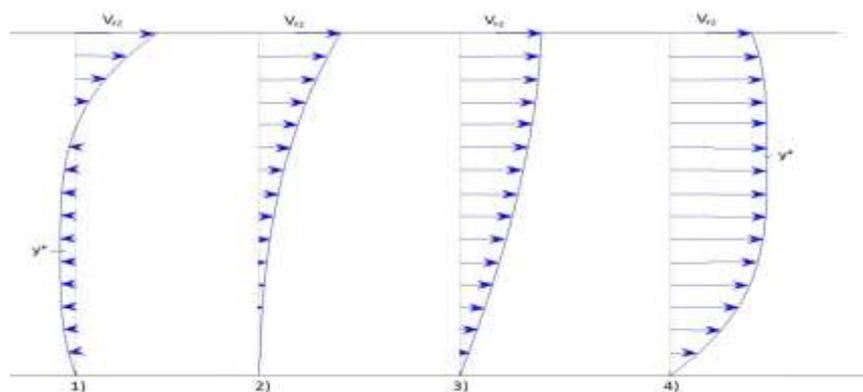


Fig.VI.3. Ecoulements dans la zone entièrement remplie

Nous expliciterons ici les cas rencontrés dans l'extrudeuse monovis modélisée, à savoir le profil n°1, où le contre-débit est important et le profil n°2, où le contre-débit est faible.

○ **Contre-débit faible :**

Dans le cas d'un contre-débit faible, l'écoulement dominant est l'écoulement de cisaillement (écoulement de contre-pression faible par rapport à l'écoulement de cisaillement). Le taux de cisaillement est donc toujours positif (Fig.VI.3, profil n°2). Les équations de l'écoulement à résoudre, pour déterminer le gradient de pression, sont les suivantes :

$$U(y = H) = V_{FZ} = \left( \frac{dP}{dz} \frac{1}{K a_T^m} \right)^{1/m} \frac{m}{m+1} \left[ (H + C_1)^{m+1/m} - C_1^{m+1/m} \right] \quad (\text{Eq.VI.11})$$

$$Q_{\text{imposé}} = \left( \frac{dP}{dz} \frac{1}{K a_T^m} \right)^{1/m} \frac{m}{m+1} \left[ \frac{m}{2m+1} \left( (H + C_1)^{2m+1/m} - C_1^{2m+1/m} \right) - C_1^{m+1/m} H \right] W \quad (\text{Eq.VI.12})$$

où  $C_1$  est une constante d'intégration. Sa valeur est obtenue par la résolution des équations (Eq. VI. 11) et (Eq. VI. 12).

○ **Contre-débit important :**

Dans le cas d'un écoulement de contre pression important (Fig.VI.3, profil n°1), pour une hauteur de chenal  $y^*$ , le taux de cisaillement change de signe. Cet écoulement est alors décrit par deux couples d'équations. Un premier, pour les hauteurs de chenal comprises entre 0 et  $y^*$  (où le taux de cisaillement est négatif) et un second, pour les hauteurs de chenal comprises entre  $y^*$  et H.

**Pour  $y < y^*$  :**

Le taux de cisaillement est toujours négatif dans cette partie et s'écrit :

$$\dot{\gamma}_1 = \frac{\partial U_1}{\partial y} = - \left( \frac{dP}{dz} \frac{1}{K a_T^m} \right)^{\frac{1}{m}} \cdot (y^* - y)^{\frac{1}{m}} \quad (\text{Eq.VI.13})$$

Les équations décrivant le profil de vitesse et le débit (pour cette section du chenal) sont donc les suivantes :

$$U_1(y) = - \left( \frac{dP}{dz} \frac{1}{K a_T^m} \right)^{\frac{1}{m}} \frac{m}{m+1} \left[ (y - y^*)^{\frac{m+1}{m}} + (y^*)^{\frac{m+1}{m}} \right] \quad (\text{Eq.VI.14})$$

$$Q_1 = \int_0^{y^*} U_1(y) W dy = - \left( \frac{dP}{dz} \frac{1}{K a_T^m} \right)^{\frac{1}{m}} \frac{m}{m+1} W \left[ \frac{m+1}{2m} (y^*)^{\frac{2m+1}{m}} \right] \quad (\text{Eq.VI.15})$$

Pour  $y > y^*$  :

Ici, le taux de cisaillement est toujours positif dans cette partie :

$$\dot{\gamma}_2 = \frac{\partial U_2}{\partial y} = \left( \frac{dP}{dz} \frac{1}{Ka_T^m} \right)^{\frac{1}{m}} \cdot (y - y^*)^{\frac{1}{m}} \quad (\text{Eq.VI.16})$$

Les équations décrivant le profil de vitesse et le débit (pour cette section du chenal) sont donc les suivantes :

$$U_2(y) = \left( \frac{dP}{dz} \frac{1}{Ka_T^m} \right)^{\frac{1}{m}} \frac{m}{m+1} \left[ (y - y^*)^{\frac{m+1}{m}} - (H - y^*)^{\frac{m+1}{m}} \right] + V_{FZ} \quad (\text{Eq.VI.17})$$

$$Q_2 = \int_0^{y^*} U_2(y) W dy = - \left( \frac{dP}{dz} \frac{1}{Ka_T^m} \right)^{\frac{1}{m}} \frac{m}{2m+1} (H - y^*)^{\frac{2m+1}{m}} W + V_{FZ} W (H - y^*) \quad (\text{Eq.VI.18})$$

$y^*$  et  $\frac{dP}{dz}$  se déterminent grâce aux équations de continuité des vitesses en  $y=y^*$  (Eq.VI. 13 et 16) et du débit « imposé » (Eq.VI. 14 et 17) :

$$\left( \frac{dP}{dz} \frac{1}{Ka_T^m} \right)^{\frac{1}{m}} \frac{m}{m+1} \left[ (y^*)^{\frac{m+1}{m}} - (H - y^*)^{\frac{m+1}{m}} \right] + V_{FZ} = 0 \quad (\text{Eq.VI.19 \& 20})$$

$$Q_{\text{imposé}} = Q_1 + Q_2$$

#### VI.1.1.4.c. Détermination de la dissipation visqueuse

Dans le cas du modèle loi-puissance, la dissipation visqueuse se calcule de la façon suivante :

$$\dot{W} = \int_0^H Ka_T^m [\dot{\gamma}(y)]^{m+1} W dz dy \quad (\text{Eq.VI.21})$$

La thermique de l'écoulement peut donc être résolue grâce aux équations (Eq.VI. 3, 4 et 21).

### VI.1.2. Comparaison des résultats de la simulation numérique 1D aux résultats expérimentaux

Afin d'évaluer la pertinence du modèle 1D pour la simulation du procédé d'extrusion pour le mélange SBR chargé à 33% en masse en noir de carbone, les résultats issus de la simulation numérique sont confrontés aux résultats expérimentaux.

Notons que, le débit expérimental étant une donnée d'entrée du code, il sera toujours en légende des figures et nous préciserons alors si ce débit correspond à un essai réalisé sans ou avec 1 ou 2 tubes en sortie d'extrudeuse.

### VI.1.2.1 Etude de l'évolution des courbes de pression et de température le long de la vis

Avant l'étude de sensibilité et de pertinence du code, tentons de comprendre ce qui se passe physiquement pour le matériau au travers des courbes de pression et de température le long de la vis. Par l'observation de ces courbes, nous pourrions en effet mettre en évidence des mécanismes élémentaires tels que le sous-remplissage, les échauffements de type dissipatifs, les effets du nombre de tubes en sortie, etc..

Pour faire cette étude, nous prenons une température identique, pour les différentes parties de l'extrudeuse et de la vis, de 90°C. Les tubes n'étant pas pris en compte dans le code, on simule leur présence en imposant la pression en  $P_4$ . En effet, imposer une pression plus importante en  $P_4$  revient à avoir une filière plus restrictive en sortie, ce qui équivaut à avoir plus de tubes.

Différents cas tests sont possibles :

- Cas 1 : Résolution des équations de la mécanique sans la présence de la thermique
- Cas 2 : Résolution des équations de la mécanique et de la thermique de façon découplée
  - o Cas 2.1 : En conditions adiabatiques
  - o Cas 2.2 : En tenant compte des échanges avec les parois (coefficients de transferts aux parois)
- Cas 3 : Résolution des équations de la mécanique et de la thermique de façon couplée avec la prise en compte des échanges avec les parois.

Notons que les cas 1, 2.1 et 2.2 amènent aux mêmes résultats concernant l'évolution de la pression le long de la vis, c'est pourquoi le cas 1 sera représenté au travers du cas 2.1 sur la courbe de pression.

Pour l'étude présentée ci-après, voici les paramètres utilisés :

- Débit : 49,2 kg/h,
- Vitesse : 40 tr/min,
- Deux pressions  $P_4$  de 27,8 et 100 MPa.

Notons que la pression de 27,8 MPa correspond à une pression observée expérimentalement dans le cas d'un essai à une vitesse de vis de 40 tr/min, à 2 tubes pour la configuration (90, 90, 90). La seconde pression a été choisie arbitrairement, mais suffisamment importante comparée à la première. Ceci a été effectué dans le but de rendre compte de l'existence des tubes et de comparer les résultats obtenus pour ces deux pressions.

Intéressons-nous tout d'abord aux résultats obtenus pour les différents cas (2.1, 2.2 et 3) lorsqu'une pression de 27,8 MPa est imposée en  $P_4$  (Fig.VI.4.a et b).

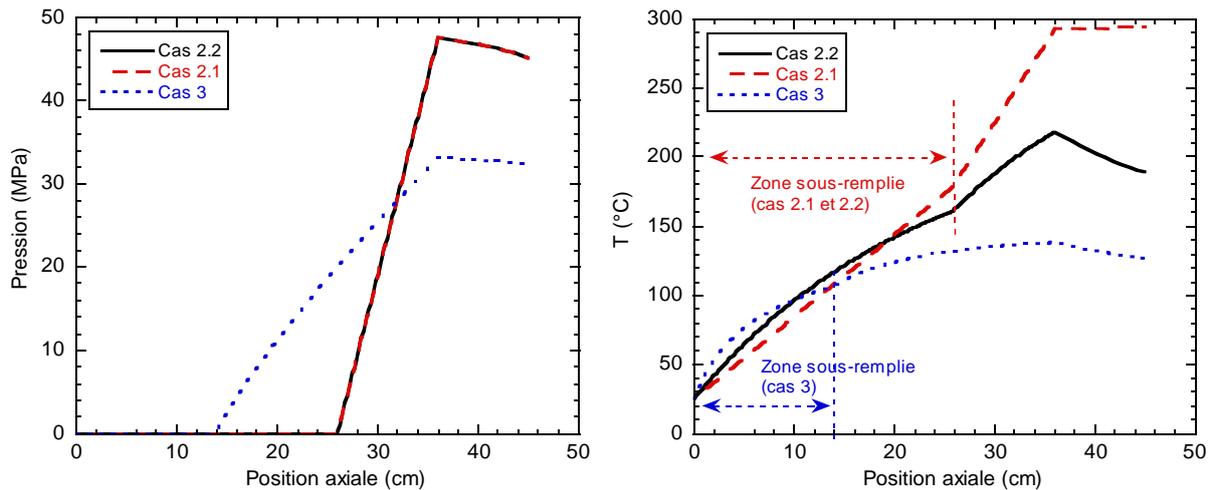


Fig.VI.4. a. Evolution de la pression le long de la vis pour différents cas, b. Evolution de la température le long de la vis pour différents cas

Dans le cas où les équations de la mécanique et de la thermique sont résolues de façon découplée (Cas 2.1 et 2.2), on remarque que l'évolution de la pression le long de la vis est identique et qu'un sous-remplissage important existe (Fig.VI.4.a). L'existence d'un sous-remplissage important montre l'existence d'un débit de contre-pression faible.

Pour ces mêmes cas (2.1 et 2.2), l'évolution de la température dans la zone remplie est différente selon que l'on est en conditions adiabatiques ou que des échanges aux parois existent (coefficient de transfert) (Fig.VI.4.b). En effet, en conditions adiabatiques, on observe une évolution linéaire de la température. Cette augmentation représente l'échauffement du matériau dû à la dissipation visqueuse. Cette augmentation est limitée lorsque des échanges avec les parois existent. En effet, ces échanges (effets conductifs) limitent les effets dissipatifs. Ainsi dans certains cas, il est possible d'approcher un équilibre entre ce qui est créé (échauffement par dissipation) et ce qui est perdu (perte de chaleur grâce aux effets conductifs).

La résolution des équations de la mécanique et de la thermique de façon couplée (Cas 3) change de façon importante les résultats. En effet, dans ce cas, le gradient de pression diminue et donc le sous-remplissage aussi, par augmentation du débit de contre-pression. Ceci est dû à l'effet de la dissipation visqueuse qui, par augmentation de la température, diminue la viscosité.

La diminution du gradient de pression entraîne une diminution de la dissipation visqueuse, ce qui limite l'échauffement du matériau en plus des échanges aux parois. C'est pourquoi on observe une température moins élevée comparée aux cas précédents (Cas 2.1 et 2.2) (Fig.VI.4.b). De plus, on peut remarquer que l'on tend vers une température d'équilibre.

Afin d'observer l'influence des tubes sur les profils de pression et de température le long de la vis, comparons les résultats obtenus pour des pressions  $P_4$  de 27,8 MPa et de 100 MPa. Nous ne nous intéresserons ici qu'aux cas 2.2 (résolution découplée des équations de la thermique et de la mécanique) et 3 (résolution couplée des équations de la thermique et de la mécanique) (Fig.VI.5.a et b).

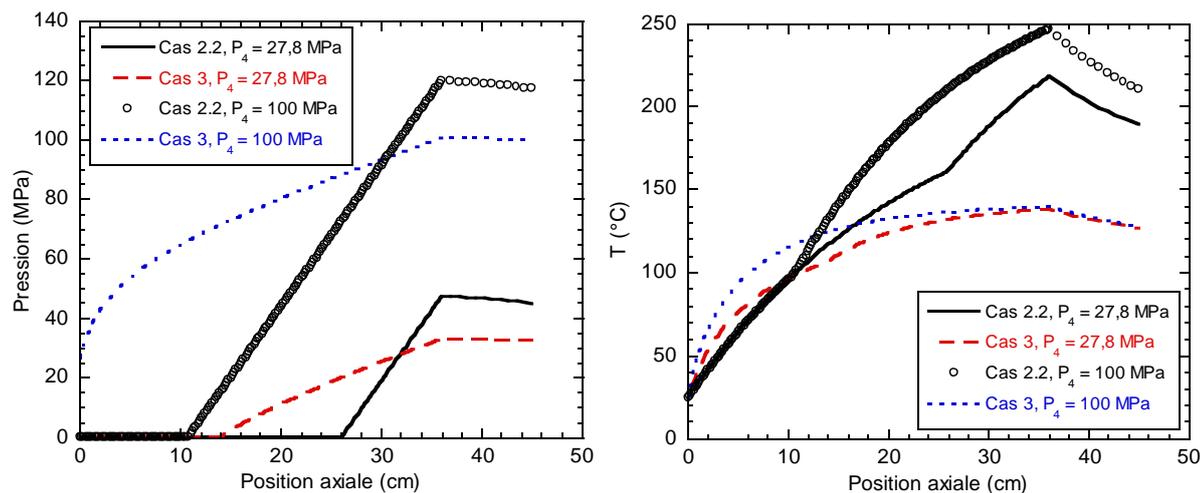


Fig.VI.5. a. Comparaison de l'évolution de la pression le long de la vis pour différents cas selon la pression imposée en  $P_4$ . b. Comparaison de l'évolution de la température le long de la vis pour différents cas selon la pression imposée en  $P_4$ .

Pour une résolution dans le cas 3 (couplage thermique et mécanique), que l'on impose une pression en  $P_4$  de 27,8 ou 100 MPa, on remarque que les températures en fin de vis sont identiques, mais que leur évolution en début de vis est différente. Cette différence est due à la dissipation visqueuse qui est plus importante dans le cas où  $P_4$  vaut 100 MPa, car le gradient de pression est bien plus important.

Quant aux pressions, on remarque un débordement de la matière pour le cas 3 avec une pression en tête de 100 MPa. Afin de diminuer le remplissage, il faudrait diminuer le gradient de pression ou le débit de contre-pression (en jouant sur la viscosité).

### VI.1.2.2 Etude de la sensibilité et de la pertinence du modèle

Dans cette partie, nous effectuons une étude de sensibilité du modèle à différents paramètres (coefficients de transfert aux parois, débit, vitesse). On juge aussi de la pertinence du modèle en comparant les résultats obtenus de l'étude de sensibilité avec les résultats expérimentaux. L'objectif ici est de voir si le code prédit les résultats expérimentaux en tenant compte d'une éventuelle variabilité dans ses paramètres d'entrée.

#### VI.1.2.2.a. Etude de la sensibilité au maillage

Une étude de sensibilité des résultats à la taille de maille est réalisée. Cette étude a pour but de déterminer la taille de maille minimale que l'on peut prendre pour effectuer les tests de simulation. Cette taille minimale est la taille de maille pour laquelle une convergence des résultats est observée. Dans un code 1D, la taille de maille vaut  $dz$  (épaisseur de la tranche). Différentes tailles de mailles correspondant aux nombres de mailles suivantes ont été testées : 25, 50, 100, 200, 400, 800, 1000, 2000, 4000 et 8000. Concernant les coefficients de transferts aux parois (vis et fourreau), ils ont été choisis égaux à 300 W/m<sup>2</sup>/K. Le choix du cas pour évaluer l'influence de la taille de maille sur les résultats de la simulation numérique s'est porté vers l'essai expérimental ayant la contre-pression la plus importante. En effet, ce cas est celui pour lequel le plus de chaleur est dissipée.

Les données d'entrée du code pour ce cas sont les suivantes :

- Températures :
  - o PA et fourreau : 90°C
  - o Vis : 90°C
- Vitesse de vis : 70 tr/min
- Nombre de tubes : 2
- Débit : 83,4 kg/h.

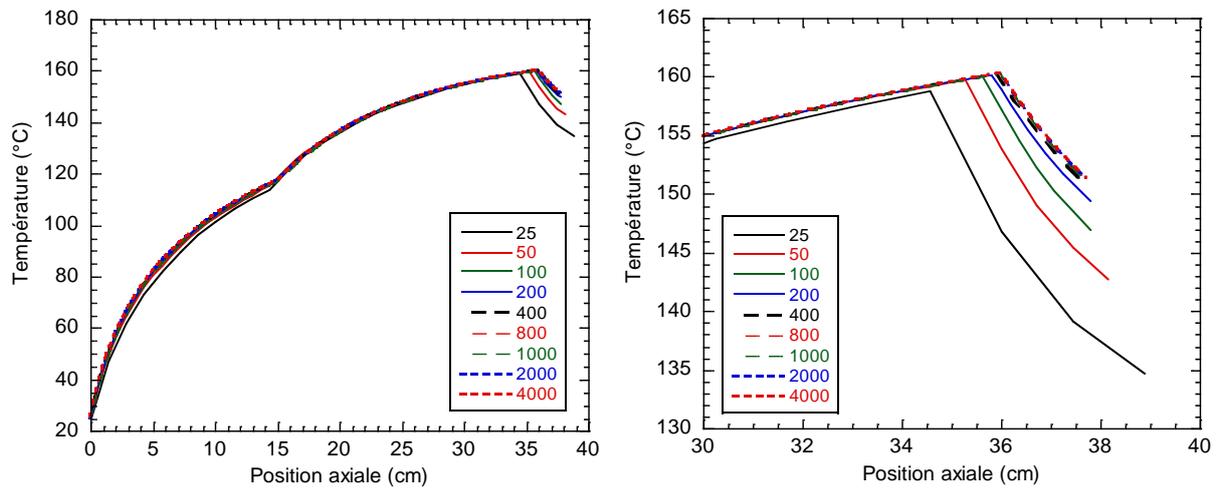


Fig.VI.6.a. Effet du nombre de mailles sur l'évolution de la température le long de la vis, b. Zoom sur la fin du profil de température

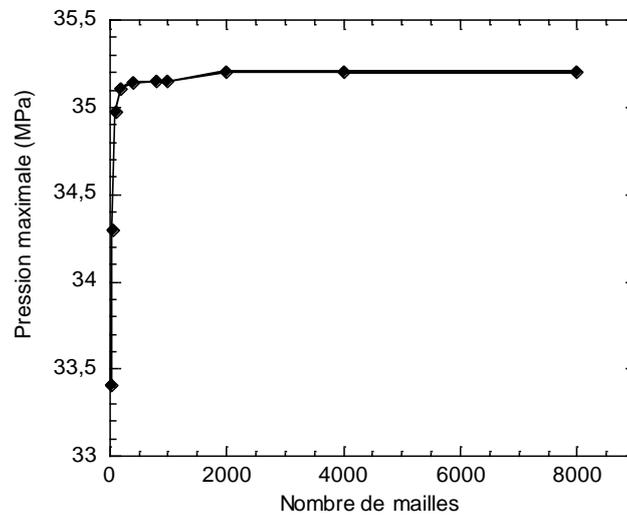


Fig.VI.7. Evolution de la pression maximale avec le nombre de mailles

Le profil de température diffère peu selon le nombre de mailles utilisées, excepté pour la fin du profil (Fig.VI.6.a et b). En effet, la température évolue différemment selon le nombre de mailles. On note que, pour un nombre de maille minimum de 200, le nombre de maille n'influe plus sur le profil de température. Si l'on regarde l'évolution de la pression maximale en fonction du nombre de mailles (Fig.VI.7), aucune évolution n'a lieu pour un nombre de mailles supérieur ou égal à 2000. Notons que pour un nombre de maille compris entre 200 et 1000, peu d'évolution de la valeur de la pression maximale est observée.

De cette étude de sensibilité au maillage, on peut voir que pour un nombre de maille minimal de 200 (soit une taille de maille minimale de 8,75 mm), une stabilisation des résultats (température et pression) est obtenue. C'est pourquoi nous avons choisi cette taille de maille pour la suite des tests de simulation numérique.

**VI.1.2.2.b. Etude de la sensibilité aux coefficients de transferts aux parois et pertinence du modèle**

Une étude de la sensibilité aux coefficients de transferts aux parois (et de pertinence du modèle) est effectuée. L'extrudeuse, présentée Chapitre V, est divisée en trois parties au niveau du fourreau : la partie d'alimentation, la partie cylindre et la partie voûte. Dans cette étude de sensibilité, nous considérons un seul coefficient de transfert pour la partie fourreau, soit pour les trois parties (PA, cylindre et voûte). On l'appelle et le note dans la suite «  $hT_{\text{fourreau}}$  ». Le coefficient de transfert aux parois de la vis sera noté «  $hT_{\text{vis}}$  ». Il est donc possible de modifier les valeurs de ces deux coefficients de transferts. Voici les différentes valeurs choisies pour les coefficients de transfert aux parois de la vis et du fourreau (en  $W/m^2/K$ ) :

- $hT_{\text{vis}}$  : [50, 100, 150, 200, 300, 500]
- $hT_{\text{fourreau}}$  = [100, 150, 200, 300, 400, 500].

Dans la suite, pour indiquer les valeurs prises pour le coefficient de transfert pour la vis et pour le fourreau, on utilisera la notation suivante: [150, 200]. Ce qui signifie que, pour ces deux coefficients, l'on obtient les 4 couples de valeurs suivants : [150, 200], [150, 150], [200, 150], [200, 200].

Les tests ont été effectués pour toutes les vitesses d'essais (15, 40 et 70 tr/min). Seuls les résultats obtenus pour la vitesse de 40 tr/min et pour des valeurs de  $h_T$  de 150, 300 et 500  $W/m^2/K$  seront présentés ici.

○ **Configuration (90, 90, 90)**

Les évolutions de la pression et de la température, pour la vitesse de référence de 40 tr/min et la configuration (90, 90, 90) sont représentées figure VI.8 et comparés aux données expérimentales obtenues avec 2 tubes. Les points rouges représentent les valeurs de pression mesurées par les capteurs lors des essais d'extrusion et le point noir représente la valeur de la température mesurée dans la voûte à l'aide d'un thermocouple plongé dans la matière ( $T_4$ , cf. Chapitre V).

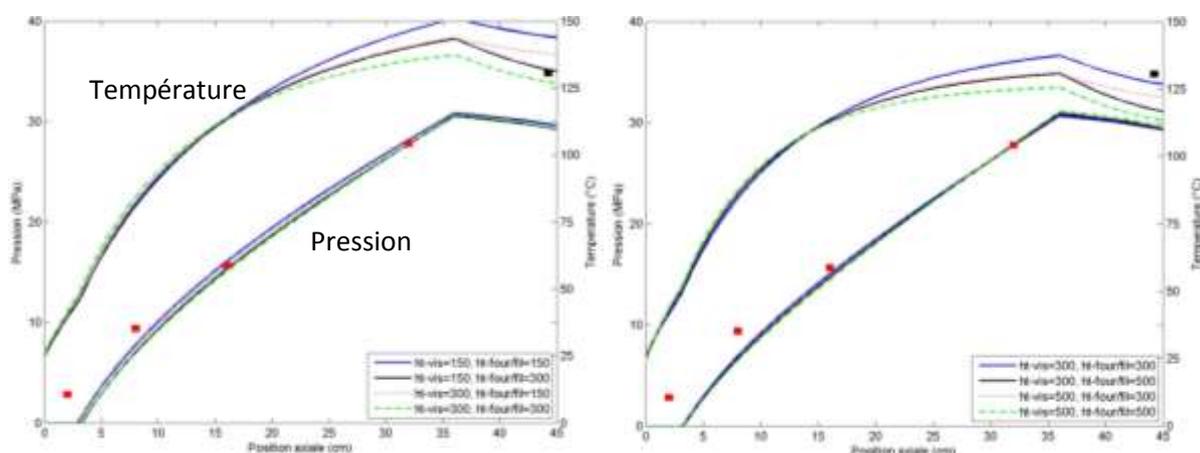


Fig.VI.8. Evolution de la pression et de la température pour la configuration (90, 90, 90), 2 tubes, 40 tr/min,  $Q = 49,2$  kg/h (points expérimentaux représentés en rouge pour la pression et en noir pour la température de sortie)  
a.  $h_T = [150, 300]$  ; b.  $h_T = [300, 500]$

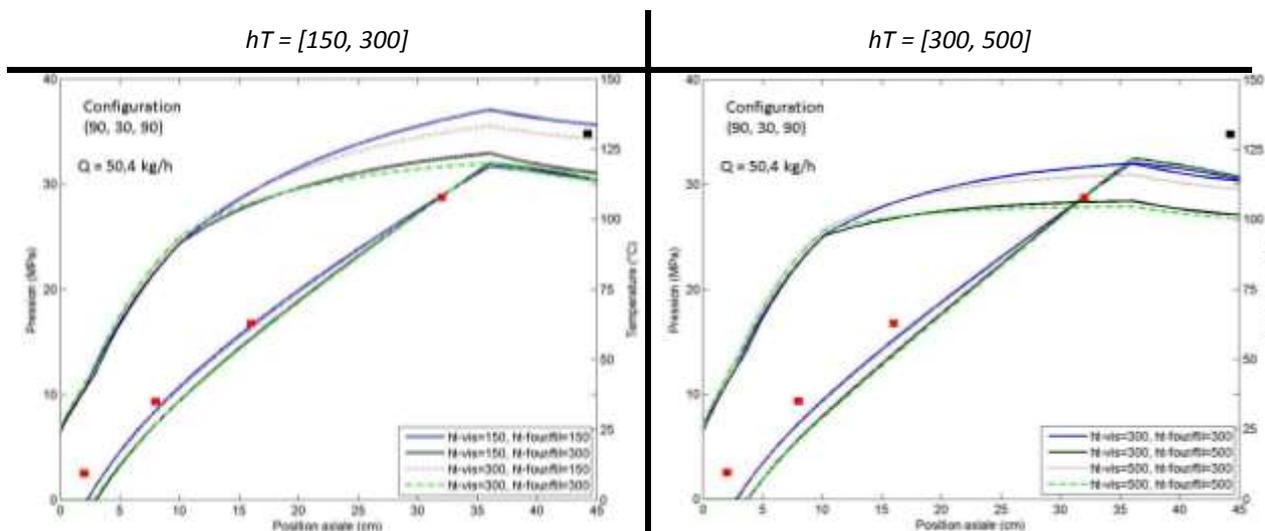
Un sous remplissage léger est obtenu en simulation, alors qu'un remplissage complet est observé lors des expériences. Concernant les profils de pression, ils sont peu différents selon les  $h_T$  choisis. Des  $h_T$  faibles permettent de réduire très faiblement le sous remplissage (Fig.VI.8.a). Concernant les profils de températures, ils sont très proches sauf en sortie où l'on peut voir l'influence du coefficient d'échange choisi pour le fourreau. La température de sortie (simulation) est proche de la température mesurée lorsque le coefficient d'échange du fourreau est égal à 300 W/m<sup>2</sup>/K.

Notons que le gradient de pression obtenu numériquement diffère légèrement du gradient de pression expérimental (en début de vis). Cette différence peut être due soit à une mauvaise estimation du débit de convoyage impliquant alors une mauvaise estimation du débit de contre-pression, soit à un effet de la température (le gradient de pression étant inversement proportionnel à la viscosité, dépendant elle de la température).

○ **Autres configurations**

Une comparaison des profils (de pression et de température) obtenus pour les autres configurations est faite ici pour une vitesse de 40 tr/min et différents coefficients de transfert. Notons que ces simulations ont été réalisées à l'aide des débits expérimentaux obtenus pour les essais avec 2 tubes en sortie d'extrudeuse.

Notons, que pour la configuration (30, 30, 50), seule la vitesse de 15 tr/min a été réalisée en essais dans le cas où 2 tubes se trouvent en sortie d'extrudeuse. C'est pourquoi cette configuration n'est pas présentée ici.



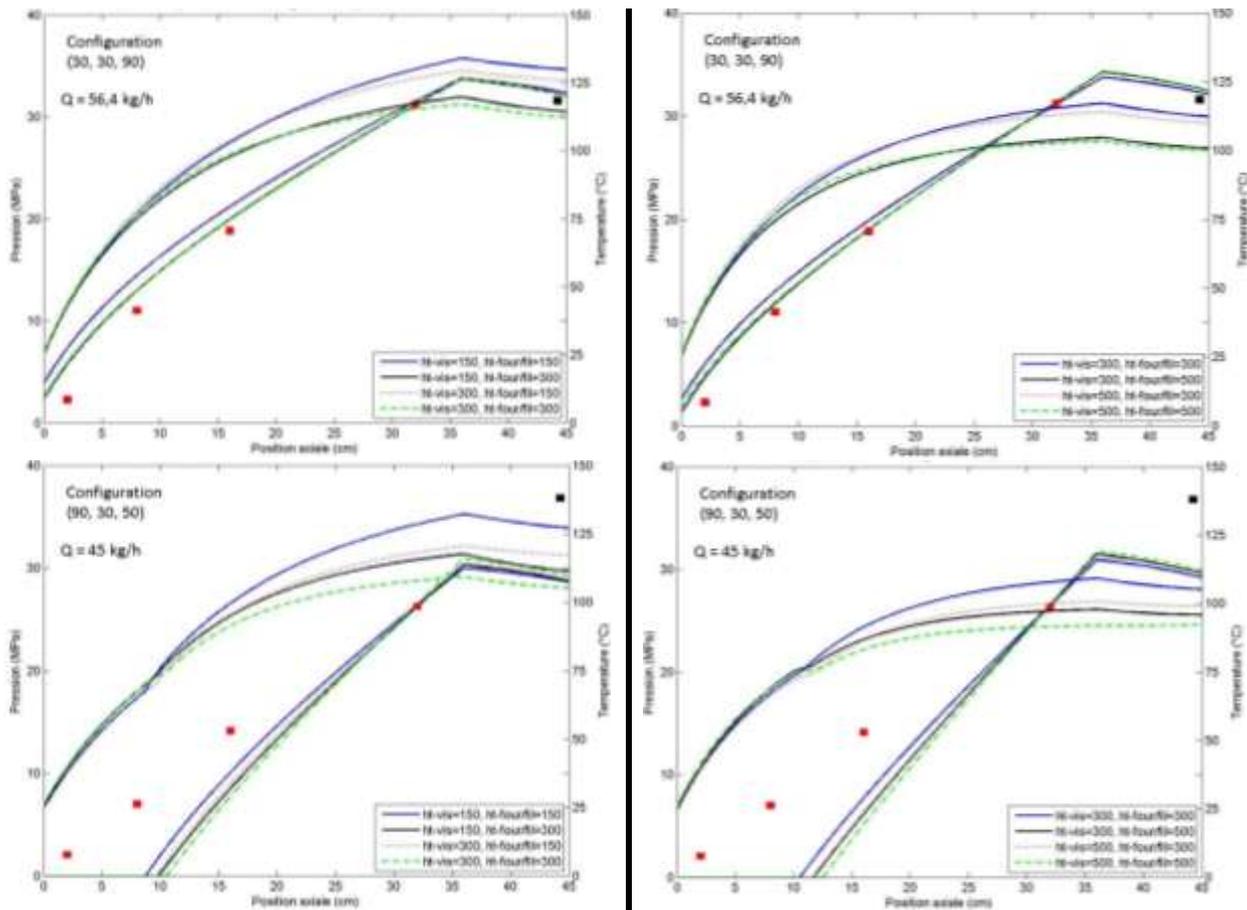


Fig.VI.9. Evolution de la pression et de la température pour la vitesse de 40 tr/min, 2 tubes et différentes configurations

Colonne de gauche :  $h_T = [150, 300]$  ; Colonne de droite :  $h_T = [300, 500]$

De façon générale, comme il l'a été constaté pour la configuration (90, 90, 90), les coefficients de transferts aux parois ont peu d'influence sur le profil de pression. Concernant les profils de température, ils se voient modifiés en fin d'extrudeuse. En effet, un coefficient de transfert important ( $500 \text{ W/m}^2/\text{K}$ ) diminue de plus de  $10^\circ\text{C}$  les températures de sortie. Cette valeur de transfert thermique tend à éloigner les résultats du modèle des résultats expérimentaux. De plus, l'évolution de la température en début de vis, lors d'un sous-remplissage, est certainement sous-estimée. On voit alors les problèmes que peut engendrer le fait de commencer la résolution en commençant par la fin de la vis sur la thermique.

Notons de plus que, pour la configuration (90, 30, 50), le profil de pression obtenu avec le modèle est très éloigné des résultats expérimentaux. En effet, le gradient de pression obtenu numériquement est nettement supérieur au gradient de pression expérimental. Ceci engendre alors certainement une dissipation visqueuse calculée qui est elle aussi supérieure à la dissipation visqueuse réelle.

Nous pouvons conclure de cette étude sur l'influence des coefficients de transfert thermique que des coefficients pas trop élevés semblent les mieux adaptés. Notons de plus que l'existence de gradients transverses de température n'est pas prise en compte dans ce modèle. En effet, on considère que la température est constante dans une tranche ( $dz$ ), ce qui n'est certainement pas le cas. En effet, le matériau se trouvant proche du fourreau est nettement plus cisailé que celui se trouvant à proximité de la vis, créant alors un échauffement local plus important. La non prise en compte de ces gradients peut engendrer une surestimation ou sous-estimation des échanges thermiques (dissipation et transfert aux

parois) selon les températures imposées à la vis et sur le fourreau et donc une mauvaise estimation des coefficients de transferts à imposer.

Quand bien même il n'existe pas un couple unique de valeurs ( $hT_{vis}$ ,  $hT_{fourreau}$ ) valable dans tous les cas, nous utiliserons, dans la suite, une valeur du coefficient d'échange aux parois de 150 et 300 W/m<sup>2</sup>/K, respectivement pour la vis et le fourreau.

**VI.1.2.2.c. Etude de la sensibilité à la vitesse et pertinence du modèle**

Une étude de la sensibilité à la vitesse a été effectuée. Des variations sur la vitesse de +/- 7 % et de +/- 3,5 % ont été considérées. Cette étude a été réalisée pour toutes les vitesses, mais les résultats numériques restant éloignés des résultats expérimentaux, nous ne montrerons ici que les résultats obtenus pour des variations de vitesse autour de la valeur de 40 tr/min (vitesse médiane des essais parmi les trois vitesses d'essais). Rappelons que les débits utilisés dans le code sont les débits expérimentaux.

o **Configuration (90, 90, 90)**

Les évolutions de la pression et de la température, pour la vitesse de référence de 40 tr/min et la configuration (90, 90, 90) sont représentées ci-dessous pour les différents tubes :

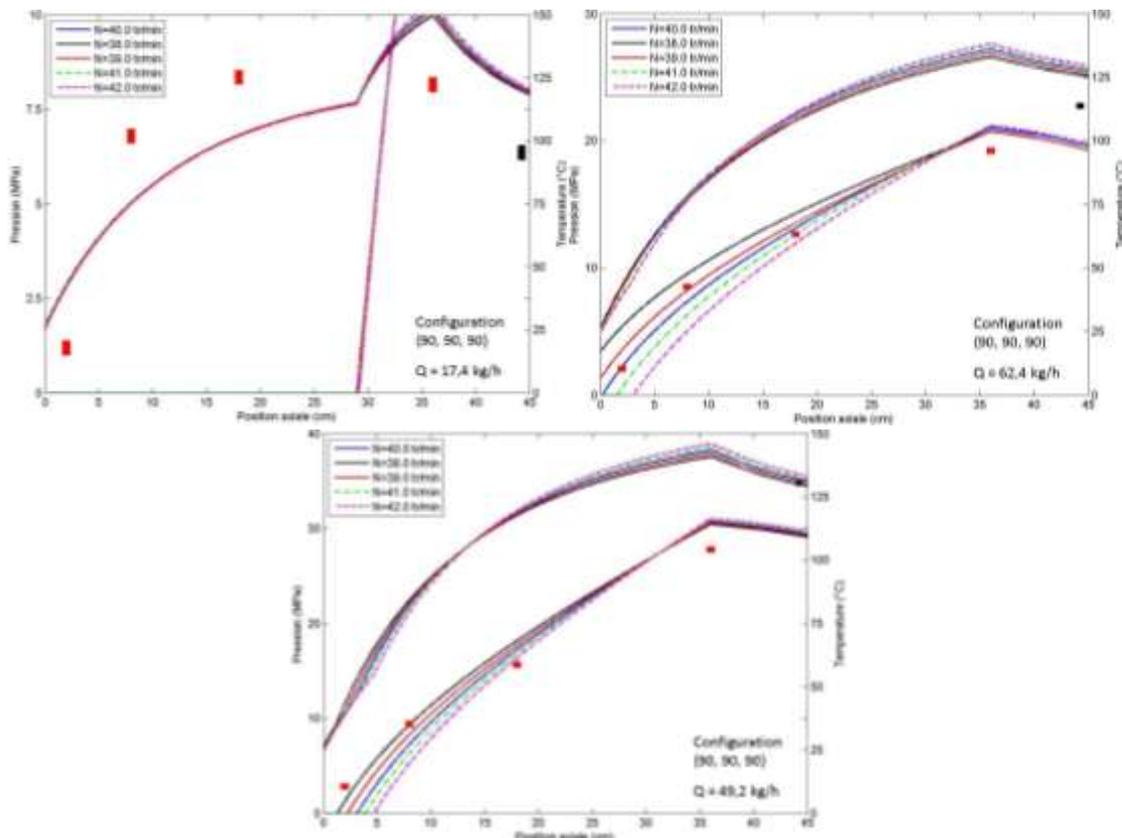


Fig.VI.10. Etude la sensibilité à la vitesse sur l'évolution de la pression et de la température pour la configuration (90, 90, 90), 40 tr/min,  $hT_{vis}$  =150,  $hT_{fourreau}$  = 300 :

a. 0 tube (Q = 17,4 kg/h), b. 1 tube (Q = 62,4 kg/h), c. 2 tubes (Q = 49,2 kg/h)

Dans le cas à 0 tube, on remarque qu'une modification de la vitesse n'a aucun effet sur les profils de pressions et n'a que peu d'effet sur les températures (plutôt en sortie). Cependant, notons ici que les résultats expérimentaux obtenus à 0 tube ne sont pas fiables. L'obtention d'un débit bien inférieur aux autres cas (1 et 2 tubes) n'est bien évidemment pas logique. En effet, la diminution de la restriction de

filière (soit la diminution du nombre de tube) doit permettre l'obtention d'un débit plus important ! Concernant le cas à 1 tube, la vitesse de 40 tr/min (valeur de la vitesse d'essai) permettait déjà un bon lissage des points expérimentaux. Une modification de la vitesse entraîne une légère modification du profil de pression en début de vis pouvant mener à un « débordement » de matière en tête d'extrudeuse. Dans le cas à 2 tubes, on remarque qu'une vitesse de 38 tr/min permet un meilleur lissage en début d'extrudeuse, mais qui s'écarte des points expérimentaux avant le milieu de la vis. Notons que, pour ces deux cas, une modification de la vitesse entraîne une modification du remplissage de la vis. Un remplissage plus important est obtenu à vitesse faible, ce qui se traduit par une légère diminution du gradient de pression.

Dans tous les cas, une fluctuation de vitesse n'a que peu d'effets sur les profils de températures. Notons que, dans le cas à 2 tubes, le profil de température change légèrement au niveau où l'extrudeuse est totalement remplie. Cette variation est liée aux effets dissipatifs et conductifs.

○ **Autres configurations**

Nous ne présentons ici que les résultats obtenus pour les autres configurations dans le cas à **1 tube** ( $V = 40$  tr/min) :

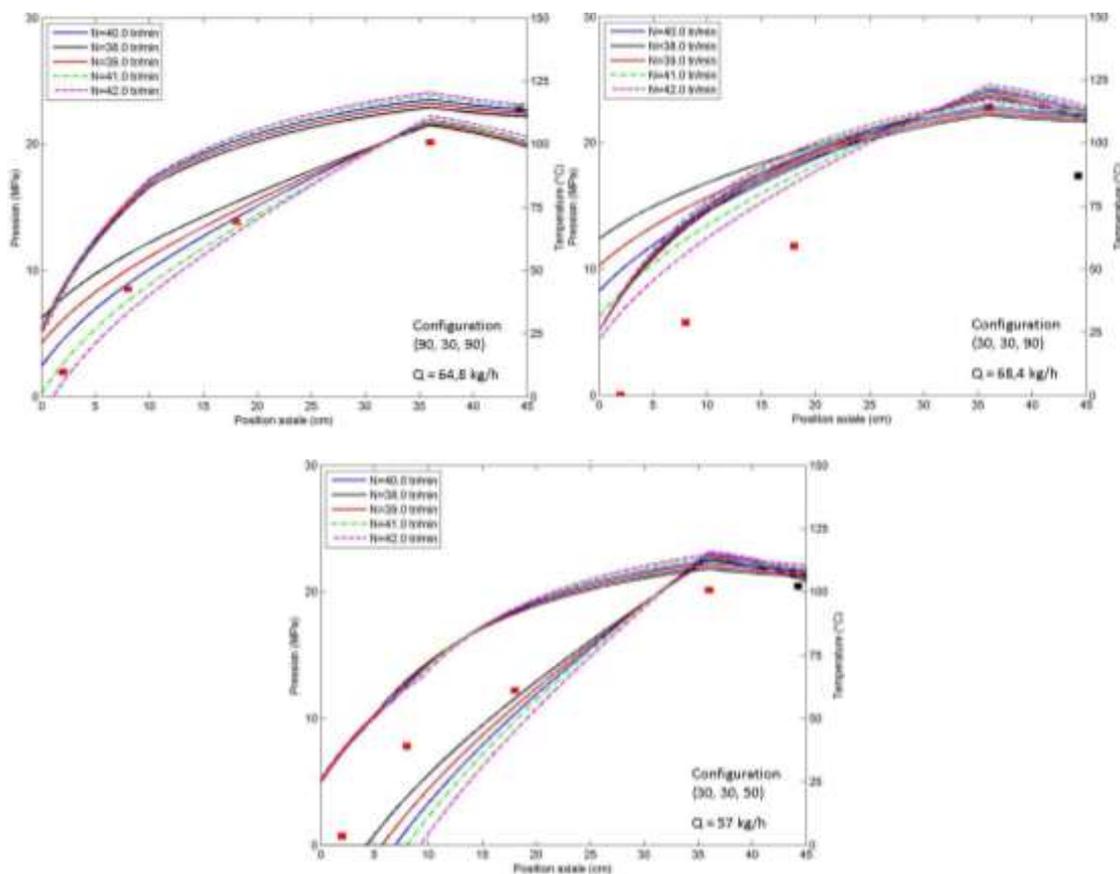


Fig.VI.11. Etude la sensibilité à la vitesse sur l'évolution de la pression et de la température pour les configurations :  
 a. (90, 30, 90),  $Q = 64,8$  kg/h ; b. (30, 30, 90),  $Q = 68,4$  kg/h ; c. (30, 30, 50),  $Q = 57$  kg/h  
 (1 tube, 40 tr/min,  $hT_{vis} = 150$ ,  $hT_{fourreau} = 300$ )

Pour la configuration (90, 30, 90) (Fig.VI.11.a), on remarque qu'une légère augmentation de la vitesse à 41 tr/min, permet d'éliminer le débordement en début d'extrudeuse que l'on obtenait avec une vitesse de 40 tr/min. De même que pour la configuration précédente, une modification de la vitesse n'a que peu

d'effet sur les températures. Pour la configuration (30, 30, 90) (Fig.VI.11.b), une modification de la vitesse ne permet pas d'approcher numériquement les résultats expérimentaux. En effet, numériquement, on observe un débordement de la matière en entrée d'extrudeuse. Une diminution de la vitesse permettrait de s'approcher numériquement des résultats expérimentaux, mais cette diminution devrait être trop importante pour être « réaliste » (soit représenter une erreur) par rapport à la valeur expérimentale. Pour la configuration (30, 30, 50) (Fig.VI.11.c), de même que pour les configurations précédentes, une variation de la vitesse numériquement ne permet pas un lissage des points expérimentaux. De façon générale, une augmentation de la vitesse tend à diminuer la longueur remplie et donc à augmenter légèrement le gradient de pression.

Concernant les évolutions des profils de températures, tout comme il l'a été observé pour la configuration (90, 90, 90), une modification de la vitesse n'a que peu d'effet sur les températures.

**En conclusion** de cette étude de sensibilité des profils de pression et température à la vitesse, nous pouvons voir qu'aucune variation de vitesse n'est réellement satisfaisante. En effet, aucune modification de la vitesse d'un pourcentage « x » (dans une marge de variabilité de fonctionnement autour d'une valeur moyenne) n'est valable pour tous les cas.

#### VI.1.2.2.d. Etude de la sensibilité au débit

Une étude de la sensibilité au débit a été effectuée. De même que pour la vitesse, des variations sur le débit (expérimental) de +/- 7 % et de +/- 3,5 % ont été considérées et réalisées pour tous les essais expérimentaux. Cependant, nous ne présenterons ici que les résultats obtenus pour la vitesse de 40 tr/min, pour la même raison que précédemment lors de l'étude de la sensibilité à la vitesse.

##### ○ **Configuration (90, 90, 90)**

Les évolutions de la pression et de la température, pour la vitesse de 40 tr/min et la configuration (90, 90, 90) sont représentées ci-dessous pour les différents tubes :

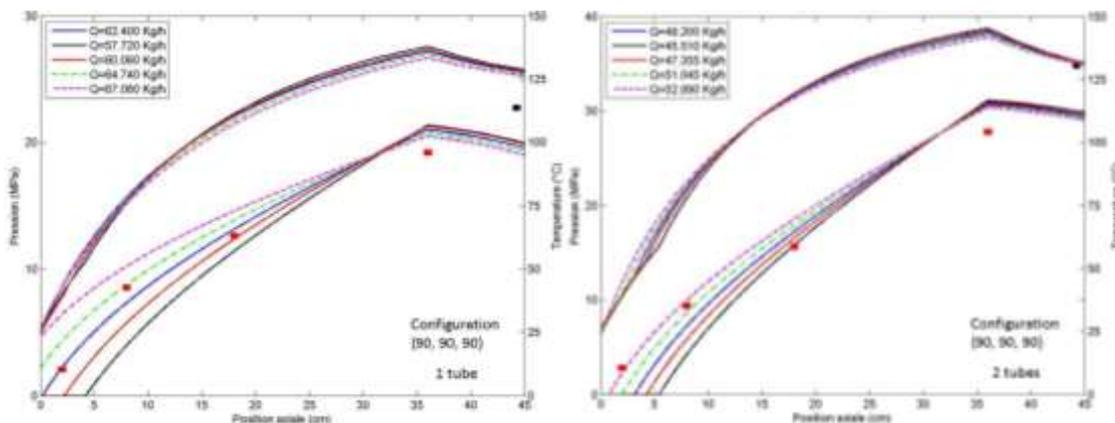


Fig.VI.12. Etude la sensibilité au débit sur l'évolution de la pression et de la température pour la configuration (90, 90, 90), 40 tr/min,  $h_{T\_vis}=150$ ,  $h_{T\_fourreau}=300$  :  
 a. 1 tube ( $Q = 62,4 \text{ kg/h}$ ), b. 2 tubes ( $Q = 49,2 \text{ kg/h}$ )

Tout d'abord, comme nous pouvons le remarquer sur la figure VI.12, une modification du débit n'a pas d'influence majeure sur les profils de températures. Seule une légère modification du profil de température est observée pour le cas à 2 tubes (Fig.VI.12.c). Cette modification est liée au niveau de remplissage.

Concernant le débit, une augmentation de débit a une influence sur le gradient de pression et donc sur le remplissage. En effet, une augmentation du débit provoque une augmentation de la longueur remplie, pouvant dans certains cas provoquer un débordement en entrée d'extrudeuse (Fig.VI.12.b). Cette augmentation de débit entraîne une légère diminution du gradient de pression. Ceci s'explique par le fait que le débit total résulte du débit de cisaillement et du débit de contre-pression. Ainsi, à vitesse constante et débit de cisaillement inchangé, une augmentation de débit implique une diminution du débit de contre-pression, soit une diminution du gradient de pression.

○ **Autres configurations**

Nous ne présentons ici que les résultats obtenus pour les autres configurations dans le cas à **1 tube** ( $V = 40 \text{ tr/min}$ ).

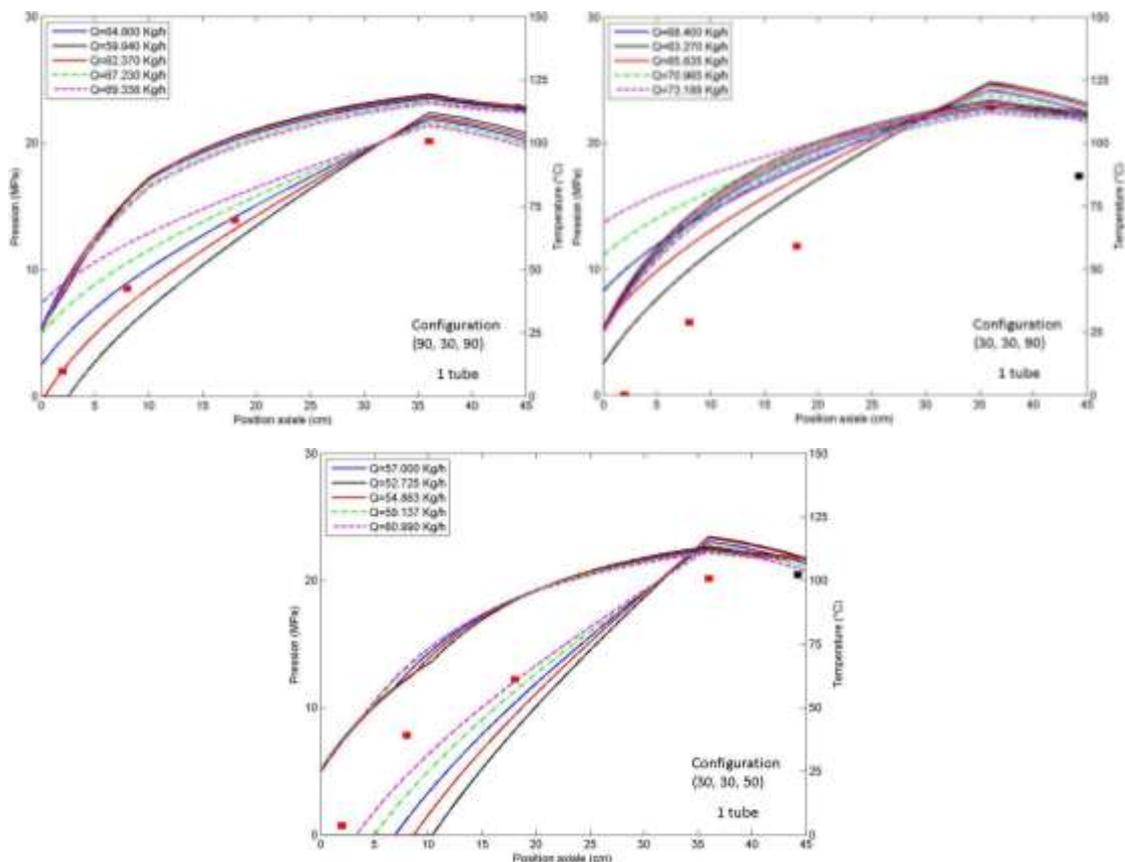


Fig.VI.13. Etude la sensibilité au débit sur l'évolution de la pression et de la température pour les configurations :  
 a. (90, 30, 90),  $Q = 64,8 \text{ kg/h}$  ; b. (30, 30, 90),  $Q = 68,4 \text{ kg/h}$  ; c. (30, 30, 50),  $Q = 57 \text{ kg/h}$   
 (1 tube, 40 tr/min,  $hT_{\text{vis}} = 150$ ,  $hT_{\text{fourreau}} = 300$ )

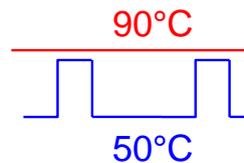
Les conclusions faites sur la configuration (90, 90, 90) restent valables pour les configurations ci-dessus (Fig.VI.13).

Cette étude de sensibilité des profils de pression et température au débit, tout comme ceux de sensibilité à la vitesse, montre qu'aucune variation de débit n'est satisfaisante. En effet, aucune modification du débit d'un pourcentage « x » (dans une marge de variabilité de fonctionnement) n'est valable pour tous les cas.

### VI.1.3. Conclusions sur le code 1D

Les résultats obtenus avec le modèle 1D ont été comparés aux résultats expérimentaux. Ces comparaisons ne sont pas toujours satisfaisantes. En effet, les profils de pressions et de températures calculés par le modèle 1D sont, de façon générale, trop éloignés des résultats expérimentaux. Ce modèle simple ne permet donc pas de rendre compte des phénomènes se déroulant lors du procédé d'extrusion. Plusieurs hypothèses faites dans le modèle 1D peuvent être la source de ce désaccord entre les résultats expérimentaux et les résultats issus de la modélisation :

- La non prise en compte des effets de bords. En effet, dans le modèle, ces effets sont négligés. Cette hypothèse est valable lorsque la largeur du chenal est grande devant la hauteur du chenal ( $W/H \gg 10$ ). Or, dans notre cas, le rapport  $W/H$  est inférieur à 4, ce qui signifie que d'importants effets de bords existent et doivent donc être pris en compte. Ces effets de bords ont une influence sur les débits de convoyage (débit de cisaillement) et de contre-pression. Ils auront donc un effet sur le remplissage de l'extrudeuse.
- La non prise en compte des gradients transverses de température. En effet, dans le modèle 1D, la température est supposée homogène dans la tranche. Or, la matière se trouvant du côté du fourreau, étant plus fortement cisailée que celle se trouvant dans le chenal, a certainement une température plus importante. De plus, prenons le cas où les températures de régulation de la vis et du fourreau valent respectivement 50°C et 90°C :



On imagine bien ici la présence de gradients de température importants ! Ces effets ont une influence sur les échanges thermiques, soit sur l'équilibre dissipation visqueuse/échanges aux parois, ainsi que sur l'estimation de la viscosité et donc du gradient de pression.

- La dernière source d'erreur peut être liée à la présence de glissement du matériau aux parois. Le modèle considère un contact collant aux parois de la vis et du fourreau. Or, comme nous avons pu le voir lors de la caractérisation rhéologique du mélange 1 (Chapitre III), un glissement du matériau peut avoir lieu au-delà d'une contrainte limite qui vaut, pour ce mélange, 0,56 MPa. L'existence d'un glissement induit des changements dans les conditions d'écoulement. La prise en compte d'une vitesse de glissement (sur la vis) pourrait améliorer le débit de convoyage lorsque ce dernier est trop faible. La prise en compte d'un glissement aux parois aurait aussi une incidence sur les échanges thermiques, via un effet sur la dissipation visqueuse.

Une autre source d'erreur concerne la prise en compte de l'écoulement transversal. En effet, dans le modèle 1D en loi puissance, sa prise en compte est négligée.

Nous voyons donc ici l'intérêt de passer à un modèle plus complet qui permettrait de prendre en compte les effets de bords ainsi que l'existence des gradients de température. Pour ce faire, nous nous sommes tournés vers un modèle à trois dimensions, seul modèle capable de prendre en compte la température et

son évolution. Notons cependant que les temps de calculs pour un modèle 3D seront plus importants que les temps de calculs observés ici pour le modèle 1D, où ils ne sont que de quelques minutes.

## VI.2. Modélisation 3D

### VI.2.1. Mise en place du code 3D

La simulation numérique 3D, contrairement à la simulation numérique 1D, permet de prendre en compte les effets de bords ainsi que les gradients de températures existants. Nous présentons tout d'abord le fonctionnement général du code avant d'en tester sa sensibilité à différents paramètres.

#### VI.2.1.1 Fonctionnement du code 3D

Le problème modélisant l'écoulement réel est tridimensionnel du fait des parois latérales (pouvant induire des écoulements secondaires) et comporte des équations d'évolution le long du chenal (le problème de thermique, par exemple, ne se résout raisonnablement par tranche que si le nombre de Péclet est petit et le nombre de Cameron est grand).

La simulation directe d'écoulements laminaires 3D utilisant des lois newtoniennes généralisées, typiquement Cross ou Carreau-Yasuda, est possible depuis plusieurs années dans de nombreux codes de calcul. Strictement parlant, la simulation directe nécessite de prendre en compte le mouvement de la vis dans la géométrie du fourreau. Ceci requiert des techniques spécifiques car le domaine occupé par le fluide varie au cours du temps. Deux approches sont possibles : remailler systématiquement le domaine ou utiliser des approches de type domaines fictifs. Dans les deux cas, la résolution des problèmes de transport (problème du transport du domaine fluide et problème thermique) nécessite de nombreuses étapes qui allongent le temps de calcul. Ces problèmes sont décrits et traités par exemple dans Hachem et al. (2012) et Valette et al. (2009).

On peut s'affranchir des problèmes de régénération du domaine fluide en se plaçant dans le repère de la vis. Les conditions aux limites du problème ne considèrent alors pas la filière et la zone d'entrée. Cette méthode permet en revanche de calculer les courbes caractéristiques (points de fonctionnement) de l'extrudeuse très rapidement.

Dans ce travail, pour simplifier les opérations de CAO, on utilise, comme dans le modèle 1D, la méthode classique d'approximation du chenal déroulé.

Le problème mécanique à résoudre dans le domaine  $\Omega$  occupé par le fluide est alors:

$$\begin{aligned} -\vec{\nabla}p + 2\eta\Delta\vec{u} &= \vec{0} \\ \nabla\vec{u} &= 0 \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{(Eq.VI.23} \\ \text{et IV.24)} \end{array}$$

où  $p$  et  $\vec{u}$  sont respectivement le champ de pression et de vitesse.

Dans le cas général, la viscosité est non-newtonienne et dépend de la valeur locale du champ de température  $T$ . Ce champ est calculé en résolvant le problème thermique :

$$\rho c_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u}\vec{\nabla}T \right) = k\Delta T + \eta\dot{\epsilon}^2(\vec{u}) \quad \text{(Eq.VI.25)}$$

où le 1<sup>er</sup> terme de droite est un terme de diffusion et le second un terme de dissipation mécanique. Ces deux problèmes (de mécanique et de thermique) sont résolus de la manière suivante : à chaque pas de

temps, le problème (Eq.VI.23 et 24) est résolu, puis le champ solution est introduit dans (Eq.VI.25) par un schéma temporel de type Euler implicite, qui est résolu avant d'incrémenter le pas de temps.

La prise en compte des conditions aux limites du problème thermique (Eq.VI.25) peut se faire de deux façons :

- On notera « température imposée » la prise en compte de conditions de Dirichlet :

$$T_{paroi} = T_{régulation},$$

- On notera « flux calculé » la prise en compte de conditions de flux à la paroi :

$$-q_{paroi} = h(T_{paroi} - T_{régulation}).$$

Les conditions aux limites du problème mécanique (Eq.VI.23 et 24) sont de type Dirichlet. La résolution des deux problèmes est effectuée par une méthode éléments finis décrite par Valette et al. (2009) pour le solveur mécanique et par Hachem et al. (2012) pour le solveur thermique.

Notons que le code mis en place ici prend en compte l'existence des tubes au travers de la perte de charge et que les températures de la PA et du cylindre ne peuvent être différentes.

### VI.2.1.2 Etude de la sensibilité du code

Dans cette partie, on s'intéresse à la sensibilité du code à la taille de maille et aux conditions limites (température paroi imposée ou condition de flux). Cette étude a pour but, en prenant des ordres de grandeurs caractéristiques (par rapport aux essais expérimentaux) de quantifier la réponse du code.

Notons que dans la suite, lorsque l'on impose la température de la vis, cette dernière est imposée sur les 3 faces de la vis, c'est-à-dire en fond de filet et sur les filets.

#### VI.2.1.2.a. Sensibilité au maillage

Cette étude de sensibilité au maillage a pour but de déterminer la taille de maille minimale pour laquelle une stabilisation des résultats est obtenue, tout en prenant aussi en compte les temps de calculs. En effet, plus la taille de maille sera petite, plus le temps de calcul sera long. En ce sens, une étude de l'influence de l'étirage de la maille dans le sens de l'écoulement (suivant z, où les gradients sont a priori les plus faibles) sur les profils de température a été tout d'abord réalisée. Pour ce faire, les résultats entre un maillage non étiré, étiré 2 et 4 fois ont été comparés. La maille est de forme tétraédrique. Les profils de température obtenus étant très peu dépendants de l'étirage de la maille (étirage nul ou non nul), nous choisissons pour la suite des simulations numériques de conserver un maillage étiré 4 fois selon z.

L'étude de la sensibilité à la taille de maille est alors effectuée avec un maillage étiré 4 fois selon z. Les différentes tailles de mailles choisies sont les suivantes : 1,5, 0,75, 0,5 et 0,375 mm. C'est-à-dire que dans les directions x et y, les côtés du tétraèdre sont de 1,5 mm tandis qu'il a une dimension de 1,5\*4 dans la direction z.

Le cas test choisi est le suivant :

- Températures :
  - o PA et fourreau : 90°C
  - o Vis : 90°C
- Vitesse de vis : 70 tr/min.

Le choix se justifie par le fait qu'à haute vitesse d'importants échauffements ont lieu, ce qui induit les conditions de températures les plus défavorables. Concernant le débit pris (imposé) pour cette

simulation, nous avons pris le débit de cisaillement maximal (obtenu de la simulation numérique pour la vitesse de 70 tr/min,  $Q = 22\,432\text{ mm}^3/\text{s}$  soit 87,9 kg/h) réduit de 15%. Cette valeur de 15% de contre-pression est la valeur minimale de contre-pression qui a été observée lors des essais d'extrusion. Notons que le choix d'un débit différent d'un débit expérimental s'explique par le fait que nous voulons ici évaluer les réponses du code 3D de façon totalement découplée des résultats expérimentaux.

On remarque que la taille de maille n'a que peu d'influence sur les profils de vitesse et de pression, contrairement aux profils de température, c'est pourquoi on ne présente ici que son effet sur la température. La figure VI.14 montre l'évolution du profil de la température, sur la dernière tranche du chenal, obtenue pour les différentes tailles de maille.

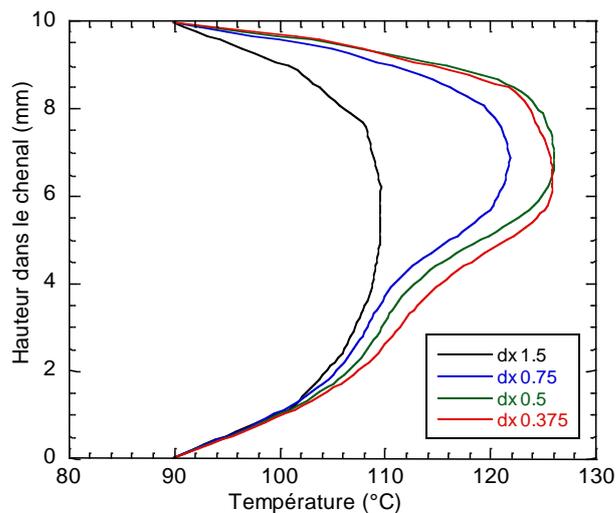


Fig.VI.14. Evolution du profil de température dans la hauteur du chenal en fin de vis selon la taille de maille

D'après la figure VI.14, il est clair que la taille de maille influe sur le profil de température. Plus la taille de maille est grossière (1,5 mm par exemple), moins le profil de température est stabilisé et reste éloigné de la solution finale. Ce n'est qu'à partir d'une taille de maille inférieure ou égale à 0,5 mm que le profil de température n'évolue plus et que la taille de maille n'a plus d'influence sur ce dernier. C'est pourquoi, pour la suite des simulations numériques, nous choisissons une taille de maille de 0,5 mm.

#### **VI.2.1.2.b. Sensibilité aux conditions aux limites « thermiques » (Tparoi imposée et coefficients de transfert aux parois)**

Différents « cas tests » ont été réalisés dans cette étude de l'influence des conditions aux limites thermiques sur la température de sortie du matériau (température moyenne sur la dernière tranche du chenal). Les conditions limites sont au nombre de deux : soit on impose une température paroi, soit on impose un flux en imposant des coefficients de transferts aux parois. Différentes valeurs de coefficients de transfert aux parois (vis et fourreau) ont été choisies :

- $hT_{\text{vis}}$  : 0, 150 ou 300 W/m<sup>2</sup>/K
- $hT_{\text{fourreau}}$  : 0, 300 ou 600 W/m<sup>2</sup>/K.

La température imposée au fourreau et à la vis est de 90°C.

Ces tests ont été effectués sur deux valeurs du débit :

- Débit de cisaillement pur maximal réduit de 15 %, soit  $Q = 11216\text{ mm}^3/\text{s} = 74,7\text{ kg/h}$ ,
- Débit de cisaillement pur maximal réduit de 50 %, soit  $Q = 11216\text{ mm}^3/\text{s} = 43,9\text{ kg/h}$ .

Rappelons ici que les débits, comme pour l'étude du maillage, ne sont pas des débits expérimentaux. Ce choix est de nouveau fait afin d'évaluer les résultats du code 3D indépendamment des résultats expérimentaux.

Le premier cas testé est identique à celui utilisé pour l'étude de la sensibilité au maillage, soit pour un débit égal au débit de cisaillement maximal réduit de 15 % (contre-pression). La condition limite de « température à la paroi imposée » donne une température moyenne de sortie égale à 110°C.

On compare, en figure VI.15, les évolutions de la température sur la dernière tranche du chenal, pour différentes conditions limites thermiques (« température paroi imposée » et « flux ») :

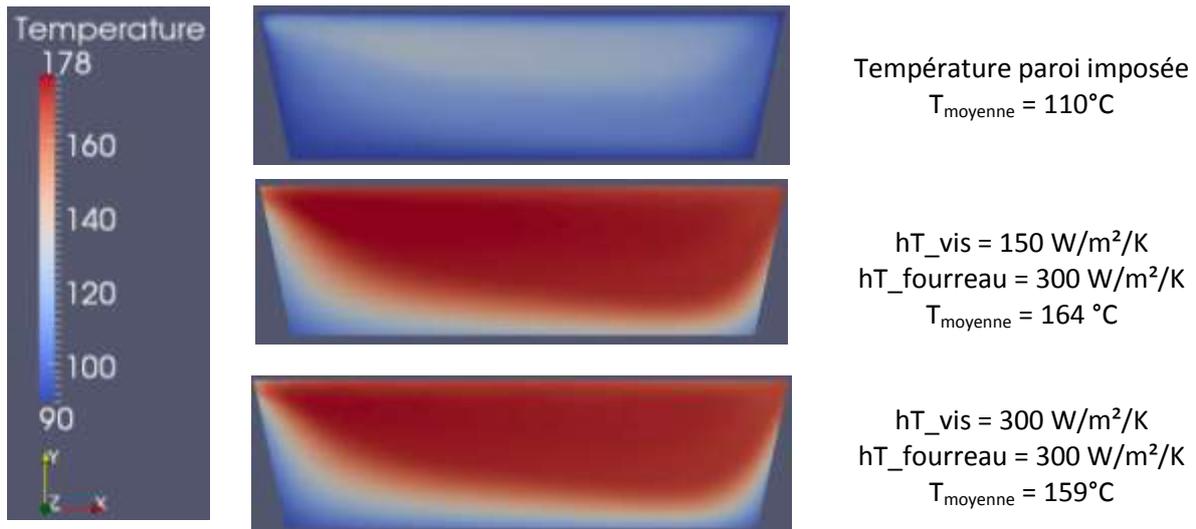


Fig. VI.15. Evolution de la température dans la hauteur du chenal sur la dernière tranche selon différentes conditions aux limites

Voici les valeurs de températures moyennes obtenues pour les différentes valeurs de coefficients de transfert aux parois testées :

hT_vis (W/m <sup>2</sup> /K)	hT_fourreau (W/m <sup>2</sup> /K)	T <sub>moyenne</sub> (°C)
0	300	180,5
0	600	166,8
150	300	164,2
300	300	159,4
300	600	150,4
300	0	173,2

Tableau VI.3. Valeurs des températures (moyennées sur la dernière tranche du chenal) selon les différentes valeurs de coefficients de transfert aux parois

Une nette différence est observée entre la condition limite « température paroi imposée » et celle de « flux imposé ». En effet, la condition limite de température paroi imposée mène à une température bien inférieure (109,9°C) à celles observées pour les cas en flux imposé (supérieures à 150°C). On remarque que les évolutions de la température sur la tranche sont légèrement différentes lorsque l'on impose une condition limite de flux (Fig.VI.15). En effet, dans le cas où les coefficients de transfert de la vis et du fourreau valent 300 W/m<sup>2</sup>/K, on obtient une température un peu moindre au niveau de la vis. Le calcul des températures moyennes sur la tranche montre une différence de quelques degrés. En effet, dans le cas où les coefficients de transfert aux parois du fourreau et de la vis valent respectivement 300 et 150 W/m<sup>2</sup>/K, la température moyenne sur la tranche vaut 164°C alors qu'elle est égale à 159°C lorsque les

coefficients sont tous deux égaux à 300 W/m<sup>2</sup>/K (Tableau VI.3). C'est pour ces valeurs de coefficients de transfert aux parois que l'on obtient une température du matériau la plus basse.

Si l'on calcule l'échauffement en conditions adiabatiques à l'aide de l'équation VI.26, on peut le comparer à l'écart de température du matériau entre la sortie ( $T_{\text{moyenne}}$ ) et l'entrée ( $T_{\text{entrée}} = 25^{\circ}\text{C}$ ) le long de la vis (Tableau VI.4).

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\eta \dot{\gamma}^2}{\rho c_p \bar{V} Vol} \quad (\text{Eq.VI.26})$$

hT_vis (W/m <sup>2</sup> /K)	hT_fourreau (W/m <sup>2</sup> /K)	T <sub>moyenne</sub> – T <sub>entrée</sub> (°C)	Echauffement en conditions adiabatiques (°C)
0	300	155,5	182
0	600	141,8	187
150	300	139,2	189
300	300	134,4	198,8
300	600	125,4	191,5
300	0	148,2	192,5

Tableau VI.4. Comparaisons des écarts de températures avec la condition de flux aux parois et en conditions adiabatiques

L'échauffement calculé en conditions adiabatiques, représentant l'échauffement dû à la dissipation, est toujours supérieur à l'écart de température du matériau entre la sortie et l'entrée (le long de la vis). La condition de flux permet en effet un refroidissement du matériau grâce aux échanges de conduction entre le matériau et les parois de l'extrudeuse. Les écarts les plus importants entre ces deux valeurs sont pour des valeurs de coefficients de transfert de la vis et du fourreau respectivement égaux à 300 W/m<sup>2</sup>/K et 300 ou 600 W/m<sup>2</sup>/K. Ces deux couples de coefficients de transfert (vis et fourreau : (300,300) et (300,600)) sont donc ceux qui permettent le refroidissement le plus important du matériau.

Le deuxième cas étudié correspond à un débit égal au débit de cisaillement pur réduit de 50%. Cette valeur de 50% de contre-pression correspond au plus grand pourcentage de débit de contre-pression observé expérimentalement. Lorsque la condition aux limites « température aux parois imposée » est utilisée, on obtient une température moyenne de 115°C.

De même que précédemment, on compare, en figure VI.16, quelques-unes des évolutions de la température sur la dernière tranche du chenal, pour différentes conditions limites thermiques. On observe que le profil de température est très hétérogène dans la section du chenal.

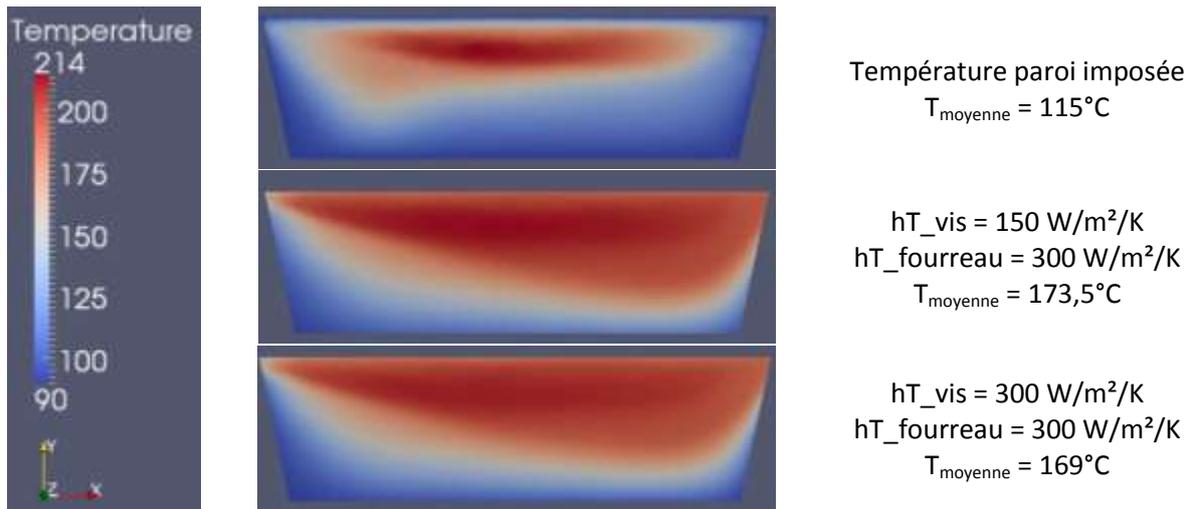


Fig.VI.16. Evolution de la température dans la hauteur du chenal sur la dernière tranche selon différentes conditions aux limites

Voici les températures de sortie du matériau (moyennées sur la dernière tranche du chenal) pour les différents coefficients de transfert testés (Tableau VI.5) :

$hT_{\text{vis}}$ (W/m <sup>2</sup> /K)	$hT_{\text{fourreau}}$ (W/m <sup>2</sup> /K)	Température (°C)
0	300	218,4
0	600	166,2
150	300	173,5
300	300	169
300	600	155,2
300	0	192,9

Tableau VI.5. Valeurs des températures (moyennées sur la dernière tranche du chenal) selon les différentes valeurs de coefficients de transfert aux parois

De ces résultats, on peut voir, de façon générale, qu'imposer un des deux coefficients de transfert aux parois nul est défavorable (températures les plus élevées) (Tableau VI.5). On remarque ici que doubler la valeur du coefficient de transfert du cylindre, pour un coefficient de transfert de la vis fixé, permet une diminution de température plus importante que lorsque l'on double le coefficient de transfert de la vis (à coefficient de transfert fourreau fixe).

De même que précédemment, l'échauffement en conditions adiabatiques est comparé à l'écart de température du matériau entre la sortie et l'entrée (Tableau VI.6) :

$hT_{\text{vis}}$ (W/m <sup>2</sup> /K)	$hT_{\text{fourreau}}$ (W/m <sup>2</sup> /K)	$T_{\text{moyenne}} - T_{\text{entrée}}$ (°C)	Echauffement en conditions adiabatiques (°C)
0	300	193,4	260
0	600	141,2	278
150	300	148,5	271
300	300	144	273
300	600	130,2	287
300	0	167,9	249

Tableau VI.6. Comparaisons des écarts de températures avec la condition de flux aux parois et en conditions adiabatiques

Avec une condition aux limites de « température imposée à la paroi », on obtient un échauffement en conditions adiabatiques d'environ 371°C. Pour une condition aux limites de type flux, l'écart constaté entre les deux échauffements est important mais reste, de façon générale, du même ordre de grandeur quelles que soient les valeurs des coefficients de transfert aux parois (vis et fourreau).

De ces deux études sur les conditions aux limites avec des coefficients de transfert sur la vis et sur le fourreau, on peut voir à quel point il est difficile de choisir un couple de valeurs de coefficients de transfert unique. La condition aux limites de « température paroi imposée » est une condition plus simple dans le sens où elle n'impose pas un choix de valeurs. Cependant, cette condition, imposant que le polymère à la paroi soit à la température de la paroi, ne semble pas réaliste dans notre cas. En effet, ceci n'est vrai que dans le cas où il existe un contact collant à la paroi, ce qui dans le cas des élastomères est souvent mis en défaut. Nous choisissons donc plutôt une condition limite de type « flux ». Le choix des valeurs de coefficients de transfert aux parois (vis et fourreau) de (300, 300) semble être un choix judicieux.

## VI.2.2. Comparaison des résultats de la simulation numérique 3D aux résultats expérimentaux

Nous avons précédemment évalué le code 3D mis en place ici de façon découplée des résultats expérimentaux. Maintenant, afin de juger de sa pertinence, nous comparons ici les résultats numériques aux résultats expérimentaux.

### VI.2.2.1 Etude préliminaire

#### VI.2.2.1.a. Vérification du débit

Dans le but de valider les résultats numériques, des cas tests prenant comme conditions aux limites « température paroi imposée » sont effectués. La première vérification concerne celle du débit. En effet, si le code ne nous renvoie pas le bon débit alors la comparaison des résultats numériques aux résultats expérimentaux n'aura pas d'intérêt.

Nous choisissons la configuration la plus simple étant (90, 90, 90). Afin de pouvoir tracer les courbes caractéristiques de l'extrudeuse et les comparer aux courbes caractéristiques expérimentales, différentes valeurs de débits ont été choisies pour chacune des vitesses, en prenant comme première valeur de débit celle du débit de cisaillement pur (Tableau VI.7). Cette valeur est obtenue en imposant une pression nulle en sortie (tout comme en entrée) et la vitesse du fourreau égale à la vitesse expérimentale. Une contre-pression a ensuite été ajoutée en fin du domaine calculé. Les pourcentages de contre-pression choisis sont de manière à engendrer un débit de contre-pression de respectivement 10, 20, 30, 40 et 50 % du débit de cisaillement pur.

Vitesse (tr/min)	Vitesse (mm/s)	Débit de cisaillement pur (3D) ( $\text{mm}^3/\text{s}$ )	Débit de cisaillement pur (3D) (kg/h)	Débit de cisaillement pur (1D) (kg/h)
15	47	5044	19,8	30,2
40	126	12652	49,8	80,5
70	220	22432	87,6	140,8

Tableau VI.7. Valeurs des débits de cisaillement pur obtenus de la simulation numérique 3D pour les différentes vitesses

Notons ici que le débit de cisaillement pur obtenu en simulation 3D est bien inférieur à celui obtenu en simulation 1D. Ceci est à mettre en corrélation avec la prise en compte des parois latérales dans la simulation 3D, ce qui n'est pas le cas dans le code 1D. Le tracé des courbes caractéristiques va permettre de mieux rendre compte des écarts de débits entre débits expérimentaux et débits numériques 3D.

Afin de déterminer les points de fonctionnement, un calcul des caractéristiques des filières est effectué en prenant une température du matériau de 100°C (température de sortie expérimentale la plus faible dans ce cas) et à l'aide de l'équation suivante :

$$Q = \pi \frac{m}{3m + 1} \left[ \frac{1}{2K} \frac{\Delta P}{L} \right]^{1/m} R^{(3m+1)/m} \quad (\text{Eq.VI.27})$$

avec  $m$  l'indice de pseudo-plasticité,  $K$  la consistance,  $L$  la longueur du « tube » (80 mm pour 0 tube, 305 mm pour 1 tube et 530 mm pour deux tubes),  $R$  le rayon du tube et  $\Delta P$  la perte de charge dans la filière.

Voici les courbes caractéristiques obtenues :

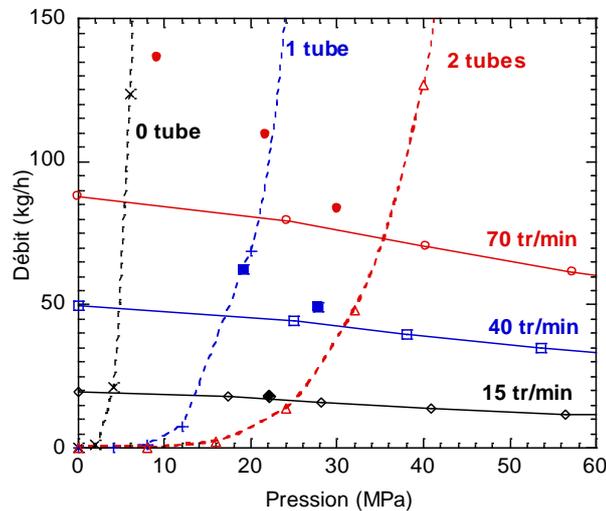


Fig.VI.17. Courbes caractéristiques obtenues numériquement (lignes pleines et pointillées) et points expérimentaux (symboles pleins) pour la configuration (90, 90, 90)

On remarque que les débits calculés sont, de façon générale, très inférieurs aux débits expérimentaux (Fig.VI.17). A pression donnée (et nulle), il existe donc un problème de débit. Ceci provient certainement de la non prise en compte de l'existence d'un glissement par le modèle 3D développé ici. En effet, comme nous avons pu le montrer lors des caractérisations rhéologiques (Chapitre III), un glissement du matériau existe dès lors qu'on dépasse une contrainte critique de 0,53 MPa, dans le cas du mélange SBR chargé à 33% en masse en noir de carbone. Si l'on regarde les niveaux de contraintes obtenus en simulation numérique en entrée du chenal (Fig.VI.18), on remarque qu'elles sont supérieures à la contrainte critique et un glissement existe alors certainement. Afin de pallier ce problème, une vitesse de glissement homogène sur la vis et les parois latérales du chenal a été ajoutée dans le code. Ce choix d'une vitesse de glissement homogène dans le chenal est effectué par raison de simplification. En effet, comme on peut le voir sur la figure VI.18, les contraintes n'étant supérieures à la contrainte critique qu'en entrée d'extrudeuse, il serait alors plus judicieux d'appliquer une vitesse de glissement évoluant avec la contrainte dans le chenal et donc plus importante en entrée de chenal qu'en bout de chenal.

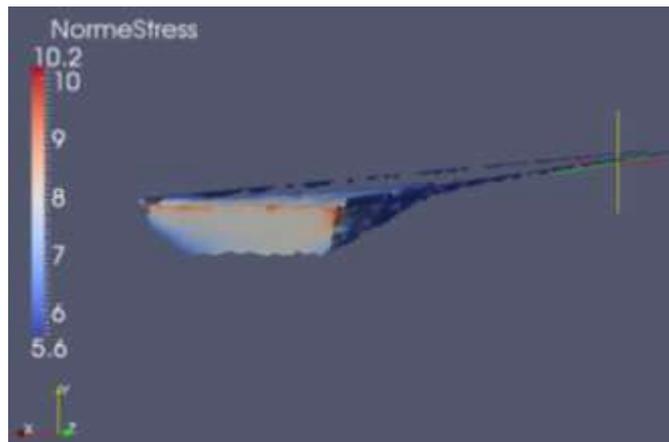


Fig.VI.18. Niveaux de contrainte en entrée du chenal pour la configuration (90, 90, 90) ( $V = 40$  tr/min,  $Q = 44,6$  kg/h, soit une contre-pression de 10% sur le débit de cisaillement pur)

Ces vitesses de glissement ont été déterminées en conditions limites de « température parois imposée » et en pression nulle. Différentes vitesses de glissement ont été testées jusqu'à obtenir une vitesse de glissement telle que le débit de cisaillement obtenu en simulation 3D soit égal à celui calculé théoriquement à l'aide de la formule suivante :

$$Q = \frac{WV_{1z}H_p}{2} \quad (\text{Eq.VI.28})$$

où  $W$  est la largeur du chenal,  $V_{1z}$  la vitesse longitudinale dans l'axe du chenal et  $H_p$  la hauteur du chenal.

Le débit numérique reste encore éloigné du débit expérimental. Il faut donc déterminer les vitesses de glissement en prenant en compte les pertes de charge, qui influent sur la contrainte aux parois. De nouvelles simulations sont alors effectuées pour déterminer la valeur de la vitesse de glissement en imposant une différence de pression égale à celle observée expérimentalement (avec une condition limite de température imposée aux parois). Voici les valeurs des vitesses de glissement obtenues pour la configuration (90, 90, 90) :

Vitesse (tr/min)	Nombre de tubes	$\Delta P_{\text{expérimental}}$ (MPa)	Vitesse de glissement (en pourcentage de la vitesse de la vis)
15	2	22,1	27,3
40	1	19,2	16,6
40	2	27,8	0,56
70	0	9,2	15,7
70	1	21,7	6,5
70	2	30,1	3,8

Tableau VI.8. Valeurs des vitesses de glissement pour les différents essais

On remarque une tendance à la diminution de la vitesse de glissement avec la pression. Ce résultat est celui attendu. En effet, la pression permet au matériau de moins glisser dans le chenal.

**VI.2.2.1.b. Evaluation des vitesses de glissement en condition limite de flux**

Nous avons vu précédemment que la vitesse de glissement dépend de la pression. Les vitesses de glissement ont alors été déterminées en imposant la perte de charge observée expérimentalement, avec des coefficients de transfert aux parois (vis et fourreau) de 300 W/m<sup>2</sup>/K.

Voici un exemple des valeurs de glissement obtenues pour différentes configurations et différentes vitesses de vis (Tableau VI.9) :

Configuration	Nombre de tubes	Vitesse (tr/min)	$\Delta P_{\text{expérimental}}$ (MPa)	Contrainte moyenne (MPa)	Vitesse de glissement (en pourcentage de la vitesse)
(90, 90, 90)	2	15	22,1	0,62	6
(90, 90, 90)	1	40	19,2	0,73	18
(90, 90, 90)	2	40	27,8	0,73	9,1
(90, 90, 90)	0	70	9,2	0,79	28
(90, 90, 90)	1	70	21,7	0,79	19
(90, 90, 90)	2	70	30,1	0,79	8,8
(30, 30, 90)	1	40	22,8	0,72	22
(30, 30, 50)	1	40	20,1	0,73	14

Tableau VI.9. Valeurs des vitesses de glissement pour les différents essais

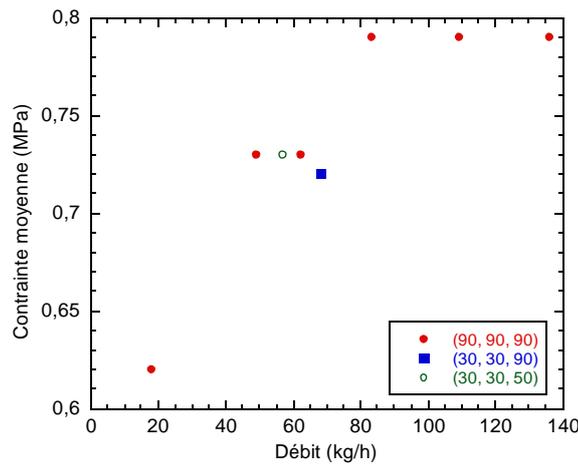


Fig.VI.19. Evolution de la contrainte en fonction du débit

Quelles que soient les conditions d'essais (températures des parties de l'extrudeuse, nombre de tube, vitesse), la vitesse de glissement reste inférieure à la valeur de 30%. Comme on a pu le remarquer plus haut, la vitesse de glissement, à vitesse donnée, tend à diminuer avec la pression. De plus, à vitesse et nombre de tube fixés, elle ne varie que très peu avec les températures des différentes parties de l'extrudeuse. Une évaluation de la contrainte moyenne en entrée du chenal a été effectuée. D'après les caractérisations rhéologiques (cf. Chapitre III), un glissement du matériau existe pour une contrainte supérieure à 0,53 MPa. L'évolution de cette contrainte moyenne en fonction du débit expérimental a été tracée (Fig.VI.19). On remarque, qu'au-delà d'un certain débit (environ 80 kg/h pour la configuration (90, 90, 90)), la contrainte moyenne n'évolue plus.

Nous avons donc pu constater l'existence d'un défaut en terme de débit dans le code 3D. Ce problème (débit trop faible) est à relier à l'existence d'un glissement aux parois du matériau. Nous avons pu voir que le débit numérique pouvait être proche du débit expérimental dès lors qu'une vitesse de glissement

a été mise en place. Pour l'étude paramétrique, ces valeurs des vitesses de glissement seront prises en compte dans la simulation.

### VI.2.2.2 Etude paramétrique

Dans cette partie, nous étudions les effets de la vitesse, du nombre de tubes et des températures de régulations aux parois sur les pressions et les températures. Nous comparons les résultats issus de la simulation numérique avec ceux obtenus lors des essais sur extrudeuse instrumentée. Concernant la simulation numérique, la vitesse de glissement est ajustée afin de récupérer le bon débit de cisaillement.

#### VI.2.2.2.a. Effet de la vitesse

L'influence de la vitesse sur les profils de pression et de température a été étudiée. Pour ce faire, nous avons choisi la configuration (90, 90, 90) et les pertes de charges obtenues expérimentalement dans les cas à 2 tubes. On impose alors dans le code la vitesse de la vis, la vitesse de glissement (obtenue précédemment) et la pression expérimentale obtenue en  $P_4$ . On récupère les évolutions de la température et de la pression le long de la vis.

Concernant la température, le profil le long de la vis est obtenu de la façon suivante : des tranches sont réalisées à différentes côtes du chenal (5,33 ; 10,68 ; 16 ; 21,33 ; 26,67 et 32 cm) sur lesquelles la température moyenne est calculée. C'est cette température moyenne qui est reportée sur la courbe d'évolution de la température en fonction de la position axiale (Fig.VI.20). Sur le graphique, les valeurs de température expérimentales, obtenue au capteur  $T_4$  (cf. Chapitre V), sont aussi reportées (symboles pleins).

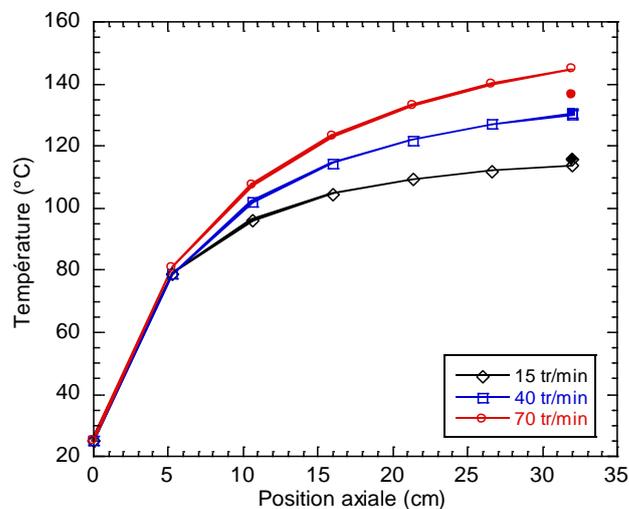


Fig.VI.20. Evolution de la température (moyennée sur la tranche) en fonction de sa position dans le chenal (obtenue par la simulation, traits pleins) et comparaison avec les températures mesurées expérimentalement par le capteur  $T_4$  (symboles pleins) (Configuration (90, 90, 90), 2 tubes)

On remarque que les évolutions de températures sont similaires pour les différentes vitesses, un échauffement plus important étant constaté pour la vitesse la plus importante. Les températures du matériau en bout de chenal sont proches des températures mesurées expérimentalement par le capteur de température «  $T_4$  » (cf. Chapitre V). En effet, l'écart le plus important est de 8°C et est observé dans le cas de la vitesse de 70 tr/min.

Le profil de pression est, quant à lui, tracé pour la position médiane de la hauteur du chenal. Afin de vérifier qu'aucune erreur importante n'était faite en agissant de cette manière, une démarche similaire à celle de la température détaillée précédemment a aussi été testée. Aucune différence importante entre les profils de pression obtenus par ces deux méthodes n'étant constatée, nous avons choisi la première méthode, ceci dans un souci de gain de temps. Le profil de pression obtenu pour la configuration (90, 90, 90), dans le cas de deux tubes et pour les différentes vitesses d'essai est présenté en figure VI.21.

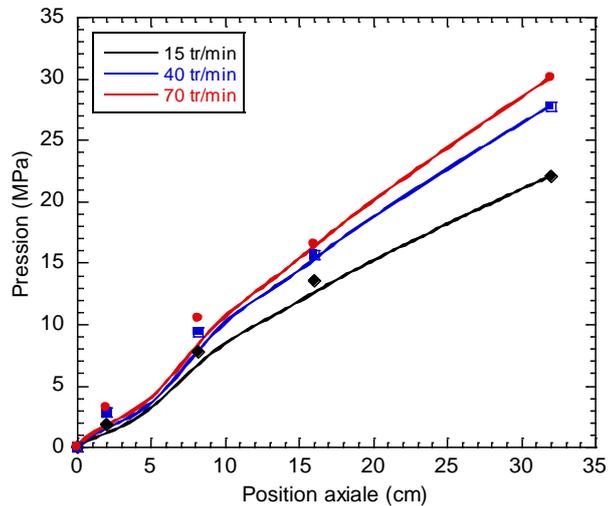


Fig.VI.21. Profil de pression le long du chenal (obtenu par la simulation, traits pleins) et comparaison avec le profil de pression expérimental (symboles pleins) (Configuration (90, 90, 90), 2 tubes)

La pression augmente bien avec la vitesse. Un écart, entre les résultats numériques et expérimentaux, est constaté en entrée d'extrudeuse. Notons que les fluctuations constatées sur la pression, en début de chenal, peuvent être dues à un effet de bord des conditions aux limites imposées en vitesse.

Cette étude montre un assez bon accord entre les résultats numériques et les résultats expérimentaux.

#### VI.2.2.2.b. Effet du nombre de tubes

L'influence du nombre de tubes sur les profils de pression et de température a été étudiée. Pour ce faire, nous avons choisi la configuration de (90, 90, 90) et la vitesse de 70 tr/min. Rappelons que l'existence des tubes est prise en compte au travers de la perte de charges.

Pour cette étude paramétrique, comme précédemment, sont imposées : la vitesse de la vis, la vitesse de glissement ainsi que la perte de charge (pression à la position axiale correspondante à  $P_4$  prise égale à la pression mesurée expérimentalement). Voici les profils de température et de pression obtenus (Fig.VI.22) :

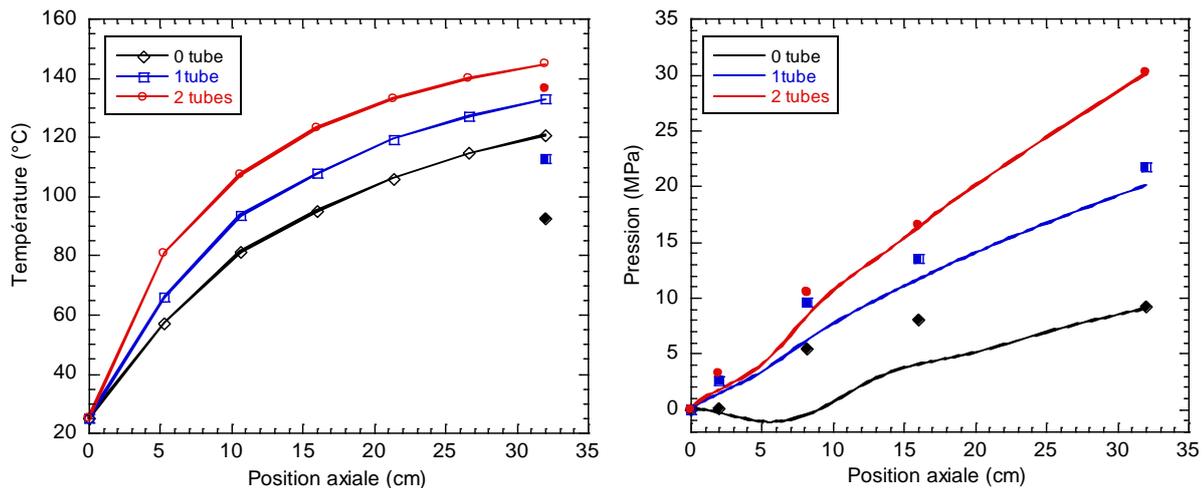


Fig.VI.22. a. Profil de température le long du chenal (obtenue par la simulation, traits pleins) et comparaison avec les températures mesurées expérimentalement par le capteur  $T_4$  (symboles pleins); b. Profil de pression le long du chenal (obtenue par la simulation, traits pleins) et comparaison avec le profil de pression expérimental (symboles pleins) (Configuration (90, 90, 90),  $V = 70$  tr/min)

Les températures au bout de chenal (obtenues numériquement), contrairement au cas précédent, sont éloignées des températures expérimentales (Fig.VI.22.a). Un écart maximal de 28°C est observé pour le cas à 0 tube. Concernant les profils de pression, la simulation numérique sous-estime la pression le long de la vis (l'écart le plus important entre les données expérimentales et les résultats numériques étant encore constaté dans le cas à 0 tube), mais le gradient de pression est bien prédit.

### VI.2.2.c. Effet de la température de régulation des parois (PA, cylindre et vis)

Enfin, l'étude de l'influence de la température de régulation des parois (parties de l'extrudeuse), sur les profils de température et de pression, a été réalisée. La vitesse et le nombre de tubes choisis pour cette étude sont respectivement de 40 tr/min et 1 tube. Ce sont les mêmes paramètres, que ceux des études précédentes, qui sont imposés ici.

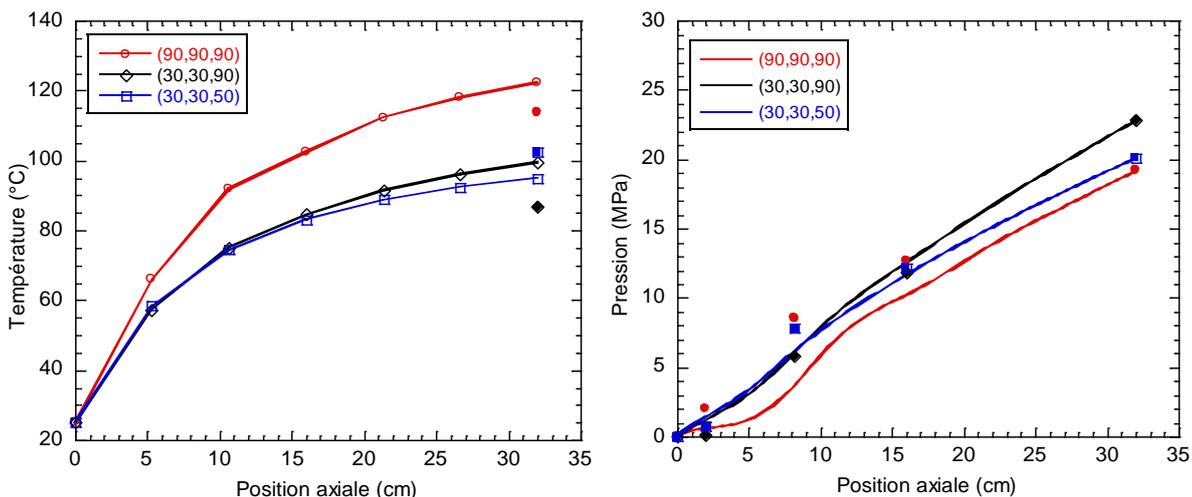


Fig.VI.23. a. Profil de température le long du chenal (obtenue par la simulation, traits pleins) et comparaison avec les températures mesurées expérimentalement par le capteur  $T_4$  (symboles pleins); b. Profil de pression le long du chenal (obtenue par la simulation, traits pleins) et comparaison avec le profil de pression expérimental (symboles pleins) ( $V = 40$  tr/min, 1tube)

De même qu'il l'a été constaté lors de l'étude de l'influence du nombre de tube, les températures au bout du chenal sont un peu éloignées des températures expérimentales (Fig.VI.23.a). L'écart le plus important ici, de 13°C, est observé dans le cas de la configuration (30, 30, 90). Concernant la configuration (30, 30, 50), la température de sortie numérique est inférieure à la température mesurée expérimentalement par le capteur T<sub>4</sub>. Dans le code, il est possible de donner une valeur de coefficient de transfert au filet. Pour les simulations, ce coefficient a été pris égal à celui de la vis. Cependant, il est facilement imaginable que, le filet n'étant pas régulé thermiquement (aucune circulation d'eau), tout se passe comme si son coefficient de transfert était faible voir nul. La diminution de la valeur du coefficient de transfert aux parois du filet permettrait alors une augmentation de la température obtenue en bout de chenal par la simulation numérique. Un essai a été effectué en l'imposant nul, ce qui a permis un gain de température d'environ 4°C (pour la configuration (30, 30, 50)). Notons cependant que ceci provoquerait aussi une augmentation des températures pour les autres configurations, ce qui dégraderait la qualité des résultats.

Les profils de pressions sont de nouveaux sous-estimés (sur une grande partie) par le code (Fig.VI.23.b). Ces profils de pression inférieurs aux débits expérimentaux sont à mettre en relation avec les températures supérieures dans le cas de la simulation numérique en comparaison aux cas expérimentaux.

### VI.2.3. Conclusions sur le code 3D

De façon générale, le modèle 3D développé ici, bien que restant encore imprécis, donne de bonnes réponses aux paramètres d'entrée, pourvu que certains paramètres (coefficients) et phénomènes (glissement approximé) soient bien choisis. Notons de plus, que les temps de calculs ont été au maximum d'une journée. Nous n'avons pas cherché dans ce travail à réduire ce temps de calcul, ce dernier n'étant pas un facteur déterminant/prépondérant pour les simulations effectuées ici.

L'écart observé entre les résultats numériques et expérimentaux peut provenir de la non prise en compte de certains phénomènes par le modèle 3D mais aussi d'hypothèses trop simplificatrices. Par exemple, la prise en compte d'un glissement homogène sur la vis et les parois latérales du chenal ne rend pas compte de la réalité. En effet, cette hypothèse est trop simplificatrice et il serait plus judicieux d'avoir une évolution de la vitesse de glissement dans le chenal avec la contrainte par exemple. Celle-ci serait alors plus importante en entrée, lieu où les niveaux de contraintes sont les plus élevés, comme nous avons pu le voir. Cependant, l'ajout d'une vitesse de glissement ici nous a permis de voir l'importance de la prise en compte de ce paramètre en simulation numérique. En effet, nous avons pu voir que la prédiction du modèle se trouvait améliorée dès lors que l'on prend en compte une vitesse de glissement, même ici de façon assez « grossière ». La précision du modèle pourrait donc être améliorée en l'enrichissant avec une vraie loi de glissement et non une approximation de ce dernier.

Un point important est la mise en évidence de l'hétérogénéité de température au sein du chenal, ce qui pose la question de la justification d'une température moyenne et de la pertinence des mesures expérimentales.

### VI.3. Conclusion sur la modélisation

Nous avons mis en place deux modèles numériques, 1D et 3D, dans le but de modéliser le procédé d'extrusion.

Nous avons pu voir que le modèle 1D ne peut donner que des tendances et ne permet pas de rendre compte des résultats expérimentaux. Ceci peut provenir d'hypothèses trop simplificatrices et de la non prise en compte de certains phénomènes (effets de bords, gradients de température et vitesse de glissement).

Le passage à un modèle 3D a permis de prendre en compte les effets de bords ainsi que les gradients de température. Cependant, il s'est avéré que le débit n'était pas correctement évalué. Ce problème provient certainement de la prise en compte des bords du chenal dans le code. Ce problème a été amélioré par la prise en compte d'un glissement du matériau dans le procédé, glissement qui, d'après les caractérisations rhéologiques (Chapitre III), a lieu dès que l'on dépasse une certaine contrainte critique. Cependant, n'ayant pas pu déterminer lors de la caractérisation rhéologique une loi de glissement (Chapitre III), la prise en compte d'un phénomène de glissement a été effectuée en ajoutant une vitesse de glissement homogène sur la vis et les parois latérales du chenal. Notons néanmoins que cette hypothèse est très simplificatrice.

Une comparaison des résultats obtenus avec les modèles 1D et 3D aurait été intéressante. Cependant, n'ayant pas effectué de simulations dans les mêmes conditions pour les deux modèles (par exemple, coefficients de transfert aux parois différents), cette comparaison ne semble pas être pertinente.

## **CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES**

---



L'utilisation de la simulation numérique pour la prédiction et l'optimisation du procédé d'extrusion est une approche intéressante tant au niveau temps qu'au niveau coût. Cependant, afin d'avoir une simulation numérique proche de la réalité, il est crucial de connaître en premier lieu le comportement des matériaux dans la gamme de températures mise en jeu lors du procédé. L'implémentation de la bonne loi de comportement thermo-dépendante est donc un point essentiel. Cependant, le manque de données pertinentes sur le comportement rhéologique des mélanges chargés à basse température (entre 30 et 90°C) implique une non concordance entre les résultats expérimentaux (réalisés sur extrudeuse) et les résultats numériques. C'est la zone d'alimentation de l'extrudeuse, zone où la bande de mélange est introduite (à froid) dans le chenal de la vis, qui est actuellement la partie du procédé d'extrusion la moins bien décrite par les modèles.

Cette étude a été divisée en deux grandes étapes. La première a consisté à caractériser et quantifier le comportement rhéologique de différents mélanges, utilisés dans la fabrication de la bande de roulement, dans la gamme de température allant de 40°C à 90°C. La seconde étape a été celle de l'implémentation des lois rhéologiques définies précédemment (lors des caractérisations) dans un code de simulation. Les résultats obtenus de la simulation ont été comparés à ceux obtenus lors d'essais sur extrudeuse instrumentée afin de pouvoir juger de la pertinence des modèles et conditions limites utilisées dans le code.

De l'étude rhéologique du premier matériau (SBR) ainsi que de ses différents mélanges chargés (à différents taux) en noir de carbone (Chapitre III), nous avons mis en évidence un comportement similaire aux polymères linéaires, soit une courbe d'écoulement constituée de deux branches (branche I et branche II) séparées par un plateau. Comme il l'a été constaté par plusieurs auteurs dans le cas d'élastomères, nous avons montré l'existence d'un glissement aux parois pour ce matériau ainsi que ses mélanges au-delà d'une contrainte, dite critique, qui augmente linéairement avec le taux de charges. Le phénomène de glissement en branche I ainsi que celui en branche II a été étudié et des vitesses de glissement ont été déterminées. De ces études, nous avons pu voir que le glissement était faible en branche I et important en branche II. Notons cependant, que les vitesses de glissement déterminées en branche II ne peuvent constituer que des indications sur les conditions de glissement et que les résultats sont trop imprécis pour en établir de vraies lois de glissement que l'on pourrait par la suite utiliser avec confiance dans la simulation numérique. Les lois de comportement pour chacun des matériaux ont été déterminées à l'aide des données en branche I. De plus, la réalisation d'une superposition temps/taux de charge a permis, à température donnée, d'obtenir une courbe maîtresse. Une loi de comportement générale pour les mélanges SBR/noir de carbone a donc pu être définie dans la gamme de température de 40°C à 90°C. Cette loi est basée sur une loi de type Carreau-Yasuda, dans laquelle la viscosité limite et le temps caractéristique dépendent à la fois de la température et du taux de charge, respectivement au travers d'expression de type Arrhénius et Krieger-Dougherty.

L'étude rhéologique du deuxième matériau de l'étude (Chapitre IV), un caoutchouc naturel pur et chargé 33% en masse en noir de carbone, a mis en évidence un autre type de comportement. En effet, un phénomène de rhéodurcissement dû à une cristallisation sous contrainte du matériau a été observé. Les courbes d'écoulement se divisent alors en deux parties distinctes : une première partie sans rhéodurcissement et une deuxième partie pour laquelle un rhéodurcissement du matériau est observé. Le dépouillement en terme de viscosité de la partie sans rhéodurcissement a permis de définir les lois de comportement pour chacun des matériaux (pur et chargé). Concernant la partie avec rhéodurcissement, l'utilisation d'un modèle proposé dans la littérature a permis de mettre en évidence l'existence d'un

temps caractéristique de cristallisation, qui diminue avec la vitesse de cisaillement, dans le cas du NR chargé. Le NR pur, quant à lui, semble ne pas obéir à cette même cinétique.

Deux modèles numériques prenant en compte la loi de comportement déterminée par les essais rhéologiques ont été développés (Chapitre VI). Le premier modèle mis en place a été un modèle simple 1D. Il s'est avéré que ce modèle, impliquant de nombreuses hypothèses et approximations, ne suffisait pas pour rendre compte des phénomènes se déroulant lors du procédé d'extrusion. En effet, la comparaison de ses résultats avec les résultats expérimentaux, réalisés sur une extrudeuse instrumentée (Chapitre V), n'était pas satisfaisante. Le passage à un modèle plus complexe, 3D, a permis de prendre en compte plusieurs phénomènes comme les effets de bords et les gradients de températures, négligés par le modèle 1D. Un défaut en terme de débit a été constaté lors de l'analyse des résultats numériques, montrant ainsi l'importance de prendre en compte le phénomène de glissement dans le code. Afin de pallier ce problème, une vitesse de glissement homogène sur la vis et les parois latérales du chenal a été mise en place. Cependant, cette hypothèse est trop simplificatrice. En effet, comme nous avons pu le voir lors de l'analyse des résultats de la simulation numérique, les niveaux de contraintes sont plus élevés en entrée d'extrudeuse et sont souvent supérieurs à la contrainte critique au-delà de laquelle le phénomène de glissement se met en place. Il serait donc plus judicieux de prendre en compte une évolution de la vitesse de glissement avec la contrainte. L'ajout et donc la prise en compte d'une vitesse de glissement homogène ici ne permet pas d'obtenir des résultats numériques satisfaisants, c'est-à-dire proches des résultats expérimentaux.

Ce travail a donc permis d'apporter une meilleure compréhension du comportement des deux matériaux étudiés. En effet, une loi de comportement, valable dans une gamme de basses températures, a pu être définie pour chacun des matériaux. La simulation numérique, bien que restant non satisfaisante, a pu mettre en évidence l'importance de la prise en compte d'une vitesse de glissement par le modèle.

Afin d'affiner ce travail, de nombreuses études restent à effectuer.

Concernant la caractérisation rhéologique, une étude du SBR et de ses mélanges à hauts taux de cisaillement (en branche II) est à réaliser afin de pouvoir définir une loi de glissement. Quant au caoutchouc naturel, la compréhension du phénomène de rhéodurcissement pourrait être améliorée par des mesures en écoulement homogène (écoulement de Couette) ou des mesures optiques en filière plate. Notons que le NR pur ne semble pas obéir à la même cinétique que celle du NR chargé. Des mesures complémentaires sont donc à mener afin de comprendre pourquoi.

Concernant les essais sur extrudeuse, des essais avec du caoutchouc naturel permettraient de mettre en place la simulation numérique, pour ce matériau, en implémentant la loi de comportement déterminée par les caractérisations rhéologiques.

Enfin, au niveau de la simulation numérique de nombreuses améliorations sont à apporter. La première concerne la prise en compte d'une loi de glissement. Cette implémentation pourra être effectuée lorsque les caractérisations rhéologiques auront permis de définir une loi de glissement. Il serait aussi important, pour la simulation numérique avec le caoutchouc naturel, de prendre en compte le phénomène de rhéodurcissement.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---



- M. Abele, H.W. Engel, *Improved Economics in the Production of NR Goods through the Use of Peptizers*, Rubber world (1991)
- J. F. Agassant, P. Avenas, J. P. Sergent, B. Vergnes, M. Vincent, *La mise en forme des matières plastiques*, Lavoisier Tec&Doc (1996)
- A. Allal, B. Vergnes, *Molecular interpretation of the "stick-slip" defect of linear polymers*, J. Non Newt. Fluid Mech. 164, 1-8 (2009)
- P. Allen, G. Bristow, *The gel phase in natural rubber*, J. Appl. Polym. Sci. 7, 603-615 (1963)
- S. Amnuayporn Sri, J. Sakdapipanich, S. Toki, B. S. Hsiao, N. Ichikawa, Y. Tanaka, *Strain-induced crystallization of natural rubber: effect of proteins and phospholipids*, Rubber Chem. Tech. 81, 753-766 (2008)
- H. Bartels, Höxter et Holtz G, Lemförde, *Degradation behaviour of natural rubber during the mastication with mastication agents*, Kautsch. Gummi Kunst 46, 361-368 (1993)
- N. Bennani, *Etude expérimentale et théorie de l'extrusion des mélanges de caoutchoucs*, Thèse Sciences et génie des matériaux, ENSMP, Sophia-Antipolis, France (1987)
- M. Biron, *Elastomères thermoplastiques (TPE)*, Techniques de l'ingénieur am3400 (2000)
- R. Brzoskowski, J.L. White, F.C. Weissert, N. Nakajima, K. Min, *Experimental study of the flow characteristics of rubber compounds in extruder screws*, Rubber Chem. Tech. 59, 634-650 (1986)
- R. Brzoskowski, K. Kubota, K. Chung, J.L. White, F.C. Weissert, N. Nakajima, *Experimental and theoretical study of the flow characteristics of rubber compounds in a extruder screw*, Int. Polym. Proc. 3, 130-136 (1987)
- D.R. Burfield, *Epoxy groups responsible for storage hardening in natural rubber*, Nature 249, 29-30 (1974)
- X. Chateau, G. Ovarlez, K.L. Trung, *Homogenization approach to the behavior of suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids*, J. Rheol. 52, 489-506 (2008)
- A. Cheymol, *Mise en œuvre des élastomères*, Volume 1, Hermès - Lavoisier, Paris (2006)
- J.M. Chenal, C. Gauthier, L. Chazeau, L. Guy, Y. Bomal, *Parameters governing strain induced crystallization in filled natural rubber*, Polymer 48, 6893-6901 (2007)
- C. Combeaud, *Etude des instabilités volumiques en extrusion de polystyrène et polypropylène*, Thèse Sciences et génie des matériaux, ENSMP, Sophia-Antipolis, France (2004)
- C. Combeaud, Y. Demay, B. Vergnes, *Experimental study of volume defects in polystyrene extrusion*, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 121, 175-185 (2004)
- C. Combeaud, B. Vergnes, A. Merten, D. Hertel, H. Münstedt, *Volume defects during extrusion of polystyrene investigated by flow induced birefringence and laser-Doppler velocimetry*, J. Non-Newt. Fluid Mech. 145, 69-77 (2007)
- J. Curchod, *Synthèse, propriétés et technologie des élastomères*, IFOCA, Paris (1984)

- F. Dimier, *Injection de systèmes réactifs : détermination de lois cinétiques et rhéologiques et modélisation*, Thèse Sciences et génie des matériaux, ENSMP, Sophia-Antipolis, France (2003)
- F. Dimier, B. Vergnes, M. Vincent, *Le glissement à la paroi d'un mélange de caoutchouc naturel*, *Rhéologie* 1, 35-39 (2002)
- F. Dimier, B. Vergnes, M. Vincent, *Relationship between mastication conditions and the rheological behavior of natural rubber*, *Rheol. Acta* 43, 196-202 (2004)
- N. El Kissi, S. Nigen, F. Pignon, *Glissement et rhéométrie*, *Rhéologie* 10, 13-39 (2006)
- A.H. Eng, S. Ejiri, S. Kawahara, Y. Tanaka, *Structural characteristics of natural rubber - Role of ester groups*, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.* 53, 5-14 (1994)
- A.H. Eng, E. Ong, *Hevea natural rubber*, *Handbook of Elastomers*, CRC Press 29-59 (2001)
- A.H. Eng, J. Tangpakdee, S. Kawahara, Y. Tanaka, *Distribution and origin of abnormal groups in natural rubber*, *J. Nat. Rubber Res.* 12, 11-20 (1997)
- S. Ertong, P. Schümmer, *Rheological measurements of unvulcanized rubber compounds using a modified Weissenberg rheometer*, Xth International Congress on Rheology, Sydney (1988)
- J.D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*, 3<sup>ème</sup> édition, Wiley, p.641 (1980)
- V.L. Folt, R.W. Smith, C.E. Wilkes, *Crystallization of cis-polyisoprenes in a capillary rheometer: I.*, *Rubber Chem. Tech.* 44, 1-11 (1971,a.)
- V.L. Folt, *Crystallization of cis-polyisoprenes in a capillary rheometer: II. The effects of experimental parameters and molecular structure*, *Rubber Chem. Tech.* 44, 1-11 (1971, b.)
- V.L. Folt, *Crystallization of cis-polyisoprenes in a capillary rheometer: III. The effects of certain additives*, *Rubber Chem. Tech.* 44, 29-39 (1971, c.)
- J. Fröhlich, W. Niedermeier, H-D Luginsland, *The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement*, *Composites, Part A*, 36, 449-460 (2004)
- K. Geiger, *Rheologische Charakterisierung von EPDM-Kautschukmischungen mittels Kapillarrheometer-Systemen*, *Kautschuk Gummi Kunst.* 42, 273-283 (1989)
- M. Gierlowski, C. Peiti, B. Vergnes, *Flow instabilities of pure SBR and SBR compounds*, *Proceedings European Congress on Rheology*, Erlangen (2002)
- W. Gleißle, PhD Thesis, Th Karlsruhe, Allemagne (1969)
- F. Godard, M. Vincent, J.F. Agassant, B. Vergnes, *Rheological behaviour and mechanical properties of sawdust/polyethylene composites*, *J. Appl. Polym. Sci.* 112, 2559-2566 (2009)
- Y. Goutille, J. Guillet, *Gross melt fracture mitigation in converging dies: a singular behavior due to polymer wall slip*, *Polym. Eng. Sci.* 43, 1123-1137 (2003)

- E.C. Gregg, J.H. Macey, *The relationship of properties of synthetic poly(isoprene) and natural rubber in the factory. The effect of non-rubber constituents of natural rubber*, Rubber Chem. Tech. 46, 47-66 (1973)
- E. Hachem, H. Dignonnet, E. Massoni, T. Coupez, *Immersed volume method for solving natural convection, conduction and radiation of a hat-shaped disk inside a 3D enclosure*, Intern. J. of Num. Meth. Heat & Fluid Flow 22, 718– 741 (2012)
- C. Hadinata, C. Gabriel, M. Ruellmann, N. Kao, H.M. Laun, *Shear-induced crystallization of PB-1 up to processing relevant shear rates*, Rheol. Acta 45, 539-546 (2006)
- S.G. Hatzikiriakos, *A slip model for linear-polymers based on adhesive failure*, Int. Polymer Processing 8, 135-142 (1993)
- I. Kadivec, N. Trcek et Z. Susteric, *Effect of peptizing agent on molar mass, viscosity and energy consumption in mastication of natural rubber*, Kautsch. Gummi Kunst. 47, 178-183 (1994)
- S. Karam, *Modélisation de l'injection des élastomères chargés : approche expérimentale et théorique*, Thèse Sciences et génie des matériaux, ENSMP, Sophia-Antipolis, France (1995)
- M. Koscher, *Etude de l'extrusion monovis de mélanges d'élastomères : approche expérimentale et simulation numérique*, Thèse Sciences et génie des matériaux, ENSMP, Sophia-Antipolis, France (2003)
- IM. Krieger, T.J. Dougherty, *A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres*, Trans. Soc. Rheo. 3, 137-152 (1959)
- K. Kubota, R. Brzoskowski, J.L. White, F.C. Weissert, N. Nakajima, K. Min, *Comparison of screw extrusion of rubber compounds with different extruder/screw combinations*, Rubber Chem. Tech. 60, 924-944 (1987)
- A. Lawal, D.M. Kaylon, *Single screw extrusion of viscoplastic fluids subject to different slip coefficient at screw and barrel surface*, Polym. Eng. Sci. 34, 1471-1479 (1994)
- A. Lawal, D.M. Kaylon, *Nonisothermal extrusion flow of viscoplastic fluids with wall slip*, Int. J. Heat Mass Transf. 40, 3883-3897 (1997)
- J.L. Leblanc, *Rhéologie des élastomères et mise en œuvre des polymères*, Ed. Artel, Namur (1996)
- J.L. Leblanc, *Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds*, Prog. Polym. Sci. 27, 627-687 (2002)
- J-Z Liang, *Die-swell during the short-tube flow of rubber compounds*, J. Appl. Polym. Sci. 104, 70-74 (2007)
- A. Limper, D. Schramm, *Better process description for the extrusion of silica and carbon black compounds*, Rubber Chem. Tech. 74, 899-914 (2001)
- A. Limper, D. Schramm, *Process description for the extrusion of rubber compounds – Development and evaluation of a screw design software*, Macromol. Mater. Eng. 287, 824-835 (2002)
- C.Y. Ma, J.L. White, F.C. Weissert, A.I. Isayev, N. Nakajima, K. Min, *Flow patterns in elastomers and their carbon black compounds during extrusion through dies*, Rubber Chem. Tech. 58, 815-829 (1985)

- A. Ya. Malkin, A.V. Baranov, M.E. Vickulenkova, *Experimental estimation of wall slip for filled compounds*, Rheol. Acta 32, 150-155 (1993)
- M.G. Markovic, N.R. Choudhury, M. Dimopoulos, J.G. Matisons, N.K. Dutta, K. Bhattacharya, *Rheological behavior of highly filled ethylene propylene diene rubber compounds*, Polym. Eng. Sci. 40, 1065-1073 (2000)
- P. Martinon, *Caractéristiques des élastomères*, Techniques de l'ingénieur k380 (1998)
- H.E.H. Meijer, C.P.J.M. Verbraak, *Modeling of extrusion with slip boundary conditions*, Polym. Eng. Sci. 28, 758-772 (1988)
- G. Menges, J.P. Lehnen, *Gummiverarbeitung auf Einschnecken Extrudern*, Plastverarbeiter 20, 31-39 (1969)
- M. Merlin, *Structure et propriétés de mélanges d'élastomères chargés en noir de carbone : étude des coupages NR/SBR et BR/SBR*, Thèse Sciences et génie des matériaux, Université Jean Monnet, Saint Etienne (2012)
- A. Mezry, *Loi de glissement de caoutchoucs crus*, Thèse Génie des Procédés INPG, Grenoble (1995)
- P. Mills, *Non-Newtonian behaviour of flocculated suspensions*, J. Physics Letters 46, 301-309 (1985)
- A. Mongruel, M. Cartault, *Nonlinear rheology of styrene-butadiene rubber filled with carbon-black or silica particles*, J. Rheol. 50, 115-135 (2006)
- S. Montes, J.L. White, N. Nakajima, *Rheological behavior of rubber carbon black compounds in various shear histories*, J. Non-Newt. Fluid Mech 28, 183-212 (1988)
- M. Mooney, *Explicit formulas for slip and fluidity*, J. Rheol. 2, 210-222 (1931)
- M. Mooney, *A shearing disk plastometer for unvulcanized rubber*, Ind. Ing. Chem. Anal. Ed. 6, 147-151 (1934)
- M. Mooney, *The rheology of raw rubber*, Physics 7, 413-420 (1936)
- M. Mooney, *The rheology of processing quality of raw rubbers*, J. Coll. Sci. 7, 69-80 (1947)
- M. Mooney, *Measurement of flow and slip velocity with the shearing disk viscometer*, Proc. Int. Rubber Conf., Washington, 369 (1959)
- P. Mourniac, *Le problème du glissement à la paroi dans les écoulements de mélanges d'élastomères*, Thèse Sciences et génie des matériaux, ENSMP, Sophia-Antipolis, France (1991)
- P. Mourniac, J.F. Agassant, B. Vergnes, *Determination of the wall slip velocity in the flow of a SBR compound*, Rheol. Acta 31, 565-574 (1992)
- M. Narathichat, K. Sahakaro, C. Nakason, *Assessment degradation of natural rubber by moving die processability test and FTIR spectroscopy*, J. Appl. Polym. Sci. 115, 1702-1709 (2010)

- E.L. Ong, C.L. Lim, *Rheological properties and processing behavior of NR: Effect of drying temperatures*, Proceeding of the Polymer Seminar, Kuala Lumpur November, Vol I., p 237 (1982 a)
- E.L. Ong, C.L. Lim, *Rheological properties of raw and black filled natural rubber stocks*, J. Rubb. Res. Inst. Malaysia 30 (1982 b)
- A. Papon, K. Saalwächter, K. Schäler, L. Guy, F. Lequeux, H. Montes, *Low-Field NMR Investigations of Nanocomposites : Polymer Dynamics and Network Effects*, Macromolecules 44, 913-922 (2011)
- C.H. Piper, J.R. Scott, *Rubber plastimeter with uniform rate of shear, shearing-conic plastimeter*, J. Sci. Instrum. 22, 206-210 (1945)
- J. Portal, *Mélanges d'élastomères chargés : structure et mise en œuvre – Etude des coupages NR/PB*, Thèse de Doctorat , Université Jean Monnet Saint Etienne (2008)
- H. Potente, H. Ridder, *Pressure/Throughput behavior of a single-screw plasticising unit in consideration of wall slippage*, Inter. Polymer Processing (2002)
- H. Potente, K. Timmermann, M. Kurte-Jardin, *Description of the pressure/throughput behavior of a single-screw plasticating unit in consideration of wall slippage effects for non-newtonian material and 1-D flow*, Inter. Polymer Processing (2006)
- D. Quemada , *Modélisation rhéologique structurelle – Dispersions concentrées et fluides complexes*, Lavoisier, Paris (2006)
- L.F. Ramos De Valle, F. Aramburo, *Rheological characterization of Guayule rubber: I.*, J. Rheol. 25, 379-403 (1981)
- L.F. Ramos De Valle, F. Aramburo, *Effect of flow-induced crystallization on the end correction factor: I. Raw gum elastomers*, J. Rheol. 27, 295-309 (1983)
- J. Rault, J. Marchal, P. Judeinstein, P.A. Albouy, *Stress-induced crystallization and reinforcement in filled natural rubber : H NMR study*, Macromolecules 39, 8356-8368 (2006)
- L. Robert, *Instabilité oscillante de polyéthylènes linéaires : observations et interprétations*, Thèse de Doctorat, Université de Nice Sophia-Antipolis (2001)
- L. Robert, Y. Demay, B. Vergnes, *Stick-slip flow of high density polyethylene in a transparent slit die investigated by laser Doppler velocimetry*, Rheol. Acta 43, 89-98 (2004)
- N. Sombatsompop, M.C. Tan, A.K. Wood, *Flow analysis of natural rubber in a capillary rheometer. 1: Rheological behavior and flow visualization in the barrel*, Polym. Eng. Sci. 37, 270-280 (1997)
- S. Subramaniam, *Estimation of aldehyde groups in natural rubber with 2,4-dinitrophenylhydrazine*, J. Rubber. Res. Inst. Malaysia 25, 61-68 (1977)
- Z. Tadmor, I. Klein, *Engineering principles of plasticating extrusion*, Van Nostrand Reinhold, New York (1970)
- Y. Tanaka, *Recent advances in structural characterization of elastomers*, Rubber Chem. Tech. 64, 325-385 (1991)

- Y. Tanaka, *Structural characterization of natural polyisoprenes : solve the mystery of natural rubber based on structural study*, Rubber Chem. Tech. 74, 355-375 (2000)
- Y. Tanaka, S. Kawahara, Y. Tangpakdee, *Structural characterization of natural rubber*, Kautsch. Gummi Kunst. 50, 6-11 (1997)
- R.I. Tanner, C. Hadinata, D. LeeWo, *Behaviour of a simple crystallization model in tube and channel flow*, Rheol. Acta 48, 499-507 (2009)
- S. Toki, T. Fujimaki, M. Okuyama, *Strain induced crystallization of naturel rubber as detected real-time by wide-angle-X-ray diffraction technique*, Polymer 41, 5423-5429 (2000)
- S. Toki, B.S. Hsia, S. Amnuaypornsrri, J. Sakdapipanich, *New insights into the relationship between network structure and strain-induced crystallization in un-vulcanized and vulcanized natural rubber by synchrotron X-ray diffraction*, Polymer 50, 2142-2148 (2009)
- S. Toki, I. Sics, S.F. Ran, L.Z. Liu, B.S. Hsiao, S. Murakami, M. Tosaka, S. Kohjiya, S. Poompradub, Y. Ikeda, A.H. Tsou, *Strain-induced molecular orientation and crystallization in natural and synthetic rubbers under uniaxial deformation by in-situ synchrotron X-ray study*, Rubber chem. And tech. 77, 317-335 (2004)
- S. Trabelsi, P.A. Albouy, J. Rault, *Crystallization and melting processes in vulcanized stretched natural rubber*, Macromolecules 36, 7624–7639 (2003)
- V. Trappe, D.A. Weitz, *Scaling of the viscoelasticity of weakly attractive particles*, Phys. Rev. Letters 85, 449-452 (2000)
- D.M. Turner, M.D. Moore, *The contribution of wall slip in the flow of rubber*, Plast. Rubber Proc. 5, 81-84 (1980)
- E. Uhland, *Das Anormale Fließverhalten von Polyäthylen hoher Dichte*, Rheol. Acta 18, 1-24 (1979)
- R. Valette, T. Coupez, C. David, B. Vergnes, *A direct 3D numerical simulation code for extrusion and mixing processes*, Intern. Polym. Proc. 24, 41 – 147 (2009)
- A.K. Van der Vegt, P.P.A Smit, *Crystallisation phenomena in flowing polymers*, Advances Polym. Sci. Tech. 27, 313-323 (1967)
- B. Vergnes, N. Bennani, C. Guichard, *Experimental and theoretical approach to the extrusion of rubber compounds with a two stage screw*, Inter. Polymer Processing 1, 19-24 (1986)
- B. Vergnes, S. d'Halewyn, M.F. Boube *Wall slip and instabilities in the flow of EPDM compounds in Theoretical and Applied Rheology*, P.Moldenaers and R. Keunings Eds., Elsevier, Amsterdam, 1, 399-401 (1992)
- B. Vergnes, S. Puissant, *Extrusion monovis (Part I)*, Techniques de l'ingénieur am3650 (2002)
- J.P. Villemaire, *Etude d'un rhéomètre à précisaillement : le Rhéoplast, Application à la mesure du comportement visqueux*, Thèse Sciences et génie des matériaux, ENSMP, Sophia-Antipolis, France (1993)
- J.L. White, K. Min, C.Y. Ma, R. Brzoskowski, *Basic studies of flow visualization of processing of elastomers and their compounds : internal mixer and extrusion*, J. Polym. Eng. 6, 79-93 (1986)

J.L. White, Y. Wang, A.I. Isayev, N. Nakajima, F.C. Weissert, K. Min, Modelling of shear viscosity behavior and extrusion through dies for rubber compounds, *Rubber Chem. and Tech.* 60, 337-360 (1987)

J.L. White, H. Han, N. Nakajima, R. Brzoskowski, *The influence of materials of construction on biconal rotor and capillary measurements of shear viscosity of rubber and its compounds and considerations of slippage*, *J. Rheol.* 35, 167-189 (1991)

S. Wiegrefe, *Untersuchungen zum Wandgleitverhalten von EPDM und SBR*, *Kautschuk Gummi Kunst.* 44, 216-221 (1991)

J. Yunyongwattanakorn, Y. Tanaka, S. Kawahara, W. Klinklai, J. Sakdapipanich, *Effect of non-rubber components on storage hardening and gel formation of natural rubber during accelerated storage under various conditions*, *Rubber Chem. Tech.* 76, 1228-1240 (2003)



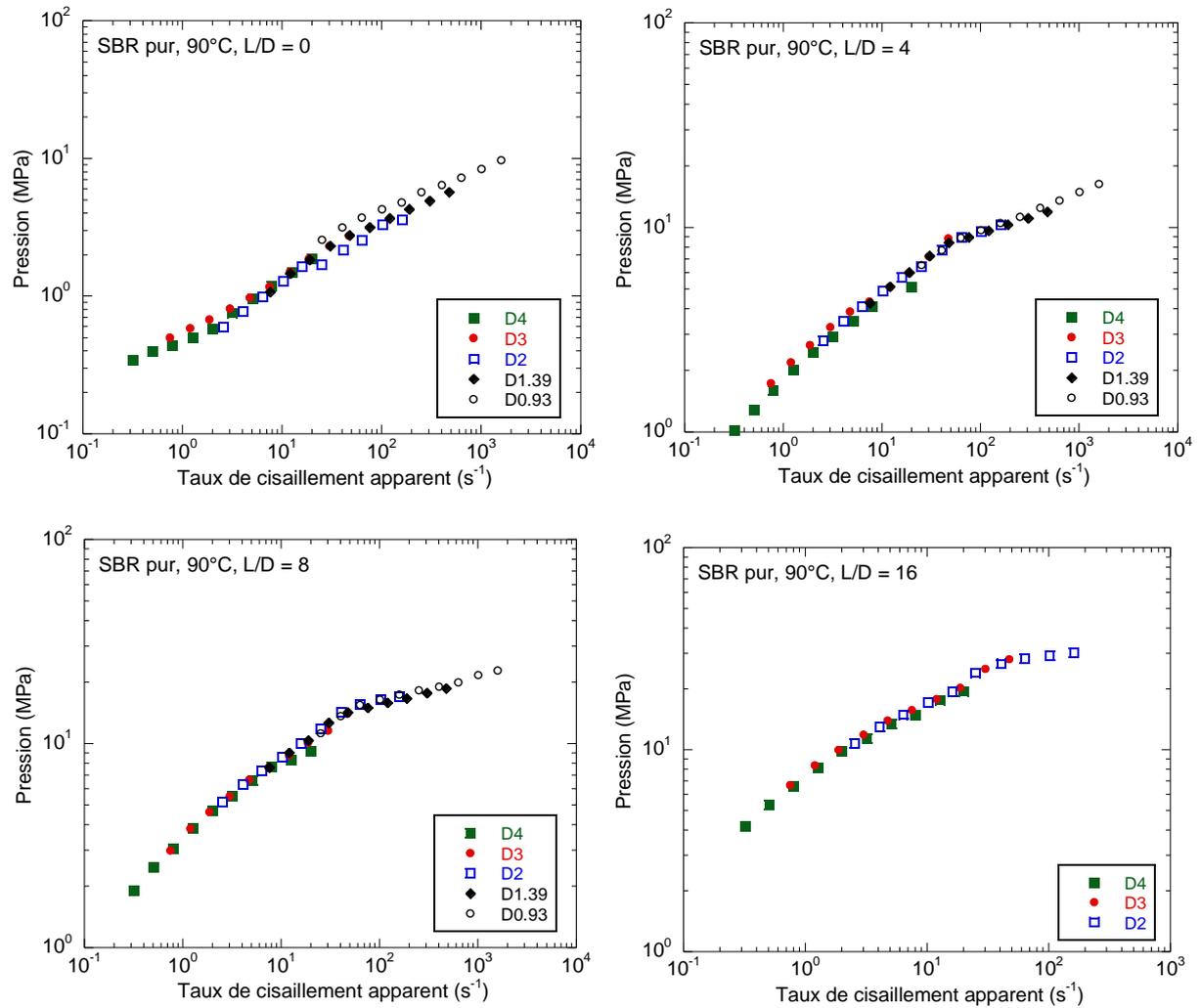
## **ANNEXES**

---



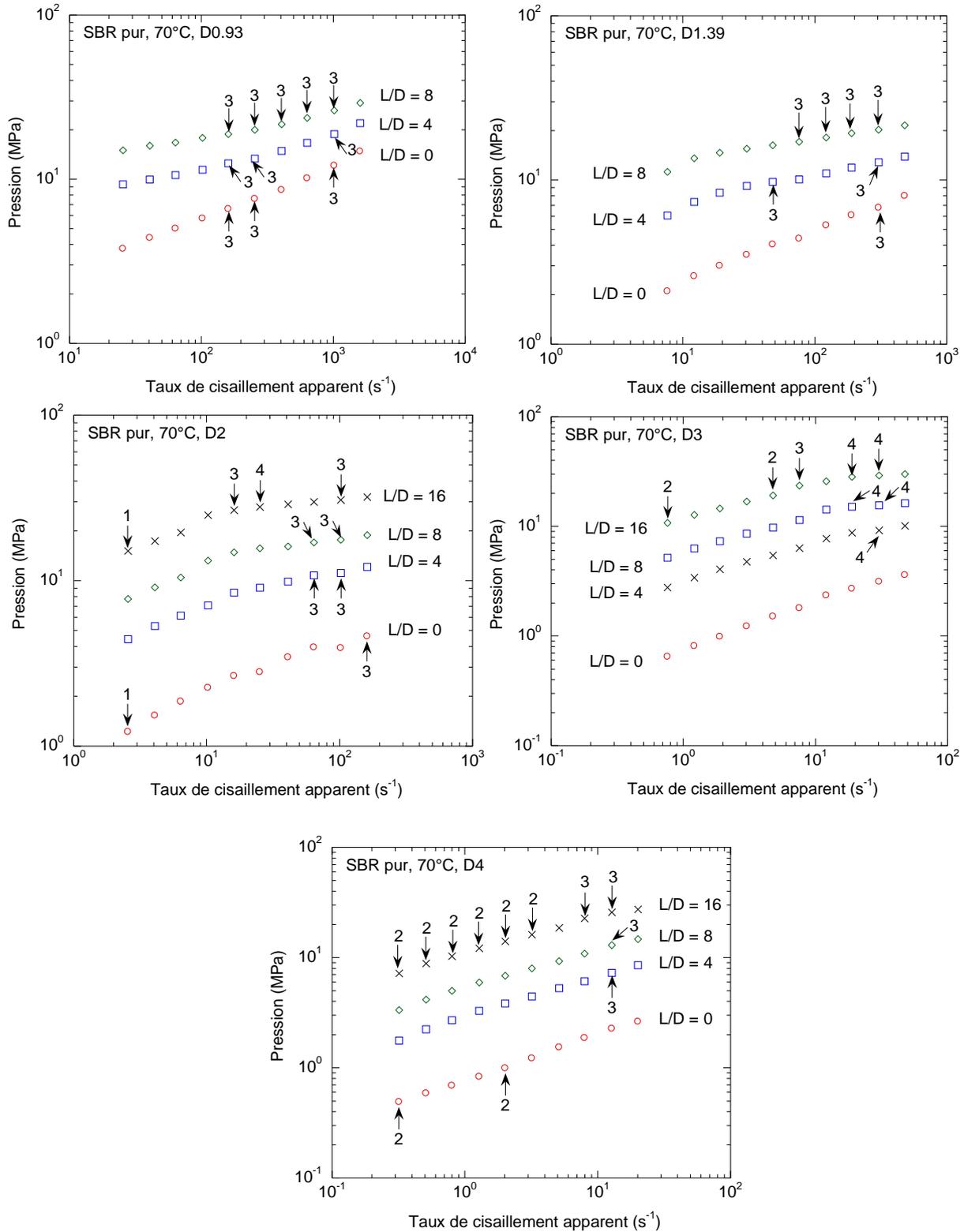
**Annexe III.1.1.**

Superposition des courbes de pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour tous les diamètres d'essais, à 90°C, pour le **SBR pur**, pour les différents rapports L/D :



### Annexe III.2.1.

Evolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents rapports L/D aux différents diamètres (SBR pur, T°= 70°C). 1 : aspect lisse, 2 : défaut peau de requin, 3 : défaut volumique, 4 : défaut hélicoidal.





70°C, D0,93, (3) : défaut volumique



70°C, D3, (4) : défaut hélicoïdal



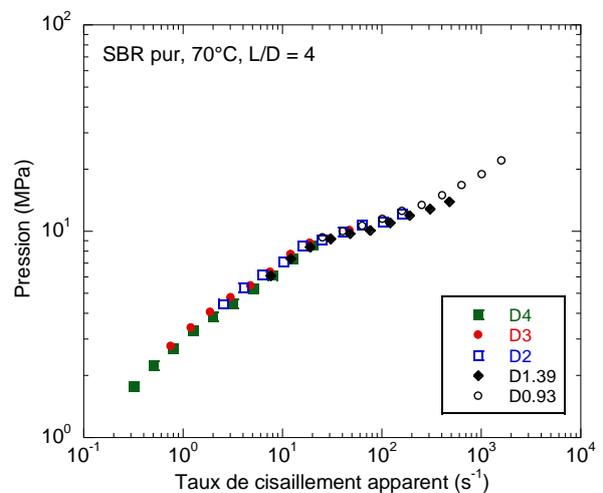
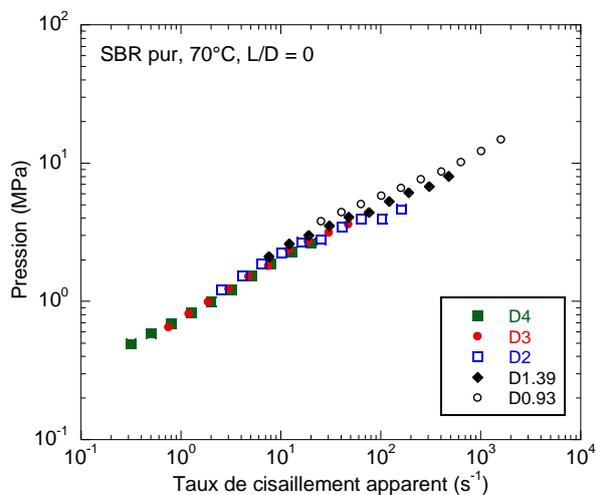
70°C, D4, (2) : peau de requin

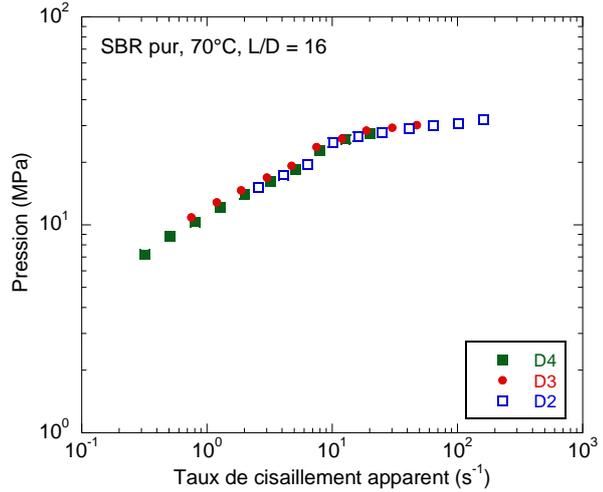
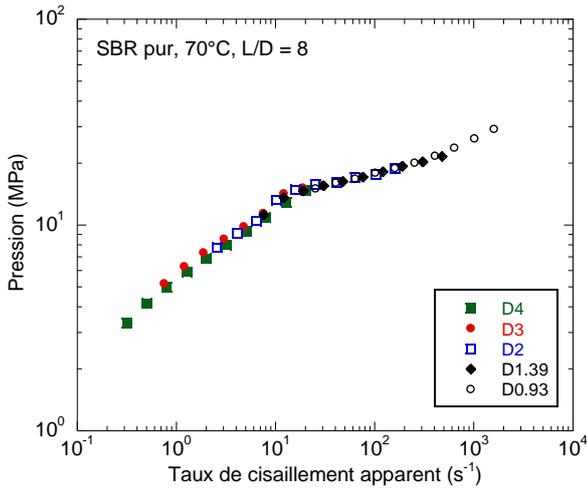


70°C, D4, (3) : défaut volumique

### Annexe III.2.2.

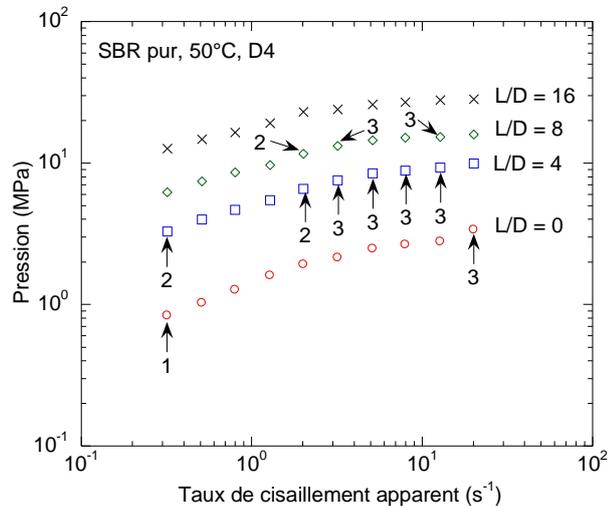
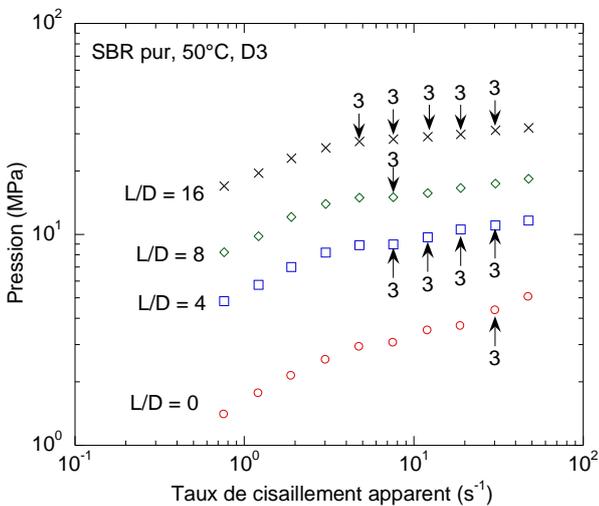
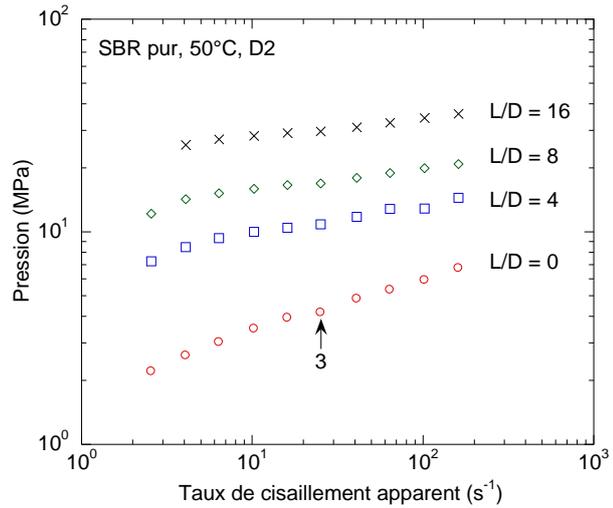
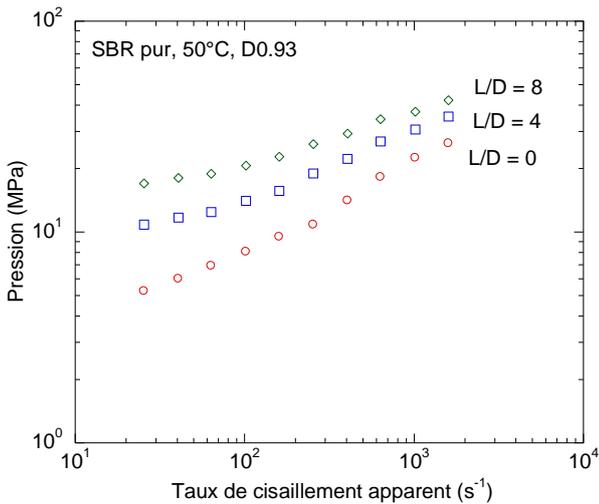
Superposition des courbes de pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour tous les diamètres d'essais, à 70°C, pour le **SBR pur**, pour les différents rapports L/D :





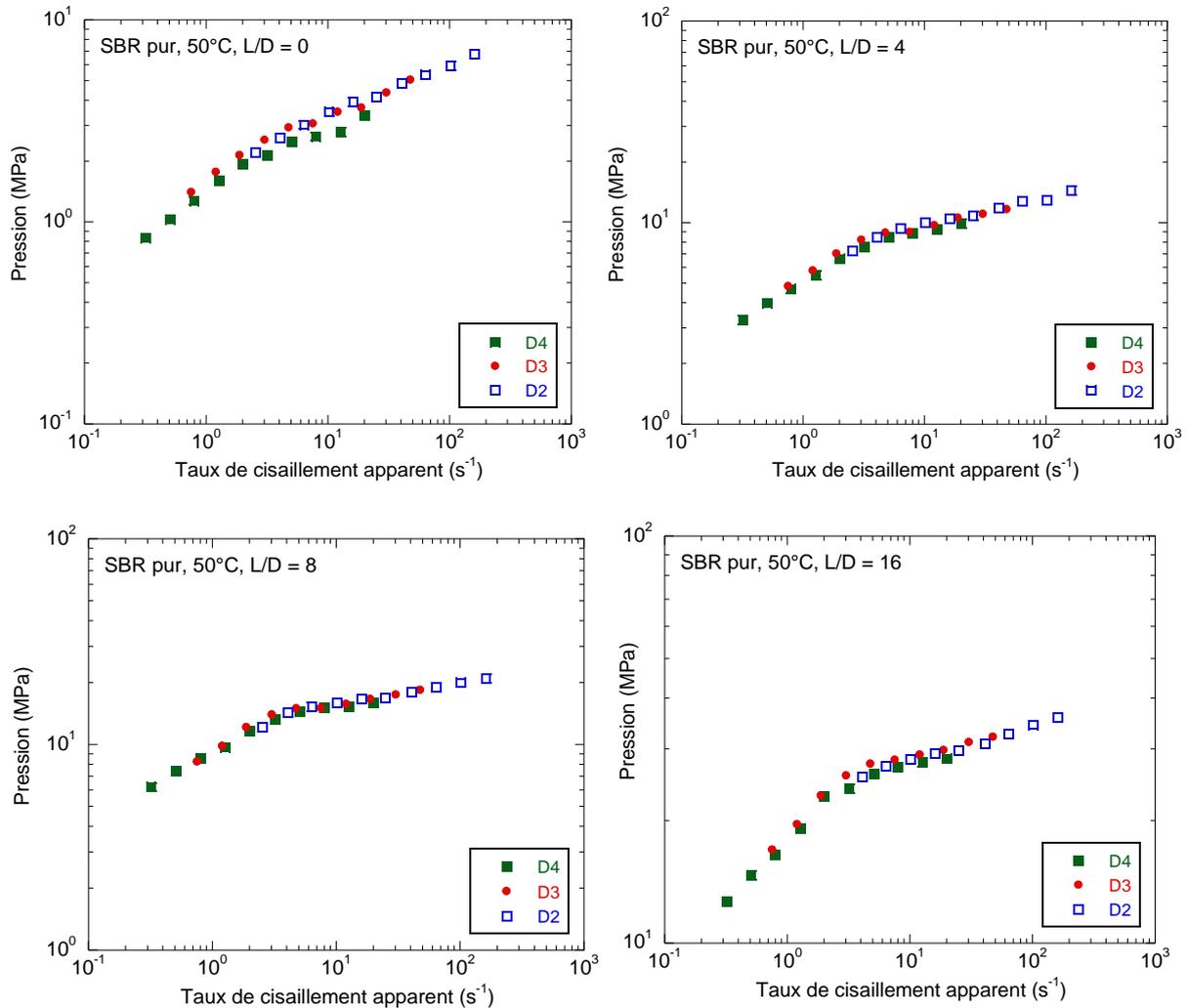
### Annexe III.3.1.

Evolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents rapports L/D aux différents diamètres (**SBR pur, T°= 50°C**). 1 : aspect lisse, 2 : défaut peau de requin, 3 : défaut volumique, 4 : défaut hélicoïdal.



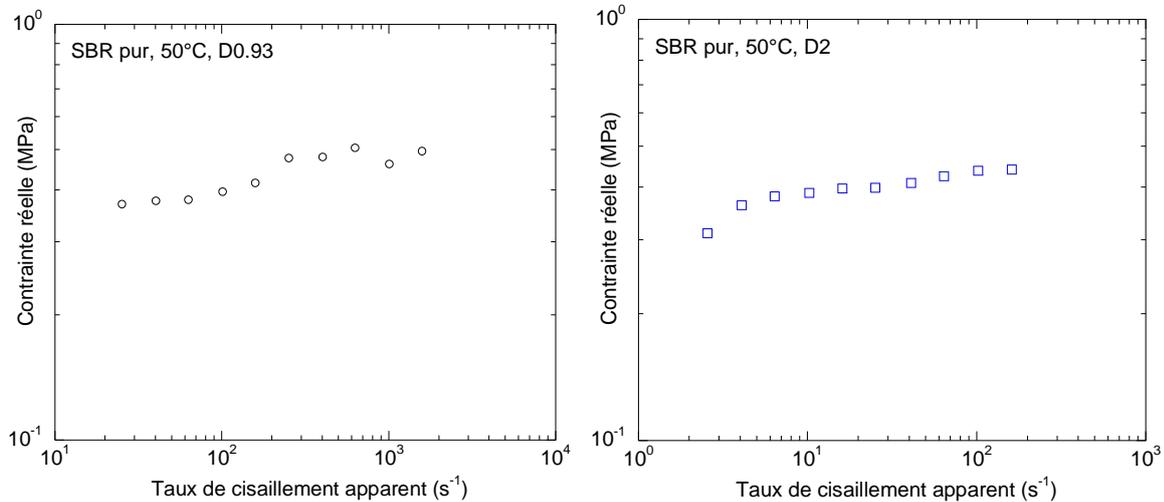
### Annexe III.3.2.

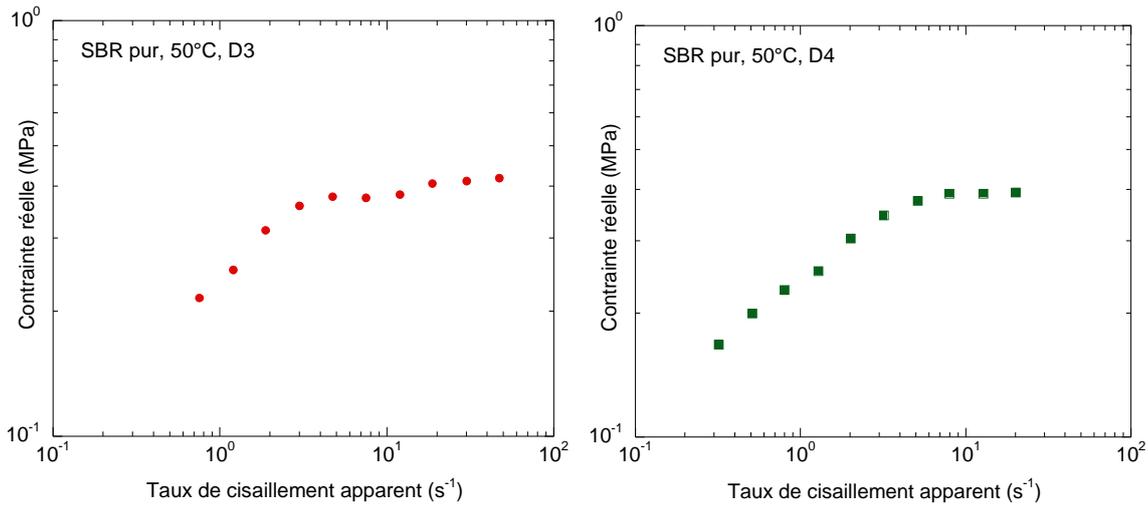
Superposition des courbes de pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour tous les diamètres d'essais, à 50°C, pour le **SBR pur**, pour les différents rapports L/D :



### Annexe III.3.3.

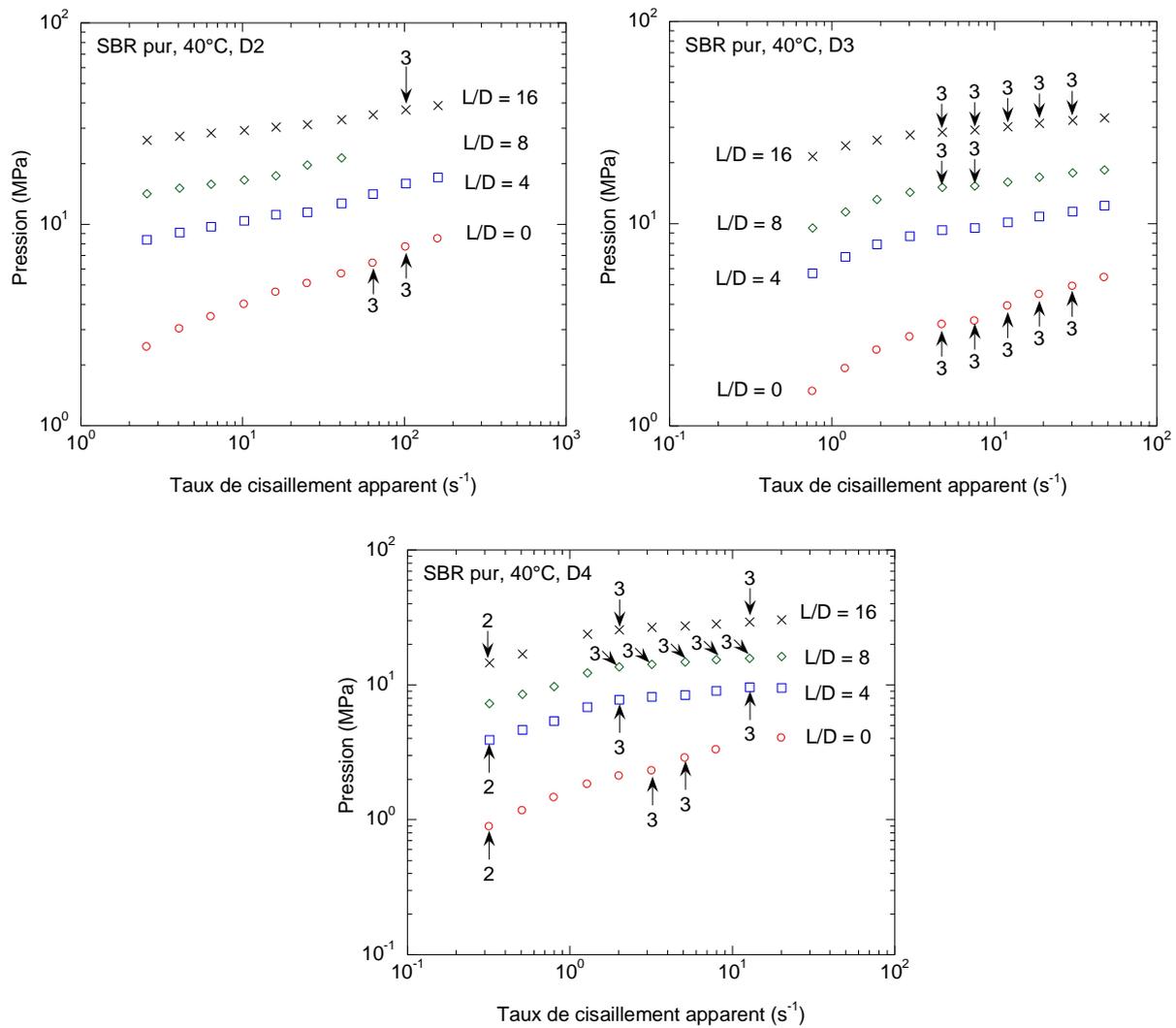
Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (**SBR pur, T°= 50°C**) :





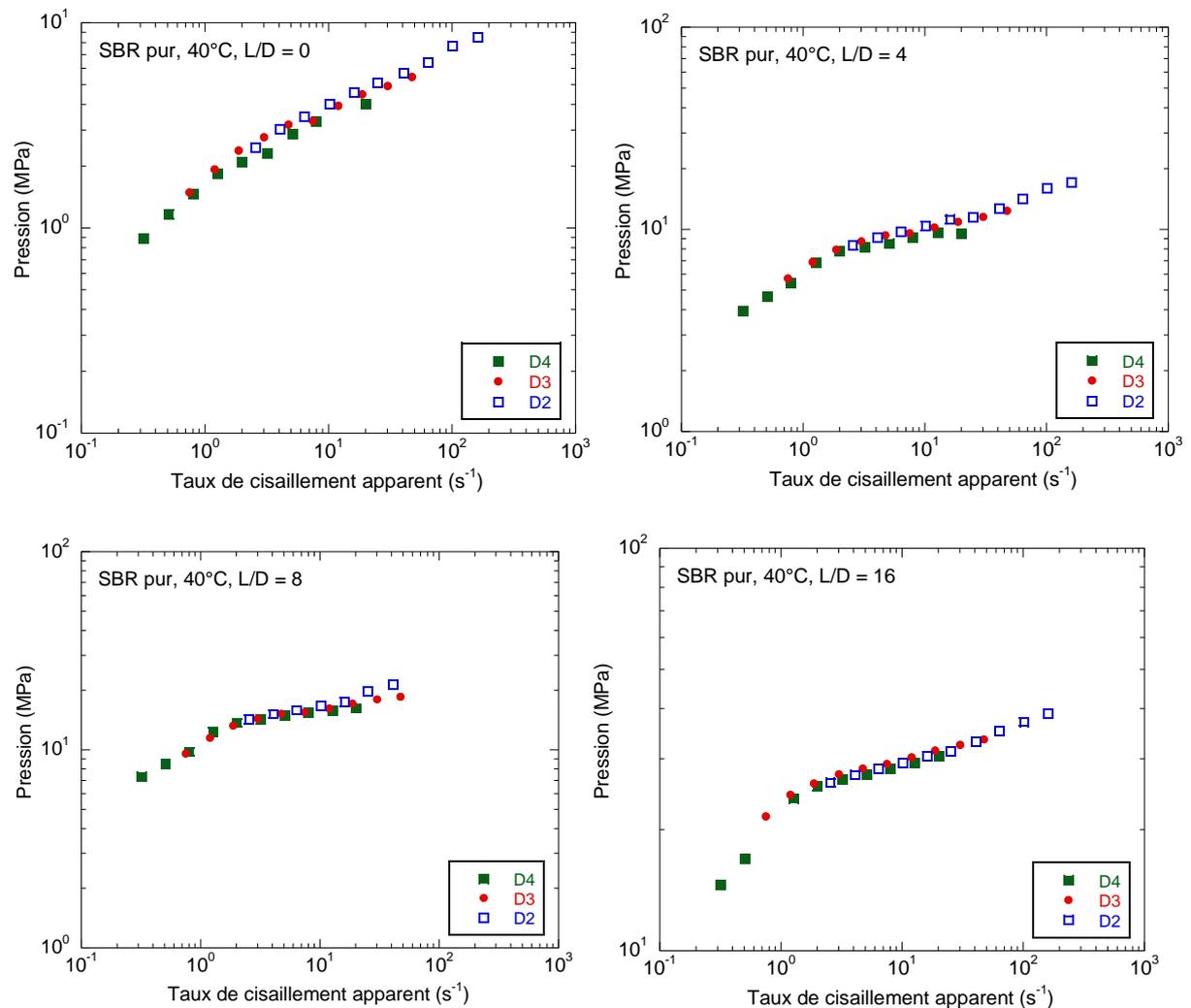
### Annexe III.4.1.

Evolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents rapports L/D aux différents diamètres (SBR pur, T°= 40°C). 1 : aspect lisse, 2 : défaut peau de requin, 3 : défaut volumique, 4 : défaut hélicoïdal.



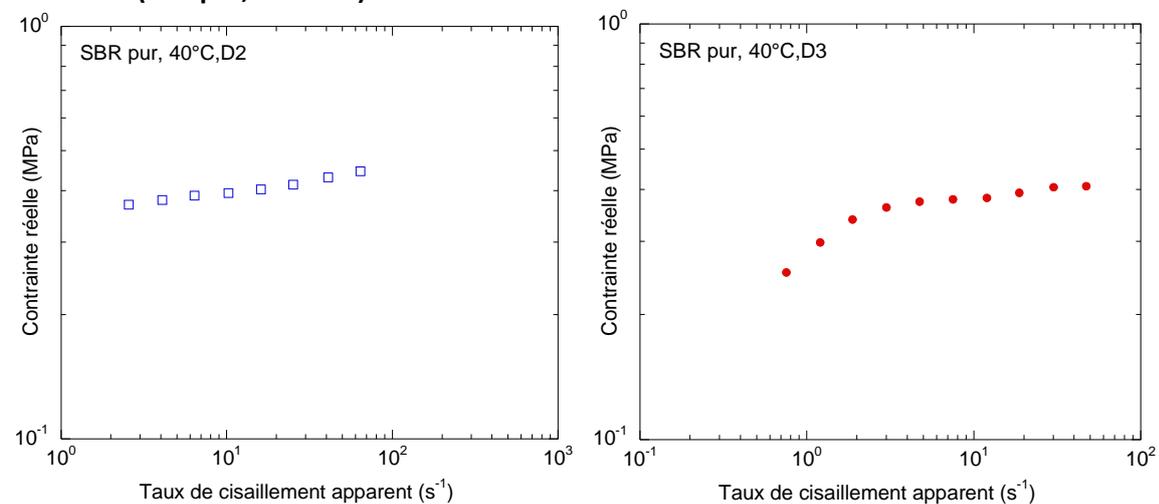
### Annexe III.4.2.

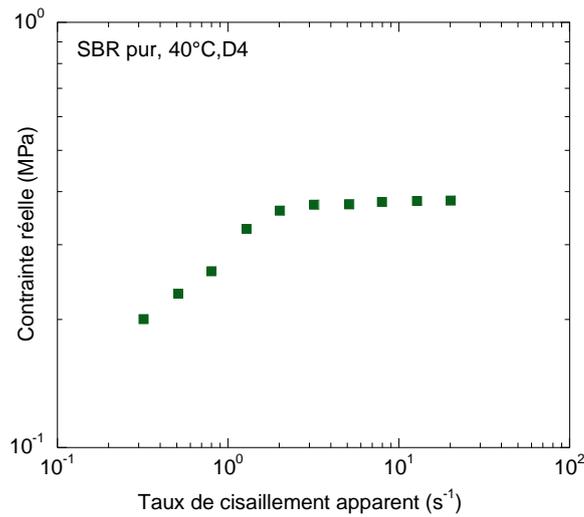
Superposition des courbes de pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour tous les diamètres d'essais, à 40°C, pour le **SBR pur**, pour les différents rapports L/D :



### Annexe III.4.3.

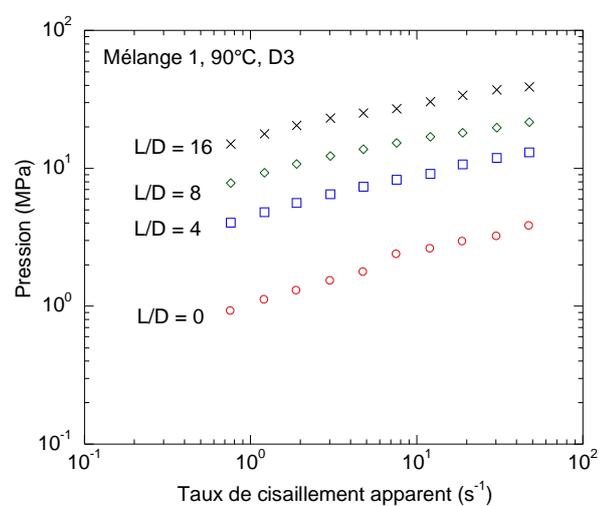
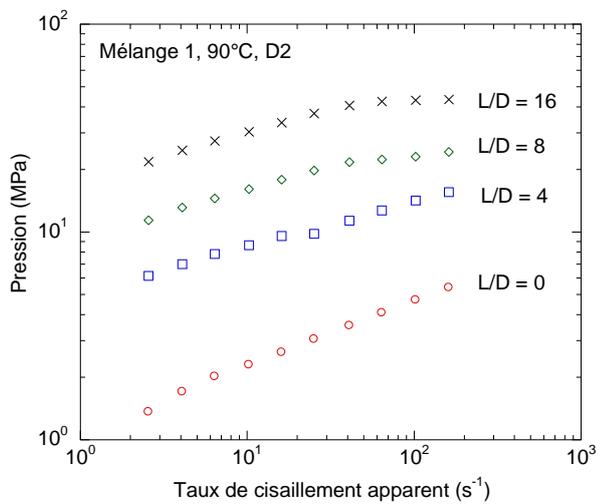
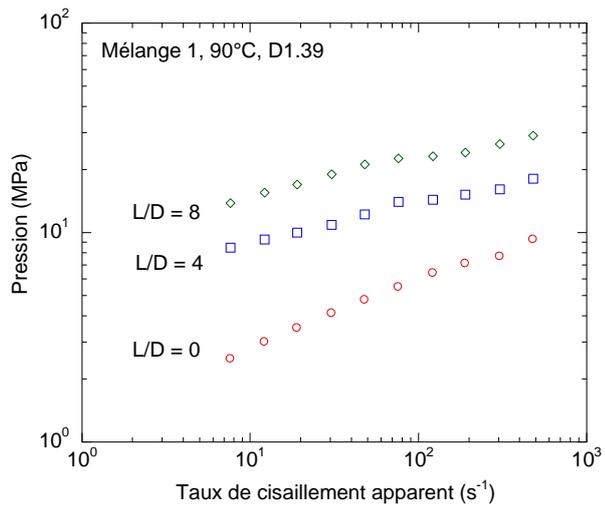
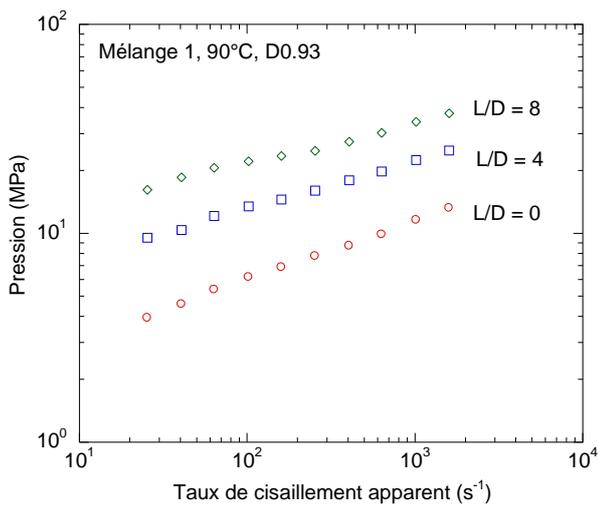
Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (**SBR pur, T°= 40°C**) :

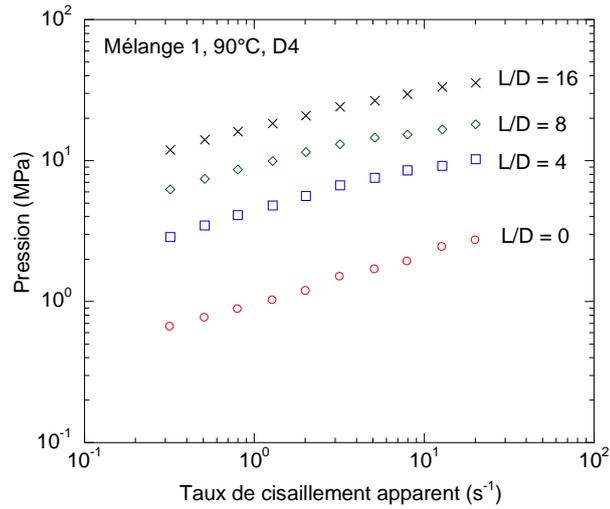




### Annexe III.5.1.

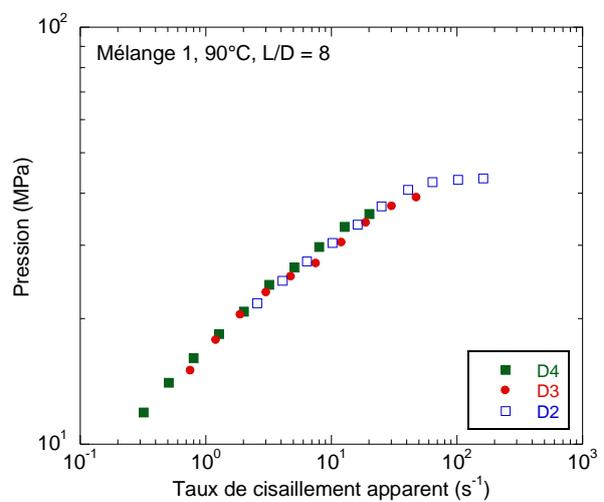
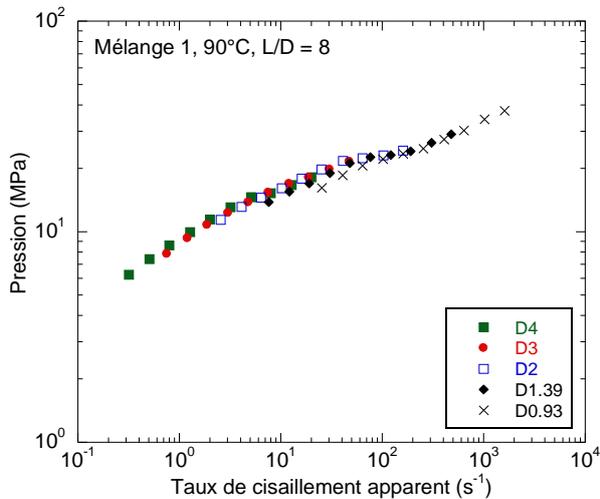
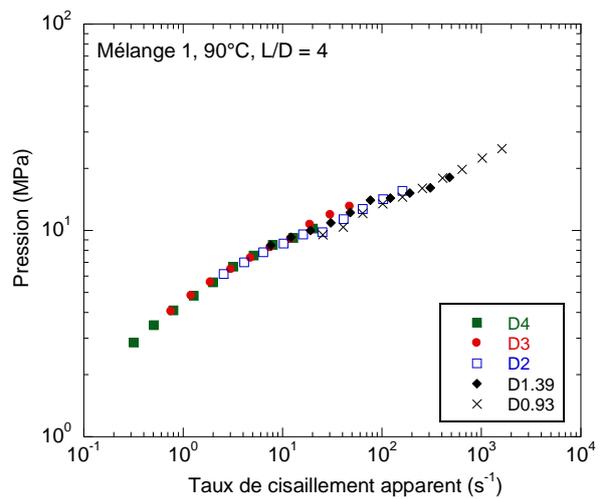
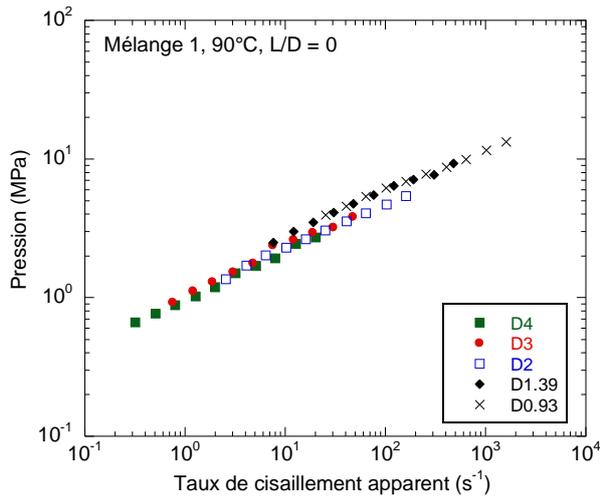
Evolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents rapports L/D aux différents diamètres (**Mélange 1, T°= 90°C**) :





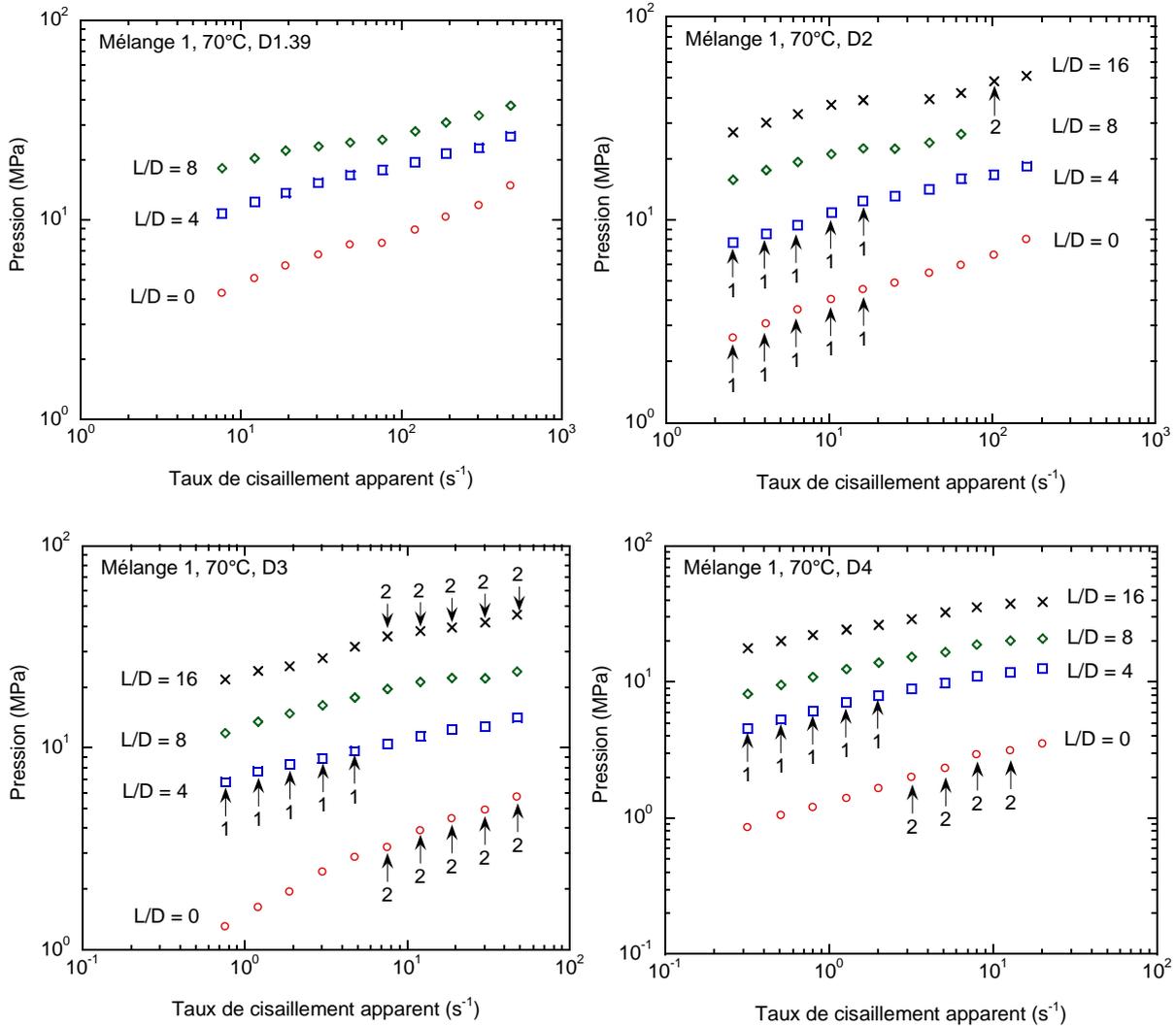
### Annexe III.5.2.

Superposition des courbes de pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour tous les diamètres d'essais, à 90°C, pour le **Mélange 1**, pour les différents rapports L/D :



### Annexe III.6.1.

Evolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents rapports L/D aux différents diamètres (**Mélange 1, T°= 70°C**) : 1 : aspect lisse, 2 : défaut peau de requin



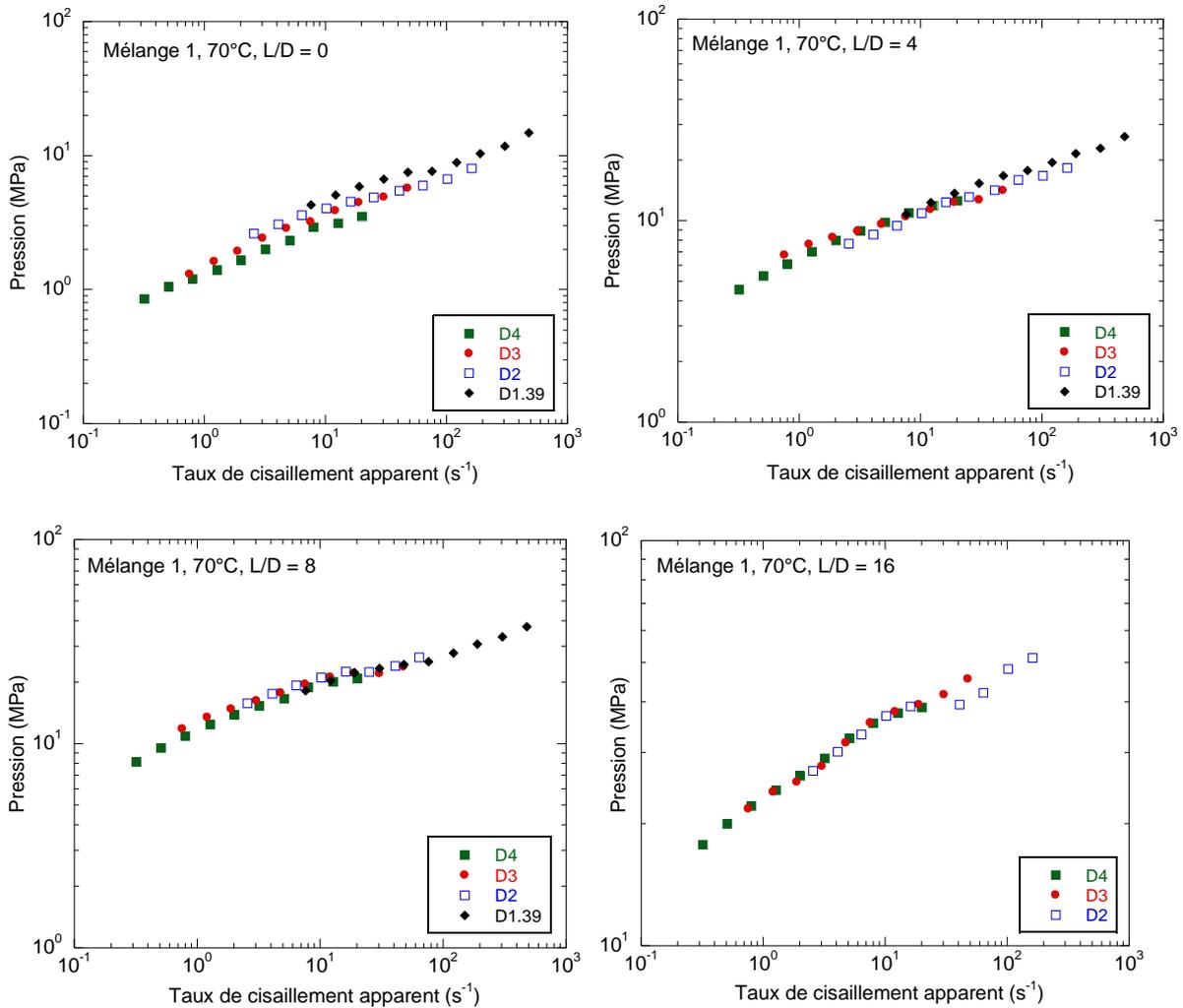
(1) lisse



(2) défaut peau de requin

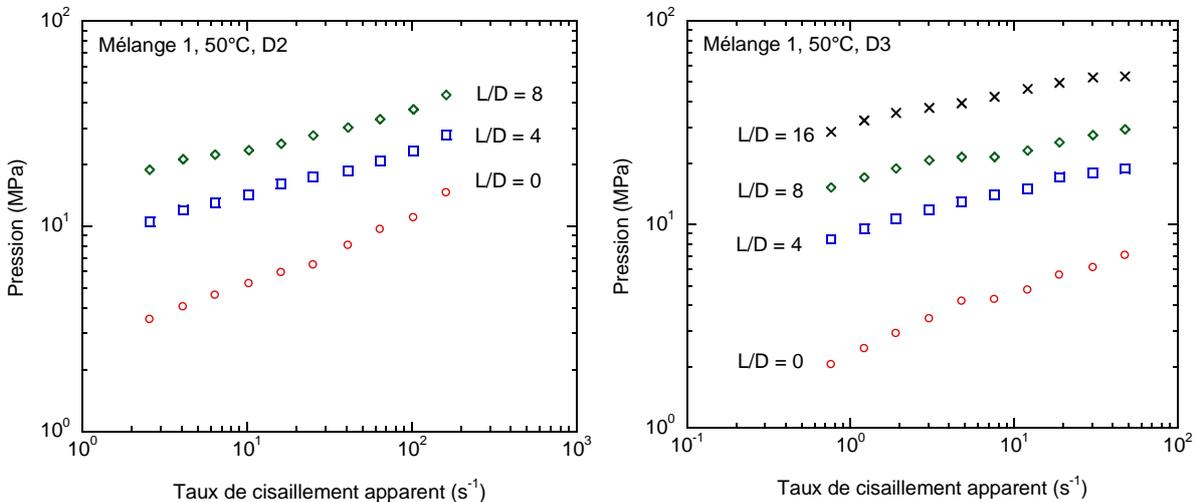
### Annexe III.6.2.

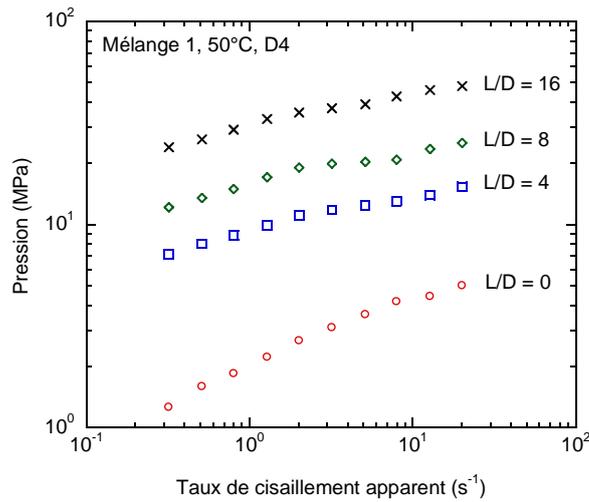
Superposition des courbes de pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour tous les diamètres d'essais, à 70°C, pour le **Mélange 1**, pour les différents rapports L/D :



### Annexe III.7.1.

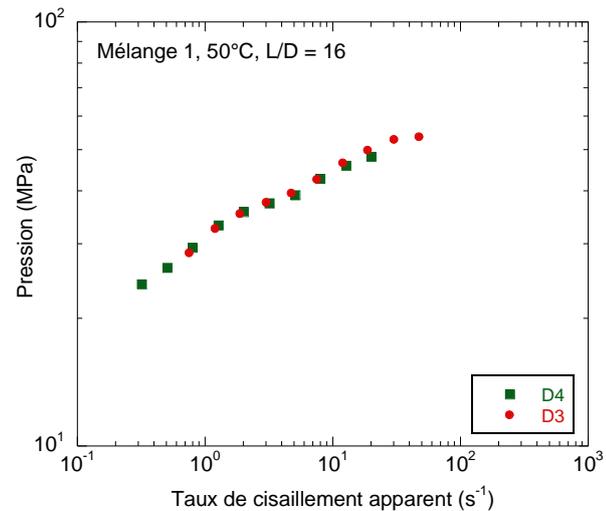
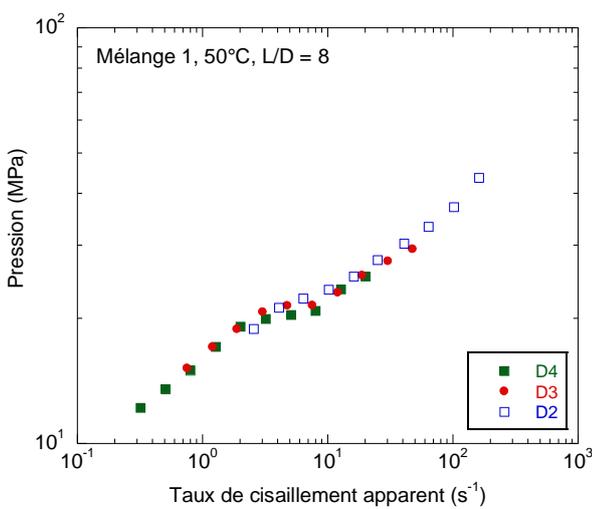
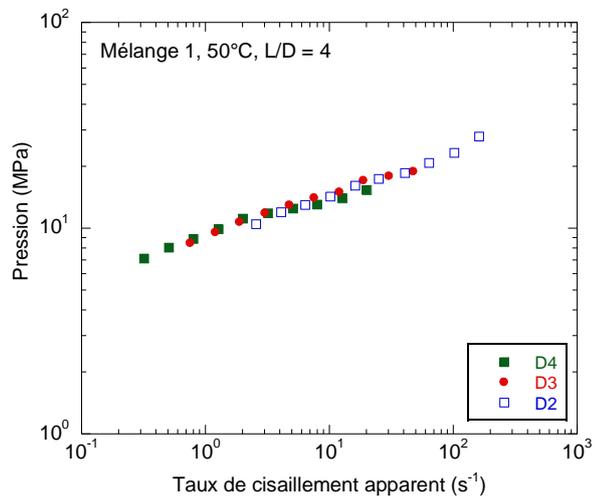
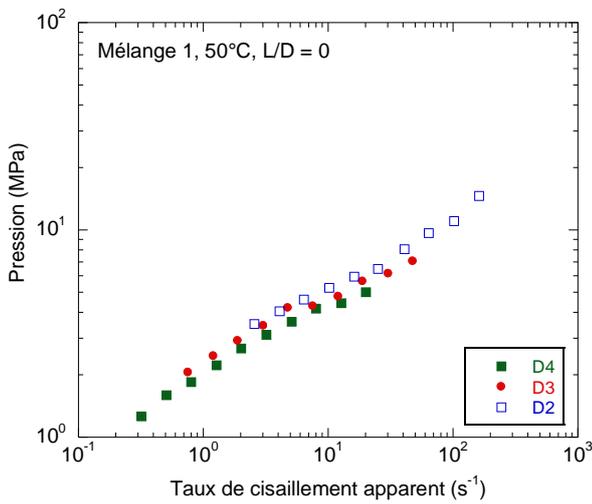
Evolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents rapports L/D aux différents diamètres (**Mélange 1, T°= 50°C**) :





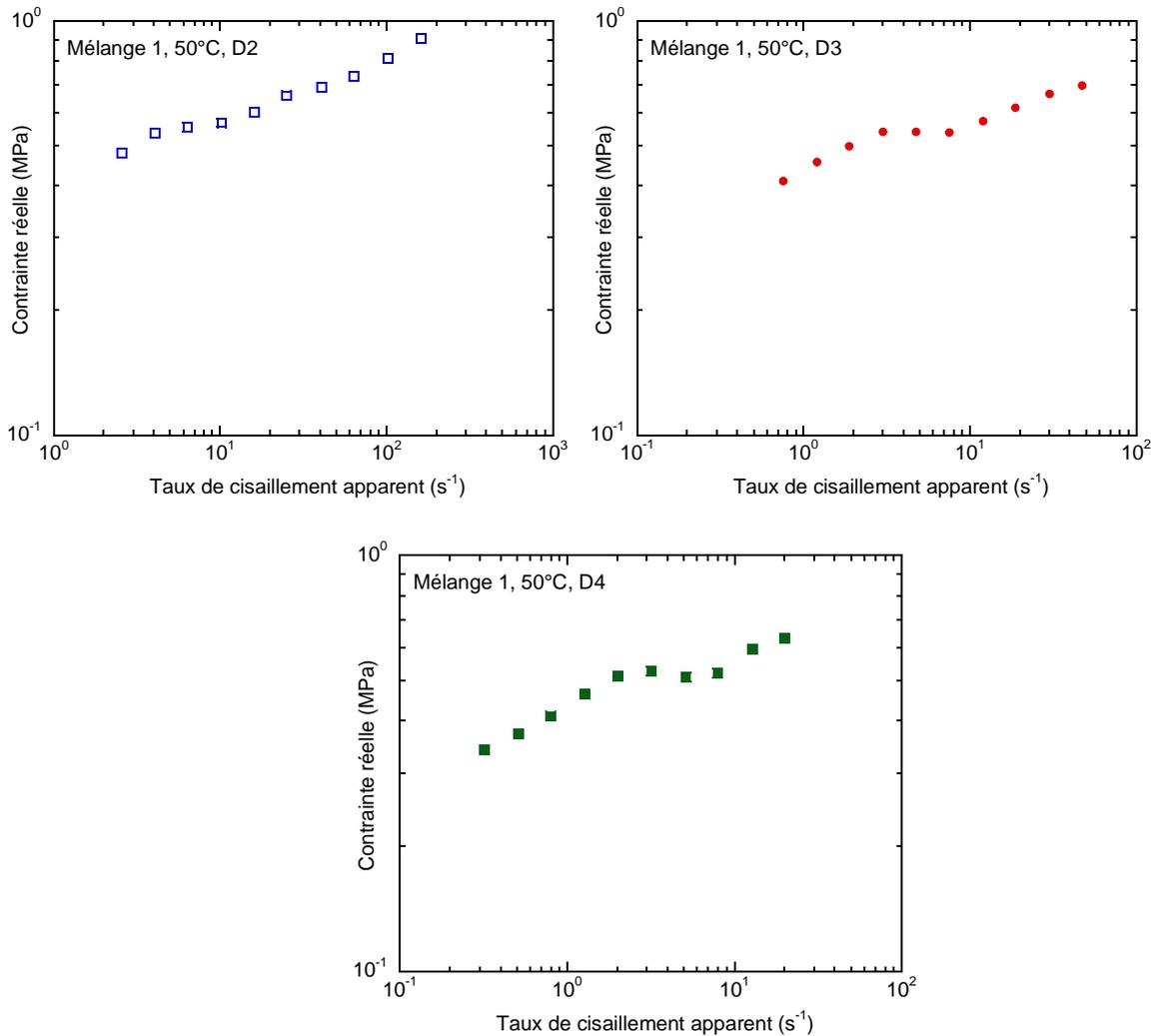
### Annexe III.7.2.

Superposition des courbes de pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour tous les diamètres d'essais, à 50°C, pour le **Mélange 1**, pour les différents rapports L/D :



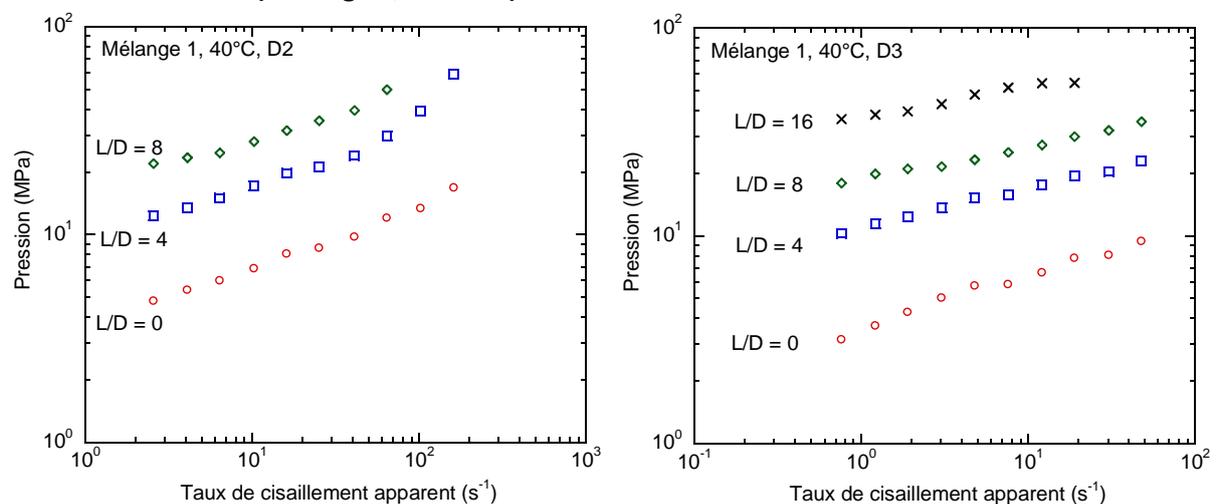
### Annexe III.7.3.

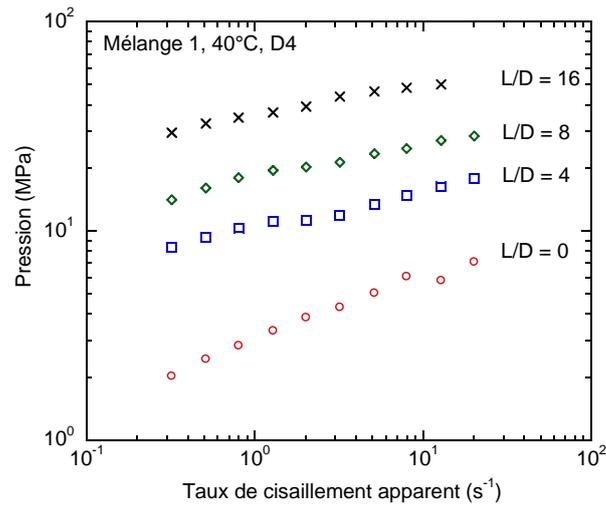
Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (**Mélange 1,  $T^{\circ}= 50^{\circ}\text{C}$** ) :



### Annexe III.8.1.

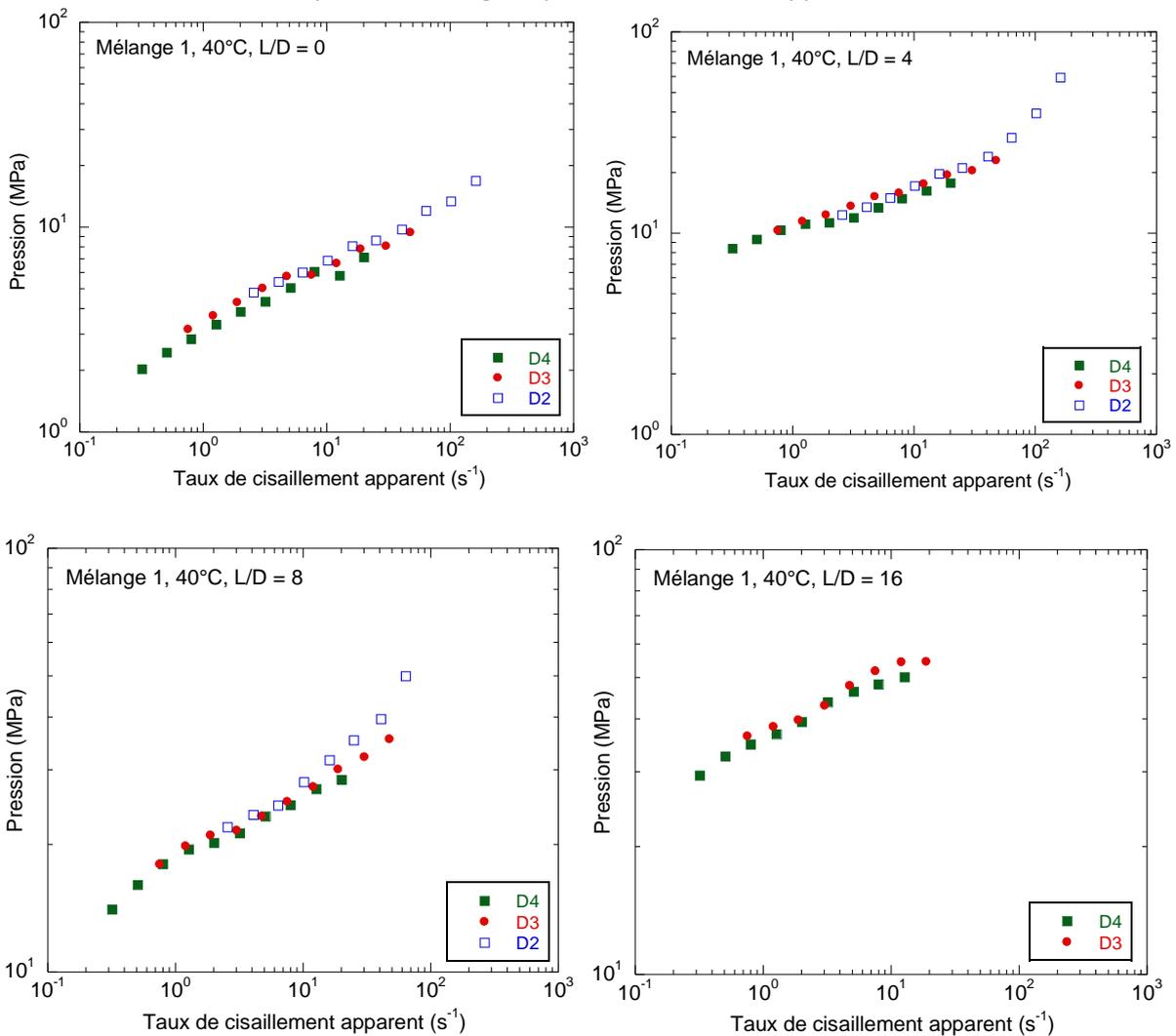
Evolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents rapports L/D aux différents diamètres (**Mélange 1,  $T^{\circ}= 40^{\circ}\text{C}$** ) :





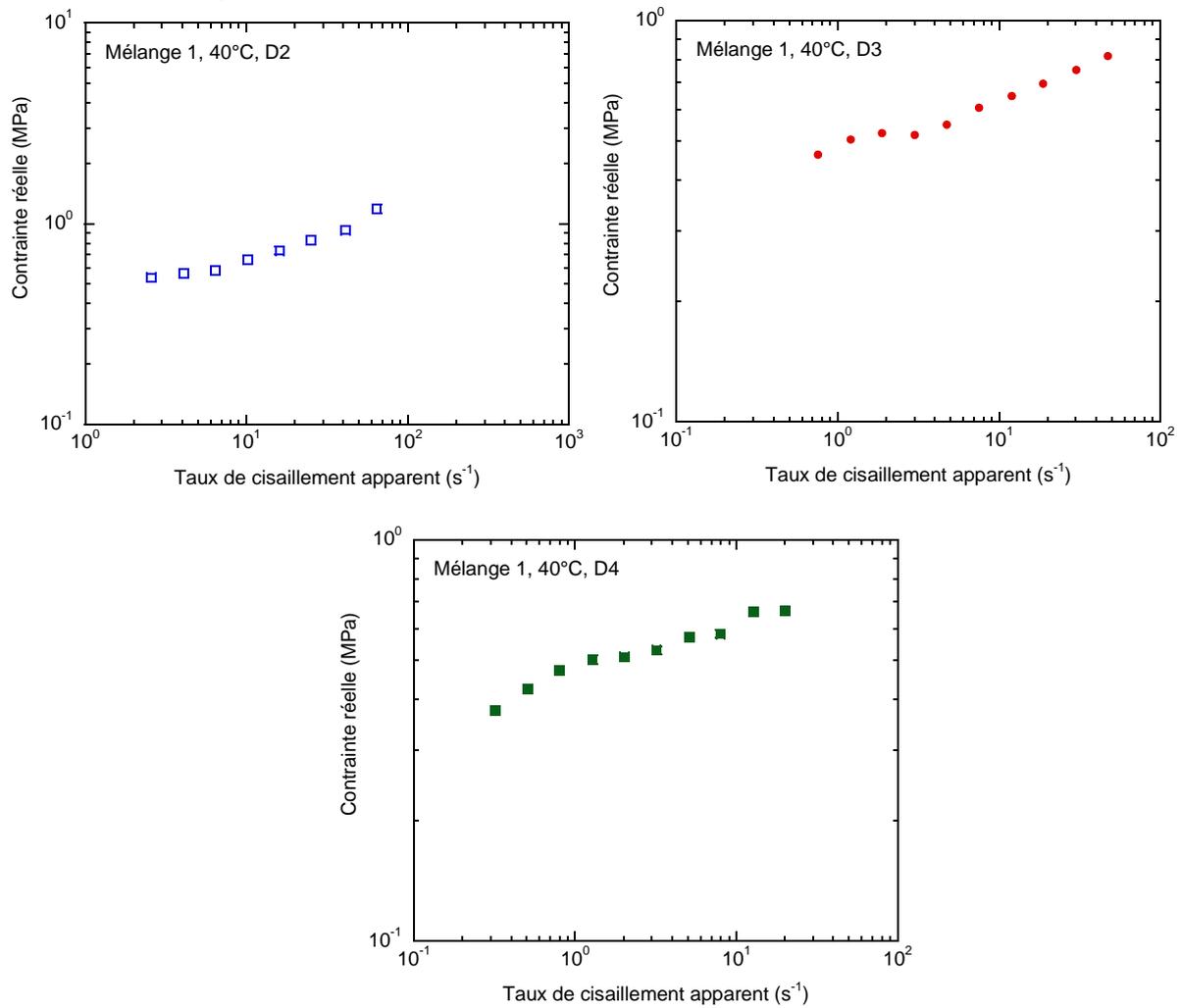
### Annexe III.8.2.

Superposition des courbes de pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour tous les diamètres d'essais, à **40°C**, pour le **Mélange 1**, pour les différents rapports L/D :



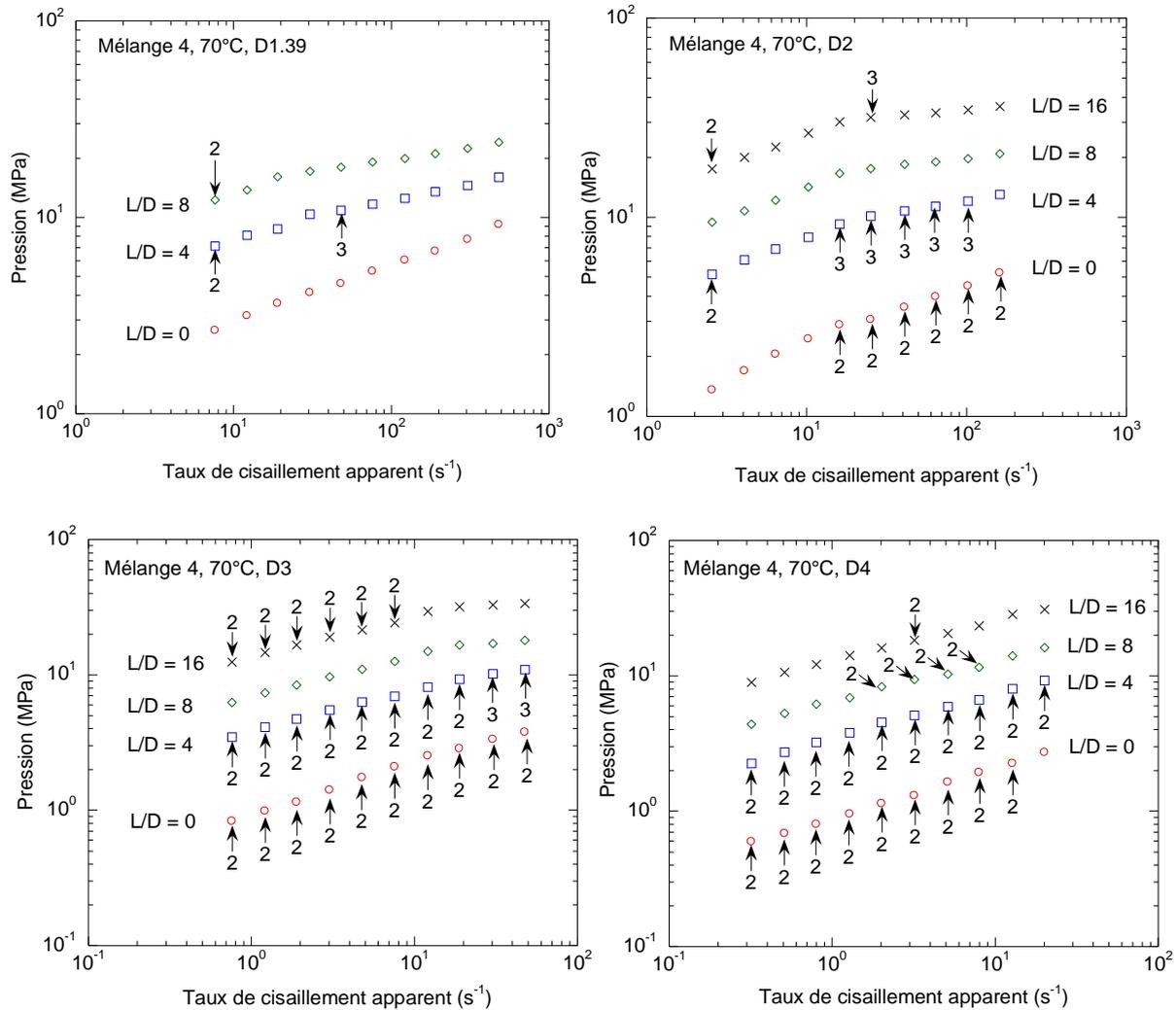
**Annexe III.8.3.**

Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (**Mélange 1,  $T^{\circ}= 40^{\circ}\text{C}$** ) :



### Annexe III.9.1.

Evolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents rapports L/D aux différents diamètres (**Mélange 4, T°= 70°C**) : 1 : lisse, 2 : défaut de type peau de requin, 3 : défaut de type peau de requin de grande amplitude



(1) lisse



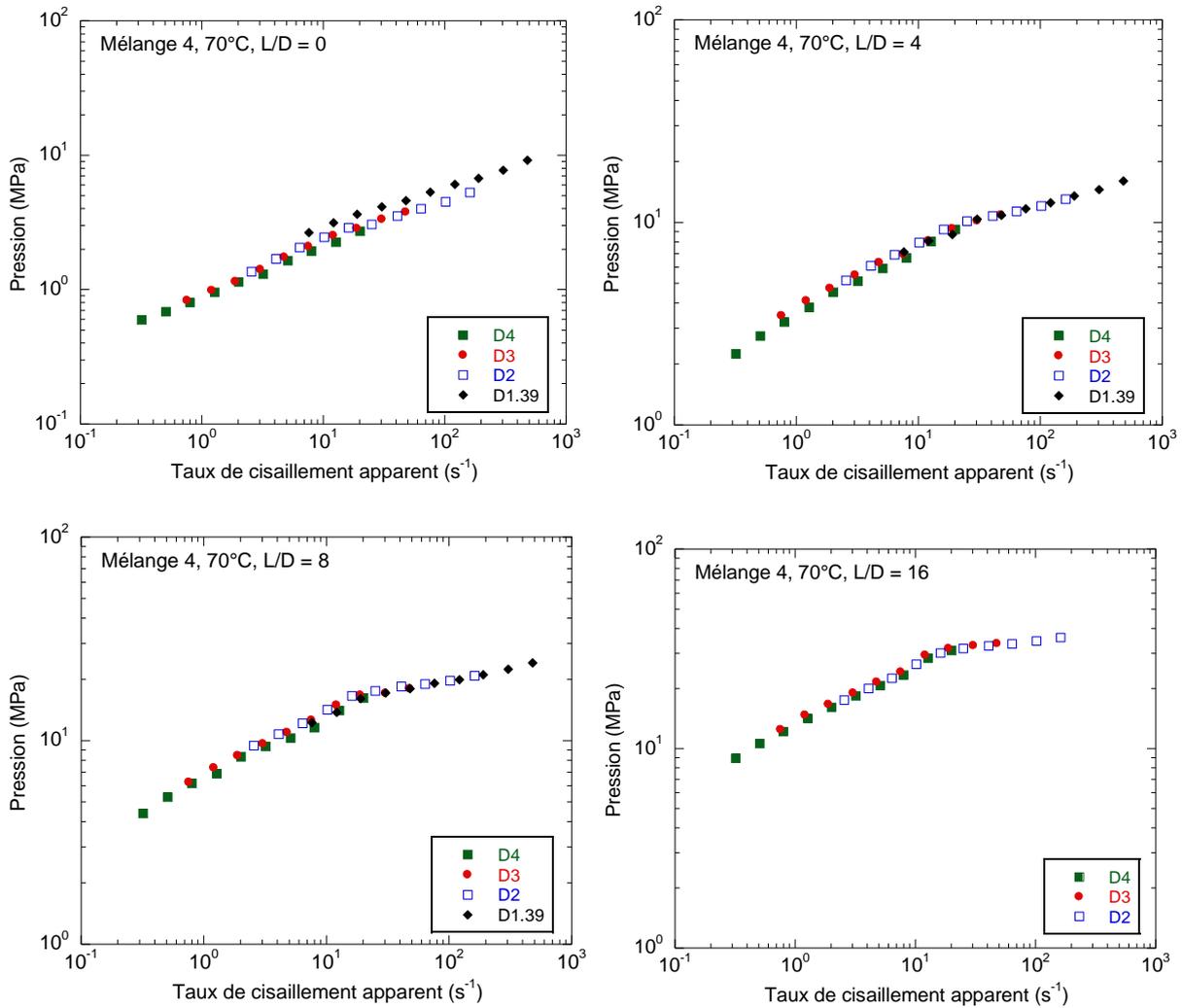
(2) défaut peau de requin



(3) défaut peau de requin de grande amplitude

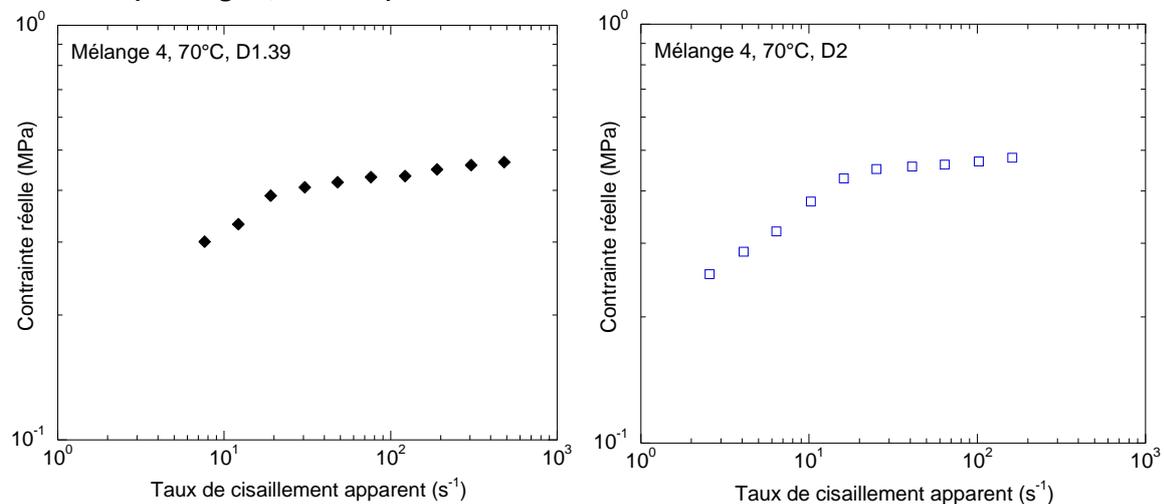
### Annexe III.9.2.

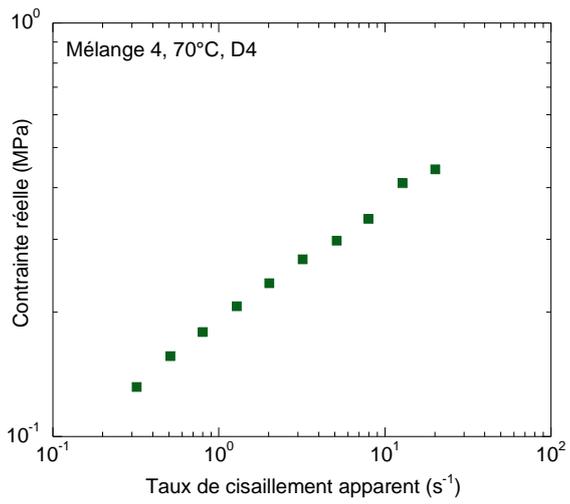
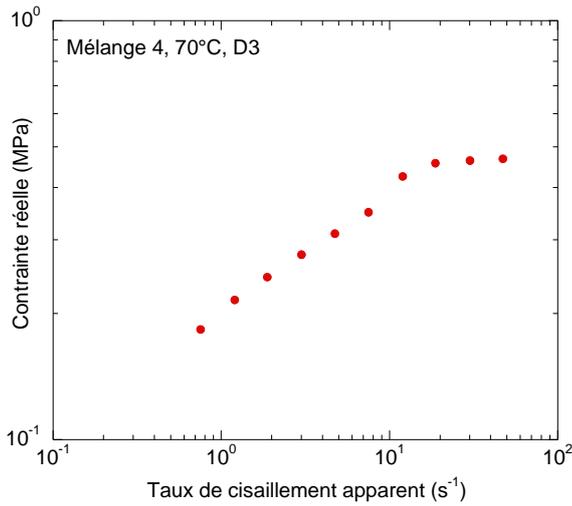
Superposition des courbes de pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour tous les diamètres d'essais, à **70°C**, pour le **Mélange 4**, pour les différents rapports L/D :



### Annexe III.9.3.

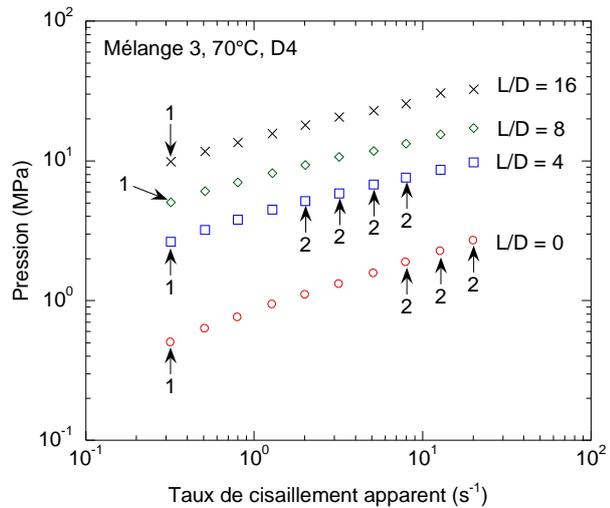
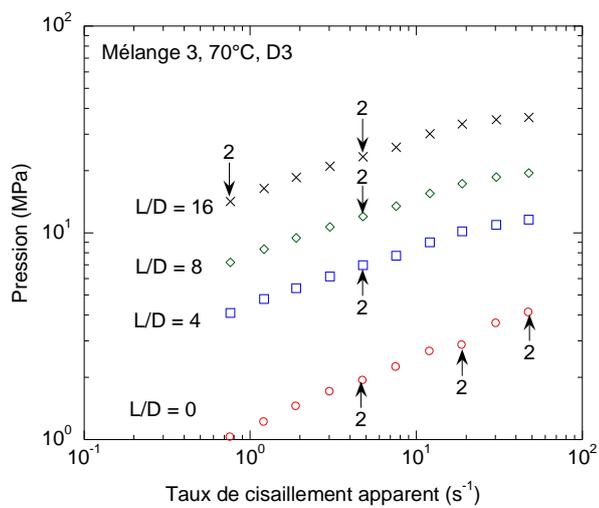
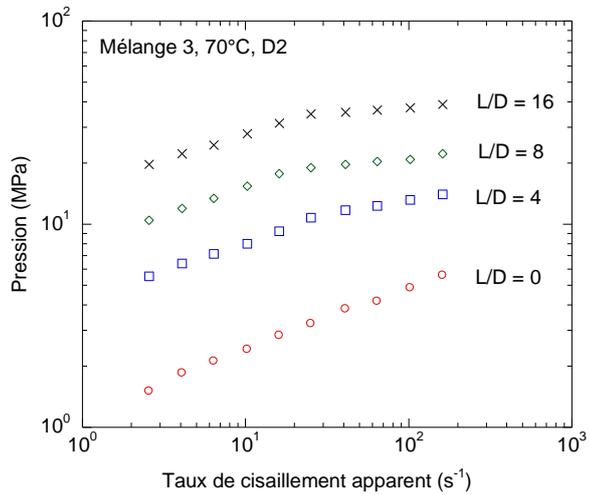
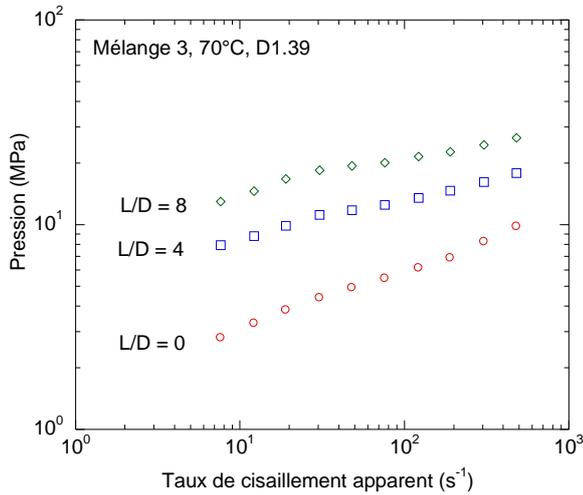
Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (**Mélange 4, T°= 70°C**) :





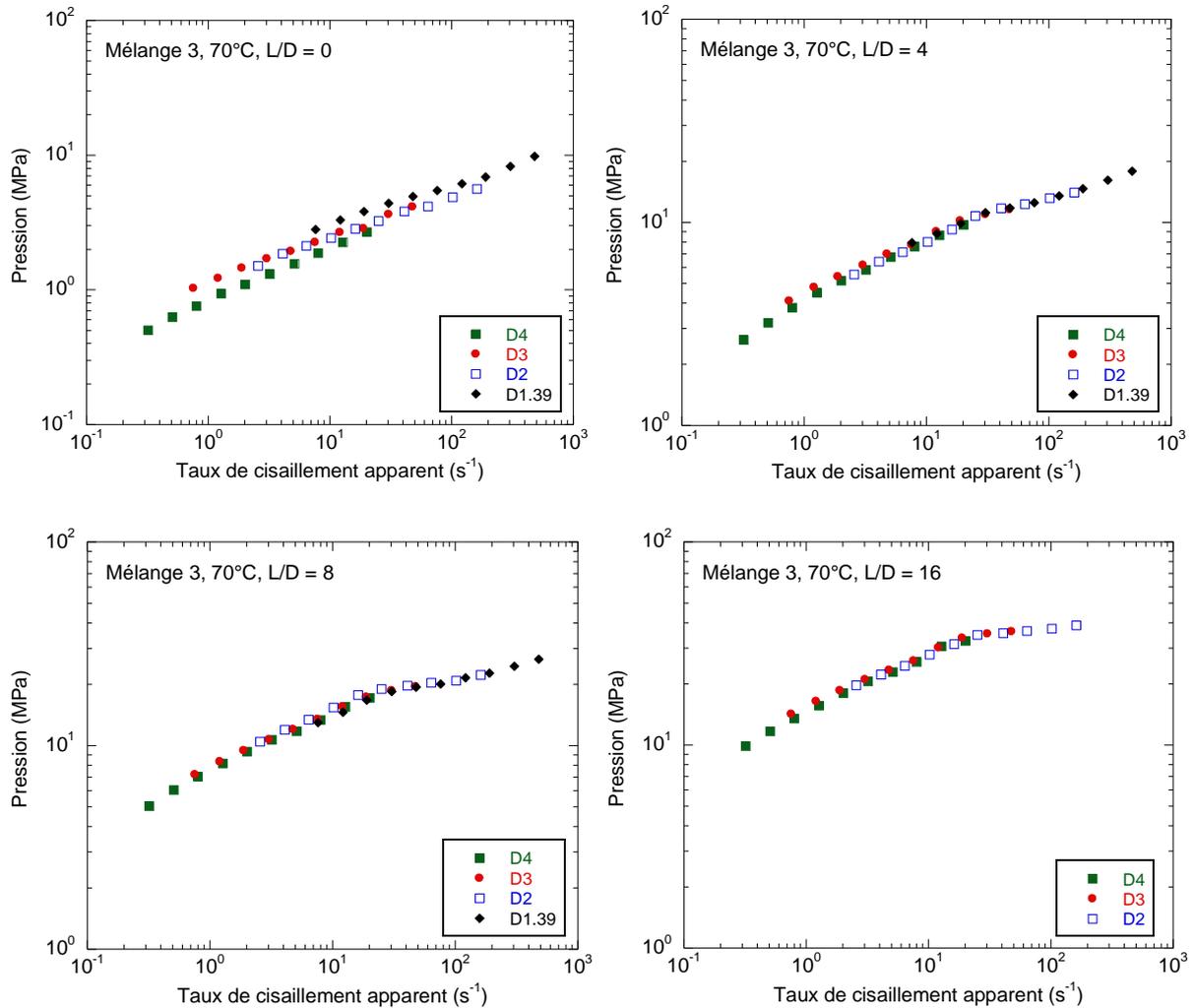
### Annexe III.10.1.

Evolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents rapports L/D aux différents diamètres (**Mélange 3, T°= 70°C**) :



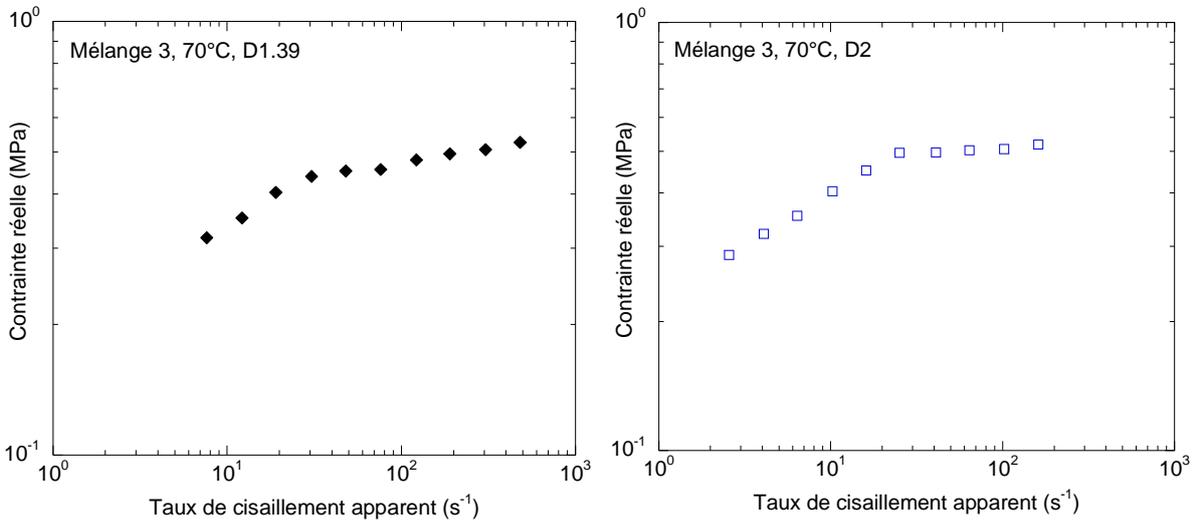
### Annexe III.10.2.

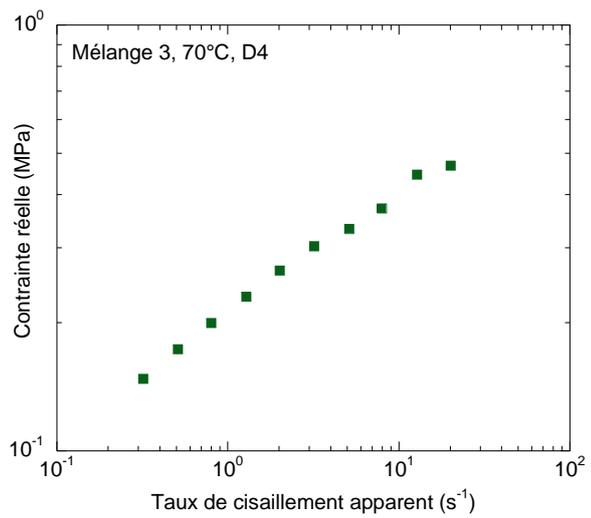
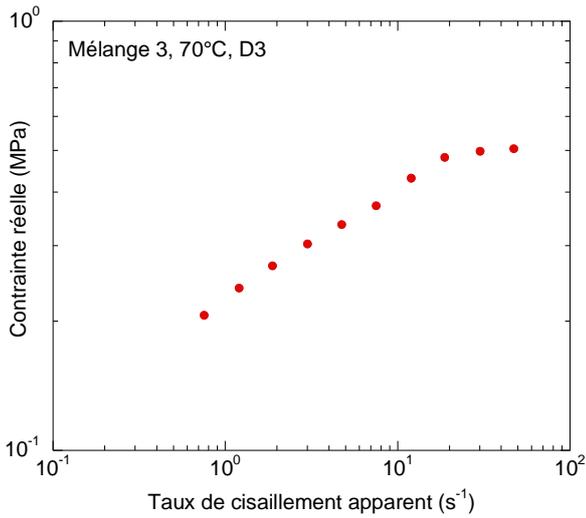
Superposition des courbes de pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour tous les diamètres d'essais, à **70°C**, pour le **Mélange 3**, pour les différents rapports L/D :



### Annexe III.10.3.

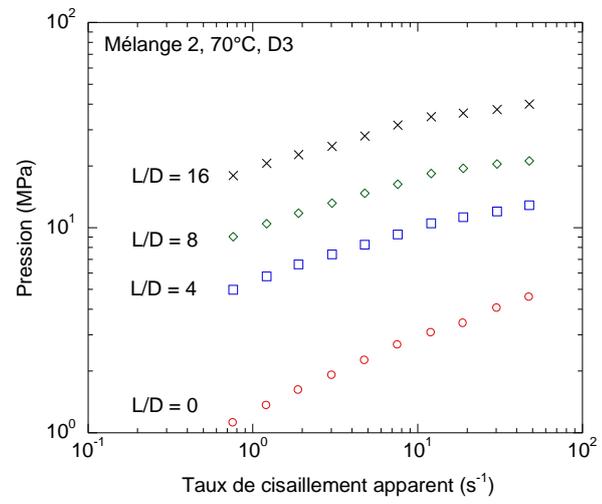
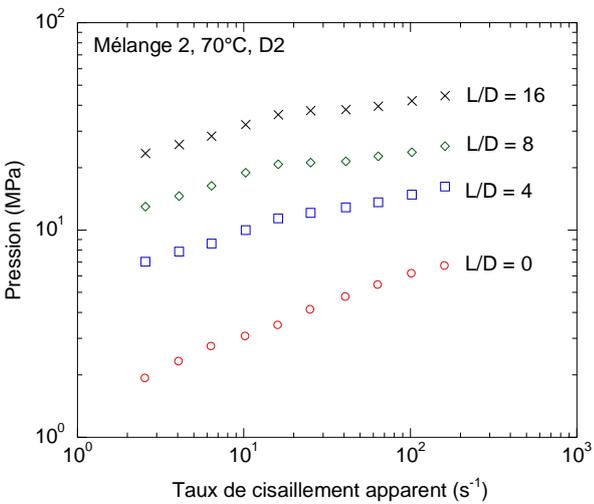
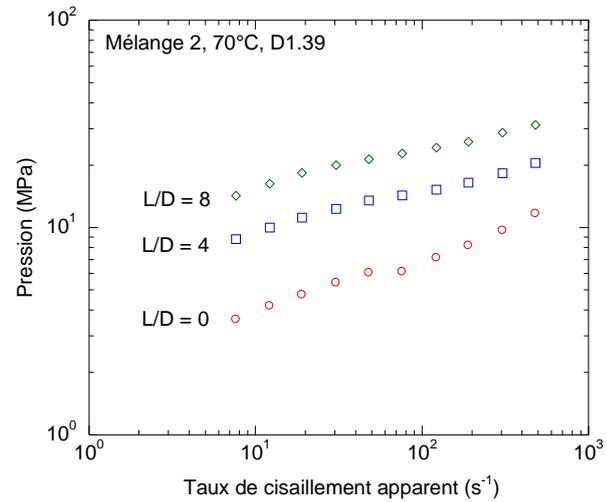
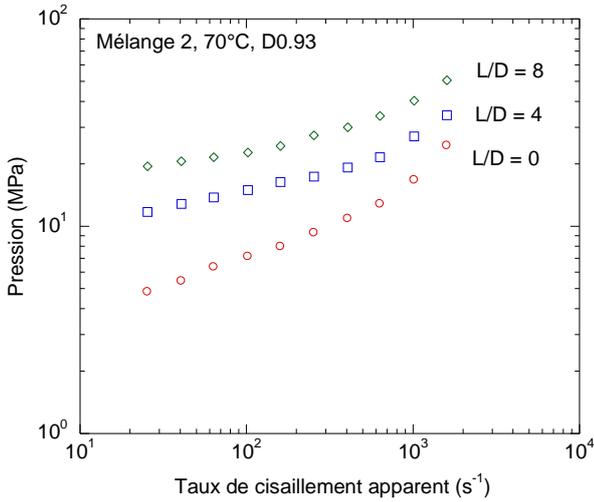
Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (**Mélange 3, T°= 70°C**) :

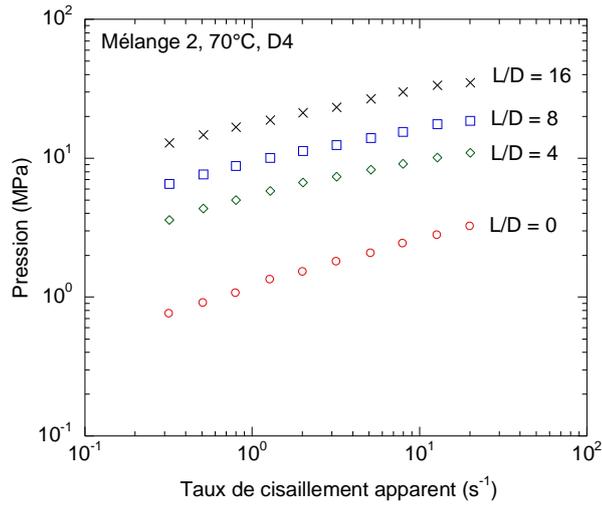




### Annexe III.11.1.

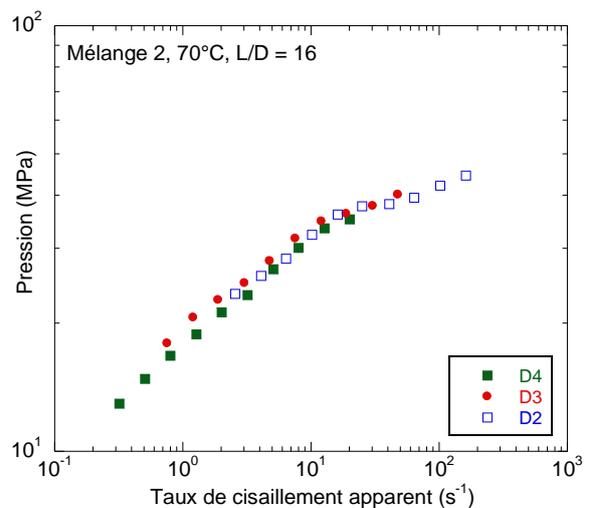
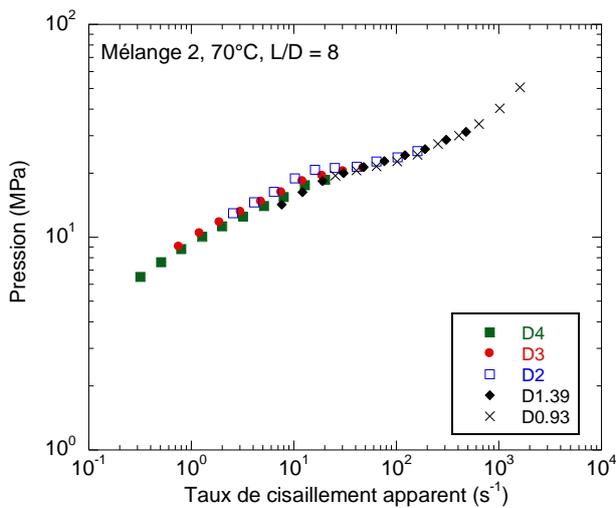
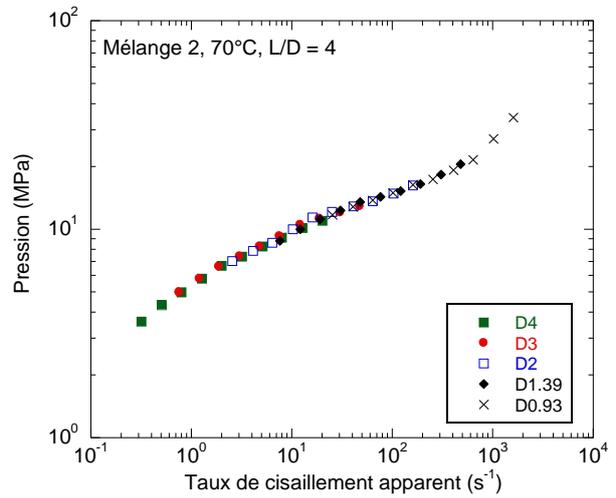
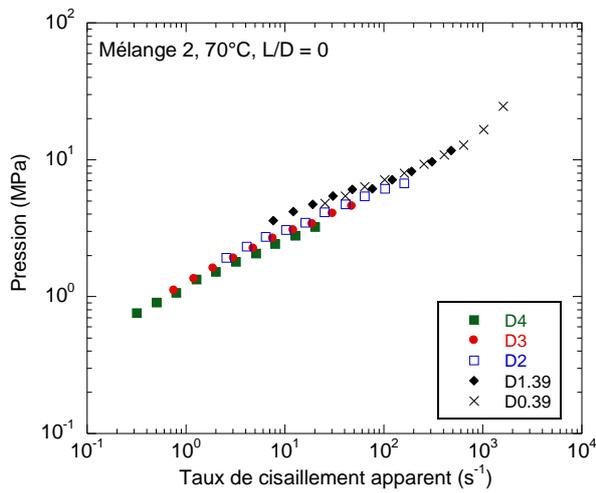
Evolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents rapports L/D aux différents diamètres (**Mélange 2, T°= 70°C**) :





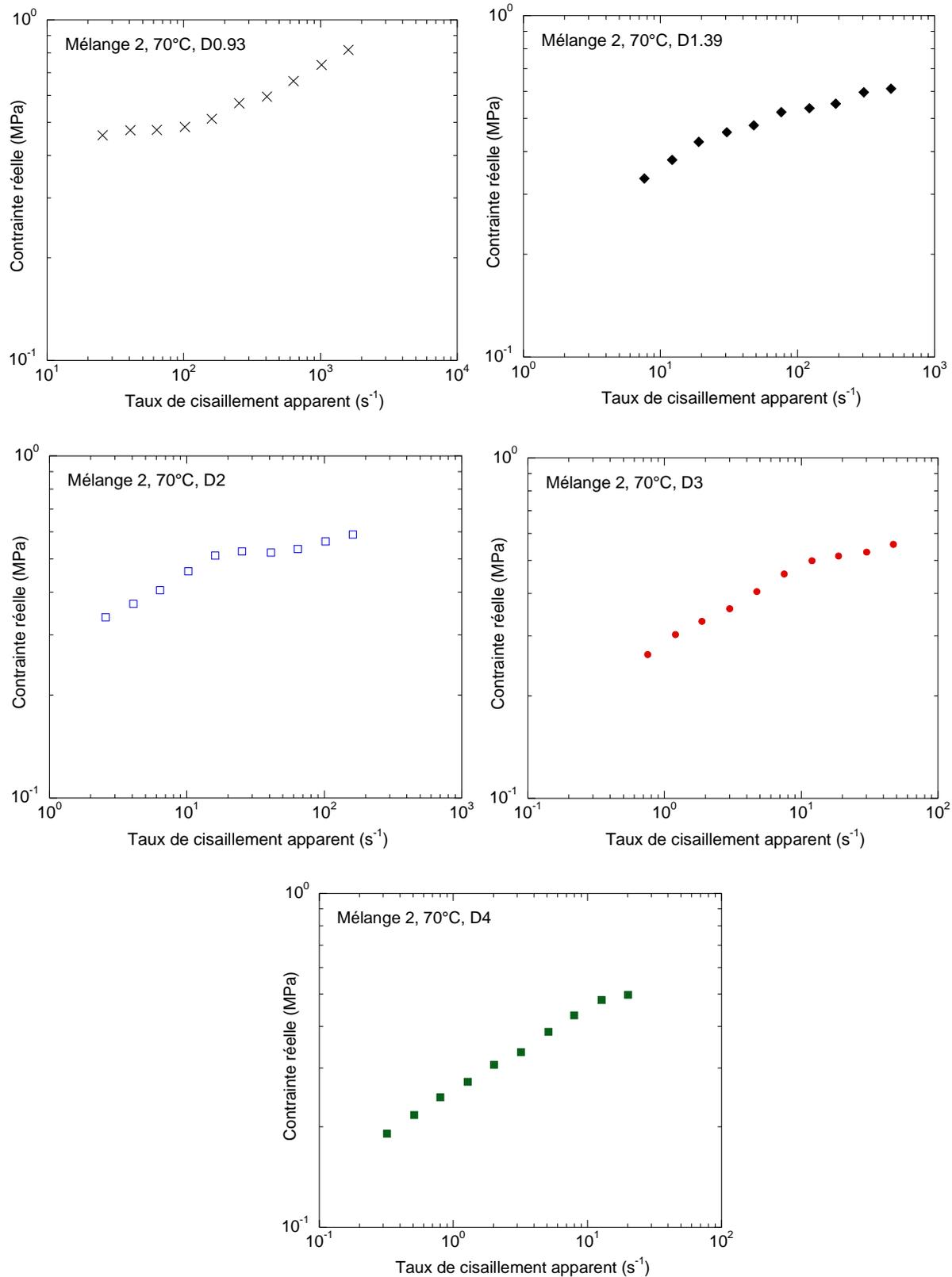
### Annexe III.11.2.

Valeurs de la pression pour le **Mélange 2** pour les différents diamètres et différents rapports L/D à la température de **70°C** :



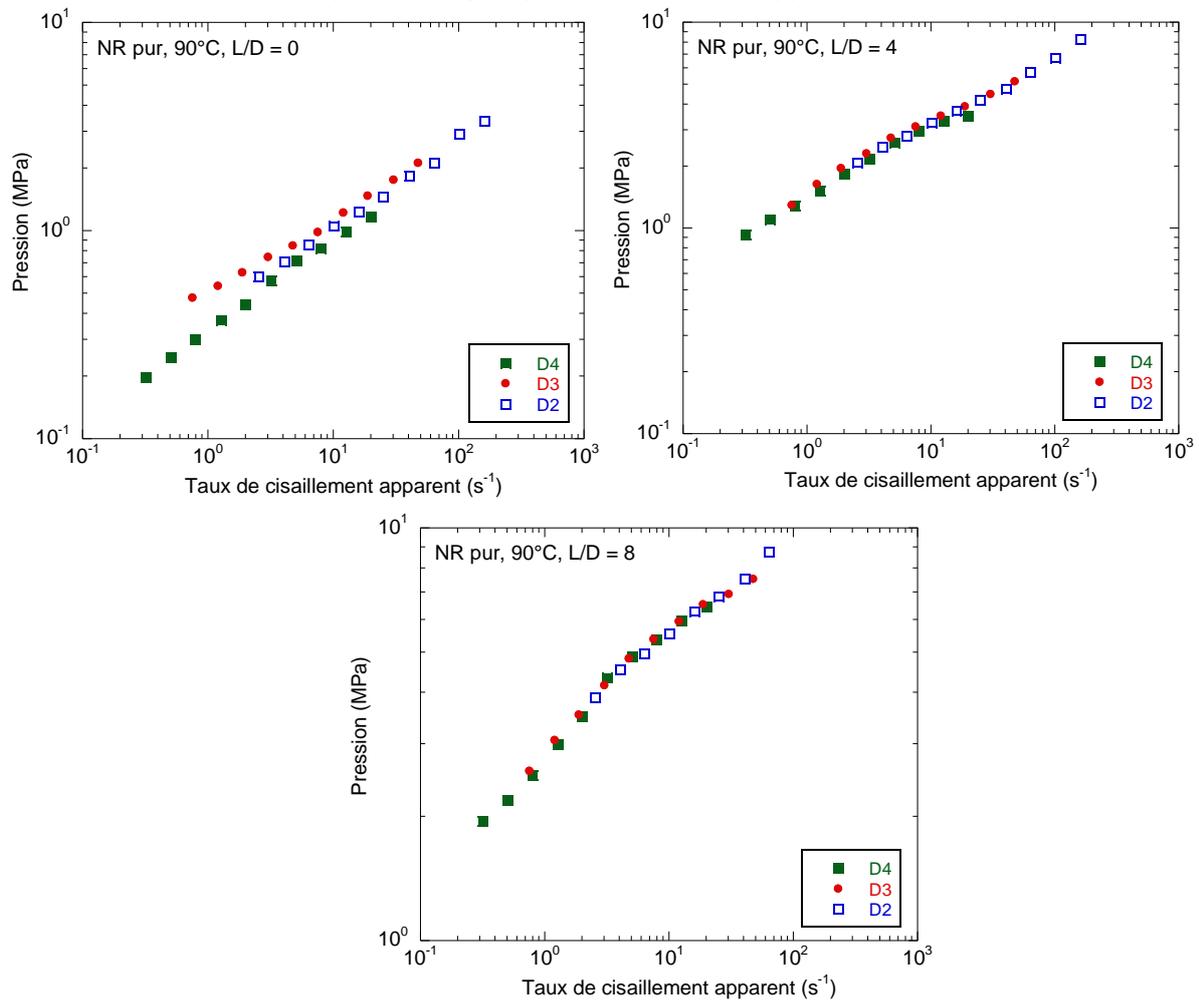
**Annexe III.11.3.**

Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (**Mélange 2,  $T^{\circ}= 70^{\circ}\text{C}$** ) :



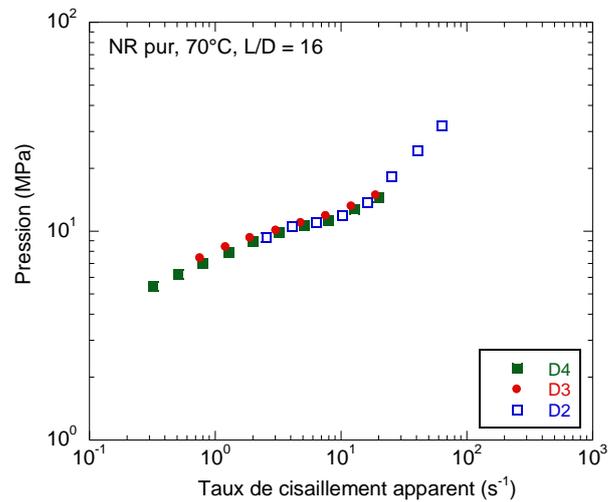
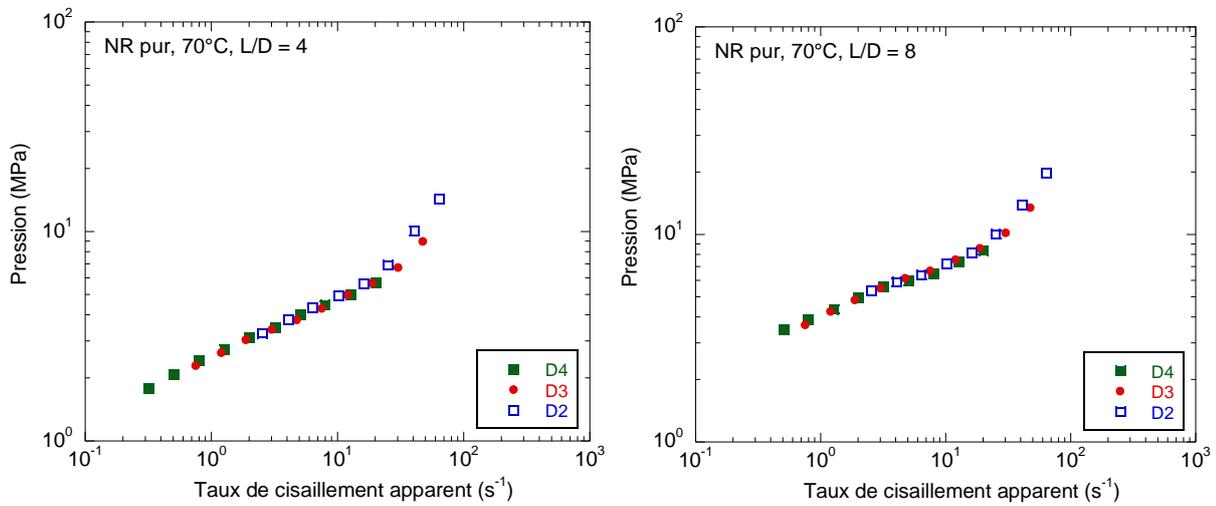
**Annexe IV.1.1.**

Superposition des courbes de pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour tous les diamètres d'essais, à **90°C**, pour le **NR pur**, pour les différents rapports L/D :



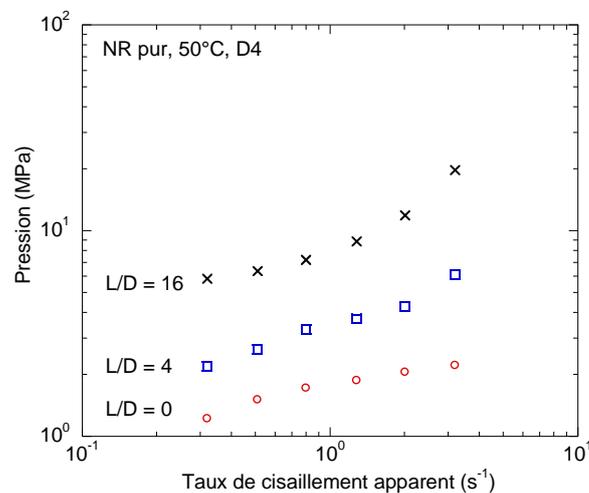
### Annexe IV.2.1.

Superposition des courbes de pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour tous les diamètres d'essais, à 70°C, pour le NR pur, pour les différents rapports L/D :



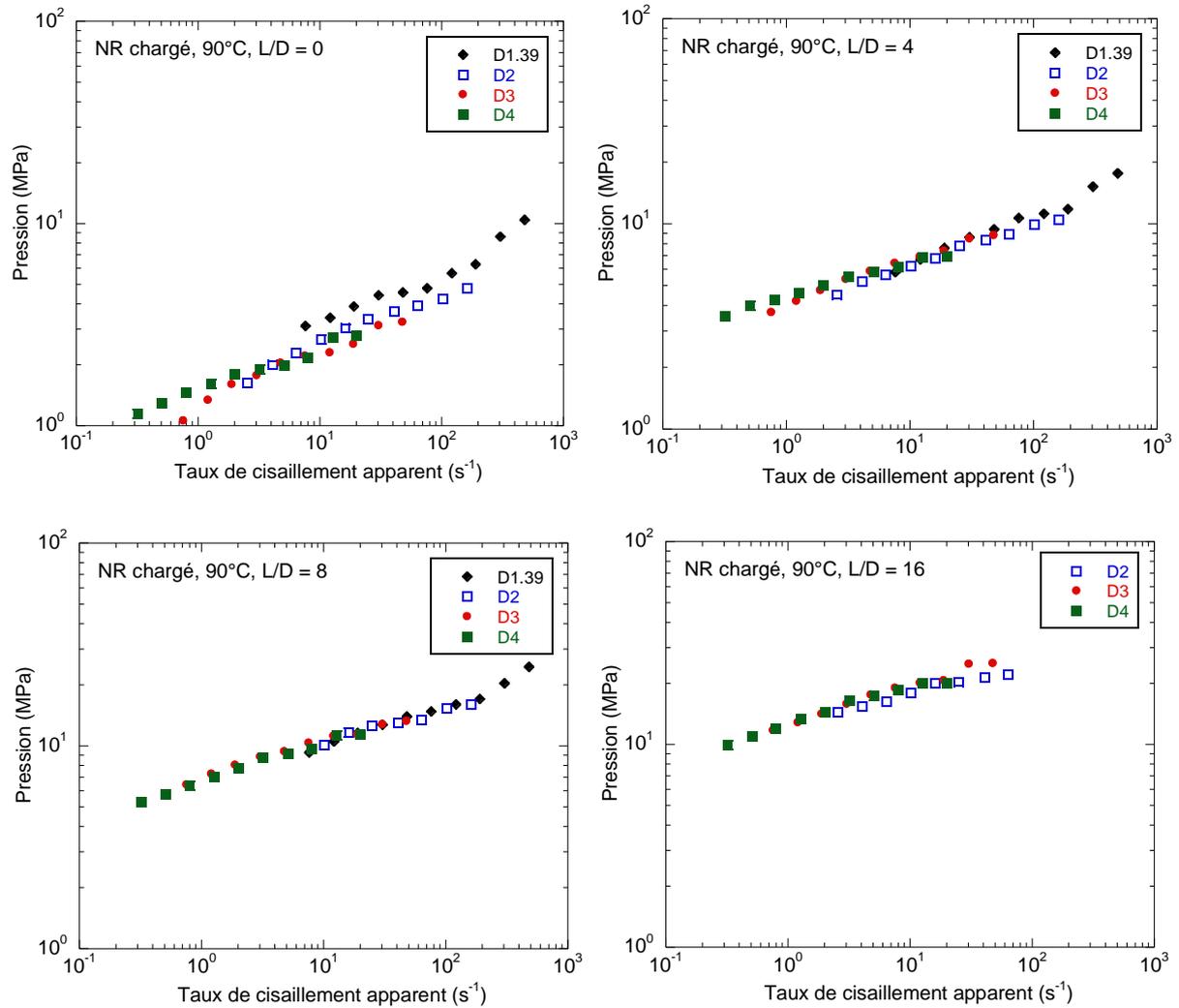
### Annexe IV.3.1.

Evolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents rapports L/D au diamètre de 4 mm (NR pur, T°= 50°C) :



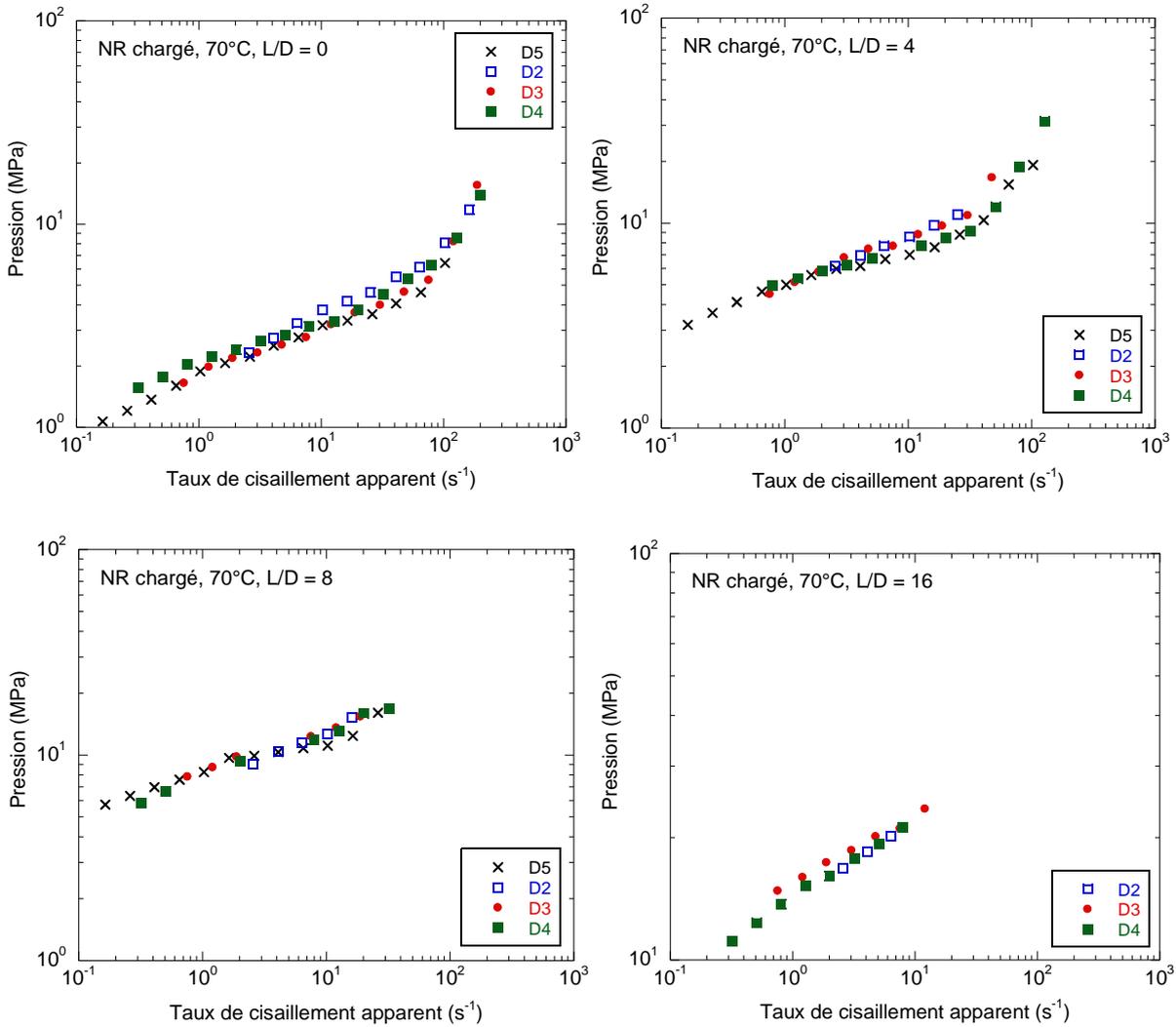
**Annexe IV.4.1.**

Superposition des courbes de pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour tous les diamètres d'essais, à 90°C, pour le NR chargé, pour les différents rapports L/D :

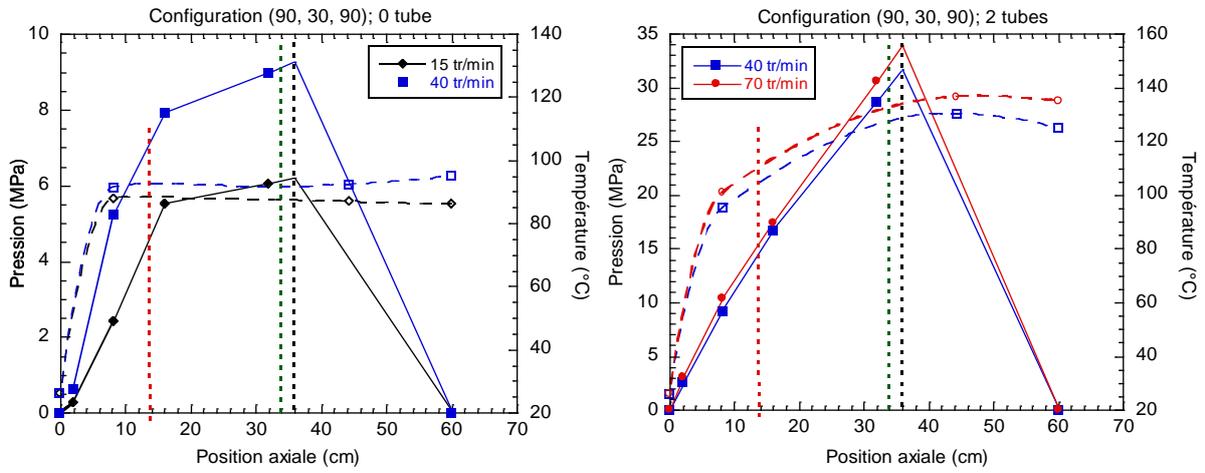


### Annexe IV.5.1.

Superposition des courbes de pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour tous les diamètres d'essais, à **70°C**, pour le **NR chargé**, pour les différents rapports L/D :



### Annexe V.1.1



Evolutions des profils de pression et de température le long de la vis pour les différentes vitesses : a. 0 tube ; b. 2 tubes (Configuration (90, 30, 90))





## Caractérisations et lois rhéologiques d'élastomères chargés à basse température pour la simulation du procédé d'extrusion

### Résumé :

Ce travail de thèse porte sur l'étude du comportement rhéologique de deux mélanges élastomères chargés en noir de carbone dans une gamme de températures rencontrée en extrusion (90°C à 40°C) et sur la modélisation du procédé d'extrusion.

La caractérisation rhéologique des deux matériaux de l'étude a mis en évidence leur comportement rhéologique différent. En effet, le SBR et ses mélanges chargés avec différents teneurs en noir de carbone montrent une courbe d'écoulement en deux branches stables (branche I et branche II) séparées par un plateau. La présence d'un glissement, faible en branche I et important en branche II, a été mise en évidence. Le second matériau, le NR (pur et chargé), montre, quant à lui, un comportement en deux parties distinctes : une partie sans rhéodurcissement et une autre avec rhéodurcissement dû à la mise en place d'une cristallisation sous contrainte de cisaillement. L'existence d'un temps caractéristique de cristallisation, diminué par la vitesse de cisaillement, a pu être mise en évidence. Les lois de comportement pour chacun des matériaux ont été déterminées. La réalisation d'une superposition temps/taux de charge a permis de définir une loi de comportement générale ; dans la gamme de température de 40°C à 90°C pour les mélanges SBR/noir de carbone et dans la gamme de température de 50°C à 90°C pour le NR. La loi rhéologique déterminée pour le mélange SBR chargé à 33% en masse en noir de carbone a été implémentée dans un modèle 1D et 3D. Les résultats numériques ont alors été comparés aux résultats expérimentaux, obtenus suite à des essais sur une extrudeuse instrumentée. Le modèle 1D s'est avéré insuffisant pour rendre compte des phénomènes se déroulant lors du procédé d'extrusion. L'implémentation d'un modèle 3D a été effectuée afin de prendre en compte des phénomènes tels que les effets de bords et les gradients de températures. L'importance de prendre en compte le phénomène de glissement dans le modèle 3D a été démontrée.

**Mots clés :** rhéologie, élastomères, noir de carbone, glissement, cristallisation sous contrainte, modélisation.

## Rheological behavior at low temperature of two elastomers filled with carbon black for the numerical simulation of the single screw extrusion process

### Abstract:

The present work deals with the characterization of the rheological behaviour of two rubbers filled with carbon black in a range of temperature encountered in extrusion (90°C to 40°C) and the modelling of the single screw extrusion process.

The rheological characterization of the two rubbers shows behaviour totally different. The synthetic SBR rubber and SBR compounds filled with carbon black (with different amounts, from 16 to 33 wt%) showed a flow curve that can be divided in two stable parts (branch I and branch II) separated by a plateau. The occurrence of wall slip, low in branch I and important in branch II has been highlighted. The second rubber of the study, natural rubber, showed a different behaviour with a strain hardening due to the occurrence of a strain induced crystallization. The flow curve can be thus divided in two different parts: the first part without strain hardening and the second part with this phenomenon. The existence of a characteristic crystallization time, reduced by the shear rate, has been evidenced. By analysing data respectively on branch I for SBR and without strain hardening for NR, viscosity curves for all tested materials have been defined. General viscosity law have been proposed: for the SBR compound filled with carbon black valid in the range of temperature from 40°C to 90°C and for NR in the range of temperature from 50°C to 90°C. The rheological law defined for the SBR compound filled 33%wt with carbon black has been implemented in two different models: 1 D and 3D. Numerical results have been compared to experimental results obtained after experimentations on instrumented single screw extruder. The 1D approach was not sufficient to take into account all phenomena occurring during extrusion process. Then a 3D approach has been developed in order to take into account some effects as side effects and temperature gradients. The presence of the slip phenomenon in the modeling has been proved.

**Keywords:** rheology, rubber, carbon black, wall slippage, strain induced crystallization, modeling.