



HAL
open science

Caractérisation in-situ des mécanismes de dispersion de la silice dans une matrice élastomère soumise à un cisaillement

Céline Roux

► **To cite this version:**

Céline Roux. Caractérisation in-situ des mécanismes de dispersion de la silice dans une matrice élastomère soumise à un cisaillement. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008. Français. NNT : 2008ENMP1561 . tel-00349422

HAL Id: tel-00349422

<https://pastel.hal.science/tel-00349422>

Submitted on 30 Dec 2008

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

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



Ecole Doctorale 364 : Sciences Fondamentales et Appliquées

N° attribué par la bibliothèque

□□□□□□□□□□

T H E S E

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
Spécialité «Sciences et Génie des Matériaux»

présentée et soutenue publiquement par

Céline ROUX

le 16 décembre 2008

**CARACTERISATION IN-SITU DES MECANISMES DE
DISPERSION DE LA SILICE DANS UNE MATRICE
ELASTOMERE SOUMISE A UN CISAILLEMENT**

Directeurs de thèse :
Patrick NAVARD et Edith PEUVREL-DISDIER

Jury :

François LEQUEUX
Christian CARROT
Jean-François TASSIN
Edith PEUVREL-DISDIER
Patrick NAVARD
Floriandre VOISIN

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examinateur
Membre invitée

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF), laboratoire de Mines-Paristech à Sophia Antipolis, dans le groupe Physico-Chimie des Polymères (PCP).

Je tiens en tout premier lieu à remercier Monsieur Benoît Legait ainsi que la direction du CEMEF pour m'avoir permis de réaliser cette thèse et également Patrick Navard pour m'avoir accueillie dans son groupe de recherche et pour avoir suivi mon travail avec intérêt.

Je remercie chaleureusement ma directrice de thèse, Edith Peuvrel-Disdier, pour sa disponibilité, ses compétences et les (longues) heures de riches discussions que nous avons eues, sans lesquelles ce travail n'aurait pas la valeur qu'on lui prête aujourd'hui.

Je remercie vivement Monsieur François Lequeux de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury et d'examiner mon travail. Merci à Messieurs Christian Carrot et Jean-François Tassin d'avoir accepté la mission de rapporteur.

Je suis très reconnaissante à Monsieur Bernard Cantaloube qui m'a vu "grandir" tout au long de ce projet, pour le soutien (dans le cadre de la thèse, mais aussi au-delà) et la confiance qu'il a su m'accorder. Mes plus vifs remerciements vont également à Floriandre Voisin, mon interlocutrice privilégiée chez Michelin, pour sa gentillesse et son efficacité.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à toutes les personnes qui m'ont aidée au CEMEF durant ces trois années, que ce soit sur le plan scientifique, technique ou administratif: Tania, Roland, Simon, Jordy, Marc, Daniela, Suzanne, Christian, Sylvie Mi., Evelyne, Rudy, Bruno, Michel-Yves, Monique, Yoann, Patrice, Grégory, Jean-François, Francis, Jérôme, Manu, Valéry, Marie-Françoise, Sylvie Ma., Geneviève, Yannick... Merci à tous pour votre bonne humeur au quotidien et votre disponibilité. J'ai appris beaucoup de vous tous.

Spéciale dédicace enfin à tous mes chers collègues de bureau, de promo et/ou de virées diverses et variées: Mélinda, Manue, Romain, Nico, Monica, Mathilde, Sabine, Damien, Max, Thomas, Marie, Charles, Pascal, Benoît G., Roland, Simon, Raph, Benoît R., Claire G., Larbi, Francky, Emile, Greg, Christophe, Innocent et tous ceux que j'ai oublié et qui je l'espère me pardonneront. Merci pour l'ambiance qui a régné au labo pendant ces trois ans. Bon vent à tous...

Merci à Nico pour son soutien quotidien dans cette épreuve malgré la distance, pour son optimisme et son amour. Attention, j'arrive et je compte bien ne plus te lâcher!

Enfin et surtout, MERCI à mes parents pour m'avoir supportée dans tous les sens du terme, pour avoir su gérer mon stress débordant dans les moments de doute profond et pour leur confiance totale quels que soient mes choix. Maman, Papa, Sylve et Didou, je vous aime!

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
I. Contexte	1
II. Problématique.....	1
III. Objectifs et démarche.....	2
CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE GENERALE	5
I. Généralités.....	5
II. Les mélanges à base de silice pour la bande de roulement	6
II.1. Mise en oeuvre des mélanges.....	6
II.1.1. Formulation.....	6
II.1.2. Mélangeage.....	7
II.2. L'utilisation de la silice comme charge renforçante	8
II.2.1. Généralités.....	8
II.2.2. La silice précipitée	9
II.2.2.1. Synthèse.....	9
II.2.2.2. Propriétés morphologiques [ILE 79]	10
II.2.2.3. Propriétés physico-chimiques [LEG 98].....	11
II.2.3. Nécessité d'utiliser un agent de couplage	12
III. Le greffage de la silice par un agent de couplage	13
III.1. Méthodes de greffage.....	13
III.2. Caractérisation du greffage.....	14
III.2.1. Vitesse des réactions de greffage.....	14
III.2.2. Rendement de greffage.....	15
III.2.3. Propriétés de surface.....	15
III.3. Effet de différents paramètres sur le rendement et les cinétiques de greffage	16
IV. La dispersion des charges.....	18
IV.1. Mécanismes de dispersion	19
IV.1.1. Rupture.....	19
IV.1.2. Érosion	21
IV.2. Effet de différents paramètres	22
IV.2.1. Effet de l'infiltration.....	22
IV.2.2. Effet de la concentration en charges.....	24
IV.2.3. Effet du greffage.....	25
CHAPITRE II : PRODUITS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	29
I. Les produits de l'étude	29
I.1. Silice	29
I.2. Agent de recouvrement.....	31
I.3. Elastomère	31
I.4. Billes de verre	32

II.	Techniques expérimentales	32
II.1.	Etude de la dispersion.....	32
II.1.1.	La cellule de cisaillement contra-rotative.....	32
II.1.1.1.	Principe du dispositif.....	32
II.1.1.2.	Préparation des échantillons	34
II.1.1.3.	Conditions de mesures.....	35
II.1.1.4.	Erreur expérimentale sur le taux de cisaillement	39
II.1.1.5.	Auto-échauffement dans le dispositif	41
II.1.2.	Le mélangeur interne.....	41
II.1.3.	Microscopie et analyse d'images	42
II.1.3.1.	Microscopie électronique à balayage.....	42
II.1.3.2.	Microscopie optique	43
II.1.3.3.	Microscopie électronique en transmission.....	43
II.1.3.4.	Logiciels d'analyse d'images.....	43
II.2.	Caractérisation rhéologique de la matrice.....	45
II.2.1.	Rhéométrie en régime dynamique.....	45
II.2.1.1.	Le RMS 800.....	45
II.2.1.2.	Le RPA 2000	45
II.2.2.	Rhéométrie en régime continu	46
II.2.2.1.	Le GOTTFERT.....	46
II.2.2.2.	Le Stresstech.....	46
II.3.	Greffage de surface par le triéthoxy-octyl-silane	46
II.3.1.	Greffage des silices	46
II.3.2.	Greffage de wafers de silicium.....	48
CHAPITRE III : RHEOLOGIE ET COMPORTEMENT EN ECOULEMENT DU SBR 25E ..		
	49
I.	Ecoulement dans le contra-rotatif	49
I.1.	Instabilités d'écoulement.....	49
I.2.	Adaptation du dispositif expérimental.....	50
II.	Caractérisation rhéologique.....	53
II.1.	Rhéométrie dynamique	53
II.1.1.	Stabilité dans le temps.....	53
II.1.2.	Mesures des modules et viscosité complexe	54
II.1.3.	Effet du confinement sur le comportement rhéologique	56
II.2.	Rhéométrie en continu.....	56
II.2.1.	Vérification de la règle de Cox-Merz.....	56
II.2.2.	Mesures en continu en géométrie plan-plan avec une bague	57
CHAPITRE IV : ETUDE DE L'INFILTRATION DE LA SILICE PAR LE SBR 25E ET EFFET DU GREFFAGE PAR UN AGENT DE RECOUVREMENT		61
I.	Etude de l'infiltration	62
I.1.	Littérature	62
I.1.1.	Modèle d'infiltration de Bohin pour les fluides newtoniens	62
I.1.2.	Les différents temps caractéristiques de l'infiltration	64
I.1.3.	Effet de différents paramètres sur les cinétiques d'infiltration.....	65
I.1.3.1.	Effet des paramètres intrinsèques au couple charge/matrice	65
I.1.3.2.	Effet de paramètres externes.....	66
I.2.	Partie expérimentale.....	67

I.2.1.	Déroulement des expériences.....	67
I.2.2.	Suivi des cinétiques.....	67
II.	Effet de la nature de la silice sur les cinétiques d'infiltration.....	68
II.1.	Taille des agglomérats.....	69
II.2.	Diamètres et distributions de tailles de pores.....	72
III.	Effet du greffage de la silice par le triéthoxy-octyl-silane.....	77
III.1.	Caractérisation du greffage.....	77
III.1.1.	Mesures de taux d'éthanol.....	77
III.1.2.	Dosage Carbone.....	78
III.1.3.	Encombrement stérique.....	79
III.1.4.	Mesures d'angle de mouillage.....	80
III.2.	Effet du greffage sur l'infiltration.....	81
III.2.1.	Cinétiques d'infiltration des silices greffées.....	81
III.2.2.	Les temps caractéristiques de l'infiltration.....	82
IV.	Conclusion.....	85
CHAPITRE V : ETUDE DES MECANISMES DE DISPERSION D'UN AGGLOMERAT DE SILICE EN MILIEU DILUE.....		
87		
I.	Etude rhéo-optique de la dispersion sous cisaillement simple.....	87
I.1.	Dispersion de la silice Z1115MP.....	87
I.1.1.	Mode opératoire.....	87
I.1.2.	Mécanisme de fragmentation.....	88
I.1.2.1.	La désintégration.....	88
I.1.2.2.	Littérature : les modes de fragmentation.....	89
I.1.3.	Critère de dispersion.....	90
I.1.3.1.	Choix d'un critère.....	90
I.1.3.2.	Effet de la taille de l'agglomérat sur la contrainte critique de désintégration.....	91
I.1.3.3.	Discussion à propos de l'effet de la taille sur la contrainte critique de désintégration.....	92
I.1.3.4.	Effet du facteur de forme sur le critère de dispersion.....	94
I.2.	Effet de la nature de la charge.....	97
I.2.1.	Comparaison noir de carbone N234/silice Z1115MP.....	97
I.2.1.1.	Mécanismes.....	97
I.2.1.2.	Contrainte critique de dispersion.....	99
I.2.2.	Dispersion de la silice Z1165MP.....	100
I.2.2.1.	Détermination du mécanisme de dispersion de la silice Z1165MP par des mesures de sonification.....	101
I.2.2.2.	Littérature : contrainte critique de dispersion de la silice Z1165MP.....	102
I.3.	Conclusion.....	103
II.	Etude de la dispersion en mélangeur interne.....	104
II.1.	Partie expérimentale.....	104
II.1.1.	Principe des essais.....	104
II.1.1.1.	Tamissage des silices.....	104
II.1.1.2.	Réalisation des mélanges.....	105
II.1.2.	Calcul des contraintes générées dans le mélangeur.....	106
II.1.3.	Technique d'analyse.....	107
II.1.4.	Mélanges réalisés.....	107
II.2.	Résultats et discussion.....	108
II.2.1.	Comparaison Z1115MP/Z1165MP.....	108

II.2.2.	Effet des paramètres de mélangeage	110
II.2.2.1.	Mélanges à base de silice Z1115MP	111
II.2.2.2.	Mélanges à base de silice Z1165MP	112
II.2.3.	Effet des dimensions des agglomérats	113
II.3.	Conclusion	115
CHAPITRE VI : EFFETS DE DIFFERENTS PARAMETRES SUR LA DISPERSION ... 117		
I.	Effet du greffage de la silice par un agent de recouvrement	117
I.1.	Introduction	117
I.2.	Résultats	117
I.2.1.	Mécanisme de dispersion	118
I.2.2.	Critère de dispersion	118
II.	Effet de l'infiltration	120
II.1.	Introduction	120
II.2.	Mode opératoire	120
II.3.	Résultats	120
II.3.1.	Mécanisme de dispersion	120
II.3.1.1.	Observation du mécanisme	120
II.3.1.2.	Discussion à propos du mécanisme de délitement	121
II.3.2.	Critère de dispersion	123
II.3.2.1.	Evolution de la contrainte critique de délitement	123
II.3.2.2.	Discussion sur l'évolution de la contrainte critique de délitement en fonction du rayon des agglomérats	124
III.	Effet de la concentration en charges	125
III.1.	Introduction	125
III.2.	Approche numérique	125
III.2.1.	Trajectoire des particules	126
III.2.2.	Evolution des contraintes normales subies par les particules	127
III.3.	Partie expérimentale	129
III.3.1.	Préparation des échantillons	129
III.3.2.	Déroulement des observations	129
III.4.	Résultats et discussion	130
III.4.1.	Mélanges à base de billes de verre de diamètre $56 < D < 70$ microns	130
III.4.1.1.	Mécanisme observé	130
III.4.1.2.	Cinétiques de dispersion	130
III.4.2.	Mélanges à base de billes de verre de diamètre $3,5 < D < 7$ microns	132
III.4.2.1.	Cas de la silice Z1115MP	132
III.4.2.2.	Cas de la silice Z1165MP	133
IV.	Conclusion	135
IV.1.	Résumé des résultats	135
IV.2.	Application à la dispersion en mélangeur interne	136
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES		
137		
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		
141		
ANNEXE		
149		

INTRODUCTION

I. CONTEXTE

La silice est de plus en plus largement utilisée comme charge renforçante dans les élastomères pour les pneumatiques. Elle confère au matériau final des propriétés mécaniques intéressantes : diminution de la résistance au roulement et de l'échauffement lors du roulage, augmentation de l'adhérence sur sol mouillé.

L'un des paramètres décisifs dans le renforcement des élastomères est la taille des particules renforçantes. Plus les particules sont petites, plus la surface développée de contact charge-polymère est grande et plus le renforcement est effectif. Or, en sortie de synthèse, la silice se présente sous forme de granulés ou de microperles ayant des tailles pouvant aller du micron au millimètre. L'amélioration des propriétés passe donc par l'optimisation de la dispersion (réduction de la taille) de la charge dans la matrice élastomère lors de l'étape de malaxage, jusqu'à l'échelle du micron, voire de la dizaine ou centaine de nanomètres.

Le second paramètre crucial pour le renforcement est la chimie des particules renforçantes. En effet, il est important d'avoir une forte interaction à l'interface charge renforçante - matrice élastomère pour optimiser les propriétés mécaniques des mélanges. Or, la silice a peu d'interactions naturelles avec les élastomères. En effet, à même taille de particule, la silice utilisée seule ne permet pas d'obtenir le même degré de renforcement que le noir de carbone [SAE 04]. L'utilisation d'un agent de couplage est donc indispensable lors de la mise en œuvre de mélanges à base de silice. Il permet de réduire le caractère hydrophile de la silice et produit des liaisons covalentes entre la charge et les chaînes du polymère.

II. PROBLEMATIQUE

L'étape de malaxage se passe en industrie en mélangeur interne où l'écoulement de la matrice élastomère est particulièrement complexe et n'est pas observable.

Pour mieux comprendre et visualiser en temps réel le comportement d'objets sous l'effet d'un écoulement, il est donc nécessaire d'utiliser des outils rhéo-optiques. Ces outils permettent de visualiser en direct et in situ le comportement d'objets suspendus dans des fluides soumis à un cisaillement. Ce type de dispositif a été utilisé pour étudier les mécanismes de dispersion du noir de carbone dans les élastomères [COL 04] et a permis de mettre en évidence les paramètres hydrodynamiques et intrinsèques à cette charge déterminants pour la dispersion.

La silice a été moins étudiée pour ces aspects et il n'existe pas à l'heure actuelle de modèle qui permette de définir clairement les paramètres qui jouent sur la dispersion de cette charge et le rôle de l'agent de couplage dans le processus de dispersion.

III. OBJECTIFS ET DEMARCHE

L'objet de cette thèse est de déterminer les conditions et cinétiques de dispersion de la silice en suspension dans une matrice élastomère soumise à un cisaillement. L'influence des paramètres hydrodynamiques tels que le taux de cisaillement appliqué, la taille des agglomérats de charge et la concentration en charges et des paramètres intrinsèques au couple charge/élastomère tels que le type de silice et la modification de sa surface par un agent de surface pour modifier son affinité avec l'élastomère est étudiée.

La démarche suivie pour caractériser la dispersion de la silice comprend plusieurs étapes qui font les sujets des chapitres de ce manuscrit :

✓ Comportement rhéologique et écoulement de l'élastomère. Connaître la rhéologie de la matrice est indispensable pour pouvoir remonter aux contraintes hydrodynamiques macroscopiques subies par la charge lorsqu'elle est en suspension dans la matrice en écoulement. Des mesures rhéologiques ont été faites sur différents rhéomètres, en cisaillement continu et dynamique.

D'autre part, les études de dispersion se faisant en continu et à des taux de cisaillement élevés dans une cellule rhéo-optique contra-rotative plan-plan, il s'agissait de développer un système permettant de faire des mesures dans des conditions d'écoulement stables et reproductibles.

✓ Etude des cinétiques d'infiltration et greffage de la silice par un agent de recouvrement. Les agglomérats de silice étant très poreux, les chaînes d'élastomères peuvent s'infiltrer à l'intérieur des porosités. Ce phénomène peut modifier la cohésion de la charge et la manière dont les contraintes hydrodynamiques sont transmises au sein de celle-ci. Ainsi, l'infiltration est un paramètre à prendre en compte dans l'étude des mécanismes de dispersion. L'effet de la nature de la charge sur les cinétiques d'infiltration a été étudié.

D'autre part, le greffage de la silice par un agent de recouvrement a été réalisé afin de caractériser l'effet du greffage de la silice par un agent de couplage sur les mécanismes de dispersion. Ce type d'agent se greffe sur la surface de la silice via le même mécanisme qu'un agent de couplage. La seule différence réside dans la non réactivité de la molécule avec les chaînes élastomères. L'agent de recouvrement est donc idéal si l'on veut se focaliser sur l'effet de la réaction silice-silane sur la dispersibilité de la charge. Les silices greffées ont été caractérisées pour notamment connaître le rendement de greffage. L'effet du greffage des silices sur les cinétiques d'infiltration a également été étudié.

✓ Etude de la dispersion en milieu dilué. Le cœur de notre étude concerne l'étude des mécanismes de dispersion de la silice dans un élastomère.

Dans un premier temps, une étude a été menée à l'aide de la cellule rhéo-optique contra-rotative pour permettre d'identifier et de quantifier les mécanismes de dispersion propres à la silice lorsqu'elle est suspendue dans une matrice soumise à un cisaillement simple.

La dispersion en milieu dilué a aussi été caractérisée dans un mélangeur interne. Plusieurs mélanges ont été réalisés en faisant varier le taux de cisaillement pour déterminer les contraintes critiques nécessaires à une dispersion optimale. Des échantillons des différents mélanges ont été prélevés et observés en microscopie optique et électronique en transmission. L'analyse des observations permet de déterminer les états de dispersion finaux et d'évaluer la qualité de la dispersion, en fonction des conditions de mélangeage. Les résultats sont comparés à ceux obtenus en cisaillement simple.

✓ Effet de différents paramètres sur la dispersion. Lors de la réalisation de mélanges à base de silice, plusieurs phénomènes concomitants ont lieu dans le mélangeur: infiltration des agglomérats de charges par les chaînes de polymère, réaction de l'agent de couplage sur les agglomérats, collisions des agglomérats entre eux. Ces différents phénomènes ont un impact sur les états de dispersion en sortie de mélangeur. Les effets de chacun de ces phénomènes sur les critères et mécanismes de dispersion sont caractérisés en étudiant séparément la dispersion dans la cellule rhéo-optique :

- d'agglomérats pré-greffés par l'agent de recouvrement,
- d'agglomérats intégralement infiltrés par l'élastomère,
- d'agglomérats en suspension dans une matrice chargée en billes de verre, pour simuler le milieu concentré.

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE GENERALE

I. GENERALITES

Un pneumatique est un produit complexe de haute technologie qui rassemble plus de 200 matériaux. Il est constitué d'une enveloppe qui comprend plusieurs éléments essentiels [MIC 02]:

- la bande de roulement est la partie du pneumatique en contact avec le sol qui comporte la "structure" pour évacuer l'eau. Le mélange qui la constitue doit être adhérent sur tous types de sols, résister à l'usure, à l'abrasion et doit s'échauffer faiblement,
- les flancs sont les parties latérales du pneumatique. Ils sont résistants aux déformations répétées, à la déchirure et aux attaques chimiques de l'oxygène et de l'ozone,
- la carcasse est le support de la bande de roulement. Elle est constituée de nappes en acier et en nylon enrobées de caoutchouc. L'ensemble appelé ceinture assure la résistance à l'étirement du pneumatique sous l'effet de la centrifugation ou du gonflage,
- la zone d'accrochage en forme de talon assure la liaison mécanique entre la jante et le pneumatique. Elle est constituée d'une tringle formée d'un enroulement de câbles d'acier à haute résistance enrobés d'une gomme de remplissage.

Le schéma de la Figure I-1 présente les différentes parties du pneumatique que nous venons de définir.

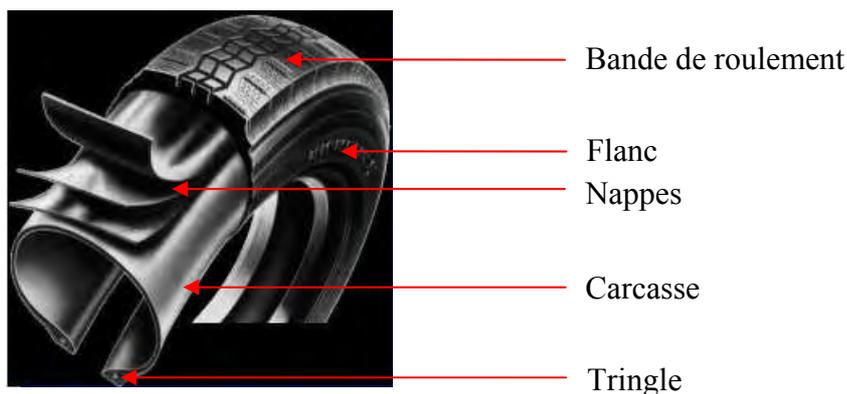


Figure I- 1: Schéma d'un pneumatique radial. Extrait de [CAN 05]

La partie du pneumatique concernée dans le cadre de notre étude est la bande de roulement. Elle est composée d'un mélange réalisé en industrie en mélangeur interne. L'optimisation de ses propriétés passe par la maîtrise de l'étape de mélangeage et une bonne définition de la formulation du mélange. Ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

II. LES MELANGES A BASE DE SILICE POUR LA BANDE DE ROULEMENT

II.1. MISE EN OEUVRE DES MELANGES

II.1.1. FORMULATION

Un grand nombre d'ingrédients entre dans la formulation des mélanges pour la bande de roulement. Le Tableau I-1 présente un exemple de composition de mélange à base de silice [CAN 05], [OTT 05], [NID 03], [VAN 05].

Ingrédient	Composition (g)
SBR	100
Silice	50-80
Agent de couplage	5-8
Huile	40-60
Antioxydant	3-4
Antiozonant	1-3
Soufre	1-3
Activateur	1-2
Accélérateur	1-2

Tableau I-1 : Exemple de composition de mélange pour la bande de roulement des pneumatiques

Chaque ingrédient a une utilité propre :

✓ Les élastomères tels que le copolymère styrène-butadiène (SBR) possèdent des propriétés mécaniques spécifiques intéressantes : élasticité, déformabilité, imperméabilité, bonne adhérence et capacité à absorber les irrégularités du sol et à amortir les chocs. Mais ces propriétés ne sont pas suffisantes pour des applications telles que le pneumatique (principal consommateur d'élastomères), où le matériau subit d'importantes contraintes et où les performances requises sont nombreuses : résistance à l'usure, adhérence...

✓ Les charges renforçantes telles que la silice ou le noir de carbone sont donc introduites dans la matrice élastomère pour améliorer les propriétés d'usage du pneumatique, telles que l'adhérence ou la résistance à la rupture. Pour optimiser le renforcement, il s'agit de créer un maximum d'interface entre l'élastomère et la charge et de maximiser la cohésion à cette interface. Les propriétés de la charge, sa dispersion et sa distribution au sein de la matrice élastomère sont des paramètres déterminants. Dans le cas où la charge renforçante est la silice, des problèmes se posent au niveau de la mise en œuvre des mélanges : faible degré de dispersion et faible affinité chimique avec les élastomères.

✓ Un agent de couplage est donc nécessaire dans le mélange. Il facilite la dispersion de la silice et augmente l'adhésion à l'interface silice-élastomère.

✓ Les huiles sont introduites dans le mélange pour réduire les coûts de production et faciliter la mise en œuvre sans diminuer les propriétés physiques du matériau final.

✓ Le soufre, utilisé comme agent de réticulation sert à empêcher l'écoulement du matériau après sa mise en forme. La réticulation se fait par cuisson (température de 150°C au

minimum), pour apporter au système l'énergie nécessaire pour que des liaisons covalentes s'effectuent entre le soufre et les chaînes de l'élastomère. La réticulation permet de fixer la forme du matériau final. Lorsque le soufre est utilisé seul, la cinétique de réticulation est très lente. C'est pour cela que des agents activateurs et accélérateurs de réticulation sont ajoutés dans la formulation du mélange.

✓ Les agents antioxydants et antiozonants sont utilisés pour protéger l'élastomère, sensible à l'oxygène et à l'ozone qui dégradent les liaisons covalentes de ses chaînes.

II.1.2. MELANGEAGE

Le mélangeage est déterminant pour le renforcement. Cette étape a pour but de mélanger intimement les différents produits qui entrent dans la composition du matériau final.

Deux mécanismes simultanés et déterminants pour le renforcement ont lieu dans le mélangeur :

✓ Le mélangeage dispersif : fractionnement des agglomérats initiaux en objets de plus petite taille : les agrégats. Plus la taille des objets résultant de la dispersion est petite, plus la quantité d'interface générée entre les charges et la matrice est grande,

✓ Le mélangeage distributif : homogénéisation de la répartition spatiale des charges pour assurer des propriétés uniformes au matériau final.

Différents états de distribution et de dispersion des charges dans l'élastomère sont schématisés sur la Figure I-2. Le renforcement est optimal lorsqu'on a une bonne dispersion et une bonne distribution. Une mauvaise dispersion et une mauvaise distribution génèrent des effets indésirables avec une baisse des performances physiques et mécaniques du produit final.

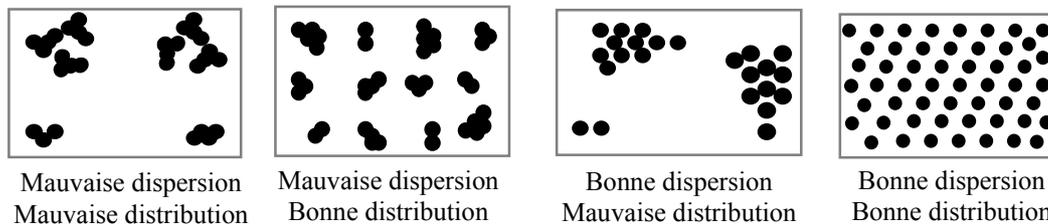


Figure I- 2: Représentation schématique des états de dispersion et de distribution. Selon [MAN 97]

L'introduction des ingrédients du mélange dans le mélangeur se fait suivant un protocole bien établi. Le Tableau I-2 donne un exemple de cycle de mélangeage simplifié.

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

Tableau I- 2: Exemple de cycle de mélangeage industriel [DIE 05], [GUY 05]

Comme le montre ce tableau, il est possible de contrôler et de modifier un certain nombre de paramètres pendant le mélangeage pour optimiser les propriétés du matériau final et faciliter la mise en œuvre :

✓ La silice est introduite en deux temps pour éviter les pertes de matière à cause de sa nature pulvérulente,

✓ Le contrôle de la température est déterminant dans le cas des élastomères chargés avec de la silice puisque c'est elle qui active les réactions chimiques qui ont lieu entre la silice, le silane et l'élastomère. La température dans le mélangeur dépend de la consigne donnée, mais également de la chaleur générée par l'auto-échauffement du mélange. A partir de 100°C, l'eau adsorbée en surface des silices est évaporée [ILE 79], au-delà, et jusqu'à 150°C, les réactions entre le silane et la silice ont lieu [HUN 98]. Il est important de ne pas dépasser les 150°C en mélangeur pour ne pas activer la vulcanisation,

✓ La vitesse des rotors détermine le taux de cisaillement appliqué au mélange et donc l'intensité des forces hydrodynamiques subies par les agglomérats de silice.

Le renforcement des élastomères par les charges a été étudié en profondeur dans de nombreux travaux et il est acquis que ce phénomène est dépendant, outre du process, des propriétés des matériaux du mélange et en particulier des charges renforçantes [FRO 05].

II.2. L'UTILISATION DE LA SILICE COMME CHARGE RENFORÇANTE

II.2.1. GENERALITES

L'utilisation de la silice, issue du sable, a été longtemps réservée à des pneumatiques spéciaux, en particulier pour engins de génie civil, en raison de la résistance à la déchirure qu'elle confère à certains mélanges. En revanche, elle ne permettait pas d'obtenir une résistance à l'usure et une adhérence comparables à celles des mélanges renforcés au noir de carbone. Depuis 1992, et le développement des "pneus verts" par Michelin, l'utilisation de la silice comme agent de renforcement pour la conception de pneumatiques s'est répandue [MIC 02]. La silice utilisée dans ces pneumatiques a été développée par Rhodia et est issue de la génération de silices dites hautement dispersibles. Utilisées en combinaison avec des agents de couplage, elles présentent une meilleure dispersibilité et une meilleure affinité avec les

élastomères par rapport aux silices traditionnelles. Les propriétés qu'elles confèrent au matériau final sont particulièrement intéressantes [VAN 05], [GUY 06]. Elles améliorent l'adhésion du pneumatique sur surface humide et glacée, augmentant ainsi la sécurité des usagers. Elles améliorent la résistance à l'usure allongeant ainsi la durée de vie du pneumatique. Enfin, elles réduisent la résistance aux roulements et par voie de conséquence la consommation de carburant. En effet, la résistance aux roulements représente 20% de la consommation de carburant, le reste de la consommation servant principalement à lutter contre la résistance de l'air (aérodynamique), à accélérer (inertie) et à gravir les pentes (gravité). Les premiers "pneus verts" ont permis de réduire de 4% la consommation des véhicules.

Le schéma de la Figure I-3 présente l'amélioration des propriétés que présentent les mélanges à base de silice hautement dispersible en comparaison de ceux à base de silice traditionnelle ou de noir de carbone.

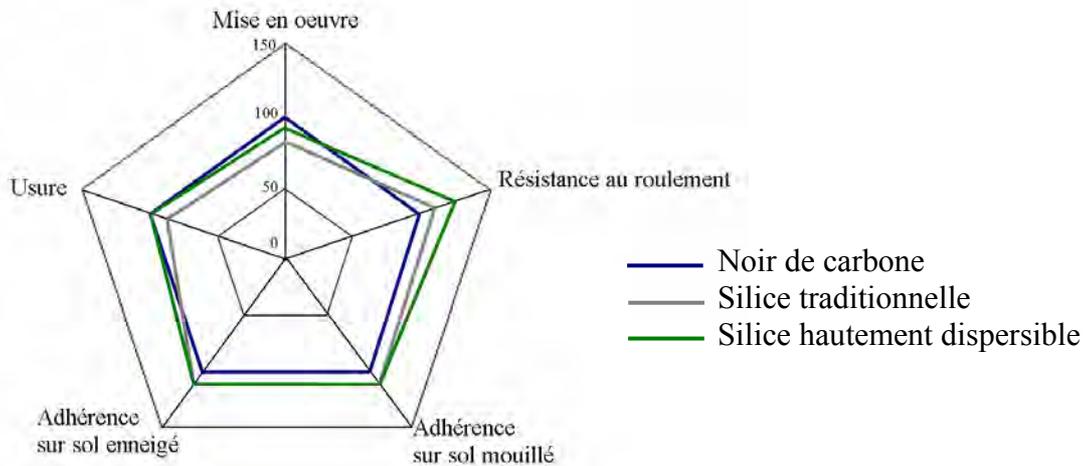


Figure I- 3: Propriétés des élastomères chargés à base de noir de carbone, silice traditionnelle et silice hautement dispersible. Selon [GUY 06]

II.2.2. LA SILICE PRECIPITEE

II.2.2.1. Synthèse

Développée au début des années 1940 comme charge de renforcement blanche pour les caoutchoucs, la silice précipitée représente aujourd'hui 80% de la production des silices synthétiques. Utilisée seule ou en association avec le noir de carbone, les 2/3 de sa production sont dédiés au renforcement des élastomères.

La silice précipitée amorphe est obtenue par l'action d'un acide sur une solution de silicate de sodium suivant la réaction (1), puis par une réaction d'hydrolyse (2)



La polycondensation de l'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$ donne naissance à des germes de silice. Suite à la formation de ces germes, la synthèse se poursuit en plusieurs étapes au cours desquelles la structure, la taille et la chimie de surface de la silice sont définies [ILE 79] :

✓ croissance : étape où la taille de la particule élémentaire est définie, en fonction des conditions de pH. En milieu acide, on favorise la formation de particules de petite taille, tandis qu'en milieu basique, on forme des particules de plus grande taille. Les particules élémentaires sont assimilées à des sphères non poreuses,

✓ agrégation : des liaisons chimiques siloxanes (Si-O-Si) se forment entre particules élémentaires pour former des agrégats, structures indestructibles,

✓ agglomération : au cours de la précipitation, des liaisons hydrogènes se forment entre les agrégats pour former les agglomérats, structures pouvant être fractionnées pendant le malaxage,

✓ filtration, lavage et séchage,

✓ mise en forme (poudre, granulé, microperle).

La Figure I-4 représente l'évolution de la taille et de la morphologie de la silice aux différentes étapes de sa synthèse. Les procédés de mise en forme sont également déterminants dans la définition des propriétés des charges.

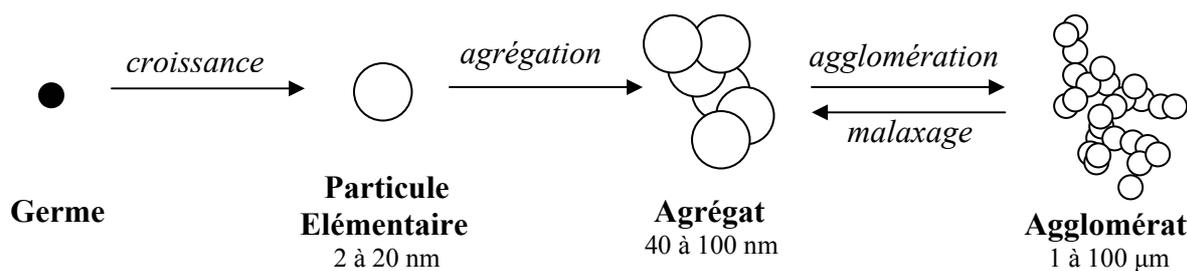


Figure I- 4: Morphologie de la silice

Pour désigner les charges renforçantes telles qu'elles se présentent après leur mise en forme, on parlera d'agglomérats. Dans le cas de charges sphériques, le terme de microperles pourra être employé.

La synthèse et la mise en forme des charges définissent un certain nombre de propriétés morphologiques et physico-chimiques qui jouent sur le degré de renforcement.

II.2.2.2. Propriétés morphologiques [ILE 79]

La surface spécifique détermine l'aire de contact entre la charge et l'élastomère. Elle est inversement proportionnelle à la taille des particules élémentaires. Ainsi, plus la surface spécifique est élevée, plus la quantité d'interface des charges avec l'élastomère est importante et donc plus le renforcement est important.

La structure de la charge correspond à la manière dont les particules élémentaires s'empilent pour former un agrégat ou un agglomérat. Plus la charge a une structure haute, plus

le nombre de contacts et liaisons entre agrégats est faible entraînant une diminution de la cohésion dans les agglomérats formés. Inversement, des agrégats très denses formeront des agglomérats très cohésifs, difficiles à disperser.

La Figure I-5 illustre les notions de surface spécifique et de structure.

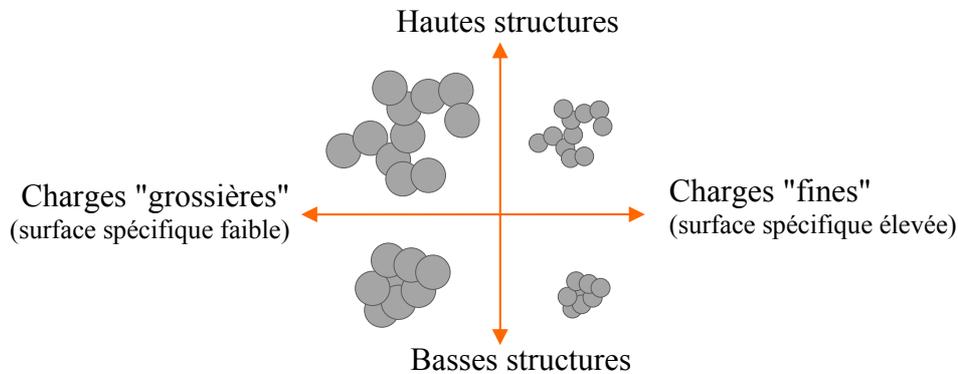


Figure I- 5: Illustrations des notions de surface spécifique et de structure. Selon [CAN 05]

II.2.2.3. Propriétés physico-chimiques [LEG 98]

La connaissance de la concentration et de la nature des fonctions chimiques en surface de la silice est également un facteur important pour le renforcement. Les principaux groupements présents en surface de la silice sont les siloxanes (Si-O-Si) et les silanols (SiOH). Les siloxanes ne jouent aucun rôle dans la réactivité de la silice. Par contre, en présence d'eau, ils peuvent s'hydrolyser pour former des groupements silanols. Les silanols peuvent se présenter sous plusieurs configurations (isolés, géminés ou associés), illustrées par la Figure I-6. Les silanols isolés ont un groupement hydroxyle rattaché à un atome de silicium. Les silanols vicinaux possèdent deux groupements hydroxyles, chacun porté par un atome de silicium différent. Ils sont assez proches pour se lier entre eux par liaison hydrogène. Les silanols géminés possèdent deux groupements hydroxyles rattachés au même atome de silicium.

En déterminant le taux de silanols présents sur la surface, on a une information sur la quantité de fonctions qui peuvent réagir, ou interagir avec l'élastomère. La détermination de ce taux peut être faite par Analyse ThermoGravimétrique puisqu'il existe une bonne corrélation taux de silanols/taux d'eau adsorbée, ou par adsorption de molécules de méthanol sur les sites silanols.

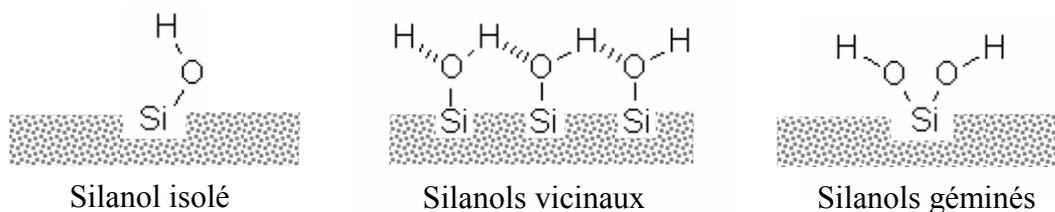


Figure I- 6: Représentation des différentes configurations de silanols. Selon [LEG 98]

II.2.3. NECESSITE D'UTILISER UN AGENT DE COUPLAGE

Les groupements silanols, quelle que soit leur configuration, ont tendance à se lier entre eux par liaison hydrogène si les distances qui les séparent le permettent. Cette forte réactivité surfacique présente un handicap lors de la dispersion des charges et par conséquent au niveau du renforcement de l'élastomère. Pour palier ce problème, il est nécessaire de traiter la silice pour diminuer les interactions charge-charge et augmenter l'affinité charge-élastomère.

Un agent de couplage est donc utilisé. Il joue le rôle de pont entre la silice et l'élastomère. Il a deux fonctions : en se greffant sur la silice, il réduit son caractère hydrophile et facilite la dispersion de la charge dans la matrice ; en réagissant avec l'élastomère, il renforce la liaison charge-élastomère pour améliorer les propriétés mécaniques du matériau final (Figure I-7).

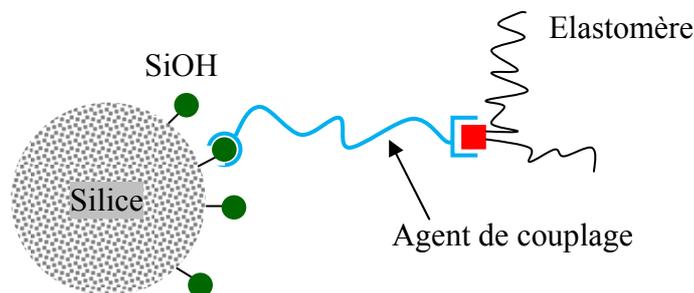


Figure I- 7: Schéma du mécanisme d'action d'un agent de couplage. Selon [MIC 02]

L'agent de couplage le plus utilisé dans l'industrie du caoutchouc est le bis(triéthoxy-silyl-propyl)tétrasilane ou TESPT. Il possède 6 groupements éthoxy. Ces groupements réagissent avec les silanols en surface de la silice : c'est la silanisation. D'autre part, les fonctions tétrasulfanes forment des liaisons S-C avec l'élastomère. La Figure I-8 présente les réactions de cet agent avec la silice et avec le SBR.

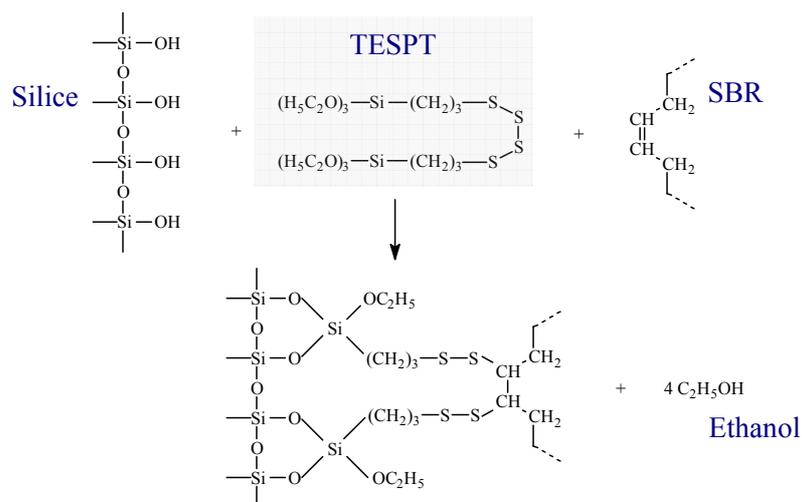


Figure I- 8: Schéma des réactions du TESPT. Selon [LAP 99]

En moyenne, 4 des 6 groupements éthoxy du TESPT réagissent avec les silanols de la silice [CAS 05]. Les autres groupements ne réagissent pas ou condensent avec des silanes adjacents.

Dans ce paragraphe nous avons présenté les généralités sur la formulation et la mise en œuvre des mélanges, en soulignant l'importance de la dispersion lors du mélangeage. Nous avons également montré l'intérêt de l'utilisation de la silice comme charge renforçante, en combinaison avec un agent de couplage. Les principales propriétés de la silice et le mode d'action de l'agent de couplage ont été abordés. Dans le paragraphe suivant, nous nous focalisons sur la réaction de greffage du silane sur la silice et présentons les méthodes de traitement ex-situ et les techniques de caractérisation des silices greffées.

III. LE GREFFAGE DE LA SILICE PAR UN AGENT DE COUPLAGE

La réaction silice-silane s'appelle la silanisation. En industrie, la silanisation est une réaction qui se passe in-situ, en mélangeur interne. Le silane est introduit en même temps qu'une partie de la silice. Pour étudier l'effet du greffage sur les propriétés de la silice, des traitements ex-situ sont réalisés.

Qu'elle se passe en mélangeur interne ou non, la silanisation se passe en plusieurs étapes. Voici un exemple dans le cas d'un éthoxysilane [DIE 05], [HUN 97], [HUN 98] :

- ✓ diffusion des molécules de silane sur les sites actifs de la silice,
- ✓ adsorption des molécules sur la surface de la charge,
- ✓ hydrolyse des groupements éthoxy du silane. Cette étape est nécessaire pour l'amorçage de la silanisation. Elle s'accompagne d'un dégagement d'éthanol,
- ✓ réactions des groupements éthoxy :
 - réaction primaire : greffage d'un éthoxy sur les groupements silanols de la charge,
 - réaction secondaire : réaction des éthoxys non encore réagi présents sur les molécules greffées avec les silanols de la charge à proximité ou polycondensation avec les groupes éthoxy voisins.

III.1. METHODES DE GREFFAGE

Il existe différentes méthodes pour le greffage de surfaces inorganiques par un silane : modification chimique en phase gazeuse, par mélangeage à sec ou encore en solution (en milieu aqueux ou solvant).

La modification chimique en phase gazeuse consiste à faire réagir dans un réacteur le silane et la silice. La silice subit une agitation permanente générée par un courant turbulent gazeux (azote). Le silane est injecté dans le système sous forme gazeuse. La température de réaction est uniforme et est de l'ordre de 200°C. Cette méthode est particulièrement adaptée pour les silanes volatiles ou gazeux [HAU 94], [VAN 95], [SLA 00].

Le mélangeage à sec consiste à mélanger directement les charges avec le silane, à température ambiante. La température est ensuite augmentée pour amorcer la silanisation. Cette méthode est adaptée pour les silanes volatiles qui se répartissent rapidement sur les sites actifs des charges. Concernant les éthoxysilanes, la migration sur les sites silanols est rapide également, mais l'hydrolyse des groupements éthoxy et leur réaction avec la surface de la charge est longue. La silanisation complète peut prendre plusieurs jours [PLU 82].

La plus simple, la plus rapide et la plus courante des méthodes de laboratoire pour le greffage de la silice par un éthoxysilane est le greffage dans un solvant organique [PLU 82]: mélangeage de la silice dans une solution de silane dilué dans un solvant organique. En milieu solvant, les silanes sont hydrolysés avant de se condenser avec les silanols de la surface. De nombreux auteurs y font référence [VAN 95], [KRY 97], [HUN 98], [KHA05], [CAS 05], [LOP 05].

Le mode opératoire de greffage se décompose en plusieurs étapes :

- ✓ mélangeage de la charge dans une solution de silane dilué dans un solvant organique, à température ambiante, pour laisser le silane imprégner la surface de la silice,
- ✓ évaporation du solvant sous agitation et en température,
- ✓ réaction des molécules de silane avec la surface de la silice toujours sous agitation et en température,
- ✓ filtration, rinçage et séchage des échantillons greffés pour éliminer toute trace résiduelle de solvant. Le séchage se fait en étuve sous vide d'air.

Les solvants les plus couramment utilisés pour le greffage des silices par le TESPT sont le toluène [VAN 95], [KHA 05], [LOP 05], le dichlorométhane [CAS 05], ou encore un mélange méthanol/eau [KRY 97]. Les dispositifs employés doivent remplir deux fonctions : agiter la solution pour homogénéiser la répartition des molécules de silane et chauffer pour extraire le solvant.

III.2. CARACTERISATION DU GREFFAGE

III.2.1. VITESSE DES REACTIONS DE GREFFAGE

✓ L'éthanol étant un produit de la réaction de greffage, il est possible de suivre l'évolution de la silanisation en mesurant au cours du temps le taux d'éthanol dégagé. Hunsche et al. [HUN 98] ont effectué cette mesure par chromatographie en phase liquide (HPLC). Ils réalisent en simultané, dans plusieurs flacons et dans les mêmes conditions (température, taux de silane et solvant identiques), le greffage de la silice. A intervalles de temps régulier, un flacon est prélevé. Une partie de la solution est récupérée et les quantités d'éthanol dégagé et de silane non réagi sont déterminées par HPLC.

Dans un mélangeur interne, l'évolution de la silanisation peut également être suivie en connectant directement un spectromètre au conduit d'évacuation des gaz [LIM 05].

III.2.2. RENDEMENT DE GREFFAGE

✓ RMN [HUN 97]

La Résonance Magnétique Nucléaire du ^{29}Si permet de caractériser la chimie de surface de la silice. Elle donne une information en terme de nombre de groupements silanols ayant réagi. En premier lieu, le spectre RMN d'une silice brute est établi. Il renseigne sur le type de groupements silanols présents en surface de la silice et sur leurs proportions. La mesure de RMN est ensuite faite sur une silice greffée. Le spectre obtenu est comparé au spectre de la silice brute. La différence entre les intensités des pics attribués aux silanols donne la quantité de silanols ayant réagi. Le rendement de greffage correspond au pourcentage de silanols de la silice ayant réagi.

✓ Dosages carbone et soufre [CAS 05]

Les dosages des taux de carbone et de soufre sont réalisés par analyse élémentaire. Ils donnent les pourcentages massiques des éléments carbone et soufre contenus sur la silice : masse de carbone ou soufre élémentaire rapportée à la masse totale de l'échantillon. Le taux de soufre permet de déterminer le nombre de molécules de silane ayant réagi et d'en déduire le nombre équivalent de molécules greffées par unité de surface. Le taux de carbone, rapporté au nombre de molécules de silane greffées, permet de calculer le nombre de pieds éthyloxy ayant réagi par molécule.

Si on prend l'exemple de la structure de la molécule de TESPT : $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-S}_4\text{-(CH}_2)_3\text{-Si-(C}_2\text{H}_5\text{O)}_3$; 4 atomes de soufre sont détectés par molécule greffée. Le nombre d'atomes de carbone détecté dépend de la structure du greffon : pour 4 éthyloxy ayant réagi, 10 atomes de carbone sont détectés.

✓ ATG [RAM 04]

La thermogravimétrie permet de mesurer des variations de masse au sein d'un échantillon soumis à un gradient de température. Connaissant les températures de dégradation des molécules de silane, il est possible de remonter à la masse de silane greffé. Le rendement correspond alors au rapport entre la masse de molécules greffées et la masse de molécules introduites.

III.2.3. PROPRIETES DE SURFACE

L'activité de surface d'une charge renforçante est définie par son énergie de surface, qui peut être décomposée en une partie dispersive (reliée aux interactions élastomère/charge) et une partie spécifique (reliée aux interactions charge/charge) :

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{\text{sp}} \quad I-1$$

En comparaison avec le noir de carbone, la composante dispersive de la silice est faible et la composante spécifique est élevée [WOL 94], ce qui explique la difficulté de la mise en œuvre de mélanges à base de silices brutes, la faible aptitude à se disperser et à renforcer de ces charges.

Le greffage de la silice par un agent de couplage modifie les composantes spécifique et dispersive de son énergie de surface. Il tend à les diminuer [WOL 94], [CAS 05], [CAS 07].

L'évaluation des composantes spécifique et dispersive peut se faire en chromatographie gazeuse inverse.

III.3. EFFET DE DIFFERENTS PARAMETRES SUR LE RENDEMENT ET LES CINETIQUES DE GREFFAGE

Le greffage par voie solvant est affecté par de nombreux paramètres : la concentration en silane, la température, le pH de la silice, le taux d'eau adsorbé en surface de la silice. L'effet de ces différents paramètres peut être étudiée en calculant le rendement de la réaction, mesuré par spectroscopie RMN ^{29}Si sur les silices greffées [HUN 97], mais aussi en déterminant les vitesses des cinétiques de réaction en direct, pendant le greffage, par mesure du taux d'éthanol dégagé [HUN 98] (l'hydrolyse d'une mole d'éthoxy produisant une mole d'éthanol).

✓ Influence du pH de la silice

Lorsque la surface de la silice est basique ou acide, la vitesse de réaction est accélérée et on a un meilleur rendement de greffage que lorsque son pH est neutre [HUN 97], [HUN 98].

✓ Influence de la quantité d'eau adsorbée

En comparant la même silice avec différents taux d'eau adsorbée, Hunsche et al. [HUN 97] montrent que l'efficacité de la réaction est largement réduite lorsqu'il y a peu d'eau en surface de la silice. Les vitesses de réactions sont également diminuées [HUN 98]. La Figure I-9 donne l'évolution dans le temps du nombre de moles d'éthanol dégagé par molécule de silane, pour différents taux d'eau adsorbée sur la surface de la silice.

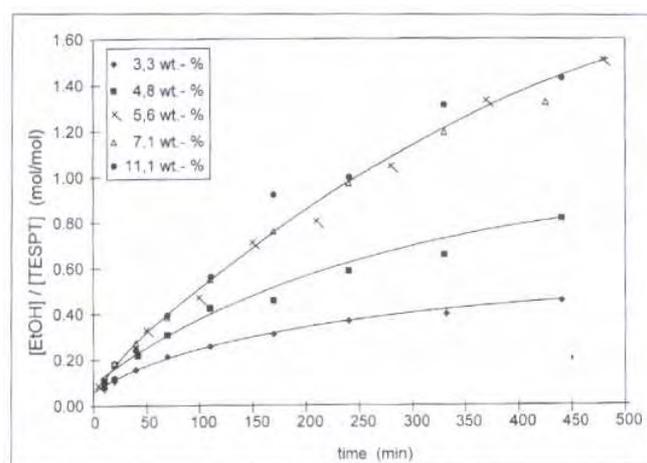


Figure I- 9: Suivi de la silanisation en fonction du taux d'eau adsorbée sur la silice.
Extrait de [HUN 98], reproduit avec la permission de KGK

Ce graphique montre également qu'à partir de 6% d'eau adsorbée, si l'on augmente encore la concentration en eau, cela n'a plus d'influence sur la cinétique de réaction.

✓ Influence du taux de silane

Il est acquis que pour les mélanges, l'utilisation de silane en excès est à éviter. D'une part, pour des raisons économiques et d'autre part parce que l'amélioration des propriétés mécaniques n'est pas proportionnelle au taux de silane. En effet, les propriétés des mélanges sont largement améliorées dès les faibles concentrations en silane et de fortes concentrations peuvent avoir des effets négatifs sur les propriétés du produit final. Le Tableau I-3 illustre bien cette notion et donne la résistance à la rupture de différents mélanges vulcanisés en fonction de leur teneur en TESPT [SAE 05]. Sae-Oui et al. concluent que le taux de silane optimal se trouve entre 5 et 10 pcs (pcs = g de silane pour 100 g de silice).

Taux de silane (pcs)	0	5	10	15	20
Résistance à la rupture (N/mm)	43,9	51	43,3	35,1	35,3

Tableau I- 3: Résistances à la rupture de vulcanisats en fonction de leur teneur en silane. D'après [SAE 05]

Concernant la réaction de greffage en elle-même, Hunsche et al. [HUN 98] montrent que le nombre de moles d'éthanol dégagées par mole de TESPT introduite est plus important à faible concentration en silane (Figure I-10). Mais la réaction secondaire entre éthoxys est moins importante car les molécules de silanes greffées sont trop éloignées. Ainsi, les molécules de silane sont plus "efficaces" lorsqu'elles sont peu nombreuses et on observe moins de condensation des molécules entre elles.

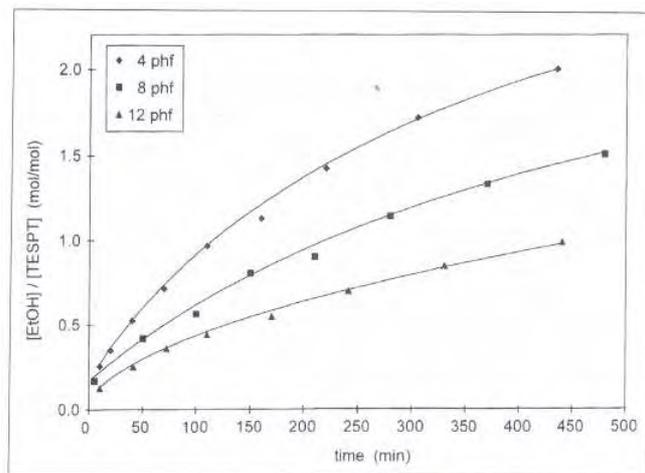


Figure I- 10: Suivi de la silanisation en fonction de la quantité de silane (phf=per hundred filler). Extrait de [HUN 98], reproduit avec la permission de KGK

✓ Influence de la température

En mélangeur, une température élevée et/ou un temps de réaction long améliorent le degré de silanisation [DIE 05] et accélèrent la réaction [HUN 98]. A partir de 60°C, l'hydrolyse et la réaction de greffage deviennent significatives. Au-delà de 120°C, ces réactions sont très rapides. La Figure I-11 donne l'évolution du taux d'éthanol dégagé par molécule de silane, pour différentes températures.

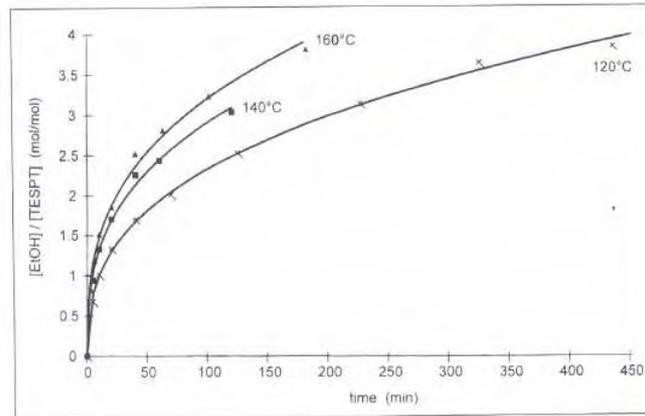


Figure I- 11 : Suivi de la silanisation en fonction de la température de réaction. Extrait de [HUN 98], reproduit avec la permission de KGK

✓ Evolution du greffage dans le temps

La réaction peut évoluer pendant 100 jours après le greffage. Cette évolution est d'autant plus marquée si la silice est stockée à température ambiante et dans des récipients ouverts [HUN 97].

Dans ce paragraphe, nous avons montré les différentes méthodes de greffage ex-situ de la silice par un agent de couplage. Les techniques de caractérisation des silices greffées ainsi que les paramètres influençant sur la silanisation ont été abordés. Dans le paragraphe suivant, nous nous focalisons sur les différents modes de dispersion identifiés dans la littérature.

IV. LA DISPERSION DES CHARGES

Deux principaux modes de dispersion ont été identifiés pour les charges renforçantes traditionnelles : le noir de carbone et la silice. Ils sont représentés par la Figure I-12.

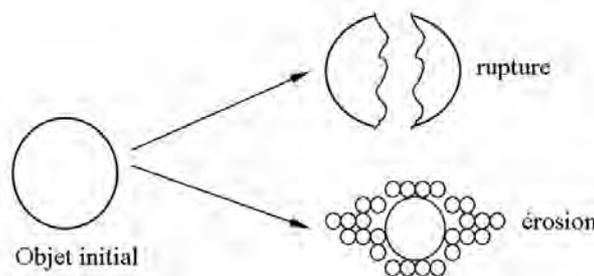


Figure I- 12: Illustration des phénomènes de rupture et d'érosion [SEY 99]

IV.1. MECANISMES DE DISPERSION

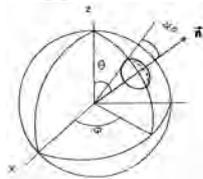
IV.1.1. RUPTURE

La rupture est un mécanisme brutal et rapide qui intervient lorsque les forces induites par l'écoulement sur la surface de la charge atteignent une valeur critique et qui mène à la formation de plusieurs gros fragments. Bolen et Colwell [BOL 58] ont été les premiers à identifier ce mécanisme.

La rupture est le résultat de la compétition entre les forces hydrodynamiques induites par l'écoulement de l'élastomère autour de la charge et les forces de cohésion de la charge. Les forces hydrodynamiques sont déterminées par la géométrie de l'écoulement du fluide autour de la charge lors du cisaillement et par les contraintes qu'il génère. La cohésion de la charge dépend des forces d'interaction particule-particule ou agrégat-agrégat et de l'arrangement des particules élémentaires et des agrégats dans l'agglomérat. Si les forces hydrodynamiques sont supérieures aux forces de cohésion, alors il y a dispersion :

$$\frac{F_H}{F_{COH}} > 1 \quad I-2$$

Les forces hydrodynamiques [BAG 74] ne sont pas les mêmes partout dans l'agglomérat. Elles dépendent de la position du fragment considéré dans l'agglomérat, du rayon de l'agglomérat et de l'écoulement du fluide (viscosité et taux de cisaillement) dans lequel l'agglomérat est immergé.



Si on considère l'agglomérat sphérique ci-contre (illustration extraite de [HOR 92]), le maximum de la composante normale de la force hydrodynamique est obtenue pour $\theta = \pi/4$ et $\psi_0 = \pi/2$. Son expression est donnée par l'équation I-3 :

$$F_H = \frac{5}{2} \eta \dot{\gamma} \pi R^2 \quad I-3$$

avec η la viscosité du fluide, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement appliqué et R le rayon de l'agglomérat.

Les forces de cohésion sont exprimées de deux façons différentes dans la littérature :

- Si l'objet considéré est un agglomérat sphérique composé de petites particules sphériques de même diamètre $D_{particule}$, la force de cohésion est définie de la manière suivante :

$$F_{COH} = \frac{(1-\varepsilon)Hk}{D_{particule}^2} R^2 \quad I-4$$

avec ε la porosité de l'agglomérat, k le nombre de points de contact entre une particule et les particules voisines et H la force de cohésion interparticulaire.

Cette expression est utilisée dans le modèle de fracture planaire [RUM 62] : rupture de l'agglomérat suivant une surface qui le sépare en deux fragments égaux. En combinant I-3 et I-4, la rupture va intervenir lorsque :

$$\eta\dot{\gamma} > \frac{(1-\varepsilon)Hk}{D_{\text{particule}}^2} \quad I-5$$

Pour des agglomérats issus d'un même lot, ε , H , k et $D_{\text{particule}}$ sont des constantes. La contrainte critique de rupture est donc une constante :

$$\tau_C^R = \eta\dot{\gamma} = \text{cste} \quad I-6$$

▪ Si l'objet considéré est un agglomérat ayant une structure hétérogène dans laquelle il existe des branchements entre particules. La force de cohésion est alors proportionnelle au nombre de liens N qu'il existe entre les fragments qui vont se détacher.

$$F_{\text{COH}} = NH \quad I-7$$

avec $N \propto R^m$, $0 < m < 2$ et H la force de cohésion interparticulaire.

Cette expression, proposée par Horwatt et al. [HOR 92] décrit le modèle de fracture irrégulière : la force hydrodynamique subie par l'objet est transmise au sein de l'agglomérat via les liaisons interparticulaires. En combinant I-3 et I-7, la rupture va intervenir lorsque :

$$\eta\dot{\gamma} > HR^{m-2} \quad I-8$$

Ainsi,
$$\tau_C^R = \frac{\text{cste}}{R^{2-m}} \quad I-9$$

Pour les agglomérats denses, le nombre de liens est proportionnel à la surface de fracture ($m=2$), la contrainte critique de rupture est indépendante de la taille de l'agglomérat. Pour les agglomérats très poreux, le nombre de lien est indépendant de cette surface ($m=0$). La contrainte critique de rupture est alors inversement proportionnelle au carré du rayon des agglomérats.

Des études rhéo-optiques menées sur la dispersion du noir de carbone confirment ce modèle de rupture irrégulière. En effet, les observations faites par Collin [COL 04], [COL 05] dans une matrice élastomère in-situ pendant un cisaillement ont montré que la rupture d'un agglomérat isolé (c'est-à-dire en milieu dilué) ne le divise jamais en deux parties égales (Figure I-13). De plus, la caractérisation des mécanismes observés a montré que la rupture est gouvernée par une contrainte critique (τ_C^R) qui est inversement proportionnelle à la taille de l'agglomérat initial (R_0):

$$\tau_C^R = A + \frac{B}{R_0} \quad A \text{ et } B \text{ étant des constantes} \quad I-10$$

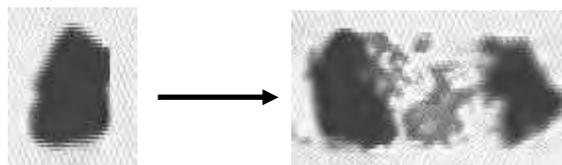


Figure I-13: Observation du mécanisme de rupture du noir de carbone dans le SBR [COL 04],
($R_0=31 \mu\text{m}$, $\dot{\gamma}_C^R = 13,5\text{s}^{-1}$, $\tau_C^R = 131,5 \text{ kPa}$)

La dispersion est donc bien décrite ici par le modèle de rupture irrégulière, en considérant que l'agglomérat a une porosité intermédiaire.

Ce modèle n'a pas été vérifié dans la littérature pour des agglomérats de silice suspendus dans une matrice élastomère. Les seules observations rhéo-optiques du mécanisme de rupture sur des agglomérats de silices [BOH 96], [SCU 05] ont été menées dans des matrices newtoniennes sur des agglomérats artificiels préparés par compaction. Le dispositif rhéo-optique employé est un rhéomètre rotatif transparent cône-plan. Ce dispositif permet d'appliquer un taux de cisaillement constant dans toute la cellule mais il n'est pas possible d'observer en continu le comportement de la charge. Le mécanisme de rupture a été mis en évidence dans ces conditions. Mais il n'existe pas d'observation directe de ce mécanisme ou de critère de dispersion pour des silices industrielles suspendues dans une matrice élastomère.

IV.1.2. ÉROSION

Des études en sortie de mélangeur ont mis en évidence la présence de très petits fragments qui ne peuvent pas être issus du mécanisme de rupture. Shiga et al. [SHI 85] ont été les premiers à proposer un nouveau mode de dispersion pour expliquer la présence de ces fragments : l'érosion. Il s'agit d'un phénomène local, graduel et lent qui se traduit par des arrachements continus de petits fragments de la surface de l'agglomérat de départ. La taille des fragments obtenus est plus petite que pour la rupture.

Les premières études directes de la dispersion d'agglomérats dans un écoulement contrôlé ont permis de confirmer l'existence de ce deuxième mécanisme de dispersion [RWE 90], [RWE 91]. Elles ont montré que, si les conditions d'écoulement sont maintenues constantes, le volume de matière arraché par unité de temps est le même quelle que soit la taille de l'agglomérat parent [RWE 91].

Plus récemment, les études rhéo-optiques menées au CEMEF [AST 01], [COL 04] sur des agglomérats de noir de carbone dans différentes matrices élastomères ont permis d'observer (Figure I-14) et de quantifier le mécanisme d'érosion. Il se fait via le détachement d'un volume constant de fragments par unité de déformation [COL 04], [COL 05]. L'érosion est d'autant plus efficace que la contrainte appliquée est importante :

$$\forall (R_0; \tau_{app}) \quad R_0^3 - R_t^3 = \alpha(\tau_{app} - \tau_C^E)\dot{\gamma}t \quad I-11$$

avec R_0 le rayon initial de l'agglomérat, R_t le rayon de l'agglomérat au temps t , τ_{app} la contrainte appliquée, τ_C^E la contrainte minimale pour avoir de l'érosion ; α donne la variation du taux d'érosion avec la contrainte appliquée.

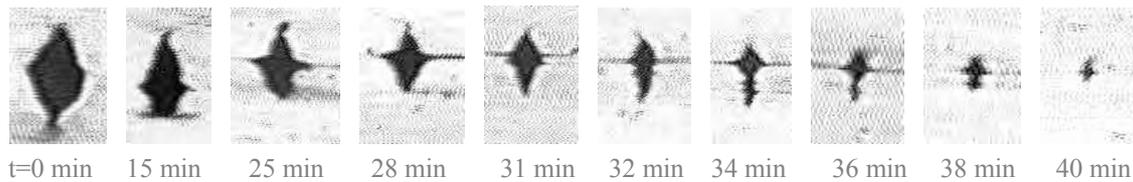


Figure I-14: Séquence d'érosion d'un agglomérat de noir de carbone dans le SBR [COL 04]
($R_0=22 \mu\text{m}$, $\dot{\gamma} = 6\text{s}^{-1}$)

Ainsi, les observations rhéo-optiques sont indispensables pour avancer dans la compréhension des mécanismes de dispersion. Elles permettent de valider les modèles formulés à partir des observations faites en sortie de mélangeur et surtout de déterminer des critères et des lois spécifiques à chaque mécanisme de dispersion.

IV.2. EFFET DE DIFFERENTS PARAMETRES

IV.2.1. EFFET DE L'INFILTRATION

Les modèles de dispersion présentés ci-dessus concernent des agglomérats "secs" (c'est-à-dire des agglomérats non infiltrés par la matrice). Mais, dans l'étude des mécanismes de dispersion de charges poreuses suspendues dans des fluides en écoulement, la pénétration du fluide dans les pores de l'agglomérat doit être considérée puisqu'elle intervient dès lors que les deux matériaux sont mis en contact. Ce phénomène peut modifier la cohésion de l'agglomérat et la manière dont les forces hydrodynamiques sont transmises au sein de celui-ci.

Hess et al. [HES 84] ont montré que l'addition d'huile dans des mélanges à base de noir de carbone avait des effets négatifs sur l'état de dispersion final. Les agglomérats infiltrés par l'huile deviennent durs et difficiles à disperser.

L'effet de l'infiltration sur les cinétiques de dispersion a été largement abordé, en particulier par l'équipe de Manas-Zloczower. Les fluides utilisés dans leurs études sont newtoniens, il s'agit de poly(diméthylsiloxane) de viscosités différentes. Les observations sont faites en rhéo-optique. Manas-Zloczower et al. ([BOH 94], [LI 95], [BOH 96]) ont observé qu'un faible degré d'infiltration sur des agglomérats de silice ou de noir de carbone entraîne une érosion plus rapide que sur agglomérats secs. Un degré d'infiltration plus important inhibe la dispersion jusqu'à la supprimer complètement lorsque l'infiltration est totale. L'amélioration de la dispersion n'a donc pas lieu à tous les niveaux d'infiltration. Ces premières observations ont permis de mettre en évidence l'existence d'une profondeur critique d'infiltration au-delà de laquelle la dispersion ne peut plus avoir lieu. Ainsi, Yamada et al. [YAM 96], [YAM 97] définissent deux grandeurs caractéristiques de l'infiltration :

✓ L_p : profondeur critique au-delà de laquelle les forces hydrodynamiques générées par le cisaillement ne sont pas transmises jusqu'à l'interface sec/infiltré. L_p est propre à chaque type de charge et dépend de la densité de l'agglomérat : $L_p = \varepsilon^{1/2}$, ε étant la porosité de

l'agglomérat considéré. La structure de la charge et la viscosité de la matrice n'ont pas d'influence sur cette valeur.

✓ δ : profondeur infiltrée au temps t

Si $\delta < L_p$; le fluide présent dans l'agglomérat transmet les forces hydrodynamiques générées par l'écoulement extérieur jusqu'à l'interface sec/mouillé. Une dispersion rapide et des fragments résultants de taille δ sont attendus.

Si $\delta > L_p$; les forces hydrodynamiques générées par le cisaillement ne sont pas transmises jusqu'à l'interface sec/infiltré. La dispersion est ralentie, les fragments arrachés sont petits et proviennent de la zone infiltrée.

La porosité est un paramètre important dans le cadre de la dispersion d'agglomérats infiltrés. Lorsque l'agglomérat est très poreux, l'infiltration peut causer des réarrangements et altérer les forces de cohésion [BOY 05]. De plus, l'écoulement généré par le cisaillement peut aussi avoir lieu dans l'agglomérat et affecter la manière dont les forces hydrodynamiques sont distribuées au sein de celui-ci. Boyle et al. [BOY 05], [GOP 05], [GOP 07] proposent une appellation pour les deux mécanismes de dispersion identifiés, qui dépendent des profondeurs d'infiltration et de la porosité des agglomérats :

- la rupture cohésive intervient lorsque $\delta > L_p$ et correspond à une rupture dans la zone infiltrée,
- la rupture adhésive intervient lorsque $\delta < L_p$ à l'interface sec/infiltré.

Le Tableau I-4 récapitule les types de mécanismes de dispersion observés sur des charges suspendues dans des fluides newtoniens.

Peu ou pas d'infiltration	Infiltration modérée		Infiltration complète
Tout type d'agglomérat	Agglomérats poreux (silice de fumée, noir de carbone)	Agglomérats denses (carbonate de calcium, dioxyde de titane)	Tout type d'agglomérat
Rupture ou érosion via le mode de <i>rupture cohésive</i> dans la zone sèche	Erosion via le mode de <i>rupture adhésive</i> au niveau de l'interface sec/infiltré	Erosion via le mode de <i>rupture cohésive</i> dans la zone infiltrée	Pas de dispersion

Tableau I- 4: Types de mécanismes de dispersion observés en fonction de la nature de la charge et de son degré d'infiltration

Collin [COL 04] a aussi travaillé en rhéo-optique sur des systèmes noirs de carbone/polybutadiène. Elle montre que lorsque l'infiltration est inférieure à une valeur seuil, le taux d'érosion augmente avec l'épaisseur infiltrée. Pour des temps d'infiltration importants, l'érosion est supprimée. Ces résultats sont qualitativement semblables à ceux de la littérature,

obtenus pour des fluides newtoniens. Ses observations lui permettent de proposer une loi d'érosion empirique :

$$R_0^3 - R_t^3 = \alpha \dot{\gamma} t \quad I-12$$

où α est fonction de la profondeur infiltrée au temps t et du rayon initial R_0 de l'agglomérat.

IV.2.2. EFFET DE LA CONCENTRATION EN CHARGES

Pour des soucis de stabilité d'écoulement et de reproductibilité des résultats, la plupart des études rhéo-optiques sur les mécanismes de dispersion sont faites sur des charges isolées suspendues dans des matrices soumises à un cisaillement simple. Ces études ne reflètent pas les conditions réelles que l'on peut retrouver lors du malaxage des ingrédients dans un mélangeur interne où l'écoulement est complexe et le milieu concentré en charges.

Des études en sortie de mélangeur ont montré que la dispersion augmente avec le taux de noir de carbone [COT 84], [LAP 99]. Lapra [LAP 99] a comparé deux échantillons d'une matrice SBR chargée par une même silice à 27 pce et à 55 pce. Les clichés de microscopie électronique en transmission de la Figure I-15 présentent les états de dispersion finaux de ces deux échantillons.

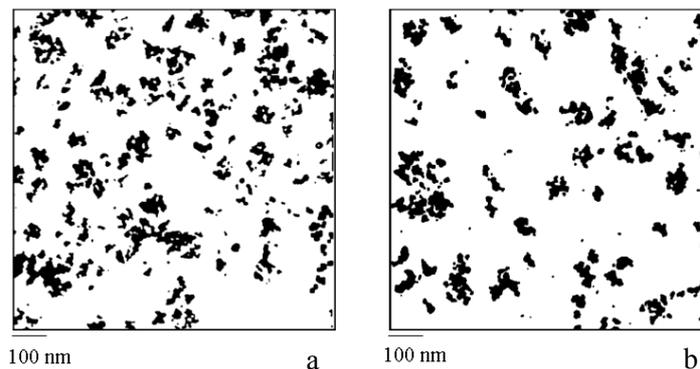


Figure I- 15: Observations de la dispersion des charges dans le SBR pour a : 55 pce de silice et b : 27 pce de silice. Extrait de [LAP 99]

L'état de dispersion est légèrement moins bon lorsque la quantité de silice est plus faible. Le diamètre compact équivalent est plus élevé et les distances entre particules sont plus grandes. Ceci s'explique par le fait que plus on augmente la quantité de silice dans le matériau, plus la viscosité du mélange est grande, donc les contraintes au cours du malaxage sont plus sévères et contribuent à améliorer la qualité de la dispersion.

Les études rhéo-optique ont également permis d'établir que la collision jouait un rôle important dans les mécanismes de dispersion [SEY 99]. Augmenter la concentration en charge revient à augmenter les probabilités de collision et donc à améliorer la dispersion.

Selon Smoluchowsky [SMO 17], la fréquence de collision de particules de même taille, de rayon R , en suspension dans une matrice soumise à un cisaillement est :

$$C = \frac{32}{3} \dot{\gamma} R^3 n^* \quad I-13$$

avec $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement de la matrice, n^* le nombre de particules par unité de volume $n^* = \frac{3\Phi}{4\pi R^3}$ et Φ la concentration volumique en particules.

Collin [COL 04] a utilisé une matrice SBR chargée en billes de verre pour mesurer l'érosion d'un agglomérat de noir de carbone en milieu concentré par rhéo-optique. Les deux mécanismes de dispersion ont été observés: l'érosion a lieu lorsque deux charges entrent en contact, la rupture, lorsqu'un agglomérat est pris en sandwich entre deux autres charges. Dans le cas des fluides newtoniens peu visqueux, l'érosion est seulement due aux collisions qui ont lieu entre l'agglomérat de noir de carbone et les divers projectiles car la force hydrodynamique en milieu dilué est trop faible pour amorcer un mécanisme de dispersion. Les résultats de Collin montrent que le taux d'érosion k du noir de carbone suite aux collisions avec les billes de verre est proportionnel au taux de cisaillement, au volume au carré des billes et au nombre de billes. Soit :

$$k \propto \dot{\gamma} \times R^6 \times n^* \quad I-14$$

Dans les élastomères, les forces hydrodynamiques en milieu dilué sont assez importantes pour éroder l'agglomérat. En concentré, l'érosion est donc induite par les forces hydrodynamiques appliquées sur la charge et les collisions qu'elle subit.

IV.2.3. EFFET DU GREFFAGE

L'utilisation d'un agent de couplage est incontournable dans les mélanges à base de silice. Il facilite la mise en œuvre des mélanges et améliore les propriétés mécaniques du matériau final [HAS 02], [ANS 04], [SAE 04], [ANS 05], [CAS 05], [SAE 06].

En effet, l'écrantage des sites silanols par l'agent de couplage réduit les fortes interactions hydrogène qui font la cohésion de la silice. La viscosité du mélange et donc l'énergie requise pour le malaxage sont donc considérablement réduites par la présence d'un tel agent dans le mélange.

D'autre part, l'amélioration des propriétés mécaniques et dynamiques est due à l'augmentation de la cohésion silice/élastomère, via l'agent de couplage. Une meilleure dispersion, résultat de la diminution des interactions silice/silice, génère également une meilleure qualité du renforcement. Enfin, les agents de couplage tels que le TESPT, possédant des atomes de soufre, interviennent dans la vulcanisation contribuant ainsi également à un meilleur renforcement.

Certains auteurs se sont concentrés sur l'effet du greffage de la silice par un silane sur l'état de dispersion final de la silice dans la matrice. Par de simples observations en microscopie optique d'échantillons de mélange, Lopez et al. [LOP 05] comparent la dispersion d'une silice greffée par un agent de couplage et d'une silice brute dans une matrice de SBR (Figure I-16).

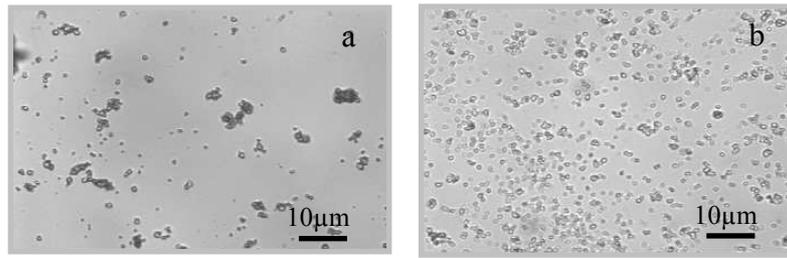


Figure I- 16: Observations de la dispersion des charges dans le SBR, pour a : une silice brute et b : une silice greffée par un agent de couplage. Extrait de [LOP 05]

Ces clichés montrent bien que les états de distribution et de dispersion sont largement améliorés par le greffage de la silice.

Par des observations en microscopie électronique en transmission, Lapra [LAP 99] a de son côté observé l'influence de deux agents de surface (agent de couplage et de recouvrement) sur la dispersion de la charge. Les clichés sont présentés à la Figure I-17.

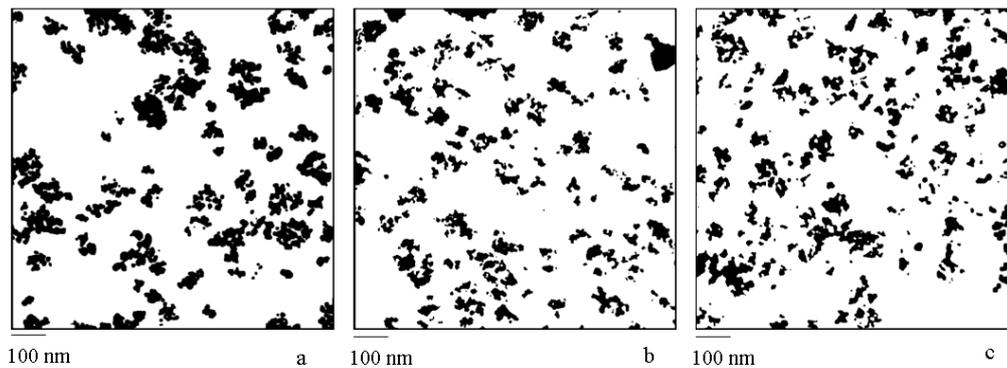


Figure I- 17: Observations de la dispersion des charges à 55 pce dans le SBR, pour a : une silice brute, b : une silice greffée par un agent de recouvrement, c : une silice greffée par un agent de couplage. Extrait de [LAP 99]

En présence d'agent d'interface (de recouvrement ou de couplage), on observe une dispersion complète et homogène de la silice (la taille des agrégats varie peu). L'existence ou l'absence de liaisons covalentes à l'interface polymère/silice ne semble pas affecter la dispersion. Mais, en l'absence totale d'agent à l'interface, la silice se présente sous forme d'objets plus gros en sortie de mélangeage.

Les études d'échantillons en sortie de mélangeur permettent de mettre en évidence l'influence d'un traitement de surface sur la qualité de la dispersion, mais elles ne permettent pas de déterminer l'influence de ce traitement sur les mécanismes de dispersion. Seules les études en rhéo-optique le permettent. Seule l'équipe de Manas-Zloczower a déjà travaillé sur la question en mesurant in-situ l'évolution du rayon de silices greffées par le TESPT dans une matrice SBR liquide de faible masse molaire, lorsque celle-ci est soumise à un certain cisaillement [SCU 01]. Leurs observations apportent des éléments de réponse : le traitement de surface améliore les cinétiques d'érosion de la silice dans la matrice. Le rayon des charges diminue

plus rapidement et de manière plus significative (Figure I-18). Ceci s'explique par la diminution de la cohésivité des agglomérats et des interactions entre charges.

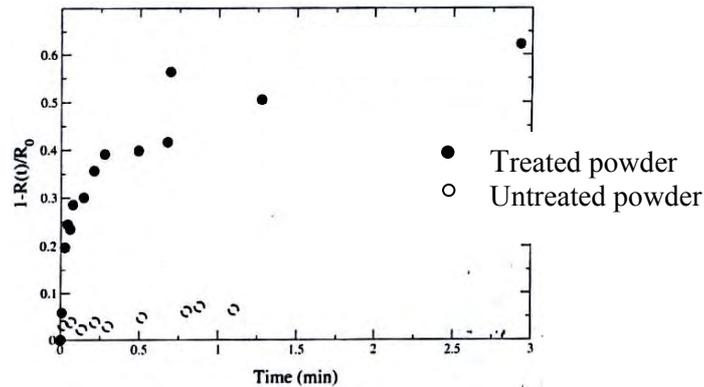


Figure I- 18: Cinétiques d'érosion d'une silice traitée et d'une silice non-traitée. Extrait de [SCU 01]

Comme nous l'avons vu, l'état de dispersion final de la silice dans un mélange est largement amélioré par la présence d'un traitement de surface quel qu'il soit (agent de recouvrement ou de couplage). Les cinétiques d'érosion sont accélérées par le traitement ex-situ des agglomérats.

Dans ce paragraphe, nous avons présenté les différents mécanismes de dispersion connus pour les charges traditionnelles telles que le noir de carbone et la silice. La dispersion est le résultat de la compétition entre les forces hydrodynamiques et les forces de cohésion de la charge. Outre les contraintes induites par l'écoulement et les propriétés de la charge, nous avons vu que d'autres paramètres jouent sur ces deux forces et modifient les états de dispersion finaux. Ainsi, le greffage de la silice et son infiltration par un polymère modifient sa cohésion. Le mélangeage en milieu concentré ou le degré d'infiltration des agglomérats modifient l'intensité des contraintes au sein du mélange et la manière dont elles sont transmises aux agglomérats. Mais ces différents effets n'ont pas été étudiés en rhéoptiques dans le cas de systèmes silice-élastomère.

CHAPITRE II : PRODUITS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. LES PRODUITS DE L'ETUDE

I.1. SILICE

Deux types de silice ont été utilisés dans le cadre de cette étude, ils sont produits par Rhodia. Les silices se présentent sous la forme de microperles. Les microperles présentent l'avantage, par rapport aux granulés ou aux poudres d'être facilement manipulables et de ne pas générer de poussière. Elles sont mises en forme pendant le séchage, via un procédé d'atomisation. Les particules résultantes sont sphériques et de diamètre moyen compris entre 250 et 300 μm [BOM 96]. En fonction de la vitesse d'atomisation, des particules plus ou moins denses sont obtenues. Les principales caractéristiques des deux microperles que nous utilisons sont données dans le Tableau II-1.

Silice		Zeosil 1165MP	Zeosil 1115MP
Surface spécifique (m^2/g)	BET	170	103
	CTAB	156	97
Indice de finesse IF (nm)		28,4	55,2
d_{mode} (nm)		45	71
Indice de structure ($\text{cm}^3/100\text{g}$)	IS	91	119
	IS2	176	206
Densité des particules (g/cm^3)		2,13	2,13
SiOH/ nm^2	MeOH	8,6	10,4
Dispersibilité en mélange		Bonne	Très bonne

Tableau II- 1: Caractéristiques des différentes silices utilisées (données fournies par Michelin)

✓ Surface spécifique :

La surface spécifique peut être mesurée par deux techniques : CTAB et BET qui correspondent chacune à des mesures d'adsorption différentes : l'une en phase liquide (adsorption de bromure de cétyltriméthylammonium, CTAB), l'autre en phase gazeuse (adsorption d'azote, BET). La molécule de CTAB étant plus grosse que celle d'azote, la différence entre les valeurs des deux mesures donne une idée de la microporosité de la charge.

✓ Porosité :

L'indice de finesse IF correspond au diamètre de pores le plus fréquent, mesuré par porosimétrie mercure. Il est indirectement relié à d_{mode} qui est le diamètre d'agrégat le plus fréquent, déterminé par sédimentation centrifuge.

Les indices de structure sont également déterminés par des mesures de porosimétrie mercure. Plus les indices sont grands, plus la charge a des branchements irréguliers et étendus, diminuant ainsi la capacité d'empilement des agrégats et donc la densité des agglomérats. L'indice IS correspond à une mesure de la porosité "intra-agrégats". L'indice IS2 correspond à une porosité plus macroscopique : il prend en compte les vides "intra-agrégats" et "inter-agrégats". Cet indice reflète donc mieux la structure des microperles.

A partir de cet indice et de la densité des particules élémentaires ρ_P , il est possible de calculer la densité des agglomérats ρ_A et leur porosité ϵ :

$$\rho_A = \left(\frac{IS2}{100} + \frac{1}{\rho_p} \right)^{-1} \quad \text{et} \quad \varepsilon = 1 - \frac{\rho_A}{\rho_p} \quad II-1$$

Le Tableau II-2 donne les valeurs de densité et de porosité des deux micropertes.

Silice	Zeosil 1165MP	Zeosil 1115MP
Densité apparente (g/cm ³) ρ_A	0,45	0,39
Porosité (%) ε	0,79	0,81

Tableau II- 2: Densité et porosité des agglomérats de micropertes

✓ Chimie de surface :

Le nombre de silanols présents sur la surface des silices est déterminé par mesure d'adsorption de molécules de méthanol qui réagissent avec les sites silanols. La quantification du nombre de silanols permet d'estimer la quantité de fonctions qui peuvent réagir avec un agent de surface. Mais les différents types de silanols n'ont pas la même réactivité. En effet, des études ont montré que les silanols géminés ont une plus grande réactivité vis-à-vis d'un traitement de surface que les isolés [HUN 97].

Une autre information importante est donc la proportion de silanols de chaque type. Les proportions de silanols géminés et de silanols isolés ont été déterminées par Michelin en RMN pour la silice Z1165MP (Tableau II-3). Nous n'avons pas les informations concernant la silice Z1115MP.

Type de silanols	Proportion (%)
Isolés	90
Géminés	10

Tableau II- 3: Proportion de silanols géminés et isolés pour la silice Z1165MP (données fournies par Michelin)

La quantité d'eau adsorbée en surface des silices est également une information importante. Comme nous l'avons vu, sans eau, il n'y a pas de réaction possible avec un silane. L'eau adsorbée sur les deux micropertes est estimée par Michelin à 6% de la masse de la silice.

✓ Distribution de taille

Les distributions de taille en nombre et en volume pour les deux silices sont données sur le diagramme de la Figure II-1.

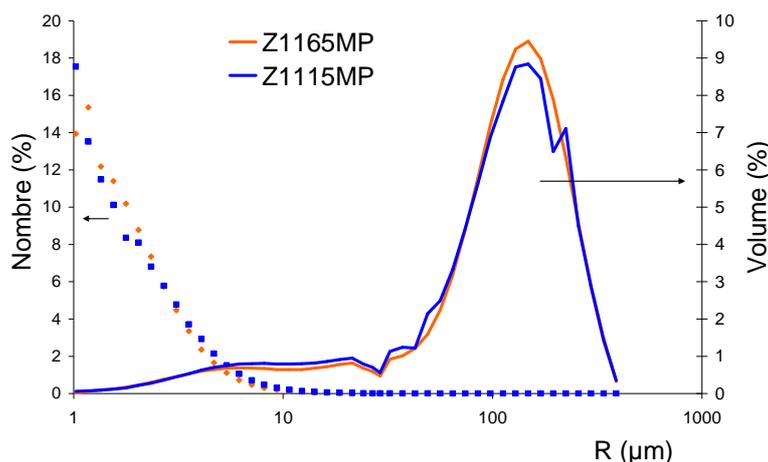
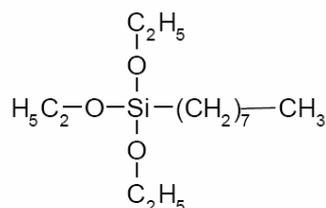


Figure II- 1: Distributions de tailles des silices Z1115MP et Z1165MP en volume (données fournies par Rhodia)

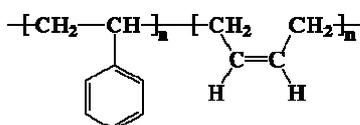
I.2. AGENT DE RECOUVREMENT

Pour l'étude de l'influence du greffage de la silice par un agent de surface sur les mécanismes de dispersion, un agent de recouvrement est utilisé. Il possède les mêmes pieds réactifs (éthoxy) que l'agent de couplage TESPT. Il se greffe donc sur la surface de la silice par les mêmes processus. La différence réside dans la non-réactivité de la tête. La fonction de l'agent de recouvrement est de rendre la surface de la silice hydrophobe et de diminuer les interactions inter-agrégats. Il nous permet donc de bien dissocier l'effet de la réaction de greffage d'un agent de couplage sur la surface de la silice de sa réaction avec l'élastomère sur les mécanismes de dispersion. L'agent de recouvrement que nous utilisons est le triéthoxy-octyl-silane, produit par Dow Corning. Il a une masse molaire de 276 g/mol et une densité à 25°C de 0,88 g/cm³. Sa formule chimique est la suivante :



I.3. ELASTOMERE

Le principal élastomère utilisé pour la bande de roulement des pneumatiques est le SBR, ou copolymère styrène-butadiène. On le retrouve en particulier dans la bande de roulement des pneus pour véhicules de tourisme pour ses avantages par rapport aux autres élastomères : il a une très bonne résistance à l'abrasion et une bonne tenue au vieillissement et à l'ozone. Il peut être renforcé par des charges, mis en forme à haute température, et réticulé. Sa formule chimique est la suivante :



Le SBR que nous utilisons est le SBR 25E, il est synthétisé par la société Michelin. Il s'agit d'un copolymère amorphe, étoilé comportant 25% de styrène. Ses principales propriétés sont données par le Tableau II-4.

T _g (°C)	-48
Densité à 25°C	0,938
M _n (g/mol)	120000
M _w (g/mol)	210000
I _p	2

Tableau II- 4: Principales caractéristiques du SBR 25E, fournies par Michelin

L'indice de réfraction du SBR 25E, déterminé à l'aide d'un réfractomètre est de 1,53. Sa tension de surface à 20°C est de 35,7 mN/m [KRE 90].

I.4. BILLES DE VERRE

Pour l'étude des mécanismes de dispersion en concentré, la matrice utilisée est un mélange de SBR 25E et de billes de verre. L'utilisation d'une matrice chargée en billes de verre plutôt qu'en silice présente deux avantages : les billes de verres étant transparentes, elles facilitent l'observation. De plus, elles sont calibrées et ne subissent pas de réduction de taille lors du cisaillement ce qui permet de faire des interprétations en fonction de la taille des objets présents dans la matrice. Deux types de billes de verre fournies par Potters Europe ont été utilisés. Leurs diamètres moyens sont présentés dans le Tableau II-5.

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

Tableau II- 5: Diamètres moyens des billes de verre

Les billes de verre de type 2530 ont des tailles équivalentes à celles des agglomérats de silice utilisés lors des essais de dispersion en rhéo-optique, tandis que les billes de verre de type 5000 sont environ dix fois plus petites.

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. ETUDE DE LA DISPERSION

II.1.1. LA CELLULE DE CISAILLEMENT CONTRA-ROTATIVE

II.1.1.1. Principe du dispositif

Le dispositif contra-rotatif a été développé en interne dans le groupe Physico-Chimie des Polymères du CEMEF et a suivi de nombreuses améliorations au cours de différents projets. La cellule de cisaillement est constituée de deux plateaux en verre mobiles reliés à deux moteurs tournant indépendamment en sens opposé. Couplé à un microscope optique, ce

dispositif permet d'observer en direct et en continu le comportement d'une charge en suspension dans une matrice soumise à un cisaillement. Les observations sont enregistrées à l'aide d'une caméra CCD et d'un enregistreur DVD. Le schéma du dispositif complet est donné par la Figure II-2. Le schéma de la cellule contra-rotative en elle-même, ainsi que l'expression du taux de cisaillement sont donnés à la Figure II-3.

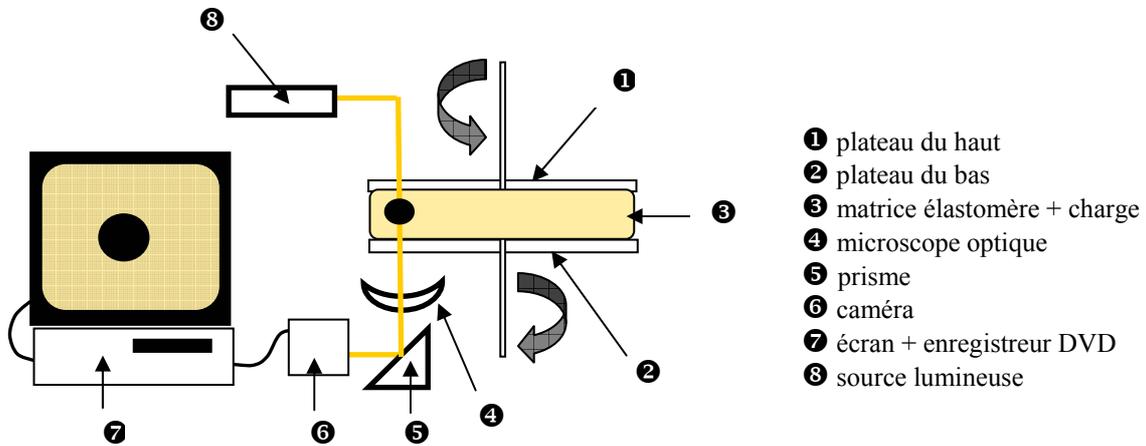


Figure II- 2: Schéma du dispositif contra-rotatif

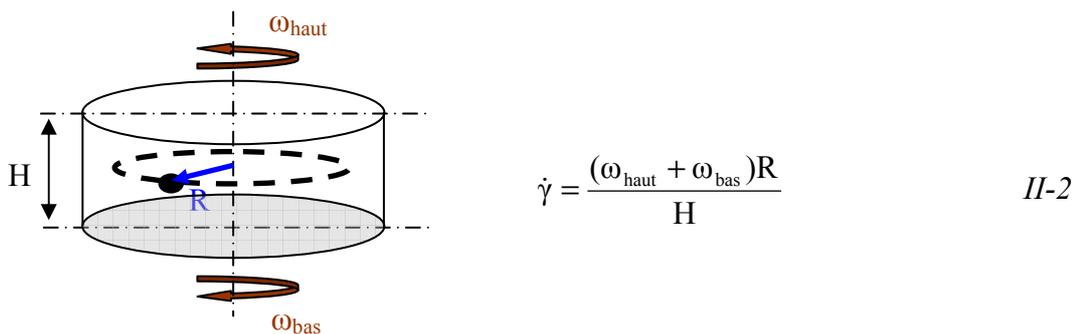


Figure II- 3 : Schéma de la cellule de cisaillement contra-rotative et expression du taux de cisaillement

Cet appareil présente trois avantages majeurs :

- il permet d'immobiliser l'objet en suspension dans le repère du laboratoire. En effet, en jouant sur les vitesses des deux plateaux qui tournent en sens opposés, il est possible d'imposer à la zone dans laquelle se trouve l'objet une vitesse de translation nulle (Figure II-4),
- il permet d'observer le comportement des objets in-situ, grâce au système optique et aux plateaux transparents, ce que ne permet pas un mélangeur industriel,
- il permet de travailler avec des systèmes très visqueux et viscoélastiques, en température, grâce à des fours (un four fixe placé sous le plateau inférieur, un autre composé de deux demi-fours à mettre en place avant chaque expérience, au dessus du plateau supérieur), et des moteurs suffisamment puissants.

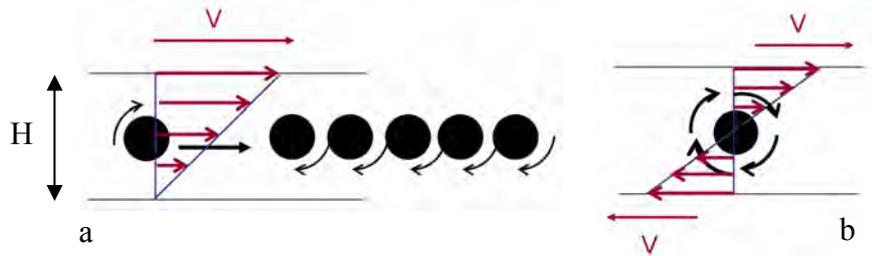


Figure II- 4: Principe de la géométrie contra-rotative (b) en comparaison avec une cellule de cisaillement classique (a)

Au cours de ce projet, un logiciel a été développé pour avoir une information instantanée sur le taux de cisaillement appliqué à la matrice. Des capteurs de déplacement ont été installés sur le dispositif pour mesurer en continu les variations du rayon et de l'entrefer. L'enregistrement de ces données et des vitesses des plateaux permet le calcul du taux de cisaillement en temps réel. Ce calcul est intégré dans le logiciel, il est donc possible, au cours de la manipulation de suivre avec précision le taux de cisaillement appliqué.

II.1.1.2. Préparation des échantillons

Elle se décompose en plusieurs étapes :

- Etuvage de l'élastomère : des morceaux d'élastomère d'environ 50 grammes sont prélevés dans un pain d'élastomère, puis passés à l'étuve pendant 48 heures, sous vide, à 100°C pour éliminer les bulles d'air emprisonnées dans la matière,
- Réalisation d'un film de matière : 10 grammes d'élastomère sont prélevés dans un morceau d'élastomère pré-étuvé et mis sous forme de film à l'aide d'une presse hydraulique à plateaux. L'élastomère est mis en place entre les deux plateaux de la presse, dans un moule présentant des surfaces parallèles. Des feuilles de PTFE sont utilisées pour que le matériau ne colle pas au moule. Les plateaux de la presse sont mis en contact pendant 20 minutes, à 140°C puis en compression pendant 3 heures à 150 bars et 140°C .
- Prélèvement de deux disques de matière dans le film à l'aide d'un emporte-pièce.
- Réalisation de l'échantillon : quelques agglomérats de silice sont déposés entre les deux disques.

L'échantillon ainsi préparé est mis en place dans la cellule de cisaillement du contra-rotatif (Figure II-5).

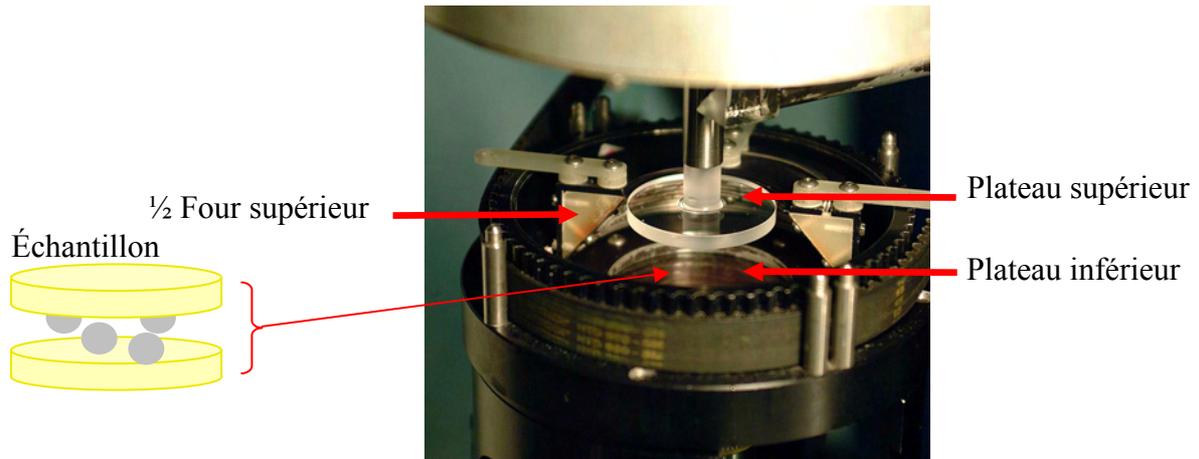


Figure II- 5: Photo représentant la zone de mise en place de l'échantillon

II.1.1.3. Conditions de mesures

Deux études numériques ont été menées pour déterminer l'influence de la proximité des plaques sur le comportement d'une particule et les contraintes qu'elle subit.

La première étude consistait à regarder l'effet du rapport entre la taille d'une particule et l'entrefer (D/H), sur les contraintes locales maximales auxquelles elle est soumise [BIK 06]. Le logiciel utilisé est REM3D®. Un écoulement de cisaillement simple est généré entre deux plaques parallèles se déplaçant à la même vitesse en directions opposées (Figure II-6). Le fluide cisailé est newtonien. La particule, rigide, est positionnée exactement au milieu de l'entrefer. On fait uniquement varier l'entrefer, la taille de la particule est fixe.

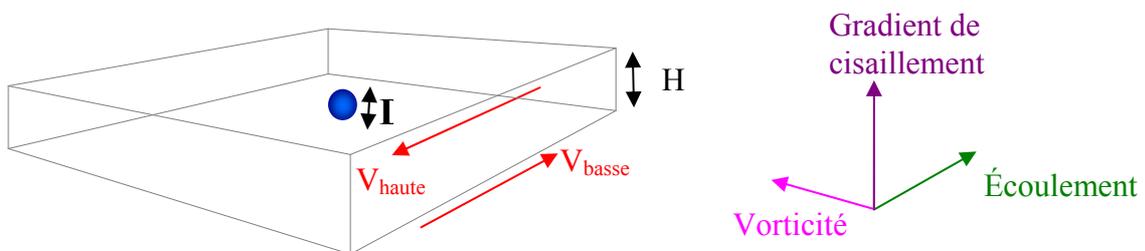


Figure II- 6 : Schéma du système modélisé [BIK 06]

Dans le plan écoulement, gradient de cisaillement, la contrainte normale subie par la particule évolue en fonction de la position sur celle-ci (angle θ) (Figure II-7).

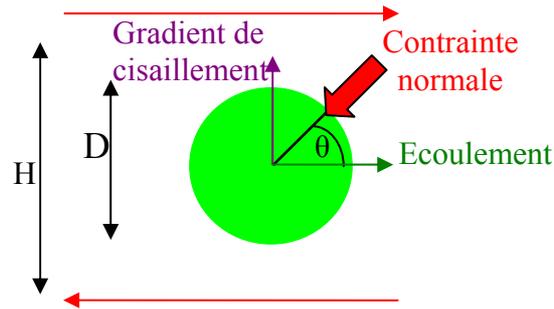


Figure II- 7: Représentation de la particule observée dans le plan écoulement, gradient de cisaillement

Les contraintes normales subies par la particule en fonction de l'angle θ , pour différents rapports D/H sont données par la Figure II-8.

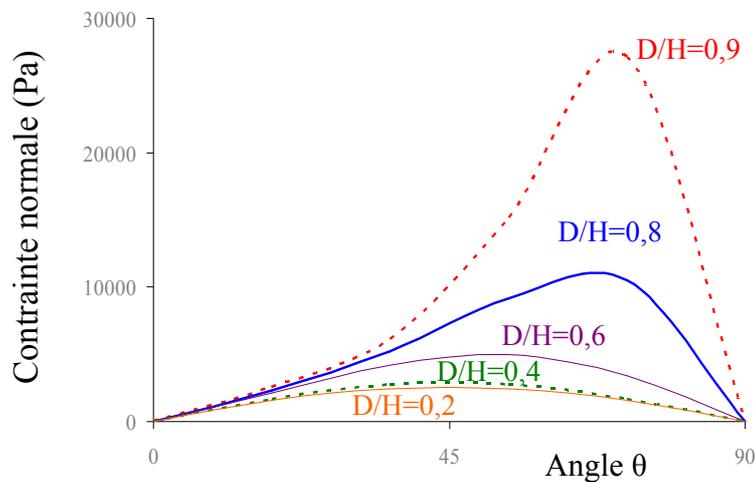


Figure II- 8 : Evolution de la contrainte normale en fonction de l'angle θ pour différents rapports D/H . Selon [BIK 06]

Ce graphique montre que plus le rapport D/H est grand, plus les contraintes normales sont importantes tout autour de la particule, pour des rapports $D/H > 0,5$. Ainsi, à même entrefer, plus la particule est grosse et plus la contrainte exercée sur sa surface est importante. Mais, pour des rapports $D/H < 0,5$, la contrainte autour de la particule reste constante, il n'y a pas d'effet de bord [BIK 06]. Il s'agit donc, dans les essais de rhéo-optique de toujours se placer dans les conditions $D/H < 0,5$.

Expérimentalement, les agglomérats étudiés se trouvent rarement à équidistance des plateaux. Une seconde étude en 3D a donc été menée pendant mon travail de thèse pour déterminer l'effet de la position d'une particule dans l'entrefer (effet du rapport R/H_1 , avec R le rayon de l'agglomérat et H_1 la distance avec le plateau le plus proche) sur son comportement et les contraintes locales auxquelles elle est soumise [ZAR 07].

Les calculs sont réalisés par éléments finis sous CIMlib. La méthode de calcul est décrite dans la littérature [LAU 05]. Le fluide cisailé est newtonien et la particule une sphère rigide. La géométrie modélisée est la même que précédemment. Mais ici, les valeurs de l'entrefer H et

du rayon R sont fixées. On fait varier la position de la particule dans l'entrefer via le rapport R/H_1 . Les deux plaques se déplacent en sens opposé et génèrent un taux de cisaillement de 5 s^{-1} .

L'effet de la position de l'agglomérat dans l'entrefer sur sa période de rotation est reporté à la Figure II-9.

Selon Jeffery [JEF 22], la période de rotation (T) d'une particule sphérique immergée dans une matrice newtonienne soumise à un cisaillement est reliée au taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) par la relation II-3, en considérant que l'écoulement n'est pas perturbé :

$$T = \frac{4\pi}{\dot{\gamma}} \quad \text{II-3}$$

Le taux de cisaillement de 5 s^{-1} appliqué dans notre cas correspond à une période de rotation de Jeffery de 2,5 s. On considère donc que pour une période de rotation proche de 2,5 s, l'écoulement de la matrice n'est pas perturbé par les plateaux.

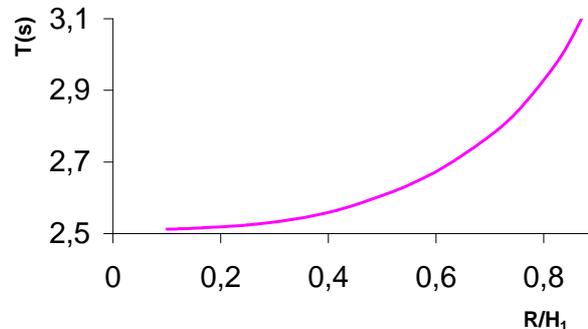


Figure II- 9: Evolution de la période de rotation d'un agglomérat en fonction de sa position dans l'entrefer (R/H_1) [ZAR 07]

Les résultats de la simulation numérique coïncident avec la période de Jeffery pour des rapport $R/H_1 < 0,2$. Ainsi, la proximité des plateaux a une influence sur la période de rotation d'un objet lorsque $R/H_1 > 0,2$.

L'effet de la proximité des plateaux sur les contraintes subies par l'objet a aussi été étudié. La Figure II-10 est une visualisation en 3D des contraintes normales subies par des sphères, dans des conditions de cisaillement identiques et pour des rapports R/H_1 de 0,1 et 0,5.

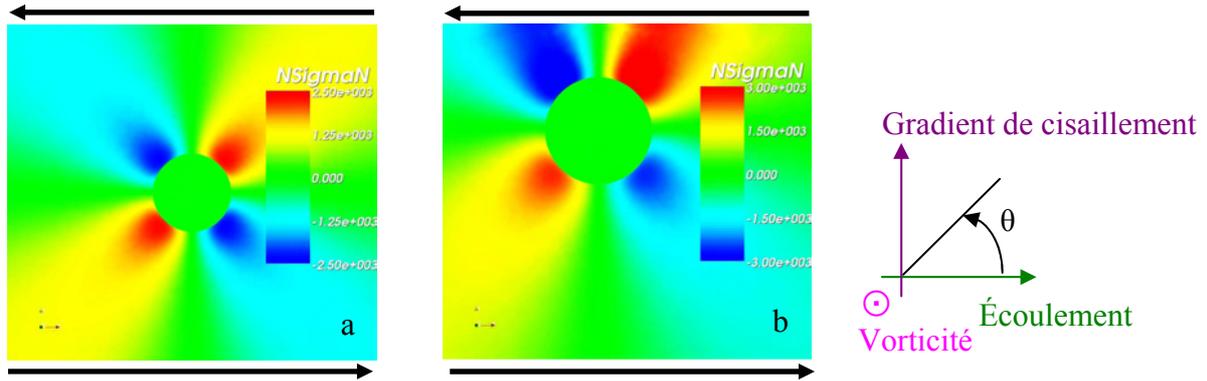


Figure II- 10: Contraintes normales subies par une particule sphérique pour des rapports R/H_1 de 0,1 (a) et 0,5 (b) [ZAR 07]

Cette étude montre que :

- ✓ Les contraintes normales subies par une sphère sont maximales pour un angle θ de $\pi/4$ (ou $5\pi/4$) dans une matrice newtonienne,
- ✓ Pour les agglomérats situés au milieu de l'entrefer, les contraintes sont réparties symétriquement autour de la particule sphérique,
- ✓ Pour les sphères situées à proximité d'un plateau, cette symétrie disparaît et les contraintes subies par la portion de particule la plus proche du plateau sont considérablement augmentées.

La Figure II-11 représente l'évolution de la contrainte normale subie par une sphère, en fonction de θ . Deux positions de sphère dans l'entrefer sont comparées : $R/H_1=0,1$ et $R/H_1=0,7$.

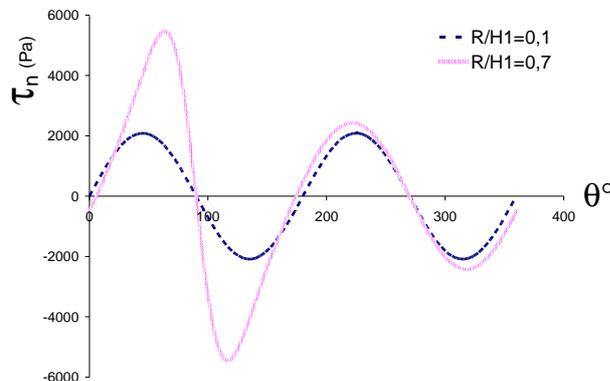


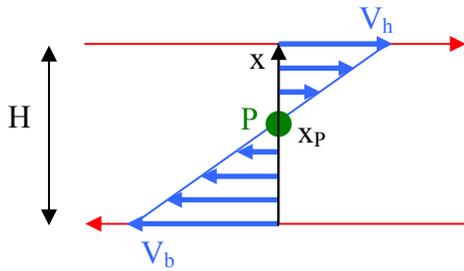
Figure II- 11: Evolution des contraintes autour d'une sphère [ZAR 07]

Ces études par simulation numérique ont permis d'établir un critère pratique sur l'effet de la proximité des plateaux pour les mesures effectuées en rhéo-optique :

- ✓ si $R/H_1 < 0,2$; la particule est soumise au champ d'écoulement et de contraintes générés par le cisaillement de la matrice,
- ✓ si $R/H_1 > 0,2$; la particule subit en plus la contrainte liée à la proximité d'un plateau.

Par la suite, seuls les essais de rhéo-optique validant la condition $R/H_1 < 0,2$ sont considérés comme valables. H_1 est directement obtenu à partir des valeurs des vitesses de rotation des plateaux et de l'entrefer, par la formule II-4.

Soit x_p la position d'une particule dans l'entrefer (Figure II-12) :



$$x_p = \frac{H}{1 + \frac{V_h}{V_b}} \quad II-4$$

$$\checkmark \text{ si } x_p < \frac{H}{2}; H_1 = x_p \quad II-4_1$$

$$\checkmark \text{ si } x_p > \frac{H}{2}; H_1 = H - x_p \quad II-4_2$$

Figure II- 12 : Détermination de H_1

II.1.1.4. Erreur expérimentale sur le taux de cisaillement

La géométrie du contra-rotatif n'est pas parfaite. Les réglages de coaxialité, parallélisme et planéité des deux plateaux sont contrôlés fréquemment. Avant chaque expérience, les étalonnages de l'entrefer et du rayon (positionnement du microscope) sont vérifiés. Malgré tout, ces réglages se faisant manuellement, il peut y avoir de petites variations entre les valeurs que nous mesurons et les valeurs réelles dans le dispositif.

Nous avons estimé les erreurs maximales que nous pouvons faire sur chacun des paramètres qui entrent en compte dans le calcul du taux de cisaillement :

$$\Delta\omega_{\text{inf}} = 0,0099 \text{ rad/s}, \Delta\omega_{\text{sup}} = 0,0101 \text{ rad/s}, \Delta R = 0,2 \text{ mm}, \Delta H = 20 \mu\text{m}$$

L'erreur relative sur le taux de cisaillement est ensuite déterminée à partir de la formule :

$$\left(\frac{\Delta\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}} \right) = \left(\frac{\Delta\omega_{\text{inf}} + \Delta\omega_{\text{sup}}}{\omega_{\text{inf}} + \omega_{\text{sup}}} \right) + \left(\frac{\Delta R}{R} \right) + \left(\frac{\Delta H}{H} \right) \quad II-5$$

L'évolution de l'erreur sur la valeur du taux de cisaillement en fonction du taux de cisaillement appliqué, en considérant un essai type ($R=10 \text{ mm}$ et $H=500 \mu\text{m}$) est reportée sur le graphique suivant :

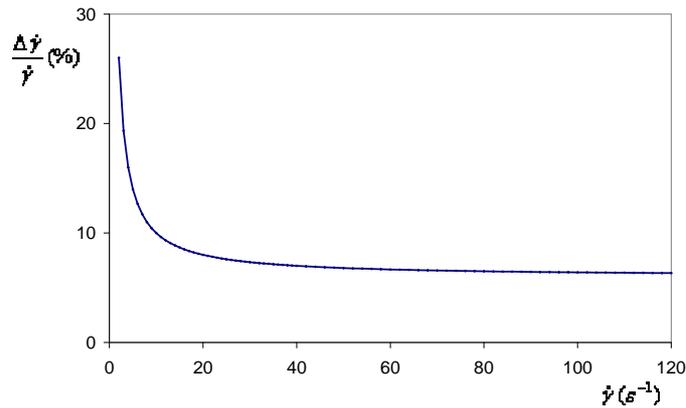


Figure II- 13: Evolution de l'erreur relative sur la mesure du taux de cisaillement dans le contra-rotatif

Pour des taux de cisaillement inférieurs à 10 s^{-1} , l'erreur sur les mesures de taux de cisaillement est considérable. Au-delà de 30 s^{-1} , l'erreur n'est plus que de 7 %.

Une autre vérification indispensable pour la validité des mesures de taux de cisaillement est le contrôle du non glissement de la matière à l'interface avec les plateaux. Ce contrôle a été réalisé en positionnant une bille de verre au sein d'un échantillon de SBR 25E, dans l'entrefer du dispositif. Un seul plateau est mis en rotation. La vitesse de la bille de verre est mesurée sur une petite portion de la cellule de cisaillement (une longueur d'écran). D'autre part, connaissant la position de cette particule dans l'entrefer (déterminée à l'aide de la formule II-4) et sur le rayon (Figure II-3), il est possible de remonter, à partir de la vitesse angulaire du plateau tournant, à la vitesse théorique de la bille de verre si on considère qu'il n'y a pas de glissement. La comparaison des valeurs des vitesses mesurées expérimentalement et théoriques de la bille de verre permet de déterminer s'il existe un glissement. La Figure II-14 représente les valeurs de vitesse obtenues expérimentalement en fonction des valeurs théoriques, en comparaison avec la droite $V_{\text{expérimentale}}=V_{\text{théorique}}$. L'écart entre les valeurs de ces vitesses n'excède pas 7 %. Nous considérons donc qu'il n'y a pas de glissement dans le dispositif avec la matrice SBR 25E.

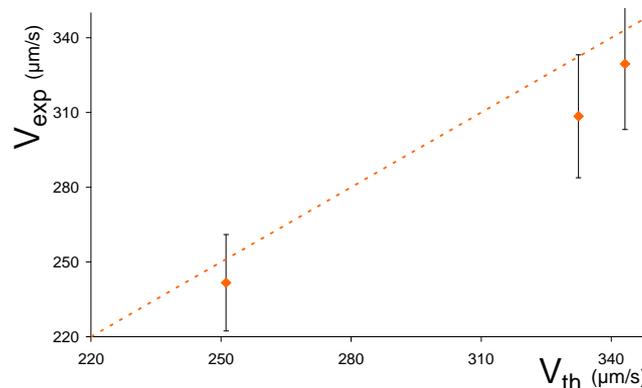


Figure II- 14 : Mise en évidence du non-glissement

II.1.1.5. Auto-échauffement dans le dispositif

Lors des expériences de dispersion dans le contra-rotatif, les taux de cisaillement appliqués peuvent atteindre 100 s^{-1} . Pour estimer l'autoéchauffement dans le dispositif quel que soit le taux de cisaillement, nous avons fait un bilan thermique dans la cellule. Le calcul correspondant est reporté en annexe.

Pour les temps longs, la température moyenne (\bar{T}) dans la matrice est définie par :

$$\bar{T} = T_{\text{consigne}} + \frac{KH^2}{2(m+3)k} (\dot{\gamma})^{m+1} \quad \text{II-6}$$

avec K la consistance de la matrice et m son indice de pseudoplasticité, H l'entrefer, k la conductivité thermique de la matrice et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement appliqué.

A partir de cette expression, il est possible de connaître l'évolution de la température au sein de la matrice en fonction du taux de cisaillement (Figure II-15).

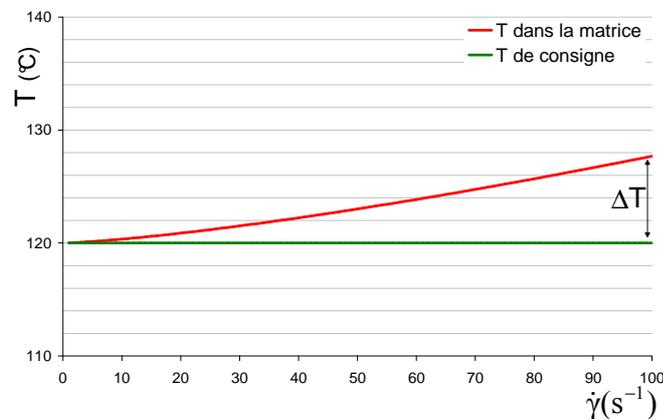


Figure II- 15 : Evolution de la température au sein de la matrice en fonction du taux de cisaillement, pour une température de consigne de 120°C

Ainsi, dans le cas extrême où le taux de cisaillement est de 100 s^{-1} , l'autoéchauffement de la matrice est de 7°C environ.

Des mesures directes de l'autoéchauffement de la matrice dans la cellule de cisaillement à l'aide d'un thermocouple ont permis de valider ces résultats analytiques.

II.1.2. LE MELANGEUR INTERNE

Le mélangeur a été utilisé pour réaliser :

- ✓ des mélanges à faible concentration volumique en silice pour comparer les résultats de dispersion obtenus dans le dispositif contra-rotatif à ceux obtenus en mélangeage,
- ✓ des mélanges SBR 25E / billes de verre pour l'étude des mécanismes en concentré.

Le mélangeur utilisé est un HAAKE RHEOMIX 600 dont les principales caractéristiques sont données sur le Tableau II-6.

Volume de la chambre	120 cm ³
Volume des rotors	42 cm ³
Volume effectif de mélange	78 cm ³
Couple maximum	160 N.m
Vitesse de rotation	0-200 tr/min
Vitesse relative des rotors	3/2 (gauche/droite)

Tableau II- 6: Caractéristiques du mélangeur interne Haake Rheomix 600

Ce mélangeur est équipé d'une cuve régulée en température et de deux rotors de type Banbury, conçus spécialement pour les mélanges à base d'élastomères (Figure II-16). Le coefficient de remplissage pour chacun des mélanges réalisés est de 75 %. Il s'agit du coefficient pour lequel le mélangeage des élastomères est le plus efficace [CAN 05].

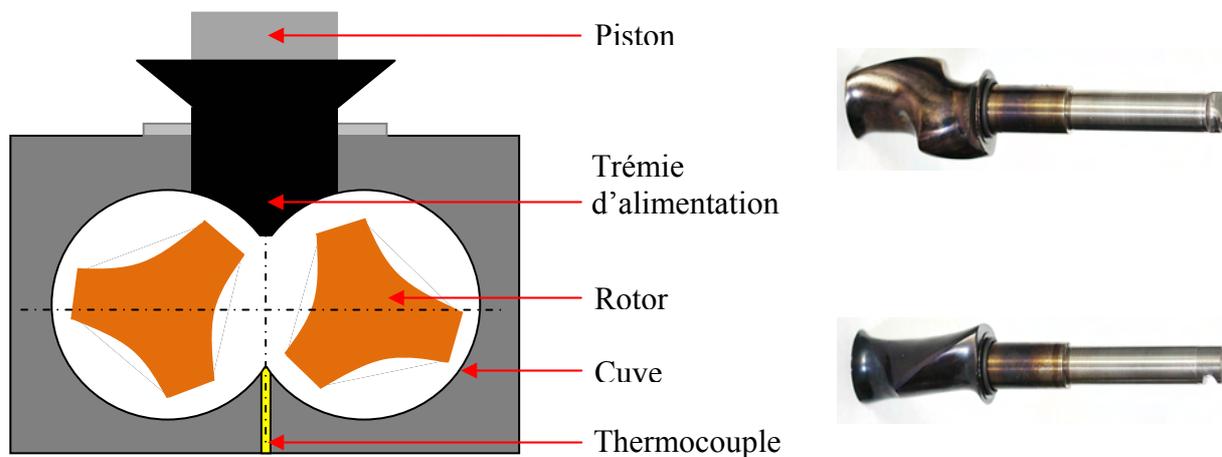


Figure II- 16: Schéma du mélangeur selon [LER 06] et photographie des rotors Banbury

II.1.3. MICROSCOPIE ET ANALYSE D'IMAGES

Les microperles ont été observées en microscopie électronique à balayage. Pour l'étude de l'état de dispersion final des mélanges préparés au mélangeur interne, des observations sur des coupes d'échantillons ont été réalisées en microscopie optique et en microscopie électronique en transmission. Le couplage de ces deux techniques d'observation permet de balayer toute la plage de taille des objets issus de la dispersion [5 nm-100 µm].

II.1.3.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse de surface. Un faisceau d'électrons est projeté sur la surface de l'échantillon à analyser. L'interaction entre les électrons et l'échantillon génère des électrons secondaires. A chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal dépend de la nature et de la topographie de l'échantillon au point d'impact. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. Le microscope électronique à balayage utilisé dans le cadre de cette étude est un TM100 de la société Hitachi. Des clichés

de microperles ou de fragments de microperles des deux types de silices sont réalisés pour analyser leur surface et leur structure interne.

II.1.3.2. Microscopie optique

Des échantillons d'épaisseur 100 microns environ sont prélevés à l'aide de lames de rasoir, dans les mélanges élastomère/silice préparés dans le mélangeur interne. Suite à la coupe, les échantillons présentent des irrégularités de surface. Une goutte d'huile est donc déposée de part et d'autre de l'échantillon pour les supprimer. Les échantillons ainsi préparés sont observés en microscopie optique à l'aide d'un microscope Leica DM4500P.

II.1.3.3. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission est une technique d'analyse de volume : l'échantillon observé est traversé par un faisceau d'électrons. L'image électronique obtenue est le résultat des interactions entre les électrons et les différents matériaux traversés. Ainsi, la silice apparaît plus opaque que l'élastomère. L'image électronique est projetée sur un écran fluorescent qui la transforme en image optique. Le microscope électronique utilisé dans le cadre de notre étude est un Philips PW6030.

La préparation des échantillons pour une observation au microscope électronique en transmission est une phase très importante. Elle détermine en partie la qualité des résultats obtenus. Le faisceau d'électrons devant traverser l'échantillon, son épaisseur doit être idéalement de quelques dizaines de nanomètres. Dans le cadre de notre étude, les découpes se font par cryo-ultramicrotomie, à l'aide d'un couteau de verre, à -100°C , sous azote liquide. Des essais de coupe sur mélanges crus et réticulés (ajout de soufre dans le mélange, pour limiter l'écoulement des chaînes d'élastomère) ont été réalisés. La difficulté de coupe s'est avérée la même. Les échantillons obtenus ont une épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètres. Les informations issues des observations au microscope électronique en transmission sont qualitatives. En effet, l'épaisseur des échantillons prélevés par ultramicrotomie n'étant pas contrôlable à cause des difficultés liées à la coupe, il n'est pas possible de faire d'analyse quantitative de la distribution de tailles des fragments $R < 1 \mu\text{m}$.

II.1.3.4. Logiciels d'analyse d'images

Différents logiciels ont été utilisés pour analyser la dispersion (en sortie de mélangeur et en rhéo-optique) et l'infiltration des agglomérats de silice. Les analyses ont été faites sur des images en deux dimensions : à partir de la surface des fragments ou des agglomérats de silices, on remonte à leurs paramètres dimensionnels.

Pour l'étude statistique de l'état de dispersion des agglomérats de silice dans les mélanges, trois logiciels proposés par Microvision ont été utilisés :

✓ Cartograph : les échantillons issus des coupes de mélanges ont une épaisseur d'environ 100 microns. Or, les fragments résultant de la dispersion peuvent avoir des tailles inférieures à la dizaine de microns. Pour être sûr de "balayer" tout l'échantillon et de comptabiliser tous les

fragments de silice présents dans l'échantillon, il s'agit de faire plusieurs acquisitions d'images dans la profondeur de l'échantillon. Le logiciel Cartograph permet d'automatiser l'acquisition des images dans la profondeur de l'échantillon avec un pas constant choisi de 5 μm pour les observations en x50 et de 15 μm pour les observations en x10.

✓ Archimed : ce logiciel permet d'enregistrer les acquisitions faites avec Cartograph.

✓ Ellix : ce logiciel permet l'analyse des acquisitions. Il permet de déterminer les dimensions (surface, longueur et largeur) de tous les fragments. A partir de ces données, on calcule le facteur de forme, le rayon équivalent et le volume des fragments, en considérant que ceux-ci sont sphériques.

Pour l'analyse des observations faites en rhéo-optique (cinétiques de dispersion et cinétiques d'infiltration), le logiciel Visilog de Noesis a été employé.

✓ Les cinétiques d'infiltration sont suivies en mesurant au cours du temps l'épaisseur pénétrée par la matrice dans les agglomérats. La différence d'indice de réfraction entre la zone non infiltrée (remplie d'air) et la zone pénétrée par l'élastomère est grande. Le contraste entre ces deux zones est donc important, ce qui permet de suivre optiquement l'évolution de l'infiltration. Les images sont prises pendant l'expérience à l'aide d'une caméra numérique utilisant trois capteurs CCD avec 1,45 millions de pixels effectifs (1360x1024). Elles sont ensuite binarisées et le logiciel d'analyse mesure l'aire de la zone non infiltrée.

✓ Dans le cas de la dispersion, il s'agit de déterminer les paramètres dimensionnels des silices qui subissent des mécanismes de dispersion. Le lecteur DVD sur lequel sont enregistrées les vidéos des expériences est directement relié au logiciel d'analyse. Les images à traiter sont figées.

▪ Pour les cinétiques de dispersion sur les agglomérats non infiltrés, le contraste entre la charge et la matrice l'entourant est suffisamment grand pour permettre une binarisation des images. L'aire, le facteur de forme ainsi que le rayon équivalent des charges étudiées sont mesurés sur l'image binarisée.

▪ Pour les cinétiques de dispersion sur les agglomérats infiltrés, la binarisation des images n'est pas possible. Le contour des charges est donc défini à la main avant d'en mesurer les dimensions.

II.2. CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DE LA MATRICE

Pour la caractérisation rhéologique de la matrice, les échantillons sont prélevés dans des films de matière préparés de la même façon que pour les expériences dans le dispositif contra-rotatif.

II.2.1. RHEOMETRIE EN REGIME DYNAMIQUE

II.2.1.1. Le RMS 800

Le RMS 800 (de Rheometrics Scientific) est un rhéomètre dynamique plan-plan à déformation imposée. Il a été employé pour déterminer le domaine viscoélastique linéaire du SBR 25E et pour les mesures de viscosité et de modules dynamiques complexes.

II.2.1.2. Le RPA 2000

Un RPA, ou Rubber Process Analyser est un rhéomètre dynamique spécialement développé pour l'industrie des caoutchoucs. Il permet de mesurer les propriétés viscoélastiques des élastomères crus ou vulcanisés. Il consiste en deux outils circulaires coniques et rainurés pour éviter le glissement. L'échantillon est comprimé entre les deux outils et une couronne assure l'étanchéité du système. La pression appliquée sur l'échantillon est de 40 bars [MON 06], maintenue constante pendant toute la durée de la mesure. L'un des outils est animé d'un mouvement de torsion dynamique et le couple transmis est mesuré sur l'axe de l'autre outil, ainsi que l'angle de déphasage. Le RPA 2000 fabriqué par Monsanto permet le balayage en fréquence, en déformation et en température.

La Figure II-17 est une représentation schématique de ce dispositif. Dans le cadre de notre étude, ce RPA a été utilisé pour étudier l'effet de la compression de la matière sur la contrainte de cisaillement. Il s'agissait de comparer les résultats obtenus avec le RPA avec ceux obtenus avec le RMS 800. Les mesures ont été réalisées par des techniciens de Michelin, dans leurs laboratoires.

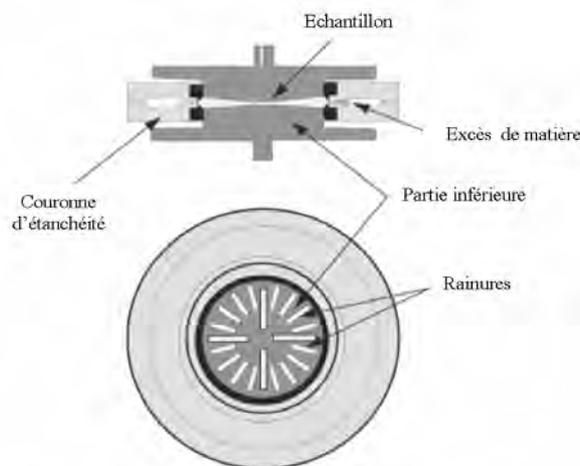


Figure II- 17: Représentation schématique d'une cellule de RPA. Extrait de [LRC 08], reproduit avec la permission du LRCCP

II.2.2. RHEOMETRIE EN REGIME CONTINU

II.2.2.1. Le GOTTFERT

Le GOTTFERT (rheotester 1000) est un rhéomètre capillaire. Le principe est celui d'un écoulement de Poiseuille. Le polymère est extrudé à partir d'un réservoir cylindrique sous l'influence d'un piston d'injection se déplaçant à vitesse constante. Les données de vitesse du piston d'injection permettent le calcul d'un taux de cisaillement apparent à la paroi. La pression d'extrusion est mesurée par un capteur de pression en entrée de capillaire. Elle permet de remonter à une contrainte de cisaillement. Le rapport entre la contrainte de cisaillement et le cisaillement apparent donne la viscosité apparente du matériau.

Nous avons utilisé le Gottfert pour vérifier que la règle de Cox Merz est valable pour le SBR 25E. Cette règle établit une correspondance entre des mesures en régime continu établi et celles en régime dynamique [COX 58] :

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| \quad \text{II-9}$$

avec $\eta^*(\omega)$ la viscosité complexe et η la viscosité réelle

II.2.2.2. Le Stresstech

Le Stresstech (de Reologica) est un rhéomètre dynamique plan-plan à contrainte imposée. Il a été utilisé en continu, équipé d'une bague pour éviter les expulsions de matrice lors du cisaillement continu. Ce dispositif a permis de tester la faisabilité de mesures rhéologiques en continu sur des matériaux très visco-élastiques et de vérifier la rhéologie de notre matériau dans une situation d'écoulement proche de celle que l'on retrouve dans le contra-rotatif équipé de la bague anti-instabilités (voir chapitre III, paragraphe I.2.).

II.3. GREFFAGE DE SURFACE PAR LE TRIETHOXY-OCTYL-SILANE

II.3.1. GREFFAGE DES SILICES

Nous avons réalisé le greffage des deux silices Z1115MP et Z1165MP par un agent de recouvrement en voie solvant. Le solvant utilisé est le cyclohexane. Comme le toluène, largement utilisé dans la littérature comme solvant lors du traitement de silices, le cyclohexane est un solvant aprotique apolaire. Il permet de limiter la condensation des silanes entre eux et favorise la condensation sur la silice. Le dispositif employé est un évaporateur rotatif (Figure II-18).

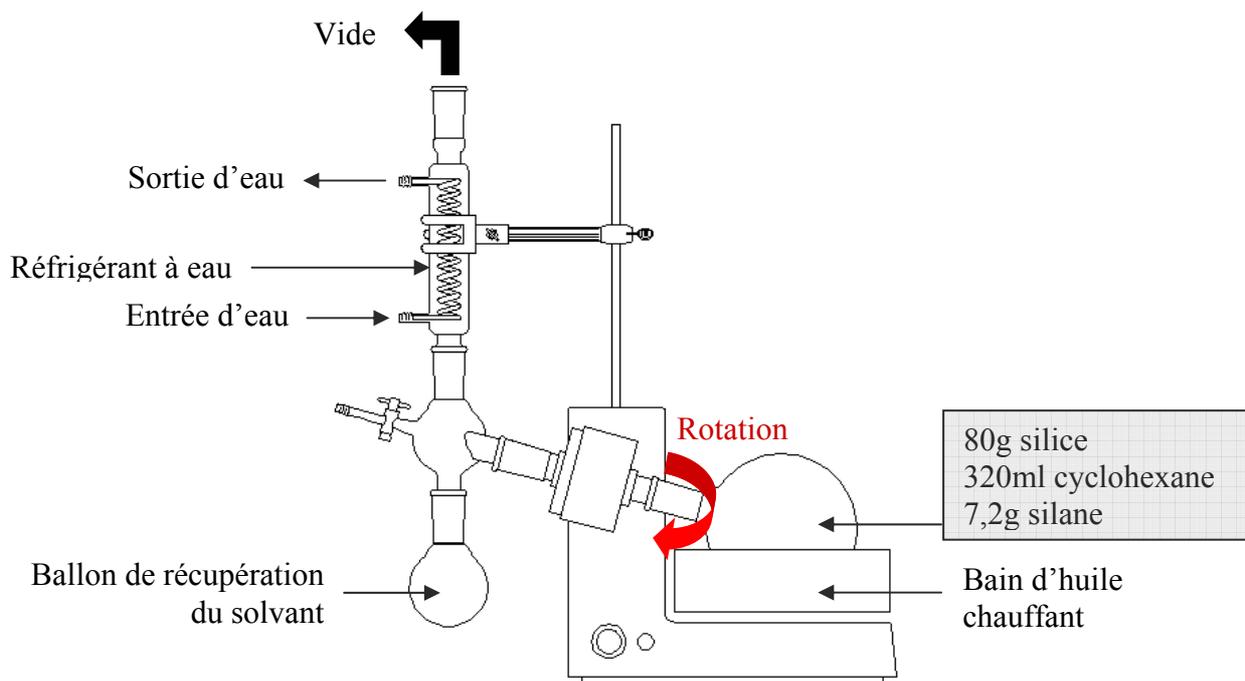


Figure II- 18 : Schéma de montage du dispositif de traitement

Le mode opératoire de traitement se décompose en plusieurs étapes :

✓ Dans un ballon de 1l, 80g de silice sont mis en suspension dans 320ml de cyclohexane. L'agent de recouvrement (9 % en masse) est ajouté à la suspension, puis le ballon est placé en rotation (35 tr/min) sur l'évaporateur rotatif à température ambiante et sous pression atmosphérique. L'agitation rotative est maintenue ½h pour permettre au silane d'imprégner la surface de la silice.

✓ Le bain marie est ensuite porté à 50-60°C, la rotation du ballon montée à 45 rpm et le cyclohexane est évaporé à pression réduite (vide industriel). Pour favoriser la condensation du solvant, un bain de glace est placé sous le ballon récepteur.

✓ Lorsque la totalité du cyclohexane est extraite, le solvant est retiré du ballon, et la température du bain marie est portée à 90°C et l'agitation (30 tr/min) est maintenue pendant 1h15. La température n'est pas élevée au-delà de 90°C pour optimiser l'homogénéisation du greffage. Le vide est retiré après quelques minutes, lorsque la totalité du cyclohexane extrait est condensée.

✓ Les échantillons sont ensuite lavés et filtrés

- au cyclohexane dans un premier temps : 4 lavages,
- au tétrahydrofurane (solvant aprotique polaire qui permet de récupérer les groupements éthoxy non greffés de façon covalente avec la silice) : 2 lavages.

✓ Les échantillons sont ensuite séchés 24h à l'étuve à 80°C, sous vide.

Suite au traitement, la silice est stockée au frigo pour limiter toute évolution du greffage qui pourrait être favorisée par la présence d'eau et des températures élevées.

II.3.2. GREFFAGE DE WAFERS DE SILICIUM

Pour estimer l'impact du greffage par le silane sur les propriétés de surface de la silice, nous avons réalisé le même traitement sur des wafers de silicium. Ceux-ci présentent l'avantage d'avoir une surface parfaitement lisse, idéale pour faire des mesures d'angle de contact.

Les wafers sont dans un premier temps nettoyés pour éliminer toutes les impuretés de surface. Ce nettoyage se fait par immersion des wafers dans différents solvants : dichlorométhane, heptane, acétone, méthanol, pendant 5 minutes dans un bain d'ultrasons. L'opération est répétée avec chacun des solvants.

Suite au nettoyage, la procédure de traitement est la suivante :

- ✓ les wafers sont séchés sous azote pour enlever toute trace résiduelle de solvant,
- ✓ le traitement est appliqué sur les wafers à l'aide d'un pinceau,
- ✓ les wafers sont ensuite passés à l'étuve, pendant 3 h à 100 °C pour que la silanisation se fasse,
- ✓ les wafers sont rincés au cyclohexane et au tétrahydrofurane.

Cette méthode de traitement a été mise au point pour se rapprocher au maximum de nos conditions de traitement des silices.

Le greffage d'une surface de silicium par des molécules de silane modifie son caractère hydrophile/hydrophobe. Pour contrôler l'efficacité du greffage des wafers, des mesures d'angles de contact entre des gouttes d'eau et les wafers sont réalisées à l'aide d'un tensiomètre, par la méthode de la goutte posée. Le tensiomètre utilisé est un DSA100 de la société Krüss. La Figure II-19 montre le profil d'une goutte d'eau sur un wafer brut et un wafer traité et donne les angles de mouillage (θ).



Figure II- 19: Mesures de l'angle de contact eau/wafers de silicium brut (a) et traité (b) à température ambiante

Ces clichés confirment la modification de la chimie de surface d'un wafer par le greffage de molécules de silane : le traitement augmente l'hydrophobie de la surface.

L'effet du greffage sur l'affinité entre le SBR 25E et les wafers est estimé par des mesures d'angles de mouillage en température, à 140°C, dans une étuve (la cellule du tensiomètre à notre disposition ne permettant pas de faire des mesures en température au-delà de 100°C). Les clichés des profils des gouttes de SBR 25E sur les surfaces sont réalisés à l'aide d'un appareil photo numérique.

**CHAPITRE III : RHEOLOGIE ET COMPORTEMENT EN
ECOULEMENT DU SBR 25E**

Il est indispensable, pour les essais dans le système contra-rotatif de bien connaître la rhéologie et l'écoulement de la matrice élastomère, pour remonter aux contraintes de cisaillement macroscopiques auxquelles des mécanismes de dispersion sont observés. Ainsi, avant de commencer l'étude sur les mécanismes de dispersion, un certain nombre de questions se posent sur le comportement rhéologique du SBR 25E:

- ✓ Cette matrice étant très viscoélastique, jusqu'à quel taux de cisaillement est-il possible de la cisailier en continu ?
- ✓ Les conditions d'écoulement et le comportement rhéologique du SBR 25E sont-ils reproductibles? Quelle est la loi de comportement de ce SBR ?

I. ECOULEMENT DANS LE CONTRA-ROTATIF

I.1. INSTABILITES D'ECOULEMENT

Dans le dispositif contra-rotatif tel qu'il a été présenté dans le Chapitre II, les expériences de cisaillement en continu ne sont pas possibles, même à faible taux de cisaillement. En effet, lors du cisaillement, de nombreuses instabilités dans l'écoulement apparaissent et des rouleaux de matière se forment. La formation de ces rouleaux induit des ruptures au sein de l'échantillon et conduit à l'expulsion de la matrice hors de la cellule de cisaillement. L'image de la Figure III-1 est une photo de la cellule contra-rotative, à la fin d'une expérience de cisaillement. La répartition de la matière sur cette image illustre clairement cette notion de perturbation dans l'écoulement et d'expulsion de l'échantillon.



Figure III- 1 : Image de la cellule contra-rotative après une expérience de cisaillement où l'écoulement a été perturbé

Ces observations correspondent bien à la définition des instabilités élastiques décrites par Leblanc [LEB 96]: "Lorsque, dans un système rhéométrique exploitant un régime de cisaillement simple, on augmente la vitesse de déformation d'un matériau viscoélastique, il finit toujours par apparaître, pour une vitesse critique, des phénomènes d'écoulement irréguliers. L'amplitude des irrégularités d'écoulement tend en général à s'amplifier avec la vitesse de déformation. Ces phénomènes concernent le domaine viscoélastique non-linéaire et ont pour origine l'élasticité du matériau. Dans un système à plateaux parallèles, il apparaît pour une vitesse critique une fracture de l'échantillon telle que les irrégularités de périphérie se propagent radialement vers l'axe du système. Les instabilités élastiques constituent la limite de la rhéométrie car l'écoulement ne correspond plus à un cisaillement."

Ces effets sont particulièrement cruciaux lorsque des fluides de viscosité importante sont caractérisés.

L'écoulement du SBR 25E correspond à ce cas. L'apparition d'instabilités et l'éjection de la matrice se produit à très faibles taux de cisaillement. Les instabilités entraînent un écoulement qui n'est plus un cisaillement simple et de grandes difficultés pour maintenir la charge étudiée dans le champ de vision. Il s'agit donc de trouver des solutions pour pallier à ce problème.

Dans le cadre de mesures rhéologiques sur des élastomères, le Rubber Process Analyser (RPA) est souvent employé. Ce dispositif consiste en une chambre fermée, composée de deux plateaux coniques striés. Il permet d'éviter les phénomènes de glissement et d'expulsion de matière. Nous avons utilisé cette idée "d'emprisonnement" de la matière pour notre système rhéo-optique.

I.2. ADAPTATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Pour limiter les instabilités dans le rhéomètre contra-rotatif, nous avons donc réalisé une bague en inox, fixe par rapport au plateau inférieur et dont le diamètre intérieur est de 40,05 mm. Le plateau supérieur, dont le diamètre est de 40 mm, peut donc s'insérer dans la bague. La Figure III-2 est une représentation schématique de la cellule contra-rotative équipée de cette bague. Lors du cisaillement, l'élastomère est emprisonné entre les deux plateaux, grâce à la bague. Il ne peut donc plus s'écouler à l'extérieur de l'entrefer. Les instabilités sont considérablement réduites.

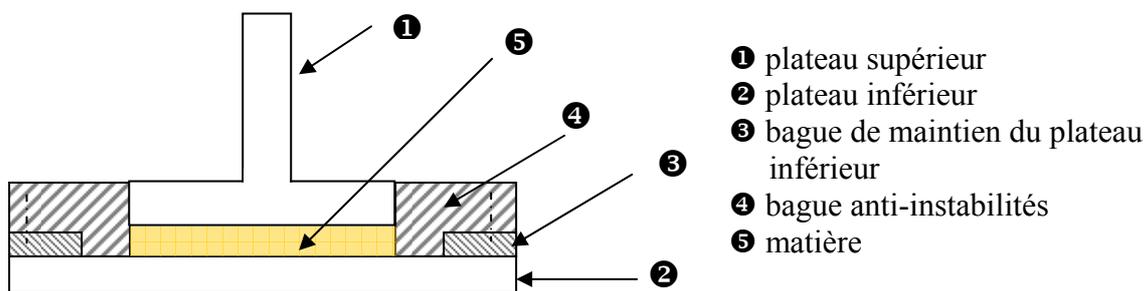


Figure III- 2: Représentation schématique de la cellule contra-rotative équipée de la bague anti-instabilités

Avec cette bague, l'écoulement est laminaire sur une certaine zone où il est possible de réaliser des observations fiables. Mais, la bague est à l'origine d'une zone en bordure de bague où l'écoulement est perturbé (Figure III-3).

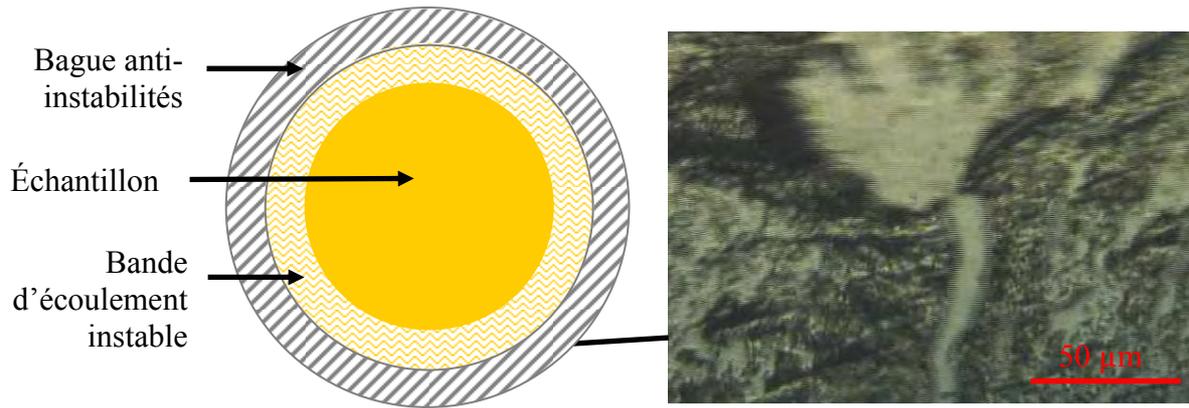


Figure III- 3: Observation de la bande d'écoulement instable en bordure de la bague anti-instabilités

Les zones claires sur la Figure III-3 correspondent à des zones où la matrice adhère au plateau en verre ; les zones foncées à de la décohésion entre la matrice et le plateau.

La largeur de la bande de perturbation dépend du taux de cisaillement appliqué. Le Tableau III-1 donne l'évolution de cette largeur en fonction du taux et de la contrainte de cisaillement, dans une géométrie plan-plan, avec un entrefer de 500 µm environ, à 120°C. La procédure suivie est la suivante : pour différentes vitesses de rotation des plateaux, on recherche la zone d'écoulement perturbée. En bordure de cette zone, on relève le taux de cisaillement et on calcule la contrainte correspondante.

Largeur de la bande de perturbation (mm)	Taux de cisaillement en limite de perturbation (s^{-1})	Contrainte de cisaillement en limite de perturbation (kPa)
1	20	147
2	35	179
3	45	196
4	80	239
5	100	259
6	120	276
7	150	298

Tableau III- 1: Evolution de la largeur de la bande de perturbation à 120°C, en fonction du taux et de la contrainte de cisaillement dans une géométrie plan-plan

Ces résultats montrent que la perturbation que nous observons n'intervient pas à partir d'une contrainte de cisaillement critique constante quelle que soit la position de la zone d'observation par rapport à la bague. Au contraire, plus nous nous éloignons de la bague, plus la contrainte critique pour l'apparition des instabilités est élevée.

Ces observations ont été confirmées par des essais en géométrie cône-plan. Dans cette géométrie, contrairement à la géométrie plan-plan où $\dot{\gamma} = f(R)$, le taux de cisaillement est constant dans toute la cellule.

Le Tableau III-2 donne l'évolution de la largeur de la bande de perturbation, dans une géométrie cône-plan. Le cône possède un angle de 4° et une tronçature de 60 µm.

Largeur de la bande de perturbation (mm)	Taux de cisaillement (s^{-1})	Contrainte de cisaillement (kPa)
1	4	116
2	7,2	144
3	9,4	159,8
4	10,4	166,4
5	13,5	175,5
6	16,6	182,6
7	22,4	201,6
8	34,6	242,2

Tableau III- 2 : Evolution de la largeur de la bande de perturbation à 120°C, en fonction du taux et de la contrainte de cisaillement dans une géométrie plan-plan

Ces résultats nous confirment que la perturbation que nous observons n'intervient pas à une contrainte de cisaillement critique. Il ne s'agit donc pas d'un phénomène d'adhérence-glissement (ou stick-slip) : phénomène qui intervient à partir d'une contrainte critique, dépendante des propriétés du matériau [MHE 98a], [MHE 98b].

Différents essais ont été réalisés pour déterminer les paramètres agissant sur la largeur de la bande de perturbation. Les effets de la matière de la bague (inox ou téflon), du jeu entre le plateau supérieur et la bague (50 ou 100 μm), de l'entrefer (500 ou 1000 μm) ont été étudiés. Un contact glissant (bague en téflon) est plus favorable à l'apparition des instabilités par rapport à un contact supposé collant (bague en inox). Un petit entrefer permet de retarder le développement des instabilités en terme de taux de cisaillement appliqué. Le jeu entre le plateau et la bague n'a pas d'effet sur le développement des instabilités, du moins pour les deux valeurs de jeu testées.

Des conditions d'observations dans le contra-rotatif pour avoir un écoulement laminaire, stable et reproductible et atteindre des taux de cisaillement de l'ordre de 150 s^{-1} ont donc été définies :

- ✓ Matière de la bague: inox
- ✓ Entrefer : 500 μm .
- ✓ Rayon d'observation : <13 mm

Nous avons ici répondu à la première question : il est possible de cisailier le SBR 25E en continu dans le système contra-rotatif, dans certaines conditions et jusqu'à un taux de cisaillement de 150 s^{-1} . Il s'agit maintenant de caractériser son comportement rhéologique.

II. CARACTERISATION RHEOLOGIQUE

Les échantillons caractérisés en rhéologie sont préparés de la même manière que ceux utilisés pour les essais de dispersion dans le contra-rotatif (décrite au paragraphe II.1.1.2. du chapitre II).

II.1. RHEOMETRIE DYNAMIQUE

Nous avons tout d'abord évalué l'étendue du domaine de viscoélasticité linéaire du SBR 25E. Pour cela, on a déterminé la valeur maximale de déformation que l'on peut imposer pour une fréquence et une température données, sans que les paramètres viscoélastiques varient. Pour le SBR 25E, le domaine linéaire de déformation est [0-10 %].

II.1.1. STABILITE DANS LE TEMPS

Les essais de dispersion en rhéo-optique s'effectuent pendant des temps plus ou moins longs : de l'ordre de l'heure à la douzaine d'heures pour les observations des mécanismes de dispersion sur les agglomérats infiltrés. Nous avons donc, à l'aide du RMS 800, étudié la stabilité dans le temps du SBR 25E à 140°C, pour une déformation de 5 % et une fréquence de 10 rad/s (Figure III-4). Pour cette mesure, l'échantillon est sollicité dès sa mise en place dans le rhéomètre.

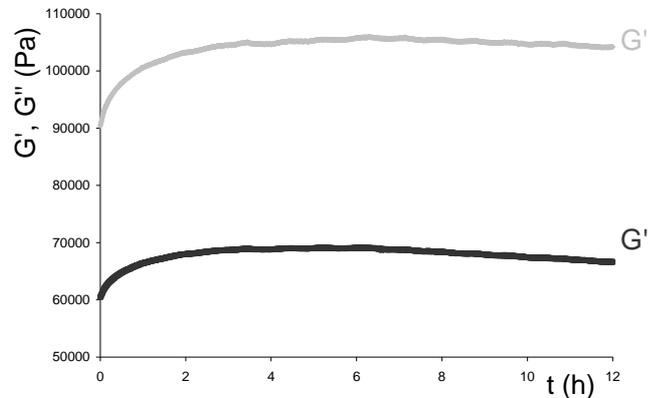


Figure III- 4: Stabilité en température du SBR 25E

Les mesures nous montrent que la rhéologie de l'élastomère évolue pendant les 3 premières heures de sollicitation. Ensuite, l'élastomère est relativement stable thermiquement.

Pour chaque essai de rhéométrie dynamique présentés par la suite, les échantillons sont mis en place dans le rhéomètre et un temps de relaxation de trois heures est respecté avant la sollicitation, pour permettre à l'élastomère de se relaxer et avoir des mesures reproductibles.

II.1.2. MESURES DES MODULES ET VISCOSITE COMPLEXE

Les mesures des modules et de la viscosité complexe du SBR 25E ont été effectuées dans le RMS 800. Les essais rhéo-optiques s’effectuant à 120°C, nous avons caractérisé le comportement rhéologique du SBR 25E à différentes températures autour de 120°C. Nous avons mesuré la viscosité complexe ainsi que les modules entre 100 et 0,1 rad/s en fréquence et entre 140 et 100°C, à 2 % de déformation. Les mêmes essais ont été faits sur trois échantillons différents. Les mesures sont reproductibles. La Figure III-5 représente les évolutions de la viscosité complexe et des modules en fonction de la fréquence de sollicitation pour différentes températures.

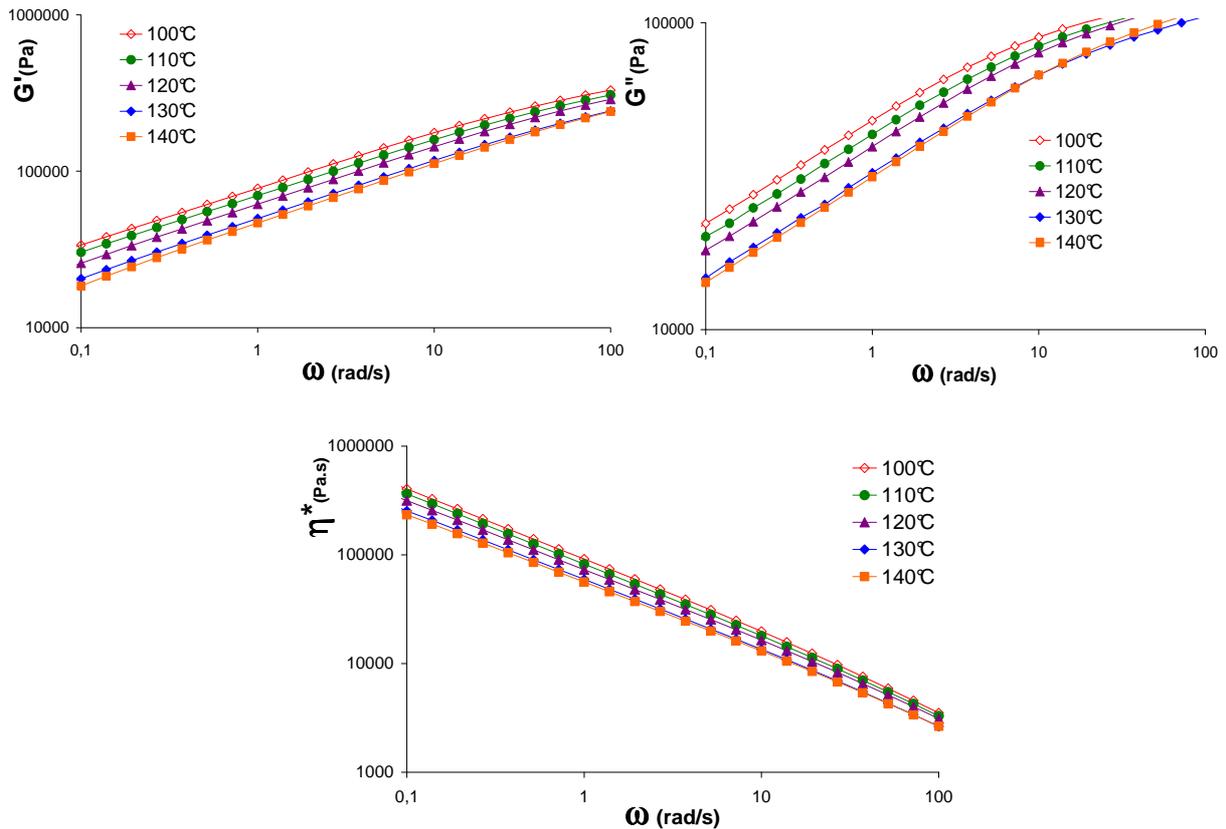


Figure III- 5: Evolutions des modules et de la viscosité complexe du SBR 25E à différentes températures

Les mesures de rhéométrie dynamique dans le RMS 800 nous permettent également de vérifier le principe de superposition temps-température et de déterminer l’énergie d’activation du SBR 25E. Dans l’intervalle de température [100-140°C], largement au dessus de Tg+100, la loi d’Arrhenius (III-1) est applicable.

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

- avec R : constante des gaz parfaits (8,32 J/mole.K)
- E : énergie d’activation (J/mole)
- T : température d’étude (K)
- T_{ref} : température de référence (K)

En prenant la courbe à 120°C pour référence, nous avons appliqué un facteur de glissement (a_T) à chacune des autres courbes pour les superposer à la référence aussi bien sur les graphes des modules que sur celui de la viscosité. Les courbes sont représentées sur la Figure III-6.

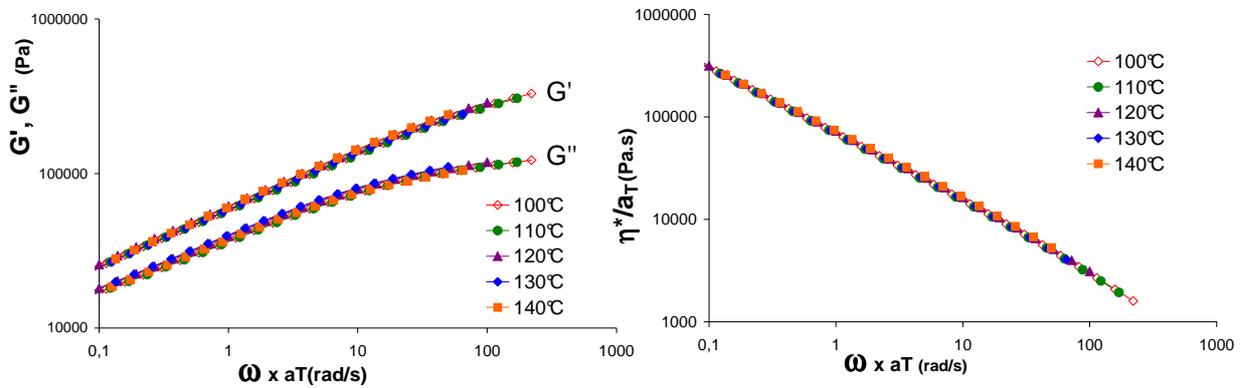


Figure III- 6: Courbes maîtresses représentant le comportement du SBR 25E ($T_{ref}=120\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Le principe de superposition temps-température est vérifié pour le SBR 25E que nous utilisons. Son énergie d'activation est de 50,3 kJ/mole. La courbe de viscosité ne présente pas de plateau newtonien. Le SBR 25E a un comportement pseudo-plastique.

La Figure III-7 représente le rapport du module élastique sur le module visqueux à 120°C en fonction de la fréquence de sollicitation.

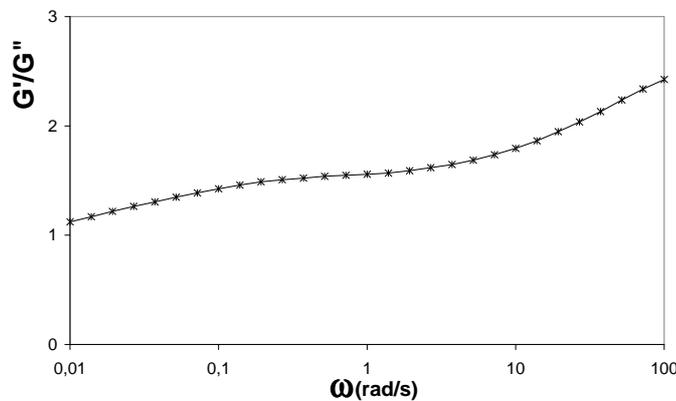


Figure III- 7: Evolution du rapport G'/G'' en fonction de la fréquence de sollicitation à 120°C

Ces mesures confirment que le SBR 25E est fortement visco-élastique, avec $G' > G''$ sur toute la gamme de fréquence testée.

II.1.3. EFFET DU CONFINEMENT SUR LE COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE

Les résultats des mesures dans le RMS 800 sont reproductibles et donnent une caractérisation complète du matériau. Cependant, ils ne reflètent pas complètement les conditions rhéologiques que l'on retrouve dans le rhéomètre contra-rotatif où la matière est confinée. Des mesures de balayage en fréquence ont donc été réalisées dans le RPA 2000, pour observer l'effet du confinement de l'élastomère sur ses propriétés viscoélastiques. Des mesures du même type ont été réalisées dans la littérature [MON 06], sur une matrice SBR : les résultats obtenus dans un RPA et dans un rhéomètre plan-plan de type Bohlin présentent une bonne superposition.

Nos essais ont été menés à température et déformation fixées (140°C ; 2 %). La pression dans la cellule du RPA 2000 est de 40 bars. Les résultats sont comparés aux résultats obtenus sur le RMS 800 (Figure III-8).

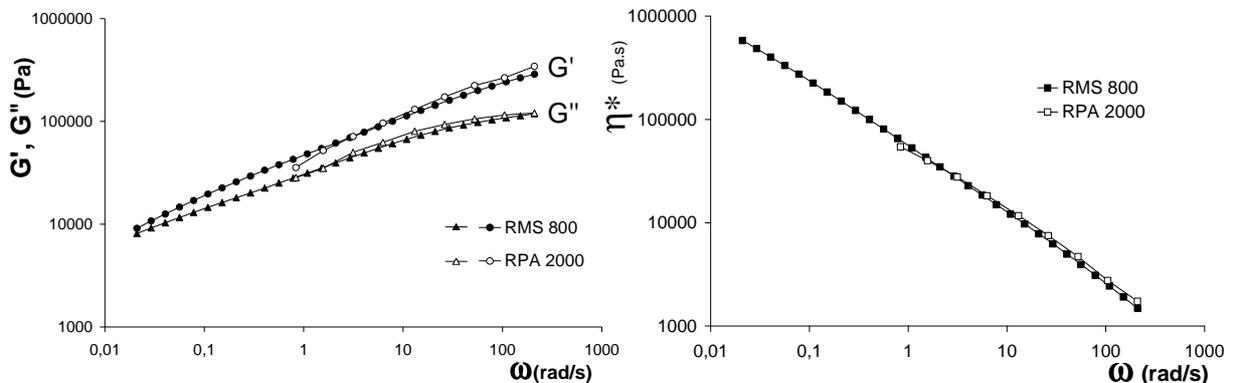


Figure III- 8 : Superposition des résultats obtenus à 140°C en rhéométrie dynamique dans le RMS 800 et dans le RPA 2000

Les résultats des mesures rhéologiques en confiné et en non confiné se superposent bien. Il n'y a donc pas d'effet du confinement de la matière sur les propriétés rhéologiques.

II.2. RHEOMETRIE EN CONTINU

II.2.1. VERIFICATION DE LA REGLE DE COX-MERZ

Les mesures dynamiques ont permis de déterminer la viscosité complexe du SBR 25E. Des mesures en rhéométrie capillaire ont été réalisées, sur le GOTTFERT, à 140°C, avec des filières de rapports $L/D = \{2 ; 10 ; 20\}$. Les résultats obtenus sont comparés aux résultats de rhéométrie dynamique à 140°C (Figure III-9).

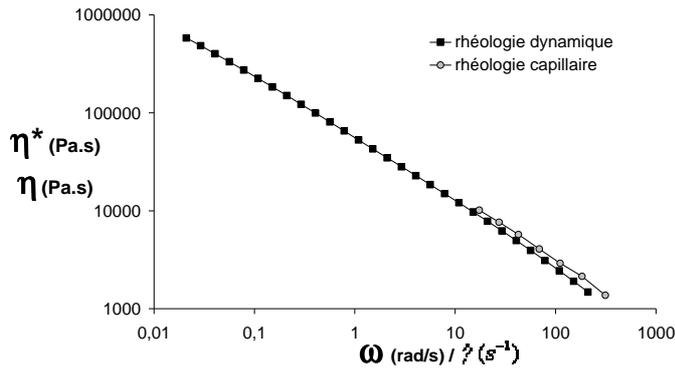


Figure III- 9: Superposition des résultats obtenus en rhéométrie dynamique dans le RMS 800 et en rhéométrie capillaire dans le GOTTFERT

Les résultats en rhéométrie dynamique et en rhéométrie capillaire se superposent relativement bien pour des taux de cisaillement compris entre 10 et 150 s⁻¹. La différence entre les deux mesures est d'environ 15 %. La règle de Cox Merz (III-2) [COX 58] s'applique donc pour notre matériau sur cette gamme de taux de cisaillement:

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| \quad (\omega = \dot{\gamma}) \quad \text{III-2}$$

avec : η la viscosité réelle et $\eta^*(\omega)$ la viscosité complexe

L'application de la règle de Cox-Merz permet d'utiliser les mesures en oscillatoire pour déterminer, lors des expériences sur le contra-rotatif, la viscosité du SBR 25E, et ainsi calculer les contraintes macroscopiques subies par la charge, à un taux de cisaillement donné :

$$\tau(\dot{\gamma}) = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad \text{III-3}$$

Ces mesures nous permettent également de remonter à la loi puissance décrivant le comportement pseudo-plastique de notre matériau, du type $\eta = K|\dot{\gamma}|^{m-1}$, avec K la consistance du SBR 25E et m l'indice de pseudoplasticité :

$$\eta^* = 69893\dot{\gamma}^{-0,65} \quad \text{III-4}$$

II.2.2. MESURES EN CONTINU EN GEOMETRIE PLAN-PLAN AVEC UNE BAGUE

Pour les raisons données au paragraphe I.2, il est impossible de faire des mesures de viscosité en continu sur le SBR 25E dans un géométrie plan-plan classique, en appliquant un taux de cisaillement constant. Des mesures en continu dans un rhéomètre plan-plan équipé d'une bague ont été réalisées. La bague a été mise au point au CEMEF, elle est en inox. Elle est fixée sur le plan inférieur. Un jeu de 50 μm entre le plan supérieur et la bague permet d'éviter les frottements pendant l'essai qui pourraient induire des erreurs sur les mesures de couple. Le rhéomètre utilisé est le Stresstech. La Figure III-10 est une photographie de la cellule de cisaillement de ce rhéomètre, équipée de la bague.

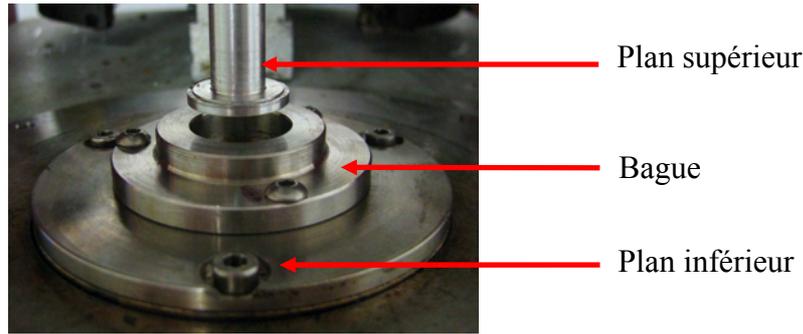


Figure III- 10 : Photographie de la cellule de cisaillement du Stresstech équipée de la bague

Des mesures à différentes contraintes de cisaillement ont été effectuées. La contrainte de cisaillement en géométrie plan-plan est calculée selon la formule suivante :

$$\sigma = \frac{C}{2\pi R^3} \left(\frac{d \ln C}{d \ln \dot{\gamma}_R} + 3 \right) \quad \text{III-5}$$

avec C le couple et R le rayon des outils utilisés. Le rapport $\left(\frac{d \ln C}{d \ln \dot{\gamma}_R} \right)$ a été déterminé pour notre matrice en traçant l'évolution de $\ln C$ en fonction de $\ln \dot{\gamma}_R$ mesurés pour différentes contraintes de cisaillement. Ce rapport est égal à 0,37. La formule III-5 devient alors :

$$\sigma = \frac{3,37C}{2\pi R^3} \quad \text{III-6}$$

Le couple maximal sur ce dispositif est de 0,05 N.m et le rayon des outils que nous utilisons est de 7,5 mm. La contrainte maximale pouvant être appliquée est donc de 63 kPa.

Les graphiques de la Figure III-11 présentent l'évolution de la viscosité apparente dans le temps, pour des contraintes de 10 kPa et 50 kPa, dans le cas où le rhéomètre est équipé de la bague et dans le cas où il ne l'est pas. Les taux de cisaillement correspondant à ces contraintes sont inférieurs à 1 s^{-1} . Dans ces conditions, d'après les observations rhéo-optiques, il n'existe pas de zone d'écoulement instable due à la présence de la bague.

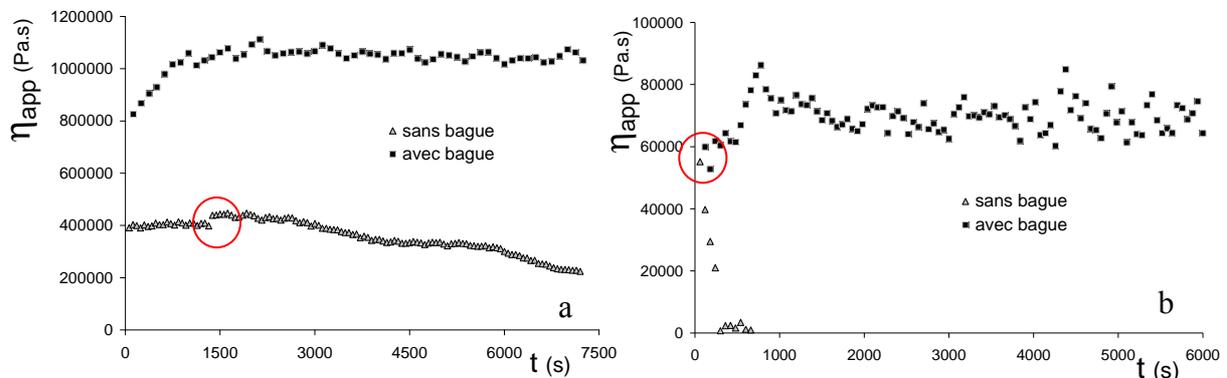


Figure III- 11 : Evolution de la viscosité apparente dans le temps à contrainte imposée : 10 kPa (a) et 50 kPa (b)

La courbe dans le système non équipé de la bague du graphique III-1.a montre une évolution anormale de la viscosité dans le temps. Au démarrage, la valeur de la viscosité n'est pas la même que dans le système équipé de la bague. Au bout de 1500 s, on note une augmentation brusque de la viscosité qui ne peut s'expliquer que par un artefact de mesure. Le graphique III-11.b nous permet de mettre en évidence la rapide expulsion de la matrice pour le test réalisé sans bague qui intervient dès le début du cisaillement pour une contrainte de 50 kPa. Les courbes représentant le comportement de la matrice dans le système équipé de la bague montrent qu'il existe un régime transitoire avant la stabilisation de la viscosité. Les variations dans les valeurs sont attribuées à l'expulsion d'une petite quantité de matière qui se retrouve entre l'outil supérieur et la bague et induit des frottements.

Les graphiques de la Figure III-12 présentent l'évolution de la déformation dans le temps pour les contraintes 10 kPa et 50 kPa.

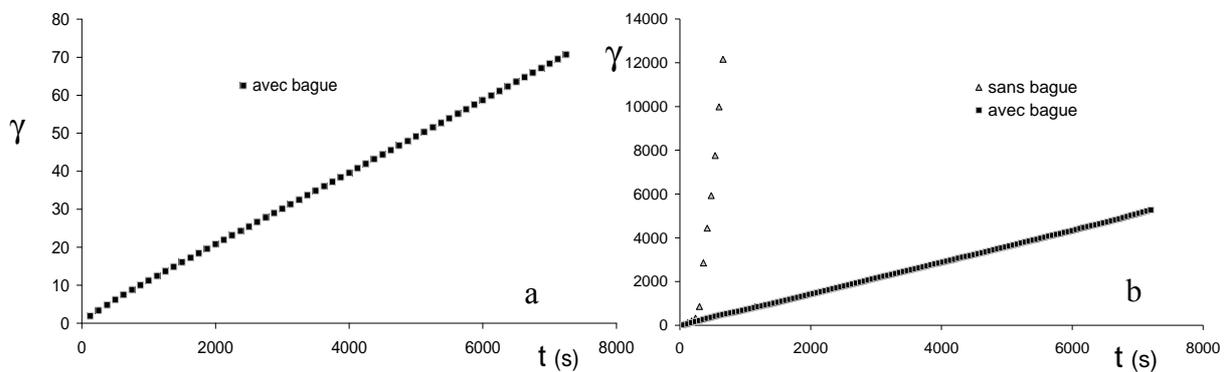


Figure III- 12 : Evolution de la déformation dans le temps à contrainte imposée : 10 kPa (a) et 50 kPa (b)

Pour les mesures à 50 kPa, sans la bague, l'échantillon est éjecté dès le début de la sollicitation. Aucune mesure de viscosité en continu n'est possible dans le temps.

Pour les tests réalisés avec la bague, pour les deux contraintes testées (10 et 50 kPa), pendant toute la durée de l'expérience (2 h), la déformation est directement proportionnelle au temps. Il est donc possible de réaliser des mesures de viscosité pendant un cisaillement continu lorsque le dispositif est équipé d'une bague.

Des mesures de viscosité ont ainsi été réalisées à des contraintes de 10, 20, 40, 50 et 55 kPa. Elles permettent de balayer un domaine de taux de cisaillement entre 0,01 et 1 s⁻¹. Les résultats sont reportés sur la Figure III-13 et comparés aux mesures de rhéométrie dynamique, à 140°C.

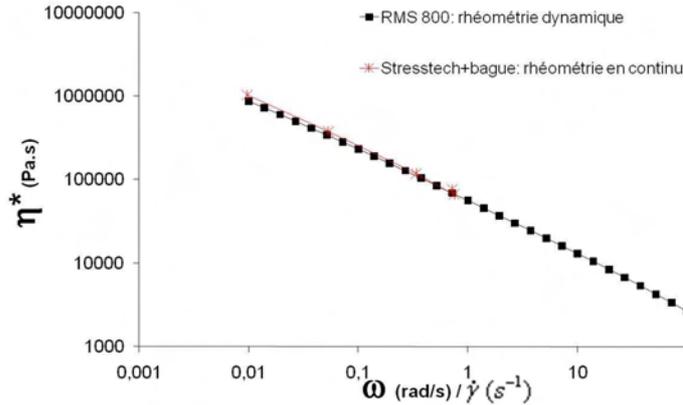


Figure III- 13: Superposition des mesures de viscosité en régime dynamique et en régime continu

Les mesures rhéologiques en régime continu avec une bague se superposent bien avec les mesures réalisées en dynamique, pour la gamme de taux de cisaillement qui a pu être étudiée. Ces mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions d'écoulement et de confinement que dans le dispositif rhéo-optique. La seule différence est que dans le contra-rotatif, il n'est pas possible d'attendre 3 heures avant le lancement des essais pour permettre la relaxation du matériau. Il s'agirait d'adapter un capteur de force normale et de couple sur le dispositif rhéo-optique pour mesurer ce qui se passe lors du démarrage de l'écoulement.

Ces mesures de viscosité couplées aux observations en rhéo-optique montrent que :

- l'ajout d'une bague permet de contenir la matrice dans la cellule de cisaillement,
- la présence de la bague n'empêche pas une mesure de viscosité. Ceci montre que la perturbation de l'écoulement liée au contact collant sur la bague, au lieu d'une surface libre (dans une géométrie plan-plan classique) reste localisée,
- la bague retarde mais n'empêche pas le développement d'instabilités élastiques. Ces instabilités apparaissent à des taux de cisaillement plus élevés. En dehors de cette zone d'écoulement instable, l'écoulement est laminaire et permet l'étude des mécanismes de dispersion dans des conditions contrôlées et jusqu'à 150 s^{-1} . L'utilisation de la bague dans le dispositif contra-rotatif est donc validée et la rhéologie dans ce dispositif équipé de la bague anti-instabilités est connue.

**CHAPITRE IV : ETUDE DE L'INFILTRATION DE LA
SILICE PAR LE SBR 25E ET EFFET DU GREFFAGE PAR
UN AGENT DE RECOUVREMENT**

La silice étant poreuse, la matrice peut s'infiltrer à l'intérieur des porosités. Malgré la courte durée de l'étape de malaxage, il peut y avoir infiltration partielle ou totale des charges en fonction de leur taille dans le mélangeur [COL 04]. On a vu dans le chapitre I que l'infiltration d'une matrice dans une charge affecte sa dispersion : la pénétration du fluide dans les pores de l'agglomérat modifie sa cohésion et la manière dont les forces hydrodynamiques sont transmises au sein de celui-ci. Lorsqu'un agglomérat est infiltré, les mécanismes de dispersion ne sont plus seulement gouvernés par la structure de l'agglomérat et par les contraintes hydrodynamiques qu'il subit. Ils sont aussi déterminés par le degré d'imprégnation de la matrice dans la charge. Dans le chapitre I, on a vu qu'un faible degré d'infiltration sur des agglomérats de silice ou de noir de carbone entraîne une érosion plus rapide que sur agglomérats secs. Un degré d'infiltration plus important inhibe la dispersion jusqu'à la supprimer complètement lorsque l'infiltration est totale [BOH 94], [LI 95], [BOH 96], [YAM 96], [YAM 97], [COL 04], [BOY 05], [GOP 05], [GOP 07]. L'amélioration de la dispersion n'a donc pas lieu à tous les niveaux d'infiltration. Il est donc important, pour une étude sur les mécanismes de dispersion de bien connaître les cinétiques d'infiltration des charges utilisées.

Le greffage de la silice avec un agent de recouvrement ou de couplage conduit à une diminution du nombre de silanols libres [CAS 07] en surface de la silice. Cette diminution du nombre de silanols libres conduit à une réduction de la composante spécifique de l'énergie de surface des silices [WOL 94], [CAS 05], [CAS 07], ce qui induit une diminution de la cohésion des agglomérats. La dispersion est alors facilitée. La composante dispersive de l'énergie de surface, reliée aux interactions entre la silice et la matrice élastomère diminue également avec le traitement [CAS 05], [CAS 07]. Or, on s'attendrait, comme le dit Diekers [DIE 03] à ce que l'affinité de la charge avec l'élastomère soit améliorée du fait de la réduction de la polarité de la silice. Nous utiliserons les mesures de cinétiques d'infiltration pour caractériser l'effet du traitement sur le mouillage des agglomérats de silice par la matrice.

Nous présentons dans une première partie la littérature concernant l'infiltration de charges sphériques poreuses ainsi que la procédure suivie pour l'étude expérimentale de l'infiltration. Dans la deuxième partie, nous comparons les cinétiques d'infiltration des deux silices microperles Z1115MP et Z1165MP. Leurs propriétés intrinsèques étant très différentes, il sera intéressant de voir si ces différences ont un effet sur les cinétiques d'infiltration. La troisième partie concerne la caractérisation du greffage des agglomérats par le triéthoxy-octyl-silane comme agent de recouvrement et l'étude de l'effet de ce greffage sur les cinétiques d'infiltration.

I. ETUDE DE L'INFILTRATION

I.1. LITTERATURE

I.1.1. MODELE D'INFILTRATION DE BOHIN POUR LES FLUIDES NEWTONIENS

Selon Bohin [BOH 94], l'infiltration d'un agglomérat par un fluide est le résultat de la compétition entre la force capillaire qui en est le moteur et la force visqueuse qui en est le frein. Cette théorie s'appuie sur plusieurs hypothèses :

- l'agglomérat est sphérique et est constitué de particules de même taille,
- la progression du front de matière est homogène et régulière à l'intérieur de l'agglomérat,
- le fluide pénétrant est newtonien et incompressible,
- l'écoulement est laminaire,
- la taille des molécules pénétrantes est inférieure à celle des porosités.

Bohin [BOH 94] propose une loi générale d'infiltration qui relie la profondeur infiltrée d'un agglomérat sphérique à son temps de séjour dans le fluide. Cette loi est déterminée à partir des expressions du débit de fluide dans les porosités de l'agglomérat et du gradient de pression à l'interface entre le fluide pénétrant et l'air présent dans les pores.

➤ Expression du débit

Le débit de fluide à travers une sphère poreuse est donné par l'expression :

$$Q = -4\pi r^2 v_0 \quad IV-1$$

avec r la position radiale sur la sphère et v_0 la vitesse d'avancée superficielle du fluide.

Dans le cas d'un régime laminaire, v_0 peut être calculée à partir de l'équation de Blake-Kozeny [BIR 60] :

$$v_0 = \frac{D_p^2 \varepsilon^3}{150 \eta_0 (1-\varepsilon)^2} \left(\frac{-dP}{dr} \right) \quad IV-2$$

avec D_p le diamètre moyen des particules constituant la sphère, ε la porosité de la sphère, η_0 la viscosité du fluide newtonien pénétrant et (dP/dr) le gradient de pression dans les porosités.

L'expression du débit devient alors :

$$Q = 4\pi r^2 \frac{D_p^2 \varepsilon^3}{150 \eta_0 (1-\varepsilon)^2} \left(\frac{dP}{dr} \right) \quad IV-3$$

➤ Expression du gradient de pression à l'interface fluide/air

En intégrant l'équation IV-3 entre R_0 (rayon de l'agglomérat) et R_t' (rayon de la zone non infiltrée) (voir Figure IV-1), on obtient la différence de pression entre la partie non infiltrée par le fluide et l'extérieur de l'agglomérat :

$$P_{R_t'} - P_{R_0} = 4\pi r^2 \frac{150 \eta_0 (1-\varepsilon)^2 Q}{4\pi D_p^2 \varepsilon^3} \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_t'} \right) \quad IV-4$$

L'infiltration correspond au remplacement de l'air présent dans les pores par le fluide pénétrant. Le gradient de pression à l'interface fluide/air s'écrit :

$$P_{in} - P_{R_t'} = \frac{\gamma_{lv} \cos\theta}{R_h} \quad IV-5$$

avec P_{in} et $P_{R_t'}$ les pressions respectivement dans la partie infiltrée et dans la partie non infiltrée des pores, θ l'angle de contact fluide/sphère, γ_{lv} la tension de surface du fluide, R_h le rayon hydraulique du capillaire (pore), défini selon [BIR 60] par :

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

En additionnant IV-4 et IV-5 et en considérant que $P_{in} = P_{R_0}$, c'est-à-dire que la pression de l'air à l'intérieur d'un pore est la même qu'à l'extérieur de la sphère, on obtient une expression du débit :

$$Q = \frac{-24\pi D_p \varepsilon^2 \gamma_{lv} \cos\theta}{150 \eta_0 (1-\varepsilon)} \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_t'} \right)^{-1} \quad IV-7$$

Le débit peut également être écrit en terme d'avancement de l'interface fluide/air dans la partie non infiltrée de l'agglomérat. Soit :

$$Q = -4\pi R_t'^2 \frac{dR_t'}{dt} \quad IV-8$$

En combinant ces deux expressions du débit et en intégrant entre R_0 et R_t' , on obtient l'équation d'infiltration du modèle de Bohin :

$$F(X) = -3X + 2X^{3/2} + 1 = \Gamma t, \text{ où } X = (R_t'/R_0)^2 \text{ et } \Gamma = t_{infiltr}^{-1} \quad IV-9$$

avec R_0 le rayon initial de l'agglomérat, R_t' le rayon non infiltré de l'agglomérat au temps t et $t_{infiltr}$ le temps d'infiltration (temps nécessaire pour infiltrer complètement la charge) (Figure IV-1).

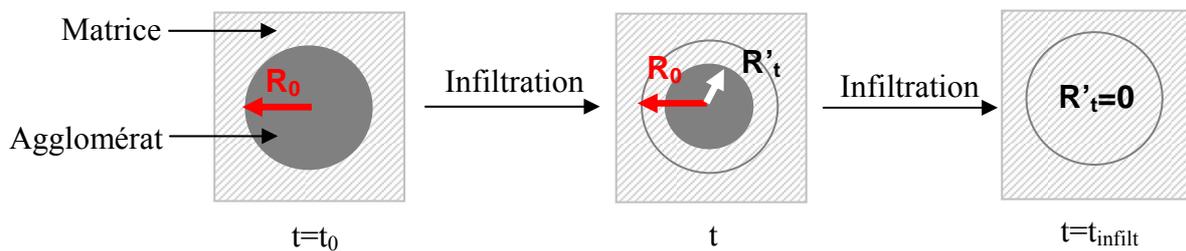


Figure IV- 1 : Schéma représentant le suivi de l'infiltration d'un agglomérat de silice sphérique

$$\text{La pente de la fonction } F(X) \text{ est donnée par : } \Gamma = t_{infiltr}^{-1} = \left(\frac{150 \eta_0 R_0^2 (1-\varepsilon)}{36 D_p \varepsilon^2 \gamma_{lv} \cos\theta} \right)^{-1} \quad IV-10$$

Ainsi, le temps d'infiltration d'une sphère poreuse est fonction de ses caractéristiques intrinsèques (porosité ε , rayon R_0 , diamètre moyen des particules la constituant D_p) mais aussi

des propriétés de la matrice (viscosité η_0 , tension superficielle γ_v), et des interactions charge/matrice (angle de contact θ).

1.1.2. LES DIFFERENTS TEMPS CARACTERISTIQUES DE L'INFILTRATION

Collin [COL 04] a mesuré des cinétiques d'infiltration d'agglomérats de silice Z1115MP par des fluides newtoniens et des matrices élastomères. Pour chaque système, Collin trace l'évolution de $F(X)$ en fonction du temps. Le modèle décrit bien l'étape d'infiltration à proprement parler. $F(X)=f(t)$ donne bien une droite, mais on note la présence d'un temps de retard avant infiltration. Collin [COL 04] définit ainsi l'existence de plusieurs temps caractéristiques de l'infiltration (Figure IV-2).

Selon Patlazhan [PAT 04], le temps de retard correspond au temps nécessaire aux petites chaînes de polymère pour diffuser et former un ménisque à l'entrée des porosités de l'agglomérat. Il montre que le temps de retard dépend du diamètre des pores (D_{pores}) et du coefficient de diffusion des chaînes polymères (D_{dif}) :

$$t_r \propto \frac{D_{\text{pores}}^2}{D_{\text{dif}}} \quad \text{IV-11}$$

Une fois le ménisque formé, l'infiltration est amorcée.

L'infiltration de charges poreuses par un polymère comporte donc deux étapes : une étape de diffusion des chaînes de polymère en surface des agglomérats puis dans les porosités, sous l'effet de la pression capillaire.

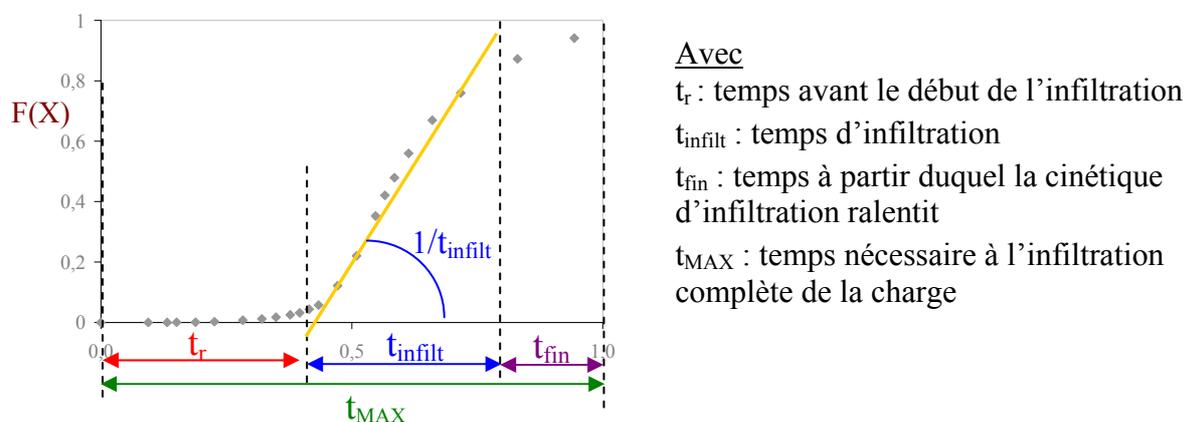


Figure IV- 2: Définition des quatre temps caractéristiques de l'infiltration [COL 04]

Plus les temps caractéristiques sont grands, plus la durée pour l'infiltration complète des agglomérats est élevée. Les différents temps caractéristiques dépendent des propriétés intrinsèques au couple charge/matrice, mais également de paramètres extérieurs tels que le cisaillement de la matrice ou la mise sous pression du système.

I.1.3. EFFET DE DIFFERENTS PARAMETRES SUR LES CINETIQUES D'INFILTRATION

I.1.3.1. Effet des paramètres intrinsèques au couple charge/matrice

✓ Porosité et taille de pores des agglomérats

Le temps de retard est donné par Patlazhan [PAT 04] comme proportionnel au carré du diamètre des pores et indépendant de la porosité des agglomérats.

Le modèle de Bohin prédit que le temps d'infiltration est inversement proportionnel au diamètre des particules constituant l'agglomérat (qui est lui-même proportionnel au diamètre des pores).

Le temps d'infiltration dépend aussi d'une façon plus complexe de la porosité des charges. Manas-Zloczower et al. [LEV 99], [YAM 98] montrent que l'infiltration est accélérée lorsque la porosité de l'agglomérat augmente. Cette évolution est expliquée en terme de perméabilité intrinsèque des agglomérats considérés. Plus un agglomérat est poreux, plus il contient de pores et/ou plus le diamètre de ses pores est grand, et plus sa perméabilité est grande. La définition de la perméabilité est donnée par l'équation IV-12, dérivée de l'équation de Kozeny-Carman sur la perméabilité des milieux poreux [GUY 01].

$$k \propto \frac{\varepsilon^3 D_p^2}{(1-\varepsilon)^2} \quad IV-12$$

✓ Viscosité de la matrice pénétrante

La viscosité intervient dans les deux temps caractéristiques de l'infiltration :

Le temps de retard est donné par Patlazhan [PAT 04] comme inversement proportionnel au coefficient de diffusion des chaînes de polymère. Or, la diffusion est d'autant plus rapide que la masse molaire des chaînes est petite et donc la viscosité de la matrice faible.

Le modèle de Bohin prédit un temps d'infiltration inversement proportionnel à la viscosité newtonienne de la matrice, la viscosité de la matrice s'opposant à l'infiltration. Des mesures sur des fluides peu visqueux confirment cette proportionnalité [BOH 94], [SEY 99], [COL 04]. Néanmoins les travaux de Collin [COL 04] dans le cas de matrices polymères avec une large distribution de masses montrent que l'infiltration est un processus sélectif en terme de masse molaire des chaînes (infiltration des petites chaînes en premier). De par cette sélection en masse molaire, la viscosité à utiliser dans le modèle de Bohin [BOH 94] n'est pas évidente dans le cas de polymères ayant un fort indice de polymolécularité.

✓ Affinité matrice/charge

Pour le temps d'infiltration, plus l'affinité matrice/charge est grande (θ petit, $\cos\theta$ grand), plus la pression capillaire, moteur de l'infiltration, est importante (équation IV-5) et donc plus l'infiltration est accélérée.

L'affinité matrice/charge dépend des propriétés chimiques de la charge et de la matrice pénétrante. Une méthode pour modifier l'affinité matrice/charge consiste à réaliser un greffage chimique des agglomérats par un agent de surface (tel qu'un silane). Le greffage chimique modifie les composantes dispersive et spécifique de l'énergie de surface de la silice. La méthode la plus courante pour caractériser l'énergie de surface de la silice est la

chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie. Castellano et al. [CAS 05], [CAS 07] mesurent les interactions entre des fluides de faible masse moléculaire représentatifs de la chimie des élastomères (alcane, alcène, diène et alkyl-benzène) et des agglomérats de silice greffés par un silane. Ils montrent que les interactions d'une silice greffée avec une matrice SBR sont plus faibles que dans le cas d'une silice brute [CAS 05], [CAS 07]. Cette diminution s'explique par une diminution du nombre de groupements silanols pouvant interagir avec l'élastomère à cause de leur occupation par des pieds de silane ou de leur écrantage par la tête de la molécule de silane. Les auteurs n'ont pas mesuré de cinétiques d'infiltration sur les silices greffées.

Seuls Scurati et al. ont réalisé ce type de mesure sur des agglomérats de silice greffés par le TESPT (bis(triéthoxysilylpropyl)tétrasilane). Ils montrent que la cinétique d'infiltration par un PDMS d'un agglomérat de silice greffé est plus lente que la cinétique d'infiltration d'un agglomérat brut. Le PDMS a une forte affinité naturelle avec la silice : les silanols en surface de la silice interagissent avec les atomes d'oxygène de la chaîne polymère [COH 93]. En réduisant par le greffage la quantité de silanols pouvant interagir avec le PDMS, on diminue cette affinité. L'infiltration serait alors ralentie. Les résultats obtenus par Scurati et al. [SCU 01] sont cependant à analyser en prenant en compte le fait que les agglomérats étudiés sont préparés par compaction de poudres de silice traitées et brutes. Les agglomérats obtenus traités et bruts sont différents en terme de structure. Les agglomérats bruts ont une densité plus élevée que les agglomérats traités et la taille des agrégats constituant les agglomérats traités est plus petite. Il est difficile dans ce cas de dissocier les effets du greffage de la silice des effets de structure sur les cinétiques d'infiltration.

I.1.3.2. Effet de paramètres externes

Les effets d'un écoulement de la matrice pénétrante et d'une pression hydrostatique sur les cinétiques d'infiltration ont été étudiés dans la littérature [SEY 99], [COL 04].

✓ Cisaillement de la matrice pénétrante

Dans les fluides newtoniens, l'application d'un cisaillement sur la matrice pénétrante n'a pas d'effet sur les cinétiques d'infiltration.

Dans les élastomères, les temps caractéristiques de l'infiltration diminuent avec une augmentation du taux de cisaillement appliqué.

Ces observations peuvent s'expliquer par le fait que la viscosité d'une matrice newtonienne ne varie pas avec le taux de cisaillement, alors que la viscosité d'un élastomère suit une loi puissance (diminution de la viscosité lorsque le taux de cisaillement augmente). Or, le modèle de Bohin [BOH 94] prédit une cinétique d'infiltration plus rapide si l'on diminue la viscosité.

✓ Application d'une pression extérieure

Dans les fluides newtoniens comme dans les élastomères, une mise sous pression de la matrice accélère les temps d'infiltration des agglomérats. La pression extérieure vient s'ajouter à la pression capillaire dans les porosités. La cinétique d'infiltration est donc plus rapide.

I.2. PARTIE EXPERIMENTALE

I.2.1. DEROULEMENT DES EXPERIENCES

Les expériences d'infiltration sont menées dans le dispositif contra-rotatif en mode statique. Les échantillons sont préparés par la méthode décrite au paragraphe II.1.1.2 du chapitre II. Les agglomérats étudiés sont choisis sphériques pour se rapprocher des conditions du modèle de Bohin [BOH 94] et isolés pour éviter toute influence de la proximité d'autres agglomérats. De nombreuses cinétiques d'infiltration ont été mesurées sur chacune des silices Z1115MP et Z1165MP brutes et greffées. Selon le modèle de Bohin [BOH 94], le temps d'infiltration est proportionnel au rayon au carré des agglomérats et à la viscosité de la matrice pénétrante (Equation IV-10). On s'attend à des temps d'infiltration très longs avec le SBR 25E, c'est pour cela que la gamme de tailles étudiée a été limitée à R_0 [25-55 μm] et toutes les cinétiques sont réalisées à 140°C pour diminuer la viscosité de la matrice.

I.2.2. SUIVI DES CINETIQUES

La différence entre l'indice de réfraction de l'air et celui de la matrice polymère est grande. L'indice de réfraction de l'air est de 1 et celui du SBR 25E est de 1,53. Au début de l'expérience, l'agglomérat est rempli d'air, la lumière est fortement réfractée et l'agglomérat apparaît noir. Le contraste entre celui-ci et la matrice est alors grand. Au fur et à mesure de l'infiltration, la zone infiltrée ne contraste plus avec la matrice environnante. Il est donc possible de suivre l'évolution du rayon non infiltré par rapport au rayon initial. La Figure IV-3 représente le suivi des infiltrations d'agglomérats de silice Z1115MP et Z1165MP de même rayon.

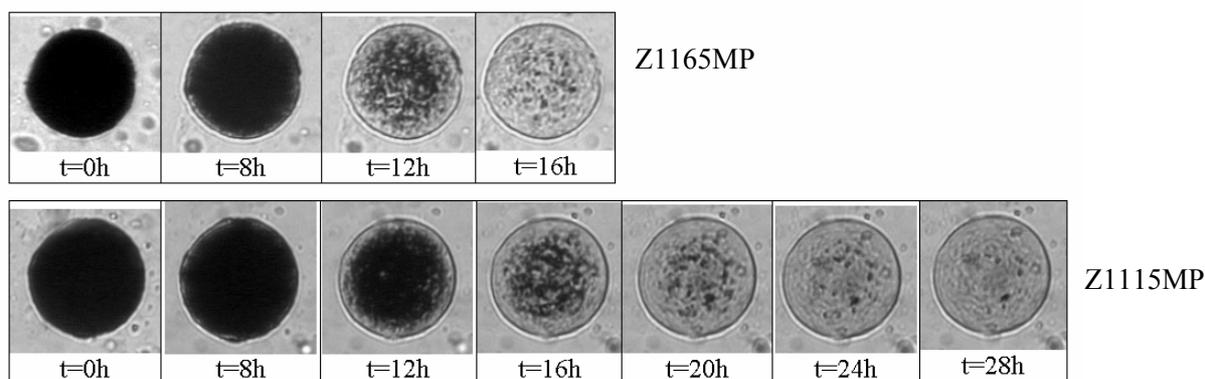


Figure IV- 3 : Suivi de l'infiltration par le SBR 25E d'agglomérats de silice à 140°C, $R_0 = 38 \mu\text{m}$

Ces images nous permettent de faire un premier constat : l'évolution du front n'est pas homogène au sein des agglomérats. Ceci peut s'expliquer par le fait que les agglomérats étudiés ont une grande distribution de tailles de pores inter-agrégats. D'autre part, la silice Z1165MP est beaucoup plus rapide à infiltrer que la silice Z1115MP. Nous y reviendrons dans le paragraphe II.

Après analyse d'image (Figure IV-4), il est possible de tracer, pour chacune des silices l'évolution de l'aire infiltrée en fonction du temps de contact entre l'agglomérat de silice et la matrice. La Figure IV-5.a est un exemple de cette évolution, pour la silice Z1165MP. On retrouve sur cette courbe 3 zones qui sont caractéristiques des temps définis par Collin [COL 04] : la zone (1) correspond au temps de retard, la zone (2) au temps d'infiltration, et la zone (3) au temps de fin d'infiltration. Ces trois zones se retrouvent également sur la courbe représentant la fonction $F(X)$ définie précédemment (Figure IV-5.b).

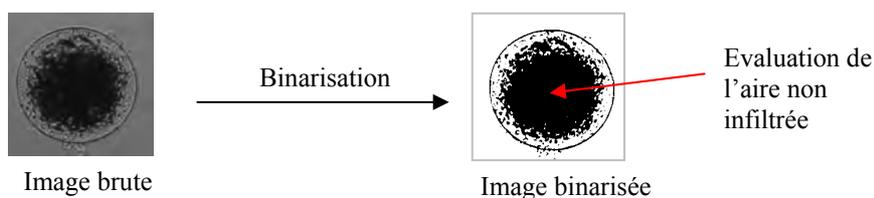


Figure IV- 4 : Traitement des images issues de la microscopie

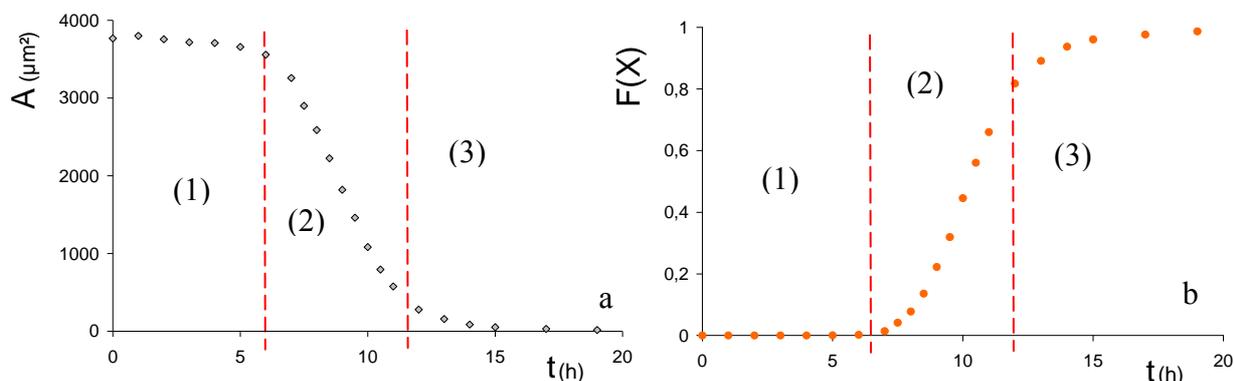


Figure IV- 5 : Evolution de l'aire non infiltrée (a) et représentation de la fonction $F(X)$ (b) en fonction du temps pour l'infiltration d'un agglomérat de silice Z1165MP ($R_0=34\mu\text{m}$) par le SBR 25E, à 140°C

II. EFFET DE LA NATURE DE LA SILICE SUR LES CINETIQUES D'INFILTRATION

La Figure IV-6 représente l'évolution de $F(X)$ en fonction du temps pour les deux silices Z1115MP et Z1165MP immergées dans la même matrice (SBR 25E).

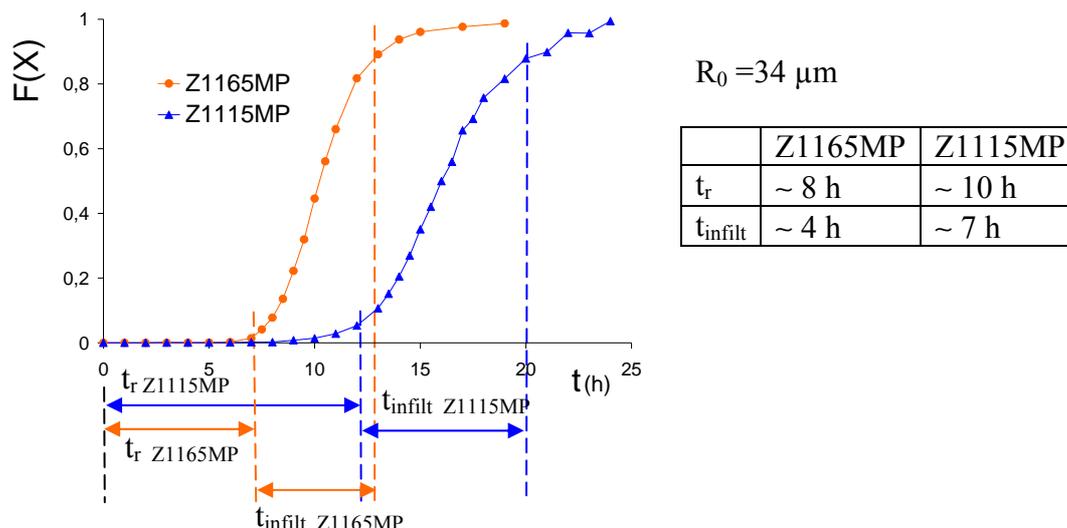


Figure IV- 6 : Evolution de la fonction $F(X)$ pour des agglomérats de silices Z1115MP et Z1165MP de même taille ($R_0=34 \mu m$) infiltrés par le SBR 25E à $140^\circ C$

Ce graphique confirme que la silice Z1115MP est plus longue à infiltrer que la Z1165MP. Les essais d'infiltration étant menés dans la même matrice, seules les différences dans les propriétés des agglomérats peuvent expliquer cette observation. Nous avons étudié dans un premier temps l'effet de la taille des agglomérats sur les différents temps caractéristiques de l'infiltration. Nous nous sommes ensuite concentrés sur les propriétés intrinsèques de chacune des silices (diamètre et distribution de tailles des pores dans les agglomérats) pour tenter d'expliquer les différences en terme de cinétiques d'infiltration entre les deux silices.

II.1. TAILLE DES AGGLOMERATS

D'après le modèle de Bohin [BOH 94], pour des fluides newtoniens, le temps d'infiltration $t_{infiltr}$ est proportionnel au rayon au carré des agglomérats. Collin [COL 04] a vérifié cette proportionnalité pour des agglomérats de silice Z1115MP immergés dans des fluides PDMS ou dans des matrices élastomères. Elle montre également, pour ces mêmes systèmes, que le temps de retard suit la même tendance ($t_r \propto R_0^2$), tendance non prédite par le modèle de Patlazhan [PAT 04].

La Figure IV-7 donne la variation des temps caractéristiques de l'infiltration (t_r et $t_{infiltr}$) rapportés à R_0^2 , en fonction de R_0 .

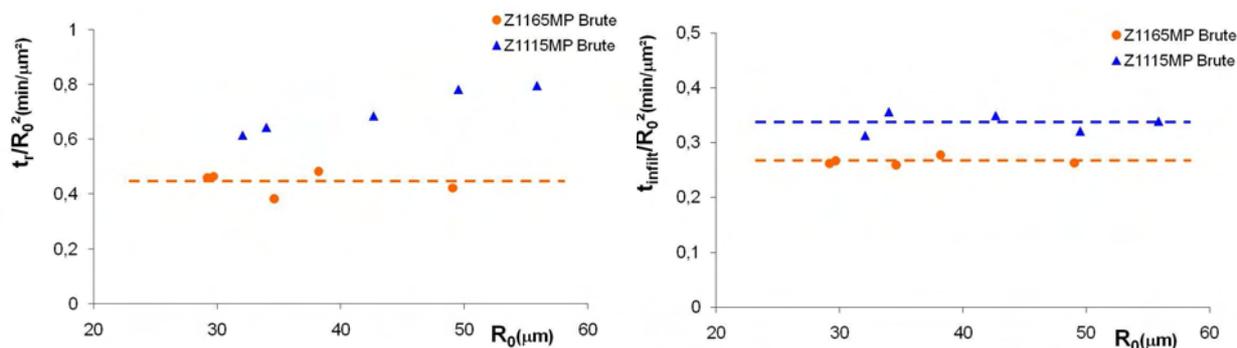


Figure IV- 7 : Evolution des rapports $t_{infiltr}/R_0^2$ (a) et t_r/R_0^2 (b) pour les silices Z1115MP et Z1165MP infiltrées par le SBR 25E à 140°C

Mis à part pour le temps de retard des agglomérats de silice Z1115MP, on obtient dans chaque cas des droites de pente nulle. Nous retrouvons donc que le temps d'infiltration est bien proportionnel à la taille de l'agglomérat au carré ($t_{infiltr}/R_0^2 = cste$), en accord avec le modèle de Bohin. La cinétique d'infiltration est d'autant plus rapide que l'agglomérat infiltré est petit. En ce qui concerne le temps de retard, on trouve bien $t_r/R_0^2 = cste$ pour la silice Z1165MP. Pour la silice Z1115MP, l'effet de la taille des agglomérats sur le temps de retard semble plus prononcé: $t_r/R_0^2 \uparrow$ lorsque $R_0 \uparrow$.

Les deux temps caractéristiques de l'infiltration sont plus longs pour la silice Z1115MP que pour la silice Z1165MP. Or, ce résultat est contradictoire avec une mesure effectuée par Collin [COL 04], dans un fluide newtonien de faible viscosité. Elle avait déterminé que $t_r Z1115MP > t_r Z1165MP$ et $t_{infiltr} Z1115MP < t_{infiltr} Z1165MP$ [COL 04]. Les mesures avaient été faites sur des lots de silice différents de ceux de cette étude.

Pour vérifier qu'il ne s'agit pas d'un effet "matrice", nous avons utilisé le même fluide que Collin (PDMS 47V200000 $\eta_0 = 170$ Pa.s) pour réaliser des cinétiques d'infiltration sur les deux silices. La Figure suivante donne la variation de t_r/R_0^2 et $t_{infiltr}/R_0^2$ pour les deux silices infiltrées par le PDMS, en fonction de R_0 .

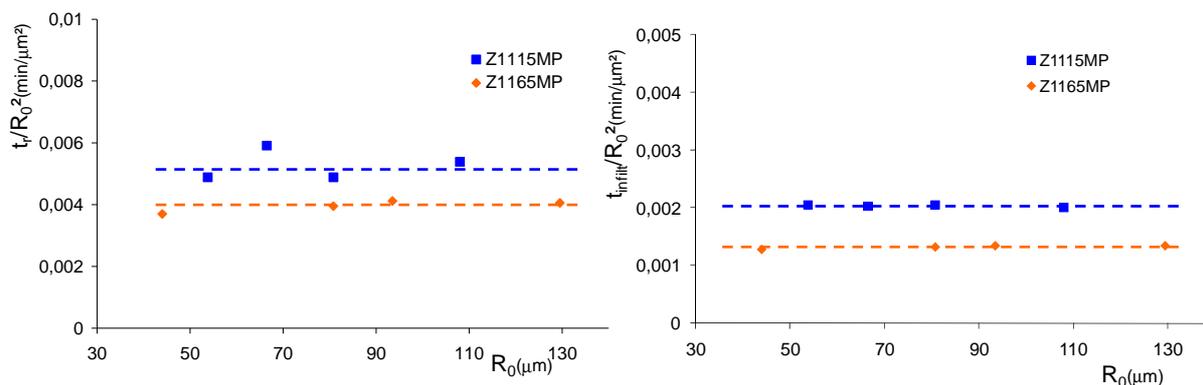


Figure IV- 8 : Evolution des rapports $t_{infiltr}/R_0^2$ (a) et t_r/R_0^2 (b) pour les silices Z1115MP et Z1165MP infiltrées par le PDMS à température ambiante

Les tendances sont les mêmes que celles trouvées dans le SBR 25E :

$$t_r/R_0^2 = \text{cste} \text{ et } t_{\text{infiltr}}/R_0^2 = \text{cste},$$

$$t_{r \text{ Z1115MP}} > t_{r \text{ Z1165MP}} \text{ et } t_{\text{infiltr Z1115MP}} > t_{\text{infiltr Z1165MP}}.$$

Les dépendances des temps caractéristiques d'infiltration avec la taille des agglomérats sont classiques. On ne retrouve pas l'effet de la taille des agglomérats sur les temps de retard pour la silice Z1115MP, comme pour l'infiltration par le SBR 25E. Nous n'avons pas d'explication pour cette dépendance du temps de retard avec la taille de l'agglomérat différente dans le cas de la silice Z1115MP infiltrée par le SBR 25E. Nous faisons l'hypothèse que cet effet pourrait être dû à une hétérogénéité de surface plus ou moins importante en fonction de la taille des agglomérats. Plus l'agglomérat est grand, plus la surface de l'agglomérat serait hétérogène et plus le temps de diffusion des chaînes d'élastomère sur la surface serait grand.

D'autre part, les cinétiques d'infiltration sont largement plus rapides dans le PDMS que dans le SBR 25E. Ceci peut s'expliquer par deux facteurs :

- la viscosité du PDMS est beaucoup plus faible que celle du SBR 25E. On retrouve, comme le prédit le modèle de Bohin [BOH 94] une diminution des temps d'infiltration avec une diminution de la viscosité,

- les deux matrices ont également des affinités avec la silice très différentes : le PDMS, de par son caractère polaire a une forte affinité avec la silice, ce qui n'est pas le cas du SBR 25E.

Le rapport entre les forces capillaire et visqueuse, respectivement moteur et frein de l'infiltration $\left(\frac{\gamma_{lv} \cos\theta}{\eta} \right)$ est donc plus grand dans le cas du PDMS.

Comme le prédit le modèle de Bohin [BOH 94], les temps d'infiltration des deux silices micropertes sont inversement proportionnels au rayon au carré des agglomérats. Les temps caractéristiques de l'infiltration de la silice Z1115MP sont plus longs que ceux de la silice Z1165MP, quelle que soit la matrice pénétrante. Les différences d'infiltration entre les deux silices sont discutées par la suite en prenant en compte les paramètres intrinsèques de structure des silices.

II.2. DIAMETRES ET DISTRIBUTIONS DE TAILLES DE PORES

Les silices Z1115MP et Z1165MP ont des porosités quasi-identiques, mais des diamètres de pores très différents. Le Tableau IV-1 donne les temps caractéristiques de l'infiltration d'agglomérats de silice Z1115MP et Z1165MP de même rayon $R_0=34 \mu\text{m}$. Le diamètre de pores est donné par la mesure de l'indice de finesse (IF) en porosimétrie mercure. Il correspond au diamètre de pores le plus fréquent (voir Tableau II-1 du chapitre II).

	Z1165MP	Z1115MP
D_{pores} (nm)	28,4	55,2
t_r (min)	457	742
t_{infiltr} (min)	310	411

Tableau IV- 1 : Temps d'infiltration t_{infiltr} et t_r pour des agglomérats de silice Z1115MP et Z1165MP de même rayon $R_0=34 \mu\text{m}$ et de diamètres de pores très différents immergés dans la matrice SBR 25E, à 140°C ($D_{\text{pores}}=IF$)

Ce tableau montre que les deux temps caractéristiques de l'infiltration augmentent avec le diamètre des pores. Pour comprendre cette variation des temps caractéristiques de l'infiltration avec le diamètre des pores, il est intéressant de revenir aux modèles décrivant ces deux temps.

✓ t_r : si l'on suppose, comme le prédit Patlazhan [PAT 04] que le temps de retard est lié à la diffusion des chaînes de polymère pour former un ménisque à l'entrée des pores en surface de l'agglomérat, il est normal de trouver que t_r augmente lorsque la taille des porosités augmente. Cependant, on ne retrouve pas tout à fait la prédiction du modèle de Patlazhan [PAT 04] (temps de retard proportionnel au carré du diamètre des pores). D'après nos observations : $t_r \propto D_{\text{pores}}$.

✓ t_{infiltr} : dans le modèle de Bohin [BOH 94], le temps d'infiltration est inversement proportionnel au diamètre des agrégats. Or, le diamètre des pores est proportionnel au diamètre des agrégats. Nos résultats sont donc en contradiction avec le modèle de Bohin [BOH 94]. Dans la théorie de Bohin [BOH 94], le diamètre des particules qui constituent un agglomérat est constant. Ce qui revient à dire que le diamètre des pores est constant. L'organisation au sein d'une microperle est plus complexe. Il existe trois niveaux dans cette organisation : la particule élémentaire, l'agrégat et l'agglomérat. On peut s'interroger sur la régularité d'une telle structure et imaginer qu'il existe une distribution de tailles de pores ou une tortuosité de ces pores qui jouerait sur les temps d'infiltration.

Les mesures de porosimétrie au mercure réalisées par Michelin sur les deux lots de silice (Figure IV-9) montrent que la silice Z1115MP possède une distribution de taille de pores plus large que la silice Z1165MP.

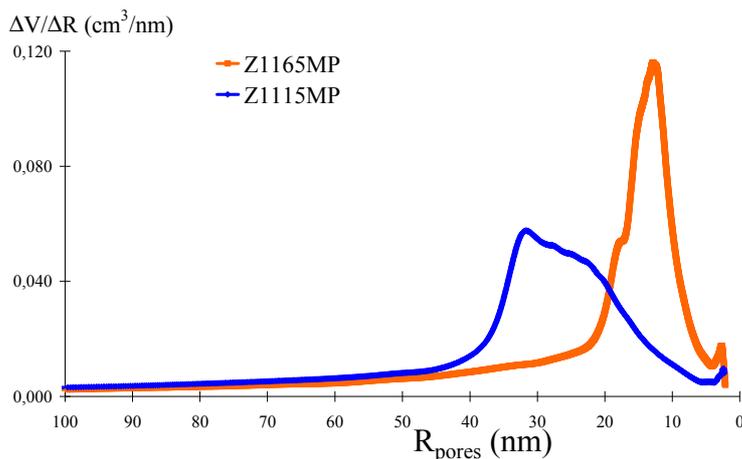


Figure IV- 9 : Mesures de porosimétrie mercure sur les deux lots de silice Z1115MP et Z1165MP: évolution du volume de mercure pénétré en fonction du diamètre des pores. Mesures réalisées par Michelin

Différentes études sur les écoulements de fluide dans des milieux poreux [YOU 04], [STA 02] montrent que les vitesses d'écoulement dans des capillaires de diamètres non constants sont plus faibles que dans des capillaires de diamètres constants. Young [YOU 04] propose une équation qui permet de remonter à l'avancement de l'interface fluide/air dans un capillaire de diamètre non homogène (IV-13). Cette équation est obtenue à partir des expressions de la pression de Laplace et de la vitesse de pénétration d'un fluide visqueux dans un capillaire, en prenant en compte les variations de diamètre de celui-ci.

$$\int_0^{h_0} \left[D^3(h) \left(\int_0^h \frac{dx}{D^4(x)} \right) \right] dh = \frac{\gamma_{lv} \cos(\theta - \alpha)}{8\eta_0} t \quad IV-13$$

avec h la position de l'interface fluide/air, t le temps nécessaire à l'interface pour atteindre la position h_0 , γ_{lv} la tension de surface du fluide, η_0 la viscosité du fluide, θ l'angle de contact fluide/surface du capillaire, α l'angle de contraction ou d'expansion lors d'un changement de diamètre (D) du capillaire.

A partir de cette expression, Young [YOU 04] calcule le temps nécessaire pour un fluide pour parcourir une même distance (h_t) dans des capillaires de diamètres constants ou non. La Figure IV-10 représente les différents capillaires considérés par Young [YOU 04]. Pour les capillaires de diamètres non constants, D_1 et h_1 correspondent respectivement au diamètre et à la longueur d'une zone d'expansion du capillaire, D_2 et h_2 au diamètre et à la longueur d'une zone de contraction du capillaire et $\alpha=90^\circ$.

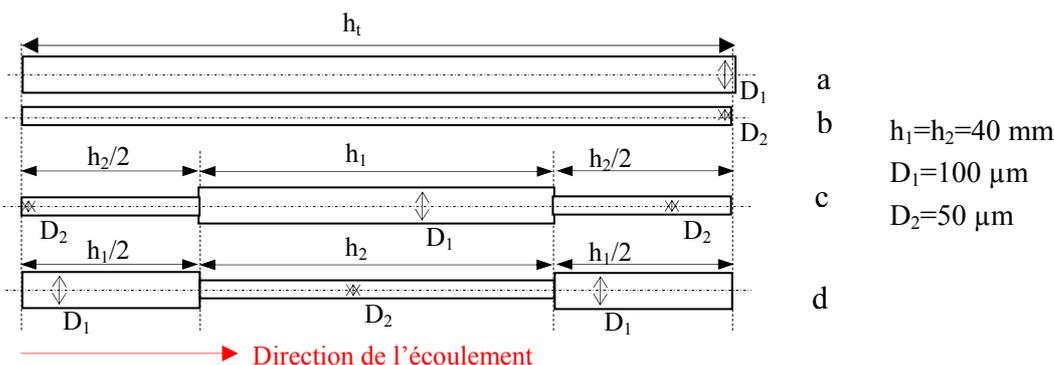


Figure IV- 10 : Schémas des différents capillaires considérés par Young pour étudier l'effet de la non homogénéité d'un capillaire sur le temps nécessaire à un fluide pour le parcourir. a et b sont des capillaires de diamètres homogènes, c et d sont des capillaires de diamètres non homogènes. Dans c, le fluide subit une expansion puis une contraction. Dans d, le fluide subit une contraction suivie d'une expansion. Selon [YOU 04]

La Figure IV-11 représente les évolutions des temps d'avancement de l'interface fluide/air en fonction de la distance parcourue pour les différents capillaires présentés ci-dessus et pour un fluide donné.

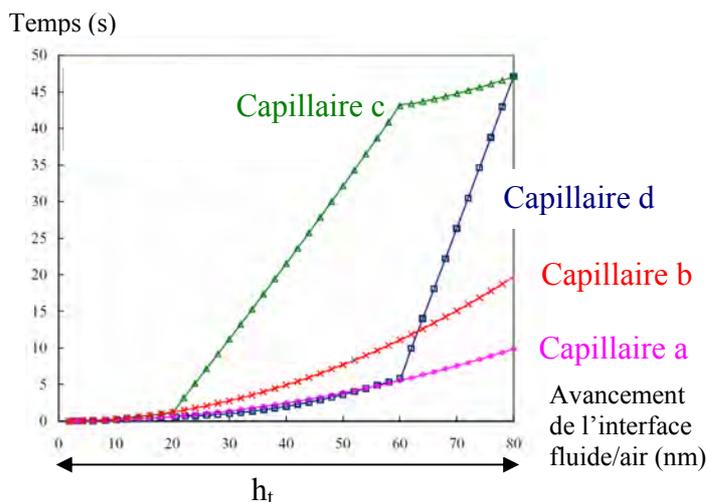


Figure IV- 11 : Evolution des temps d'avancement du fluide dans les différents capillaires considérés par Young [YOU 04], reproduit avec la permission de Elsevier

Pour les deux capillaires de diamètres constants, Young [YOU 04] retrouve la tendance du modèle de Bohin : la pénétration du fluide est plus lente lorsque le diamètre du capillaire est petit. Pour les capillaires de diamètres non constants, les temps de parcours du fluide sont beaucoup plus longs que pour les capillaires de diamètres constants. Le passage des zones d'expansion est responsable d'un fort ralentissement de la vitesse de pénétration du fluide par capillarité.

En considérant des transitions douces entre les régions de contraction et d'expansion des capillaires (α petit), l'équation IV-13 peut se réécrire [YOU 04] :

$$t = \frac{2 \eta_0 \lambda}{\gamma_{lv} \cos\theta} \quad \text{IV-14}$$

avec $\lambda = 2h_t^2 \left[\frac{1}{D_1} \left(\frac{h_1}{h_t} \right)^2 + \frac{1}{D_2} \left(\frac{h_2}{h_t} \right)^2 + \left(\frac{h_1}{h_t} \right) \left(\frac{h_2}{h_t} \right) \left(\frac{D_2^3}{D_1^4} + \frac{D_1^3}{D_2^4} \right) \right]$ pour un capillaire de diamètres non constants et $\lambda = \frac{2h_t^2}{D}$ pour un capillaire de diamètre constant.

avec t le temps total nécessaire au fluide pour parcourir la distance h_t , D_1 , D_2 , h_1 , h_2 respectivement les diamètres et longueurs des différentes sections dans les capillaires de diamètres non constants, D le diamètre d'un capillaire de diamètre constant.

Nous calculons le temps nécessaire à un fluide pour parcourir une même distance dans les pores des silices en utilisant l'équation IV-14. Deux cas sont successivement considérés : un diamètre constant des pores dans les deux silices, puis une distribution de tailles de pores au sein des deux types d'agglomérats.

1. Les pores au sein des deux types d'agglomérats sont associés à des capillaires de diamètres constants ($D_{\text{pores}}=IF$) (Figure IV-12).

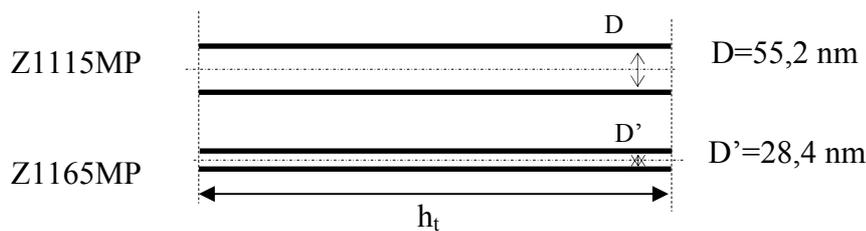


Figure IV- 12 : Représentation des porosités au sein des agglomérats pour les deux types de silice, en considérant un diamètre constant

2. Les pores des agglomérats sont associés à des capillaires de diamètres variables dans lesquels il y a des variations de diamètre (expansions et contractions successives) (Figure IV-13).

D_1 et D_2 correspondent respectivement aux diamètres supérieur et inférieur qui encadrent la distribution de taille de pores pour chacune des silices (Figure IV-9). Les longueurs h_1 et h_2 correspondent aux diamètres des agrégats qui constituent les agglomérats. Soit $h_1=h_2=d_{\text{mode}}$ (voir Tableau II-1, chapitre II).

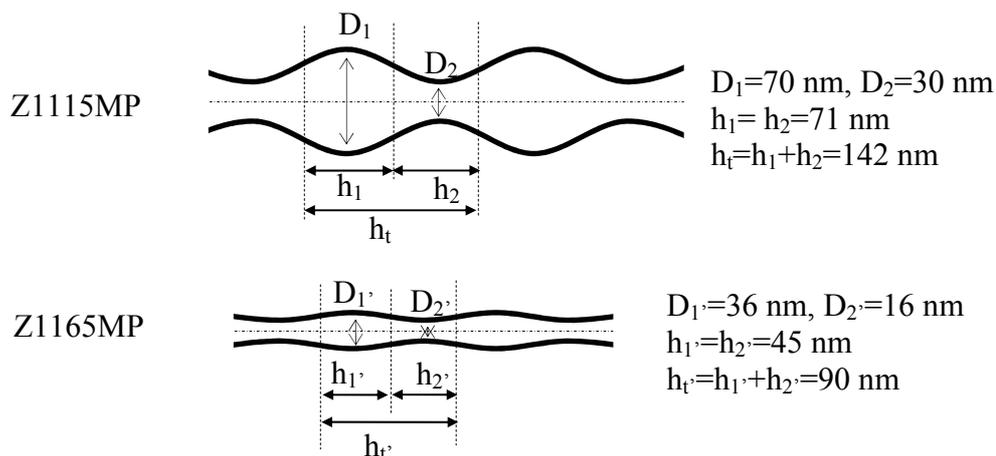


Figure IV- 13 : Schématisation des variations des diamètres des pores au sein des deux types d'agglomérats, en prenant en compte l'hétérogénéité des diamètres

Le paramètre λ est calculé pour chacune des configurations présentées aux Figures IV-12 et IV-13 (Tableau IV-2). Les paramètres λ correspondant à deux longueurs totales différentes, une simple règle de trois est appliquée pour les comparer à même longueur de parcours (dans ce cas, on prend $h_t=142$ nm).

	$D_{\text{pores}}=\text{cste}$		$D_{\text{pores}}\neq\text{cste}$	
	Z1115MP	Z1165MP	Z1115MP	Z1165MP
λ (nm)	730	1420	4696	4297

Tableau IV- 2 : Résultats des calculs du paramètre λ pour les deux silices infiltrées, si l'on associe les pores dans les agglomérats à des capillaires de diamètres constants ou à des capillaires de diamètres non constants

Le fluide pénétrant étant le même, le rapport $\frac{\eta_0}{\gamma_{lv} \cos\theta}$ est constant dans les deux cas. Le temps total d'imprégnation est alors directement proportionnel à λ : $t_{\text{infiltr}} \propto \lambda$.

Dans le cas où les pores sont associés à des capillaires de diamètres constants, ce modèle prédit la même dépendance du temps d'infiltration avec le diamètre des pores que le modèle de Bohin [BOH 94], soit : $t_{\text{infiltr}} \propto \frac{1}{D_{\text{pores}}}$.

Dans le cas où l'on considère une distribution de taille de pores dans les deux silices, cette tendance est changée. La silice Z1115MP qui possède des pores plus grands mais une plus large distribution de tailles de pores que la silice Z1165MP a un temps d'imprégnation plus long. Ainsi, pour un fluide donné et pour des agglomérats de même taille, la tortuosité des pores va modifier la cinétique d'infiltration et peut expliquer les temps d'imprégnation plus longs pour la silice Z1115MP que pour la silice Z1165MP.

Les cinétiques d'infiltration de la silice Z1115MP sont plus lentes que pour la silice Z1165MP. Cette différence peut s'expliquer par le fait que la silice Z1115MP possède une distribution de tailles de pores plus importante que la silice Z1165MP, interprétée en terme de tortuosité des pores. Lors de l'infiltration, l'élastomère passe par des zones d'expansion et de contraction des pores qui ralentissent son avancée. Ces contractions et expansions sont d'autant plus importantes que la distribution de tailles de pores est large.

III. EFFET DU GREFFAGE DE LA SILICE PAR LE TRIETHOXY-OCTYL-SILANE

Nous avons réalisé le greffage des agglomérats de silices Z1115MP et Z1165MP par le triéthoxy-octyl-silane en voie solvant (chapitre II, paragraphe II.3). Les agglomérats de silice étant poreux, le traitement se fait sur la surface externe des agglomérats et au sein de ceux-ci, sur la surface des pores. Nous présentons ici dans un premier temps les résultats des caractérisations réalisées sur les silices greffées et les calculs de rendement de greffage. Dans un deuxième temps, nous comparons les cinétiques d'infiltration des agglomérats greffés avec les cinétiques des agglomérats bruts.

III.1. CARACTERISATION DU GREFFAGE

Différentes caractérisations ont été menées au sein des laboratoires de Michelin sur les agglomérats greffés de chacune des silices pour quantifier l'efficacité des greffages réalisés. A partir des résultats de caractérisation, il est possible de remonter aux rendements de greffage des deux traitements.

III.1.1. MESURES DE TAUX D'ETHANOL

Pour remonter à la masse d'éthanol (produit de la réaction silice/silane) dégagée pendant la silanisation, une caractérisation par chromatographie gazeuse a été réalisée sur les silices greffées. La première étape de cette caractérisation consiste à doser la quantité d'éthanol libre (éthanol dégagé pendant la silanisation mais n'ayant pas été éliminé lors des lavages) resté piégé en surface de la silice. Dans la deuxième étape, on réalise l'hydrolyse des groupements éthoxys n'ayant pas été hydrolysés lors de la silanisation (pieds du silane greffé n'ayant pas réagi). La quantité d'éthanol dégagé par cette hydrolyse est ensuite dosée par chromatographie, elle correspond au taux d'éthanol lié. Le taux d'éthanol total est la somme des taux d'éthanol libre et lié. Le Tableau IV-3 donne les valeurs obtenues pour les différents taux d'éthanol.

Echantillon	Taux d'éthanol total (%) T_{total}	Taux d'éthanol libre (%) T_{libre}
Z1165MP greffée	0,88	0,49
Z1115MP greffée	0,45	0,19

Tableau IV- 3 : Mesures des taux d'éthanol libre et total sur les deux types d'agglomérats greffés

Le taux d'éthanol théorique ($T_{\text{théorique}}$) correspond au taux maximal d'éthanol pouvant être dégagé si l'on considère que tous les éthoxys ont été hydrolysés pendant la silanisation.

Le taux d'éthanol dégagé ($T_{\text{dégagé}}$) lors de la silanisation est alors obtenu par simple différence :

$$T_{\text{dégagé}} = T_{\text{théorique}} - (T_{\text{total}} - T_{\text{libre}}) \quad IV-15$$

Le rapport entre les taux d'éthanol dégagé et théorique permet de remonter à la fraction de pieds de silane ayant réagi pendant la silanisation. La fraction de pieds de silane ayant réagi par molécule de silane nous permet de déterminer la composition du greffon et donc de connaître le nombre d'atomes de carbone par greffon (Tableau IV-4).

Echantillon	Fraction de pieds de silane ayant réagi (%)	Nombre moyen d'atomes de carbone par greffon
Z1165MP greffée	90,5	8,57
Z1115MP greffée	93,6	8,38

Tableau IV- 4: Pourcentage d'éthoxys ayant réagi pendant la silanisation et structure des greffons pour les deux types d'agglomérats greffés

On note que 90 % des pieds de silane ont réagi par molécule de silane. En greffage en mélangeur interne, le nombre de pieds greffés par molécule de silane est typiquement de deux sur trois [CAS 05]. Le fait de trouver environ trois pieds greffés par molécule de silane laisse penser qu'une partie des pieds ne se greffe pas directement sur un silanol en surface de la silice mais condense avec des pieds de silanes voisins. Il aurait été intéressant de différencier, par une mesure de RMN du solide, les pieds réellement greffés sur la silice et ceux ayant réagi avec des pieds de silane adjacents.

III.1.2. DOSAGE CARBONE

Le dosage de carbone a été réalisé sur chacune des silices greffées par analyse élémentaire. Le Tableau IV-5 donne les résultats obtenus. Le taux correspond à la masse d'élément carbone détectée sur la silice greffée rapportée à la masse totale de l'échantillon (équation IV-16).

$$\%C_{\text{silice greffée}} = \frac{m_{\text{C silane greffé}}}{m_{\text{SiO}_2} + m_{\text{silane greffé}}} \quad IV-16$$

Echantillon	% Carbone
Z1165MP greffée	3,07
Z1115MP greffée	2,04

Tableau IV- 5: Résultats des dosages de carbone sur les deux silices greffées

A partir de ces résultats et de la composition du greffon, il est possible de remonter au rendement de greffage (équation IV-17) pour chacune des silices :

$$R = \frac{\text{nombre de moles de silane greffées}}{\text{nombre de moles de silane introduites}} \quad IV-17$$

Le nombre de moles de carbone (n_C) s'écrit en fonction du nombre d'atomes de carbone présents sur le greffon (ψ) et du nombre de moles de silane greffées (n_s) :

$$n_C = \psi \times n_s \quad IV-18$$

Alors le taux de carbone s'écrit:
$$\%C = \frac{\psi n_s M_C}{m_{SiO_2} + n_s M_{\text{greffon}}} \quad IV-19$$

avec m_{SiO_2} la masse de silice introduite, M_C la masse molaire du carbone et M_{greffon} la masse molaire du greffon.

On a donc :
$$n_s = \frac{\%C m_{SiO_2}}{\psi M_C - \%C M_{\text{greffon}}} \quad IV-20$$

D'où :
$$R = \frac{\%C m_{SiO_2}}{\psi M_C - \%C M_{\text{greffon}}} \times \frac{M_{\text{silane}}}{m_{\text{silane introduit}}} \quad IV-21$$

La surface spécifique des silices et le rendement du greffage permettent de remonter au nombre de pieds de silane greffés par nm^2 . En considérant qu'il n'y a pas de condensation, et connaissant le nombre de SiOH/ nm^2 pour chacune des silices, on en déduit la fraction de silanols occupés par des pieds de silane. Le Tableau IV-6 récapitule les résultats des différents calculs pour les deux silices greffées.

Echantillon	Rendement (%)	Nombre de pieds greffés/ nm^2	Fraction de silanols greffés* (%)
Z1165MP greffée	89,42	3,08	35,8
Z1115MP greffée	55,41	3,17	30,4

Tableau IV- 6: Paramètres décrivant l'efficacité du greffage
*si l'on considère qu'il n'y a pas de condensation des pieds de silane entre eux

III.1.3. ENCOMBREMENT STERIQUE

Les résultats de rendement du Tableau IV-6 montrent que la totalité du silane introduit n'a pas réagi alors que tous les sites silanols ne sont pas occupés. Le facteur limitant de la réaction de greffage est l'encombrement stérique. La Figure IV-14 donne la molécule de triéthoxy-octyl-silane représentée à l'aide du logiciel Hyperchem.

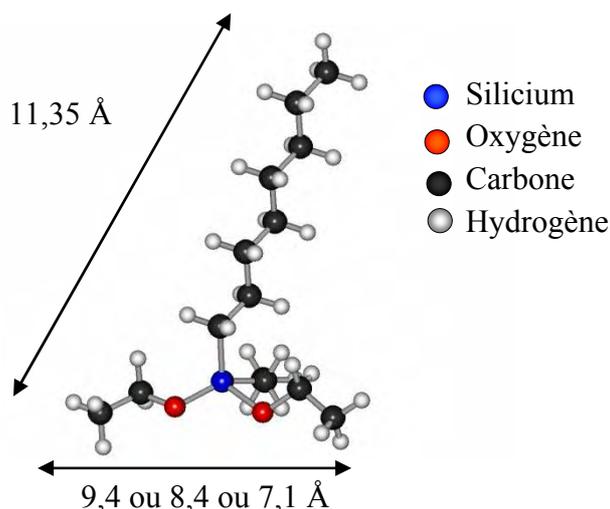


Figure IV- 14 : Représentation de la structure tridimensionnelle de la molécule de triéthoxy-octylsilane à l'aide du logiciel Hyperchem (calcul effectué par Bernard Monasse)

Une molécule de silane greffée occupe environ 1nm^2 de la surface de la silice. L'encombrement stérique de la molécule (positionnement des pieds de silane sur la surface et conformation de la tête octyl) empêche l'approche d'une autre molécule sur les sites silanols non occupés sur cet espace.

Les proportions de silane introduites lors de la réalisation des greffages (9 % en masse de silice) correspondent à la fraction optimale pour le greffage en mélangeur interne de la silice Z1165MP par le TESPT [RAM 04]. A partir des surfaces spécifiques des deux silices et en considérant qu'une molécule de silane est greffée par nm^2 , les proportions de silane introduites pour nos greffages donnent un recouvrement des surfaces des silices de 115 % pour la Z1165MP et de 190 % pour la Z1115MP. Le silane introduit est donc en excès, ce qui explique les résultats de rendement de greffage.

III.1.4. MESURES D'ANGLE DE MOUILLAGE

Pour tester l'effet du greffage de molécules de triéthoxy-octylsilane sur la mouillabilité des silices par l'élastomère, nous avons réalisé un greffage sur des wafers de silicium (paragraphe II.3.2 du chapitre II) et mesuré, à 140°C , l'angle de contact entre le SBR 25E et des wafers traités et non traités. Les wafers de silicium sont utilisés comme surfaces modèles représentatives de la silice pour s'affranchir des facteurs rugosité et porosité des surfaces sur la mesure de l'angle de contact. L'efficacité du greffage des wafers a dans un premier temps été contrôlée par des mesures d'angle de contact eau/wafers (chapitre II, paragraphe II.3.2).

Des échantillons de SBR 25E de même volume sont prélevés dans le pain d'élastomère et sont déposés sur les wafers, l'ensemble SBR/wafer est mis en place dans une étuve. Des clichés des profils des gouttes de SBR 25E sur les surfaces sont réalisés douze heures après la mise en place des échantillons dans l'étuve (délai au bout duquel l'équilibre est atteint, on n'observe plus d'évolution du profil des gouttes). Les mesures ont été réalisées sur quatre wafers traités et quatre wafers bruts. Les profils de 8 gouttes de SBR 25E ont été mesurés pour chaque

surface. Les moyennes de toutes les mesures d'angles de contact réalisées sur les wafers bruts et traités sont données au Tableau IV-7.

Echantillons	Wafers bruts	Wafers traités
Angle de mouillage moyen θ (°)	$30 \pm 7\%$	$38 \pm 5\%$

Tableau IV- 7 : Mesures des angles de contact SBR 25E/wafers dans le cas

Ces mesures d'angle de mouillage mettent en évidence une diminution de la mouillabilité des surfaces de silicium par le SBR 25E suite à son traitement par un silane (augmentation de l'angle de contact SBR/wafer). Ces mesures sont en accord avec les mesures d'IGC de la littérature [CAS 05], [CAS 07] qui montrent que la composante dispersive de l'énergie de surface d'une silice est diminuée par le traitement avec un silane. Ainsi, malgré la réduction du caractère polaire de la silice par le traitement, son affinité avec une matrice élastomère est réduite.

Les deux silices greffées ont été caractérisées. D'après les différentes caractérisations effectuées, le traitement chimique de la surface de la silice a été efficace dans les deux cas. Nous avons également montré que le traitement réduit la mouillabilité de surface de silicium par le SBR 25E. Nous allons dans le paragraphe suivant regarder l'effet du traitement sur les cinétiques d'infiltration.

III.2. EFFET DU GREFFAGE SUR L'INFILTRATION

Comme pour les silices brutes, les cinétiques d'infiltration ont été menées dans le SBR 25E, à 140°C.

III.2.1. CINÉTIQUES D'INFILTRATION DES SILICES GREFFÉES

Nous avons tracé, pour chaque silice greffée, l'évolution de $F(X)$ en fonction du temps rapporté au rayon au carré des agglomérats (Figure IV-15).

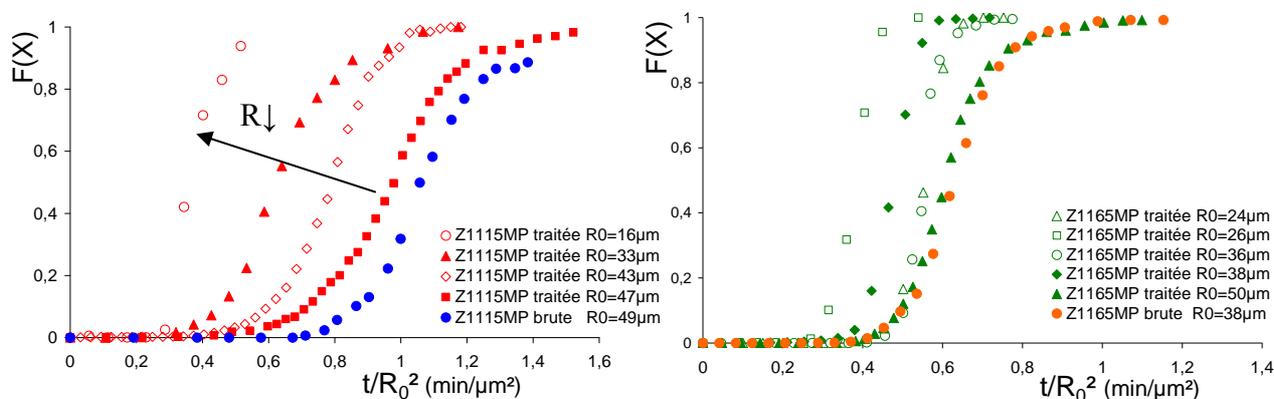


Figure IV- 15 : Evolution de $F(X)$ en fonction de t/R_0^2 , pour des agglomérats greffés de différentes tailles, en comparaison avec les cinétiques des agglomérats bruts, pour la silice Z1115MP et la silice Z1165MP

Ces mesures montrent que le traitement accélère l'infiltration. Cette accélération est plus marquée dans le cas de la silice Z1115MP. Elle dépend de la taille des agglomérats considérés : plus l'agglomérat est petit, plus la cinétique est accélérée.

III.2.2. LES TEMPS CARACTERISTIQUES DE L'INFILTRATION

Pour dissocier les effets du traitement sur les deux temps caractéristiques t_r et $t_{infiltr}$, nous traçons les évolutions de t_r/R_0^2 et $t_{infiltr}/R_0^2$ en fonction du rayon des agglomérats et les comparons à celles des silices brutes (Figure IV-16).

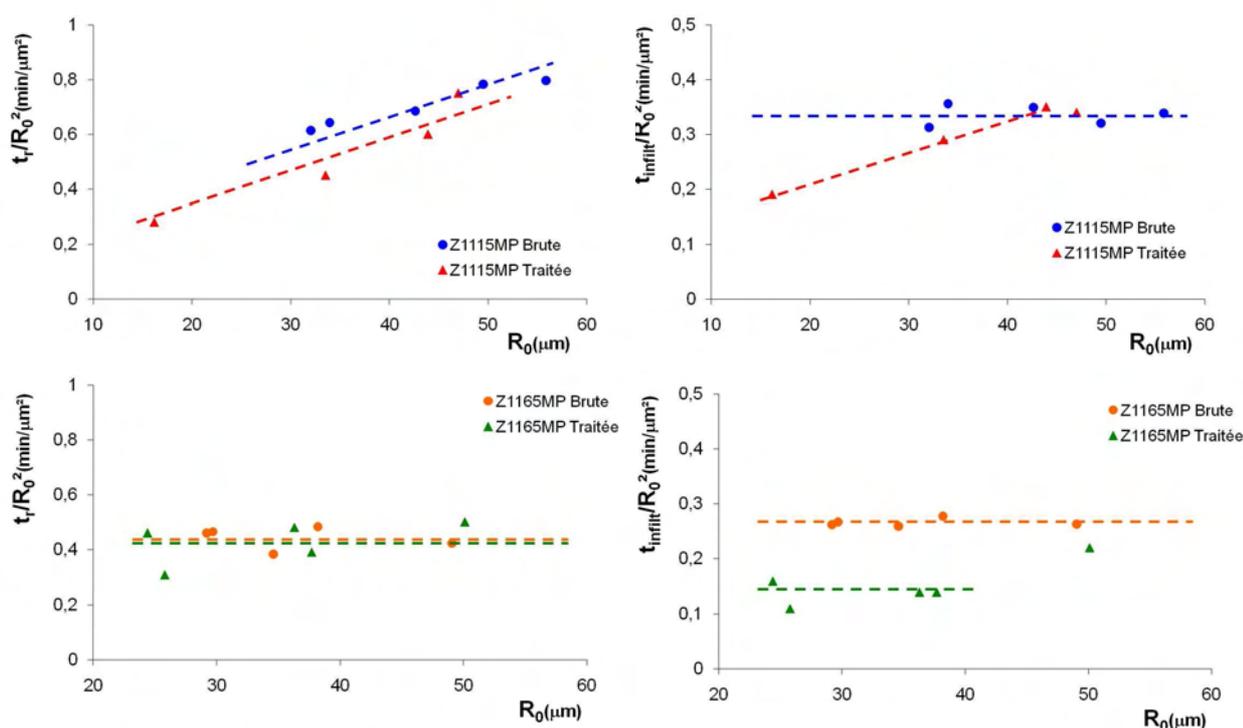


Figure IV- 16 : Evolution des rapports t_r/R_0^2 et $t_{infiltr}/R_0^2$ pour la silice Z1115MP greffée et brute et la silice Z1165MP greffée et brute

Pour les deux silices, le greffage n'a pas le même effet sur les temps caractéristiques de l'infiltration :

➤ Cas de la silice Z1115MP greffée :

Les deux temps caractéristiques de l'infiltration t_r et $t_{infiltr}$ dépendent fortement de la taille des agglomérats considérés : lorsque $R_0 \uparrow$: $t_r \uparrow$ et $t_{infiltr} \uparrow$.

- t_r : on retrouve la même dépendance particulière du temps de retard avec la taille des agglomérats que pour les agglomérats bruts de silice Z1115MP infiltrés par le SBR 25E. Le greffage de la surface de la silice par un agent de recouvrement ne semble pas avoir d'effet sur t_r .

- $t_{infiltr}$: le temps d'infiltration des silices greffées est modifié par le greffage de la molécule de silane sur la silice. Le greffage induit une infiltration beaucoup plus rapide pour les petits agglomérats testés (autour de 20 μm de rayon). Puis, lorsque la taille des agglomérats

augmente, le traitement par greffage apparaît de moins en moins efficace en terme de temps d'infiltration. Au-delà d'un rayon de 45 μm , les temps d'infiltration sont identiques à ceux de la silice brute. Cette évolution différente du temps d'infiltration avec la taille des agglomérats nous amène à imaginer une hétérogénéité du traitement dans la profondeur des agglomérats en fonction de leur taille. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la silice Z1115MP semble caractérisée par une grande tortuosité des pores. On peut imaginer que cette tortuosité dans les pores à l'échelle de la dizaine de nanomètres doit représenter un obstacle pour l'approche des molécules de silane sur les sites actifs de la silice. Les zones de contraction dans les pores devraient constituer des points où il y a une condensation préférentielle des molécules de silanes entre elles. Une tortuosité de surface à une échelle plus petite aura aussi des implications sur le greffage des silanes. Legrand [LEG 90] a mis en évidence, par des mesures d'adsorption de molécules d'azote et de CTAB (de taille 0,35 et 0,6 nm respectivement), l'existence d'irrégularités de surface à l'échelle du nanomètre au sein d'agglomérats de silices de précipitation. D'autre part, Wolff et al. [WOL 94] ont montré, en réalisant des mesures d'IGC, que l'adsorption de molécules sondes sur la surface de la silice est d'autant plus aisée que celle-ci est lisse.

Les schémas de la Figure IV-17 illustrent le greffage de molécules de silane sur les sites silanols dans le cas d'une surface lisse (a) et dans le cas d'une surface présentant des irrégularités (b). Les sites silanols sont représentés par des ronds verts. Dans le cas où la surface est tortueuse, un certain nombre de sites silanols sont rendus inaccessibles par l'encombrement d'une molécule de silane déjà greffée sur la surface de la silice (représentés par des cercles rouge sur le schéma).

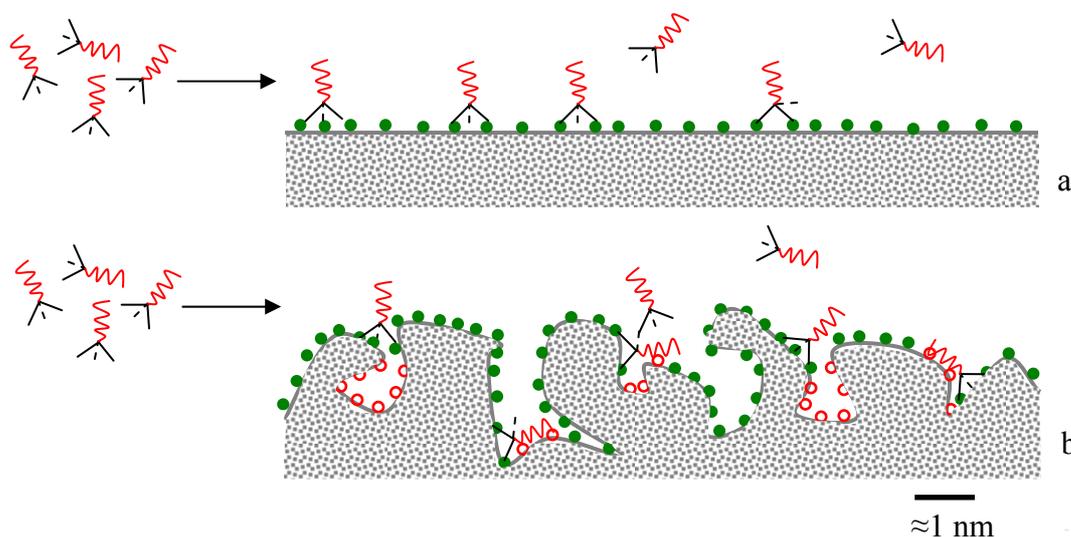


Figure IV- 17 : Illustration du processus de greffage du silane sur la surface d'un pore de silice. a : surface lisse, b : surface tortueuse

Cette représentation (à l'échelle de quelques nanomètres) illustre bien la notion de différence d'accessibilité des sites silanols en fonction de la rugosité de la surface. Lorsque la surface des pores est lisse, les molécules de silanes peuvent se greffer les unes à côté des autres, le greffage est uniquement limité par l'encombrement stérique. Dans le cas où la surface est irrégulière, certains sites silanols sont rendus inaccessibles par la présence de molécules sur

les sites voisins : la tête de la molécule de silane recouvre une partie de la surface et donc des silanols libres. Les molécules de silane pénétrantes vont avancer vers des sites plus accessibles ou condenser en chemin avec des pieds de silane greffé non encore hydrolysés.

On peut imaginer que plus l'agglomérat est gros (plus la longueur des porosités est grande) et plus l'accessibilité est difficile. Ceci pourrait expliquer que le greffage soit plus efficace pour les agglomérats de petite taille. Des mesures sur des agglomérats de plus petite taille auraient été intéressantes car si notre hypothèse est correcte on devrait trouver une taille en dessous de laquelle le greffage a toujours lieu jusqu'à cœur et retrouver un temps d'infiltration normalisé t_{infiltr}/R_0^2 constant (comme pour la silice Z1165MP).

➤ Cas de la silice Z1165MP greffée :

- t_r : le traitement des agglomérats n'a pas d'effet sur le temps de retard : $t_{rZ1165MP \text{ greffée}} \approx t_{rZ1165MP \text{ brute}}$.
- t_{infiltr} : les temps d'infiltration des agglomérats greffés sont considérablement réduits par rapport aux agglomérats bruts.

Pour l'agglomérat de taille $R_0 \approx 50 \mu\text{m}$, l'effet du traitement est moins marqué. Malgré la faible distribution de tailles de ses pores, on peut imaginer que pour la silice Z1165MP, à partir d'une certaine taille d'agglomérat, l'accessibilité des molécules de silane est limitée dans les porosités, comme pour la silice Z1115MP.

Nous avons trouvé pour les deux silices que le greffage du triéthoxy-octyl-silane ne semble pas avoir d'effet sur le temps de retard.

Concernant le temps d'infiltration, les mesures mettent en évidence une hétérogénéité du greffage en fonction de la taille des agglomérats. Cette hétérogénéité s'explique par une accessibilité difficile des molécules de silane au sein des pores tortueux des agglomérats. L'accessibilité est d'autant plus limitée que les pores sont longs et donc les agglomérats gros. Pour les petits agglomérats des deux types de silice, dans lesquels le traitement a été efficace, on note une diminution considérable du temps d'infiltration. Ces résultats apparaissent contradictoires avec nos mesures d'angle de mouillage réalisées sur wafers de silicium greffés qui montrent une plus faible mouillabilité des surfaces après leur traitement par le silane. De plus, les mesures des énergies de surface de silices par chromatographie gazeuse inverse reportées dans la littérature mettent aussi en évidence une diminution des interactions élastomère/silices après le greffage de ces dernières [CAS 05], [CAS 07]. Les sites d'interactions de forte énergie correspondent aux interactions entre les silanols libres de la silice et les groupements diènes et styrènes du SBR [CAS 05]. La moins bonne interaction silice/élastomère après greffage d'un silane se retrouve aussi lors de la mesure de polymère lié. Ramier [RAM 04] montre que le taux de polymère lié après greffage de la silice Z1165MP par un agent de recouvrement est beaucoup plus faible que celui déterminé sur les mélanges à base de silice brute. Ainsi, l'adsorption des chaînes d'élastomère est réduite car la présence des molécules de silane en surface de la silice diminue le nombre de sites d'interaction entre la silice et le SBR.

Ramier [RAM 04] montre qu'une chaîne de SBR peut avoir plusieurs sites d'adsorption sur les particules d'un agglomérat. Lors de l'infiltration des agglomérats de silice Z1115MP et

Z1165MP, il est donc possible qu'une même chaîne de SBR 25E soit adsorbée sur plusieurs sites actifs de la silice. Cette adsorption des chaînes réduit leur mobilité et apparaît comme un frein à l'infiltration. De par le greffage, le nombre de sites d'adsorption des chaînes de SBR sur la silice est diminué. La non-adsorption des chaînes de SBR sur la silice de par la présence du silane expliquerait l'infiltration plus rapide dans le cas de la silice greffée.

L'ensemble des interprétations précédentes repose sur le fait que le silane change les interactions charge/matrice. Mais le greffage pourrait avoir une influence sur la structure interne des agglomérats. L'accélération de l'infiltration pourrait alors être due à une porosité plus importante des agglomérats. De par l'inhomogénéité du greffage avec la taille des agglomérats, nous n'avons pas pu vérifier cette hypothèse par des mesures de porosimétrie mercure.

Le greffage de la silice par un agent de recouvrement diminue largement les temps d'infiltration car il diminue le nombre de sites d'adsorption des chaînes de polymère sur la surface de la silice. Nos résultats mettent en évidence l'existence d'une hétérogénéité du traitement en fonction de la taille des agglomérats, en particulier sur la silice Z1115MP qui possède une large distribution de tailles de pores que nous interprétons comme une plus grande tortuosité de ses pores.

IV. CONCLUSION

Des cinétiques d'infiltration dans le SBR 25E ont été menées sur les deux silices microperles Z1115MP et Z1165MP greffées et brutes. Comparer les cinétiques d'infiltration de ces quatre silices nous a permis de tester les effets de différents paramètres propres aux silices et du traitement des agglomérats par un agent de recouvrement sur les deux temps caractéristiques de l'infiltration: t_r et $t_{infiltr}$.

Effet de la taille des agglomérats R_0

Comme pour le modèle de Bohin [BOH 94], et en accord avec les résultats de Collin [COL 04], on trouve pour les deux silices brutes, infiltrées par le PDMS 47V200000 ou le SBR 25E: $t_r \propto R_0^2$ et $t_{infiltr} \propto R_0^2$. On note cependant une augmentation de t_r/R_0^2 avec la taille des agglomérats dans le cas de l'infiltration de la silice Z1115MP par le SBR 25E comportement différent associé à des irrégularités en surface des agglomérats.

Effet de la taille moyenne des pores dans l'agglomérat et de la distribution de tailles de pores

Le temps de retard est directement relié au diamètre moyen des porosités en surface de l'agglomérat : $t_r \propto D_{pores}$. Ce résultat est cohérent avec la théorie de Patlazhan [PAT 04] qui considère que le temps de retard correspond au temps nécessaire aux chaînes de polymère pour former un ménisque à l'entrée des pores en surface de l'agglomérat. Cependant, on ne retrouve pas tout à fait la prédiction du modèle qui donne un temps de retard proportionnel au carré du diamètre des pores [PAT 04].

Concernant le temps d'infiltration, on trouve : $t_{\text{infiltration}} \propto D_{\text{pores}}$. Or, le modèle de Bohin prévoit que le temps d'infiltration est inversement proportionnel à la taille des pores. Nous avons attribué cet écart au fait que les micropertes de silice ont des structures plus complexes que l'agglomérat idéal considéré dans le modèle de Bohin et plus particulièrement à une plus grande tortuosité des pores. Lors de l'infiltration d'agglomérats ayant des pores de diamètres variables, le fluide pénétrant passe successivement par des zones de contraction et d'expansion qui ralentissent son avancée. Les temps d'infiltration sont alors plus longs dans le cas de la silice Z1115MP où la différence de taille entre ces zones est plus grande que pour la silice Z1165MP. Les variations de diamètres de pores peuvent expliquer des changements d'ordre dans les temps d'infiltration. Cette interprétation montre que la simple prise en compte d'un diamètre moyen des pores ne suffit pas à décrire l'infiltration. Il est nécessaire de considérer aussi la distribution de taille des pores.

Effet du traitement des agglomérats par un agent de recouvrement

Le traitement de la silice par l'agent de recouvrement, le triéthoxy-octyl-silane, ne semble pas avoir de répercussion mesurable sur le temps de retard avant infiltration.

Le traitement diminue le temps d'infiltration de façon plus ou moins prononcée en fonction de la taille des agglomérats. Ces mesures réalisées sur les agglomérats greffés mettent en évidence une hétérogénéité du greffage en fonction de la taille des agglomérats : plus l'agglomérat est petit, plus le traitement est efficace et plus le temps d'infiltration est court. L'efficacité du greffage avec la profondeur de l'agglomérat s'explique par une accessibilité plus difficile des sites silanols dans le cas de pores tortueux. L'accessibilité est d'autant plus faible et les molécules de silane ont d'autant plus de chance de condenser entre elles que les pores sont longs (et donc l'agglomérat gros).

La diminution du temps d'infiltration lié au greffage de la silice a été discutée en terme d'interactions. Nous suggérons que le silane greffé en surface de la silice réduit le nombre de sites d'adsorption des chaînes de SBR 25E sur la silice. L'adsorption des chaînes apparaît comme un frein à l'infiltration.

Dans la suite, nous étudierons l'effet de l'infiltration sur les mécanismes et critères critiques de dispersion d'agglomérats de silice bruts et greffés (paragraphe II, chapitre VI).

CHAPITRE V : ETUDE DES MECANISMES DE
DISPERSION D'UN AGGLOMERAT DE SILICE EN
MILIEU DILUE

Ce chapitre traite des mécanismes de dispersion de la silice en milieu dilué. Une faible quantité d'agglomérats de silice est mise en suspension dans la matrice SBR 25E.

La première partie concerne l'étude rhéo-optique de la dispersion de la silice : observation et caractérisation des mécanismes. Cette partie vise à amener une meilleure compréhension des phénomènes physiques et des mécanismes qui gouvernent la dispersion de cette charge. Peu d'études concernent l'observation in-situ des mécanismes de dispersion d'une charge dans une matrice élastomère sous l'action d'un cisaillement. Ce type d'observation a déjà été mené en rhéo-optique dans le cas du noir de carbone dans une matrice SBR [COL 04], mais pas dans le cas de la silice.

La seconde partie est consacrée à l'étude de la dispersion en mélangeur interne. Il s'agit de se rapprocher des conditions thermomécaniques industrielles de mélangeage où l'écoulement est turbulent et le cisaillement non homogène. Les résultats en terme de contraintes critiques et mécanismes de dispersion obtenus en milieu dilué dans le mélangeur interne sont comparés aux résultats obtenus dans le contra-rotatif.

I. ETUDE RHEO-OPTIQUE DE LA DISPERSION SOUS CISAILLEMENT SIMPLE

Dans un premier temps, nous nous intéressons à l'étude de la dispersion de la silice Z1115MP. Ensuite, nous étudions l'effet de la nature de la charge sur les critères et mécanismes de dispersion : une comparaison est faite entre les résultats obtenus pour la silice Z1115MP et ceux obtenus dans une étude précédente [COL 04] sur le noir de carbone N234. Puis, le cas de la silice Z1165MP est abordé.

I.1. DISPERSION DE LA SILICE Z1115MP

I.1.1. MODE OPERATOIRE

Les échantillons utilisés pour les essais de dispersion dans le contra-rotatif sont préparés suivant la méthode définie au chapitre II, paragraphe II.1.1.2. Pour chaque expérience, un nouvel échantillon est positionné dans l'entrefer du dispositif, après fixation de la bague anti-instabilités. Les deux demi-fours sont mis en place et la consigne de chauffe est réglée à 120°C. Lorsque celle-ci est atteinte, l'entrefer est resserré jusqu'à ce que l'échantillon occupe tout l'espace disponible. Un temps d'attente d'une demi-heure entre le réglage de la consigne de température et le début de l'expérience est nécessaire pour avoir un maximum de cohésion à l'interface entre les deux disques d'élastomère. L'expérience peut ensuite démarrer. Elle se déroule de la façon suivante :

- ✓ Recherche d'un agglomérat,
- ✓ Début du cisaillement à faible taux de cisaillement: dès le démarrage de l'écoulement, des ruptures d'agglomérats sont souvent observées. Celles-ci ne sont pas prises en compte puisqu'elles correspondent au lancement de l'écoulement,
- ✓ Recherche d'un agglomérat, ou fragment d'agglomérat, et suivi de cet "objet" avec augmentation progressive du taux de cisaillement jusqu'à une valeur critique de celui-ci où l'on observe un mécanisme de dispersion.

Pendant une expérience, l'augmentation du taux de cisaillement avant l'observation d'un mécanisme n'est pas toujours directe. En effet, un agglomérat choisi au départ d'une expérience peut sortir de la fenêtre d'observation ou se disperser dans de mauvaises conditions d'écoulement (après avoir migré vers l'un des plateaux ou après passage à proximité d'un autre agglomérat). Dans ce cas, l'expérience n'est pas arrêtée, un nouvel agglomérat est recherché. Pendant cette recherche, le taux de cisaillement est diminué. Une fois le nouvel agglomérat trouvé, le taux de cisaillement est à nouveau augmenté. Il peut donc y avoir des augmentations et des diminutions successives du taux de cisaillement tout au long d'une expérience. Les graphiques de la Figure V-1 présentent deux exemples d'évolution du taux de cisaillement au cours de deux essais différents: montée directe ou par saccades du taux de cisaillement avant observation de la dispersion.

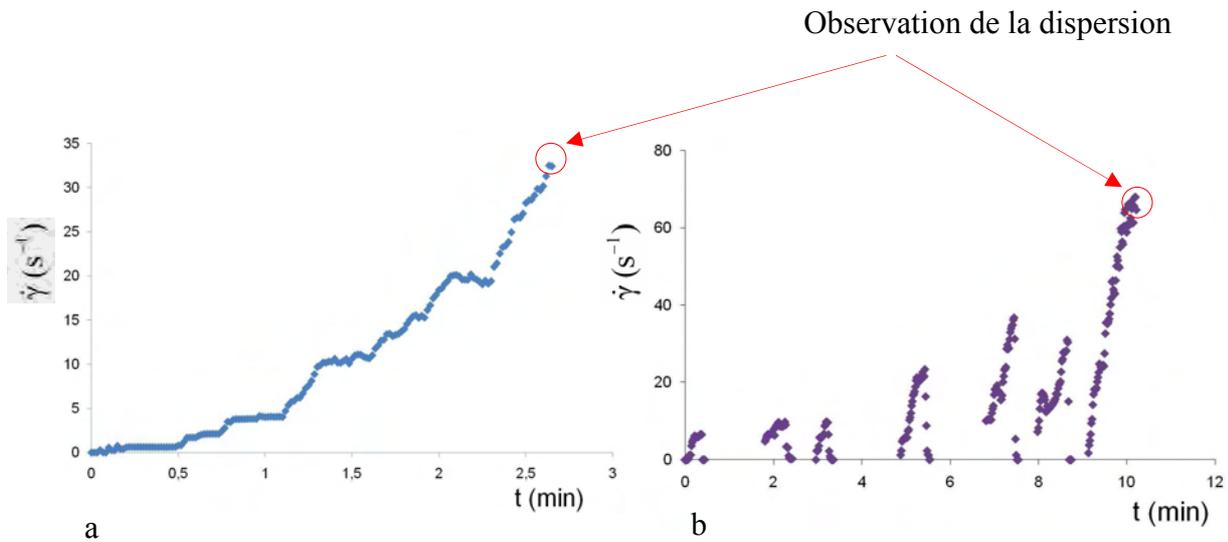


Figure V- 1 : Exemples d'évolution du taux de cisaillement au cours d'essais de dispersion (a) augmentation directe et (b) augmentation par saccades du taux de cisaillement

I.1.2. MECANISME DE FRAGMENTATION

Il est important tout d'abord de clarifier la terminologie adoptée pour décrire les mécanismes de fragmentation. La fragmentation désigne la dispersion brutale d'un objet. Lorsqu'elle conduit à la formation d'un petit nombre de gros fragments, le terme "rupture" est employé. Lorsqu'elle mène à la formation d'une multitude de petits fragments, le terme "désintégration" est utilisé [THO 04].

I.1.2.1. La désintégration

Le mécanisme de dispersion observé sur la silice Z1115MP est un mécanisme différent de ceux traditionnellement décrits dans la littérature pour les charges renforçantes. Il consiste en une désintégration complète de l'agglomérat. La désintégration est beaucoup plus efficace que la rupture en terme d'état de dispersion résultant. La Figure V-2 représente les mécanismes de dispersion traditionnels ainsi que le mécanisme de désintégration et donne les dimensions caractéristiques des fragments issus de ces mécanismes.

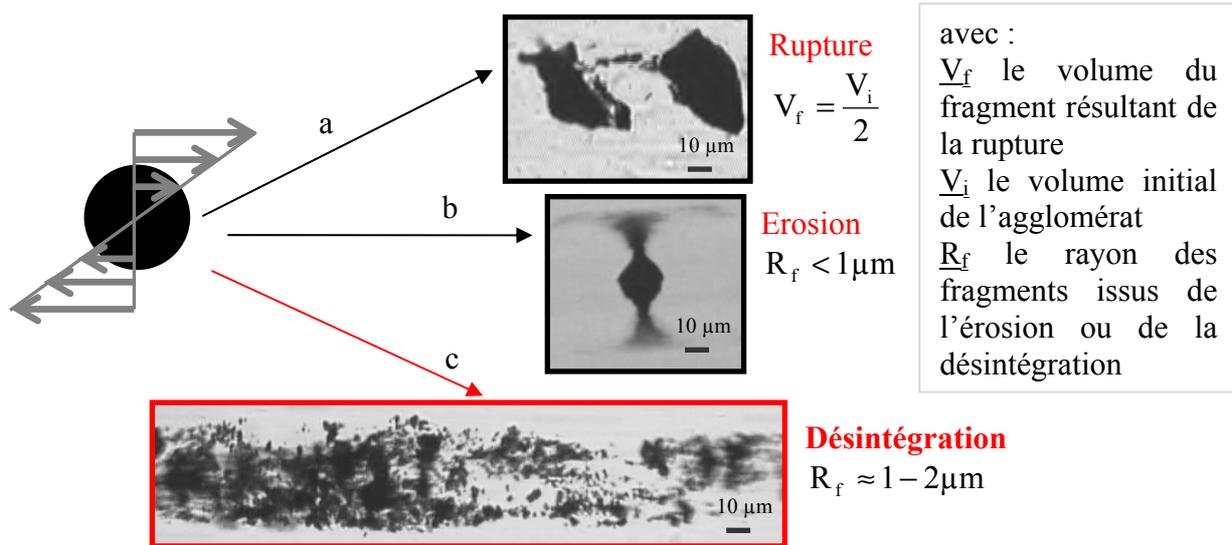


Figure V- 2 : Représentation des différents mécanismes de dispersion observés dans le SBR pour le noir de carbone N234 (a et b)(extrait de [COL 04]) et pour la silice Z1115MP (c)

Le mécanisme de désintégration a été observé sur la silice Z1115MP pour la gamme de taille R_0 [20-100 μm], quelle que soit la forme des agglomérats, sphériques ou allongés. La silice Z1115MP a un mode de fragmentation différent du mécanisme traditionnel de rupture. Nous avons recherché dans la littérature quels sont les paramètres qui jouent sur les modes de fragmentation des agglomérats.

I.1.2.2. Littérature : les modes de fragmentation

« La fragmentation résulte de l'action d'un champ de contraintes engendré par des forces de contact (cisaillement, compression, traction...). La répartition des contraintes induit un réseau de fissures dont la densité et l'orientation conditionnent la dimension et la forme des fragments. » [BLA 06].

Des études numériques sur les modes de fragmentation d'agglomérats ont été menées dans la littérature [MIS 01], [THO 04], [GHA 07]. Ces études consistent à observer la dispersion d'un agglomérat suite à sa projection sur un plan. Il s'agit de visualiser la transmission des contraintes au sein de l'agglomérat et de dénombrer les fragments résultant de la dispersion suite à l'impact, en fonction des propriétés de structure des agglomérats. Ces études montrent que le mode de fragmentation des agglomérats est profondément influencé par le chemin suivi par les forces générées par les contraintes externes. Ce sont le nombre de contacts interparticulaires et la répartition des particules qui définissent les chemins de transmission des forces au sein d'un agglomérat. Autrement dit, la structure, la porosité, la surface spécifique et le nombre des liaisons interparticulaires d'un agglomérat influent sur son mode de fragmentation et le nombre et la taille des fragments résultants. Une charge très poreuse ou ayant un nombre de liaisons interparticulaires faible va se disperser par désintégration, car les fissures vont se propager partout dans l'agglomérat. Si au contraire elle est dense et possède de nombreuses liaisons interparticulaires, elle se dispersera par rupture [MIS 01].

1.1.3. CRITERE DE DISPERSION

Pour chaque expérience menée, nous avons mesuré le taux de cisaillement critique pour l'observation de la désintégration. Les rayons initiaux (R_0) des agglomérats avant désintégration sont déterminés par analyse d'image.

1.1.3.1. Choix d'un critère

Etant donné que l'évolution du taux de cisaillement n'est pas directe pour toutes les expériences (voir Figure V-1), nous avons regardé dans un premier temps s'il existait un effet de fatigue des agglomérats pour l'observation de la désintégration. Autrement dit : la quantité de déformation subie par un agglomérat avant sa dispersion est-elle déterminante ?

Nous avons considéré deux cas :

- la déformation cumulée ($\gamma_{cumulée}$) sur l'ensemble de l'essai,
- la déformation lors de la dernière montée du taux de cisaillement avant l'observation du mécanisme (γ_{finale}). Dans ce cas, on suppose qu'il y a relaxation des contraintes dans l'agglomérat à chaque fois que le taux de cisaillement est ramené à zéro.

La Figure V-3 représente l'évolution de la quantité de déformation γ ($=\dot{\gamma} \times t$) subie par des agglomérats sphériques avant leur désintégration en fonction de leur rayon R_0 , pour les deux cas considérés.

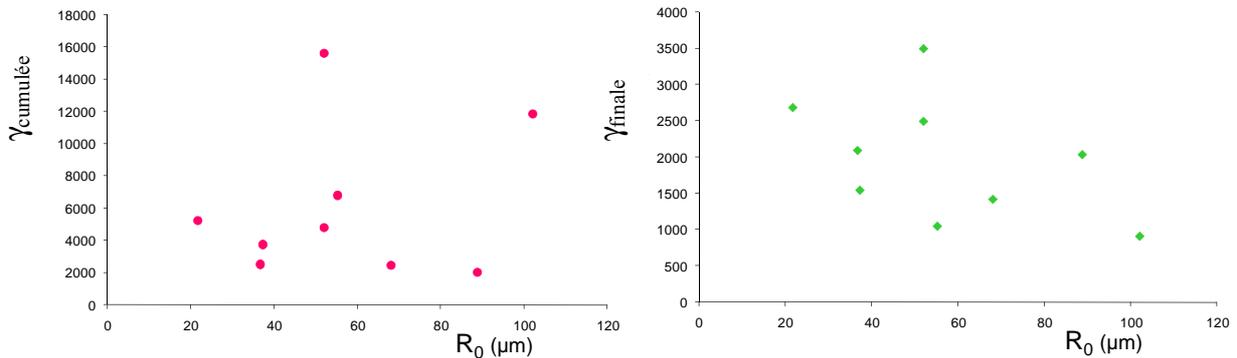


Figure V- 3 : Evolution de la quantité de déformation subie par les agglomérats avant leur désintégration, en fonction de leur rayon dans le cas où l'on considère la déformation cumulée sur toute la durée de l'essai ($\gamma_{cumulée}$) et dans le cas où l'on considère la déformation cumulée sur la dernière montée en taux de cisaillement, avant l'observation de la désintégration (γ_{finale})

Ces graphiques montrent que la déformation n'est pas le critère déterminant de la désintégration des agglomérats de silice Z1115MP.

Les modèles de dispersion proposés dans la littérature (voir chapitre I paragraphe IV.1.1) prédisent que la fragmentation d'un agglomérat intervient lorsque les contraintes hydrodynamiques qu'il subit excèdent sa contrainte de cohésion. La contrainte de cisaillement macroscopique générée par l'écoulement de la matrice ($\tau(\dot{\gamma}) = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}$) est alors le paramètre déterminant pour la dispersion. Elle est proportionnelle à la contrainte hydrodynamique locale [BAG 74].

La désintégration intervient à partir d'un taux de cisaillement critique ($\dot{\gamma}_C$). La contrainte macroscopique critique de fragmentation par désintégration (τ_C^F) s'écrit alors : $\tau_C^F = \eta(\dot{\gamma}_C)\dot{\gamma}_C$. La viscosité est déterminée en utilisant la règle de Cox-Merz [COX 58]: $\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|$ (avec $\eta^*(\omega)$ la viscosité complexe et η la viscosité réelle) et en prenant en compte l'auto-échauffement de la matrice dans la cellule du dispositif (chapitre II paragraphe II.1.1.5).

Les effets des paramètres dimensionnels des agglomérats sur la contrainte critique de fragmentation ont été étudiés.

I.1.3.2. Effet de la taille de l'agglomérat sur la contrainte critique de désintégration

La Figure V-4 représente l'évolution de la contrainte critique de fragmentation en fonction du rayon des agglomérats (la barre d'erreur représente l'erreur expérimentale estimée dans le contra-rotatif (chapitre II paragraphe II.1.1.4)).

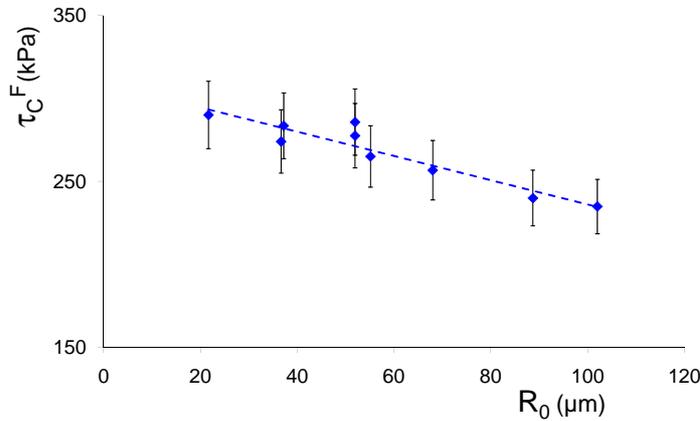


Figure V- 4 : Evolution des contraintes critiques de fragmentation par désintégration en fonction du rayon des agglomérats

Ces résultats montrent que plus l'amas est petit, plus il est difficile à casser. La courbe qui décrit cette évolution est une droite d'équation : $\tau_C^F = 310 - 0,73R_0$. Ainsi, la contrainte critique de fragmentation pour les agglomérats sphériques de silice Z1115MP peut être écrite :

$$\tau_C^F = \tau_C^0 - AR_0$$

avec τ_C^0 la contrainte de fragmentation d'un agglomérat de très petite taille et A une constante.

Ainsi, la contrainte critique de fragmentation décroît lorsque la taille des agglomérats augmente.

I.1.3.3. Discussion à propos de l'effet de la taille sur la contrainte critique de désintégration

Dans les agglomérats, les contraintes appliquées en surface sont transmises au sein de ceux-ci via les liaisons interparticulaires [HOR 92]. Il existe des hétérogénéités de structure au sein des agglomérats qui correspondent à des zones de faiblesse mécanique. Le nombre de ces hétérogénéités est proportionnel à la taille des agglomérats [PAN 82], [HOR 92]. Etant donné que l'amorce d'un mécanisme de dispersion quel qu'il soit a lieu au point le plus faible de l'agglomérat [VAS 06], la probabilité de dispersion d'un agglomérat est d'autant plus élevée que celui-ci est gros.

La nature des hétérogénéités et leur répartition au sein des agglomérats de silice Z1115MP ne sont pas connues. Il n'est donc pas aisé de proposer un modèle qui décrive la désintégration pour ces agglomérats. Nous proposons et discutons ici un modèle qui repose sur les observations faites en rhéo-optique, les résultats de la littérature énoncés ci-dessus et sur plusieurs hypothèses.

Les hypothèses de départ sont les suivantes:

- la désintégration résulte de deux mécanismes: l'amorçage et la propagation [GRI 20],
- les hétérogénéités correspondent à des zones où la densité de liaisons interparticulaires est plus faible qu'ailleurs dans l'agglomérat,
- la probabilité de trouver une hétérogénéité au niveau de laquelle la désintégration est amorcée est d'autant plus élevée que la taille de l'agglomérat est grande.

On suppose que l'amorce de la désintégration dans un agglomérat de silice Z1115MP est le détachement d'un fragment dans l'agglomérat. Le détachement de la surface du fragment avec les fragments voisins génère une onde de contraintes qui se propage et induit un réseau de fissures et donc des ruptures dans le reste de l'agglomérat. La contrainte critique de désintégration dépend alors de la contrainte de cohésion du premier fragment qui se détache. Selon Horwatt [HOR 92], la force de cohésion d'un agglomérat est proportionnelle au nombre N de liaisons d'intensité H qu'il existe entre les fragments qui vont se détacher. En utilisant cette expression, la contrainte de cohésion d'un fragment dans l'agglomérat peut s'écrire :

$$\tau_{\text{COH f}} = \frac{N_f H}{R_f^2}$$

avec N_f le nombre de liaisons d'intensité H qui relie le fragment de rayon R_f au reste de l'agglomérat.

Dans un même lot de charge, H peut être considérée comme constante. D'autre part, les observations faites en rhéo-optique montrent que les fragments résultant de la désintégration ont tous la même taille quelle que soit la taille de l'agglomérat considéré. On peut alors faire l'hypothèse que la taille du premier fragment qui amorce la désintégration est constante quelle que soit la taille de l'agglomérat. Soit $R_f = \text{cste}$. La contrainte de cohésion du premier fragment qui se détache est alors proportionnelle au nombre de liaisons N_f qui le relie au restant de l'agglomérat. N_f dépend du nombre d'hétérogénéités qui existent autour du fragment qui se détache.

Pour les petits agglomérats dans lesquels on suppose qu'il n'y a pas (ou peu) d'hétérogénéité, N_f est maximal.

Pour les gros agglomérats dans lesquels il y a des hétérogénéités, la fragmentation est amorcée au niveau du fragment le plus faible, c'est-à-dire celui qui possède le moins de liaisons avec le reste de l'agglomérat, ou encore celui autour duquel il y a le plus d'hétérogénéités. Si l'on considère que les hétérogénéités sont réparties dans un agglomérat de façon aléatoire, le nombre d'hétérogénéités autour du fragment le plus faible dans l'agglomérat a d'autant plus de chances d'être élevé que l'agglomérat est gros. Cette hypothèse forte est le seul moyen d'expliquer nos résultats expérimentaux.

Quelle que soit la taille de l'agglomérat considéré, la contrainte de cohésion du fragment qui se détache en premier peut alors s'écrire :

$$\tau_{\text{COH f}} = \frac{H}{R_f^2} (N_{f \text{ max}} - N_h)$$

avec $N_{f \text{ max}}$ le nombre de liaisons autour du fragment qui se détache en premier si l'on considère qu'il n'y a pas d'hétérogénéité autour de celui-ci et N_h le nombre d'hétérogénéités autour du fragment, ($N_h \propto R_0$).

La désintégration intervient lorsque les contraintes hydrodynamiques sont supérieures à la contrainte de cohésion du fragment le plus faible dans l'agglomérat. Soit lorsque $\tau_H > \tau_{\text{COH f}}$.

La contrainte critique de fragmentation peut alors s'écrire : $\tau_C^F = \tau_C^0 - A R_0$

avec τ_C^0 la contrainte nécessaire pour détacher un fragment au sein d'un agglomérat qui ne possède pas d'hétérogénéité ($\tau_C^0 = \frac{HN_{f \text{ max}}}{R_f^2}$) et A une constante, proportionnelle à H/R_f^2 .

Si l'on considère que l'amorce de la désintégration est la rupture d'une surface ou de liaisons dans l'agglomérat qui génère la formation d'un réseau de fissures, le modèle décrit ci-dessus est également valable.

Il n'est pas possible de vérifier ce modèle et il en existe peut être d'autres possibles. Ceci vient du manque d'information que nous possédons sur la nature et la distribution des hétérogénéités au sein des agglomérats. D'autre part, la désintégration étant un mécanisme très brutal, il n'est pas possible de détailler les étapes du mécanisme en expérimental. Il s'agirait de faire des simulations en numérique de la transmission des contraintes au sein d'agglomérats possédant des hétérogénéités. Ce type de simulations existe déjà, mais les structures étudiées sont homogènes [MIS 01], [THO 04], [GHA 07].

Nous retiendrons de cette discussion et des observations expérimentales que:

- la désintégration est d'autant plus aisée que l'agglomérat est gros,
- les fragments résultant de la désintégration ont la même taille, quelle que soit la taille de l'agglomérat,
- ce sont les hétérogénéités dans l'agglomérat (dont le nombre augmente avec la taille de l'agglomérat) qui sont à l'origine de l'amorce de la désintégration.

I.1.3.4. Effet du facteur de forme sur le critère de dispersion

Les agglomérats n'étant pas tous sphériques, nous avons également étudié l'effet du facteur de forme sur les contraintes critiques de dispersion. Le facteur de forme correspond au rapport entre la dimension de l'agglomérat dans la direction de la vorticité (D_y) et sa dimension dans la direction de l'écoulement (D_x) (Figure V-5.a). Nous comparons les évolutions de la contrainte critique de fragmentation en fonction du facteur de forme pour des agglomérats de rayon équivalent identique. Le rayon équivalent (R_{eq}) est calculé à partir de l'aire de l'agglomérat que nous visualisons dans le plan écoulement/vorticité (Figure V-5.b).

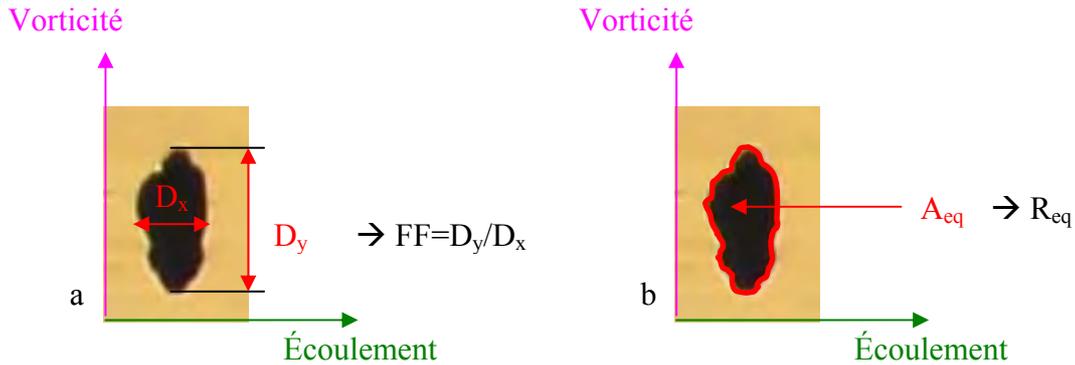


Figure V- 5 : Illustration des dimensions caractéristiques des agglomérats non sphériques : (a) facteur de forme FF , (b) rayon équivalent R_{eq}

La Figure V-6 représente l'évolution des contraintes critiques en fonction du facteur de forme pour des agglomérats de même rayon équivalent.

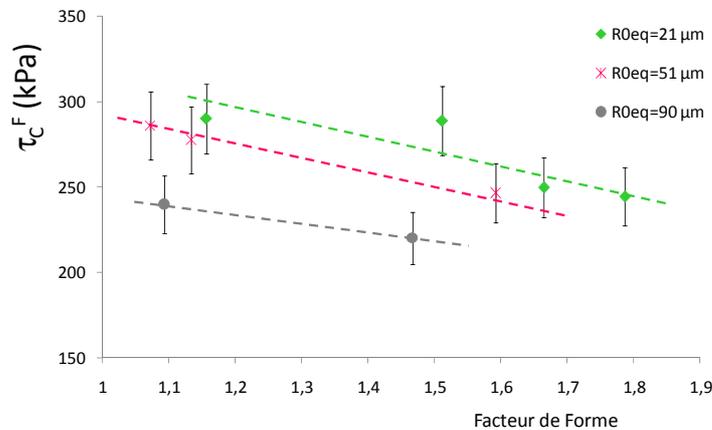


Figure V- 6 : Evolution de la contrainte critique de dispersion en fonction du facteur de forme des agglomérats

Ces résultats montrent que plus le facteur de forme des agglomérats est élevé, plus la contrainte macroscopique critique pour leur fragmentation est faible. La dispersion sur les agglomérats allongés intervient donc à des contraintes hydrodynamiques plus faibles que sur les agglomérats sphériques. Deux hypothèses sont alors possibles :

- soit, dans les mêmes conditions d'écoulement, les agglomérats allongés subissent, de par leur forme des contraintes normales locales plus importantes que les agglomérats sphériques,

- soit ils ont une force de cohésion plus faible que les agglomérats sphériques.

Zaragoci [ZAR 07], dans le cadre d'un stage mené au CEMEF, a mené une étude numérique sur l'évolution des contraintes normales autour d'agglomérats de différentes formes suspendus dans des matrices newtoniennes. La Figure V-7 donne la répartition des contraintes normales en surface d'un agglomérat sphérique et d'un agglomérat ellipsoïdal de grand axe suivant l'axe de vorticité. Les contraintes maximales sont en rouge. Les représentations sont faites dans deux plans : le plan écoulement/vorticité qui correspond au plan des observations en rhéo-optique et le plan écoulement/gradient de cisaillement. Quelle que soit la taille et la forme des agglomérats, la contrainte normale maximale subie par l'agglomérat se trouve pour $\varphi=0^\circ$ et $\theta=45^\circ$.

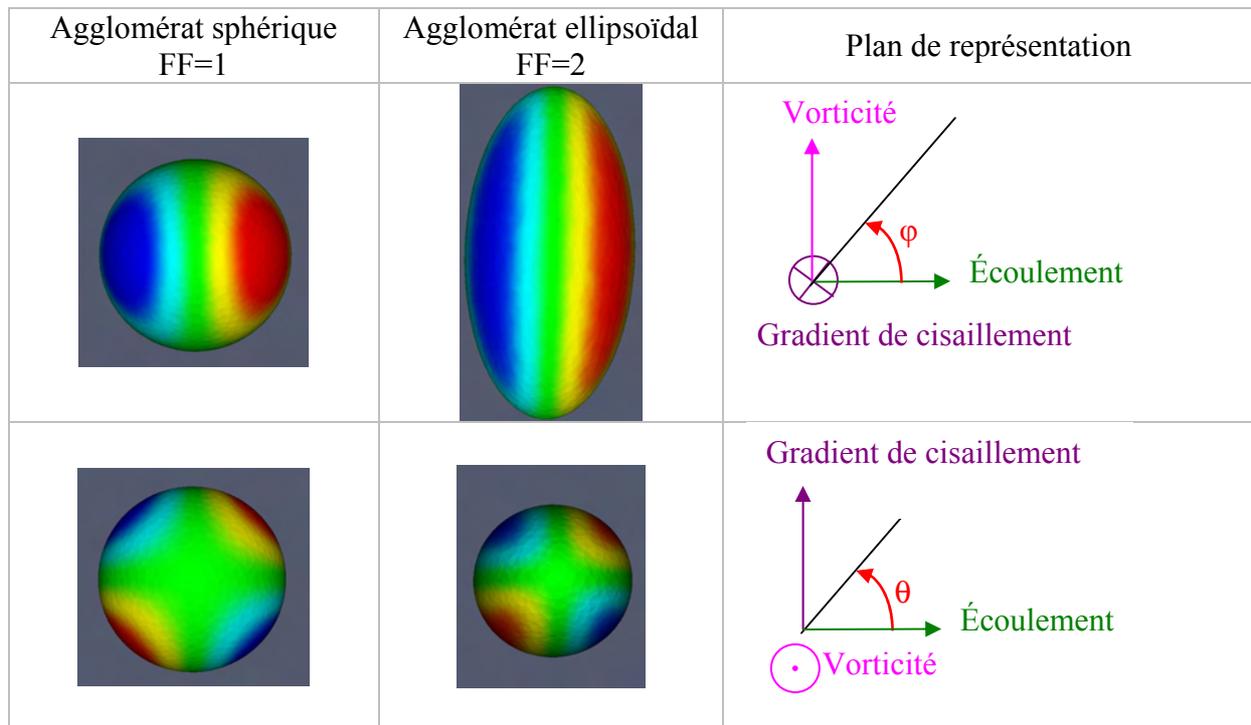


Figure V- 7 : Répartition des contraintes normales autour d'agglomérats immergés dans un fluide newtonien soumis à un cisaillement

Pour des agglomérats de facteurs de forme différents mais de même rayon équivalent, Zaragoci [ZAR 07] trace l'évolution des contraintes normales subies par les agglomérats sur leur surface en fonction de l'angle θ , pour $\varphi=0^\circ$ dans des conditions d'écoulement identiques (Figure V-8).

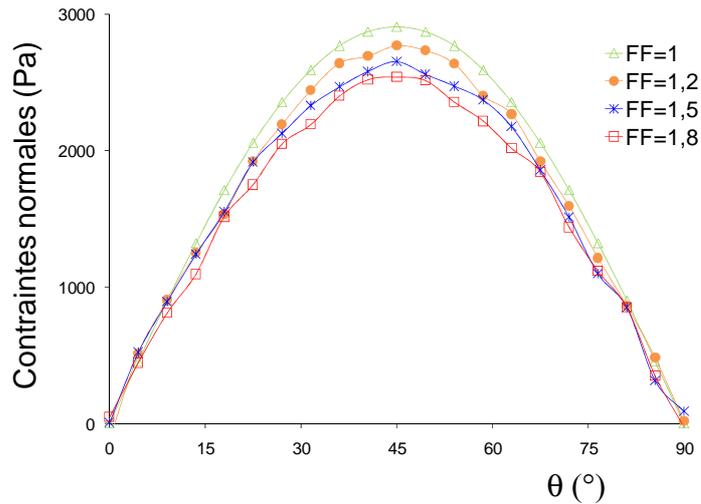


Figure V- 8 : Evolution des contraintes en surface des agglomérats en fonction de l'angle φ pour différents facteurs de forme d'agglomérats [ZAR 07]

Ainsi, dans les mêmes conditions d'écoulement, les contraintes normales locales maximales subies par un agglomérat sphérique seraient plus importantes que celles subies par un agglomérat allongé. Cependant, cette première approche, en considérant des agglomérats avec des surfaces lisses ne prend pas en compte les hétérogénéités de surface que l'on retrouve sur les agglomérats non sphériques (qui correspondent à des fragments de microperles).

La Figure V-9 présente des clichés de microscopie optique à balayage réalisés sur des agglomérats de silice Z1115MP, l'un sphérique, l'autre non sphérique.

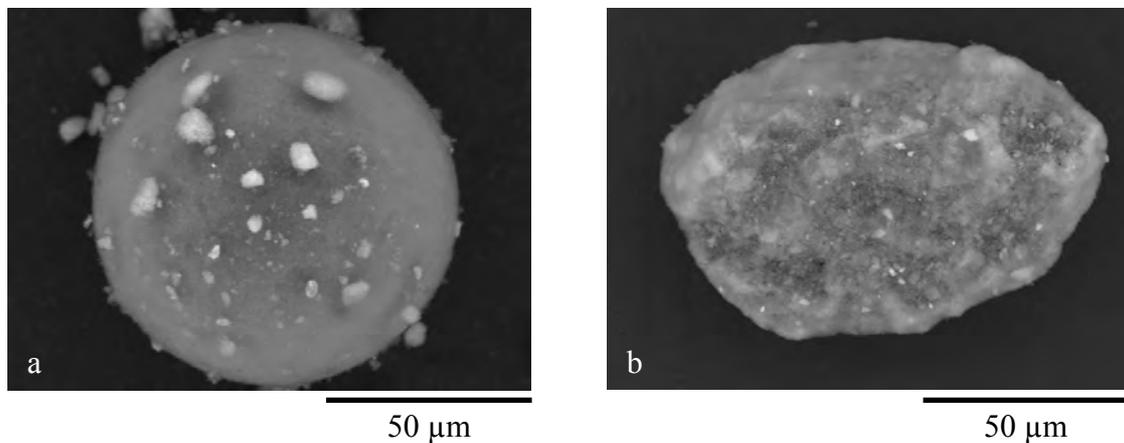
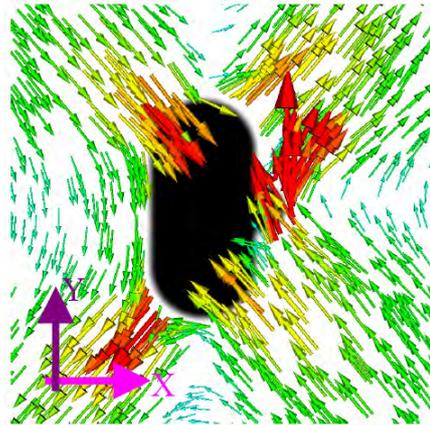


Figure V- 9 : Clichés de microscopie électronique à balayage réalisés sur des agglomérats de silice Z1115MP sphérique (a) et non sphérique (b)

Ces clichés mettent en évidence des différences en terme de surface entre un agglomérat sphérique et un agglomérat non sphérique. Sur le cliché (a), malgré la présence d'une petite quantité d'agrégats satellites, on remarque que la surface de l'agglomérat est particulièrement lisse. En revanche, la surface de l'agglomérat non sphérique (b) apparaît hétérogène, avec des aspérités et des protubérances.

Toujours dans des fluides newtoniens, Zaragoci [ZAR 07] a regardé l'effet d'une protubérance en surface d'un agglomérat sur les contraintes hydrodynamiques locales qu'il subit. Les simulations sont menées en deux dimensions. L'agglomérat est fixe au milieu de l'écoulement. La Figure V-10 représente dans le plan écoulement/gradient de cisaillement les contraintes locales subies par un agglomérat allongé présentant une protubérance. Les flèches rouges correspondent aux contraintes maximales. La taille des flèches est proportionnelle à l'intensité des contraintes.

Forme de l'agglomérat considéré :



Gradient de cisaillement
 Écoulement
 Vorticité

Figure V- 10 : Représentation des contraintes normales locales subies par un agglomérat allongé présentant une protubérance, dans le plan écoulement (X)/gradient de cisaillement (Y) [ZAR 07]

Cette représentation met en évidence une distribution particulière des contraintes normales autour de l'agglomérat. Les contraintes ne présentent pas de symétrie suivant l'axe du gradient de cisaillement, comme on l'observerait pour un agglomérat allongé ne présentant pas de protubérance. On observe une forte augmentation des contraintes au niveau de la protubérance.

Ainsi, dans des conditions d'écoulement identiques, les agglomérats présentant des surfaces irrégulières subissent des contraintes normales locales plus importantes que les agglomérats présentant des surfaces lisses. Ceci peut expliquer la décroissance de la contrainte critique de dispersion avec l'augmentation du facteur de forme des agglomérats. La contrainte macroscopique que nous calculons lors de nos expériences ne prenant pas en compte ces augmentations de contraintes locales au niveau des irrégularités de surface.

I.2. EFFET DE LA NATURE DE LA CHARGE

I.2.1. COMPARAISON NOIR DE CARBONE N234/SILICE Z1115MP

I.2.1.1. Mécanismes

➤ Fragmentation

Collin [COL 04] a caractérisé la dispersion du noir de carbone N234 dans la même matrice SBR 25E (même référence, mais lot différent) que celle que nous utilisons. Les agglomérats de silice Z1115MP ont un mécanisme de fragmentation différent de celui du noir de carbone N234 lorsqu'ils sont suspendus dans la matrice soumise à un cisaillement simple. La silice se disperse via un mécanisme de désintégration et le noir de carbone par un

mécanisme de rupture. Nous avons vu (paragraphe I.1.2.2 de ce même chapitre) que le mode de fragmentation dépend des propriétés de structure des agglomérats (nombre de liaisons interparticulaires et porosité).

Pour un type d'agglomérat donné, le nombre de liaisons interparticulaires est fonction de sa surface spécifique et de sa structure :

- lorsqu'un agglomérat a une surface spécifique élevée, la taille des particules élémentaires est petite et donc la quantité d'interface particule/particule est grande. Le nombre de liaisons interparticulaires est alors élevé,
- lorsqu'un agglomérat a une haute structure, les espaces interparticulaires sont grands. Le nombre de liaisons interparticulaires est donc faible.

Ainsi, à même taille d'agglomérat, on peut définir le nombre de liaisons interparticulaires N_i comme proportionnel à la surface spécifique et à l'inverse de la structure. Soit :

$$N_i \propto \frac{CTAB}{IS2}$$

avec CTAB la surface spécifique et IS2 l'indice de structure.

Ces propriétés pour le noir de carbone N234 et la silice Z1115MP sont données au Tableau V-1.

	CTAB (m ² /g)	IS2 (cm ³ /100g)	ε (%)
N234	119	123	0,71
Z1115MP	97	206	0,81

Tableau V- 1 : Propriétés des agglomérats de noir de carbone N234 [COL 04] et de silice Z1115MP

Si on calcule N_i pour les deux types de charges, on trouve que le noir de carbone possède un nombre de liaisons interparticulaires deux fois plus important que la silice, pour des agglomérats de même taille. De plus, la porosité du noir de carbone N234 est plus faible que celle de la silice Z1115MP.

Les différences en terme de structure entre le noir N234 et la silice Z1115MP expliquent les différences en terme de mécanismes de fragmentation observés.

➤ Erosion

Sur la silice Z1115MP, nous n'observons pas de mécanisme d'érosion comme pour le noir de carbone N234 [COL 04]. L'érosion est un mécanisme cinétique qui intervient à plus faibles contraintes hydrodynamiques que la fragmentation. Outre les contraintes générées localement par l'écoulement autour des agglomérats considérés, l'érosion dépend des propriétés des matériaux : densité, surface spécifique et structure des agglomérats et nature chimique et viscosité de la matrice polymère [COL 04], [FEK 07], [SCU 05], [POM 03], [LEV 02]. L'un de ces paramètres doit empêcher le mécanisme d'érosion d'avoir lieu pour nos systèmes.

Feke [FEK 07] montre que la cinétique d'érosion d'un agglomérat poreux est beaucoup plus rapide que la cinétique d'érosion d'un agglomérat dense. Pour des agglomérats de noir de carbone, Collin [COL 04] a mis en évidence le fait que, plus la surface spécifique est faible et/ou plus la structure est élevée, plus l'érosion est rapide. Ces observations s'expliquent par le fait que, pour des agglomérats de même type (interactions interparticulaires de même nature), plus l'agglomérat est poreux et plus il a une structure élevée et une surface spécifique faible, plus sa force de cohésion est faible car le nombre de liaisons interparticulaires est faible.

La silice Z1115MP est plus poreuse que le noir de carbone N234, elle a également une surface spécifique plus faible et une structure plus élevée. On a vu que le nombre de liaisons interparticulaires dans un agglomérat de silice Z1115MP était deux fois plus petit que le nombre de liaisons interparticulaires dans un agglomérat de noir de carbone N234 de même taille. On s'attendrait donc à observer de l'érosion sur les agglomérats de silice et à ce qu'elle soit plus marquée que pour le noir de carbone, ce qui n'est pas le cas.

Deux explications sont possibles :

- L'intensité des liaisons interparticulaires n'est pas la même pour les deux types de charges. Dans le cas de la silice Z1115MP, on a de fortes interactions de type liaisons hydrogènes entre agrégats. Dans le cas du noir de carbone, ce sont les liaisons de Van der Waals qui assurent la cohésion de l'agglomérat. Ainsi, même si le nombre de liaisons interparticulaires est plus faible dans le cas de la silice Z1115MP, leur intensité est plus importante, menant sans doute à une cohésion plus forte des agglomérats de silice qui inhibe l'érosion.

- La nature de l'interface charge/matrice n'est pas la même dans les deux systèmes. Le noir de carbone a une forte affinité naturelle avec le SBR, contrairement à la silice. En effet, la composante dispersive (reliée aux interactions charge/matrice) de l'énergie de surface du noir de carbone est beaucoup plus élevée que celle de la silice [GUY 06]. On peut alors imaginer que l'interface charge/matrice intervient dans l'érosion : de fortes interactions charge/matrice seraient favorables à l'érosion.

I.2.1.2. Contrainte critique de dispersion

Pour le noir de carbone, la contrainte critique de fragmentation par rupture est inversement proportionnelle au rayon initial des agglomérats [COL 04] : $\tau_c^R \propto \frac{1}{R_0}$.

Pour la silice, lorsqu'on augmente le rayon des agglomérats considérés, la contrainte critique diminue également. Mais la dépendance n'est pas aussi marquée que pour le noir de carbone. Néanmoins, si l'on trace l'évolution de la contrainte critique de rupture du noir de carbone en fonction du rayon des agglomérats et non de l'inverse, on trouve un critère pour le noir de carbone comparable à celui de la silice (Figure V-11).

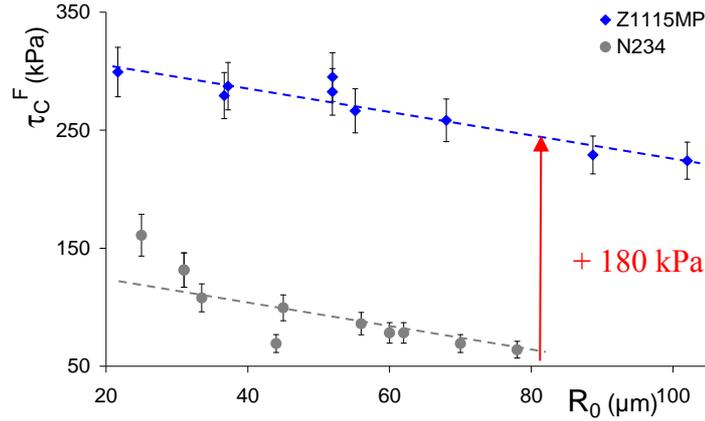


Figure V- 11 : Evolution des contraintes critiques de fragmentation d'agglomérats de silice Z1115MP et de noir de carbone N234, en fonction de leur rayon initial

Cette nouvelle représentation permet de montrer que :

- la contrainte critique de fragmentation pour le noir de carbone peut également être exprimée de la façon suivante :

$\tau_c^F = \tau_{c\ N234}^0 - BR_0$ avec $\tau_{c\ N234}^0$ constante qui représente la contrainte de rupture d'un agglomérat de noir de carbone de petite taille ($\tau_{c\ N234}^0 = 140$ kPa) et B une constante

- la contrainte critique pour amorcer la fragmentation d'un agglomérat de silice est plus importante que celle du noir de carbone :

$$\tau_{c\ Z1115MP}^F \approx \tau_{c\ N234}^F + 180 \text{ kPa}$$

Par rapport au noir de carbone, il est plus difficile d'amorcer la fragmentation de la silice. Les différences en terme de contraintes critiques doivent être reliées aux différences d'intensité des forces interparticulaires et de structure des agglomérats. Mais, les mécanismes étant différents, il est difficile d'interpréter ces résultats.

1.2.2. DISPERSION DE LA SILICE Z1165MP

Des essais de dispersion sur la silice Z1165MP ont été réalisés dans le contra-rotatif, dans les mêmes conditions que pour la silice Z1115MP. Aucun mécanisme de dispersion n'a pu être observé dans la gamme de contraintes hydrodynamiques atteignables dans le dispositif (<350kPa). Il n'est donc pas possible de comparer directement les deux silices en terme de contrainte critique de dispersion et de mécanisme. Des mesures de désagglomération sous sonification ont donc été effectuées pour identifier le mécanisme de dispersion de la silice Z1165MP.

I.2.2.1. Détermination du mécanisme de dispersion de la silice Z1165MP par des mesures de sonification

Des mesures de désagglomération sous sonification des silices Z1115MP et Z1165MP ont été réalisées par Michelin. Il s'agit d'immerger une certaine quantité d'agglomérats de silice dans un bain d'ultrasons et de suivre l'évolution de leur diamètre en fonction du temps. La masse de silice introduite est de 150 mg, le bain d'ultrasons contient 160 ml d'eau. La Figure V-12 donne les cinétiques de dispersion des agglomérats des deux types de silice dans le temps, dans les mêmes conditions. Les pentes des courbes donnent les vitesses de désagglomération. La vitesse de désagglomération de la silice Z1115MP est environ deux fois plus rapide que celle de la silice Z1165MP. A partir d'un certain temps (environ 9 minutes pour les deux silices), la sonification n'a plus d'effet sur la dispersion : le rayon des agglomérats ne diminue plus.

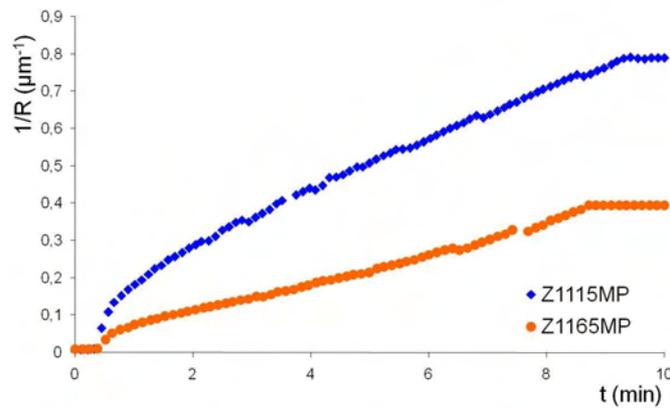


Figure V- 12 : Cinétiques de désagglomération sous sonification douce des silices Z1165MP et Z1115MP

La Figure V-13 montre l'évolution de la distribution de taille des agglomérats au cours de la sonification.

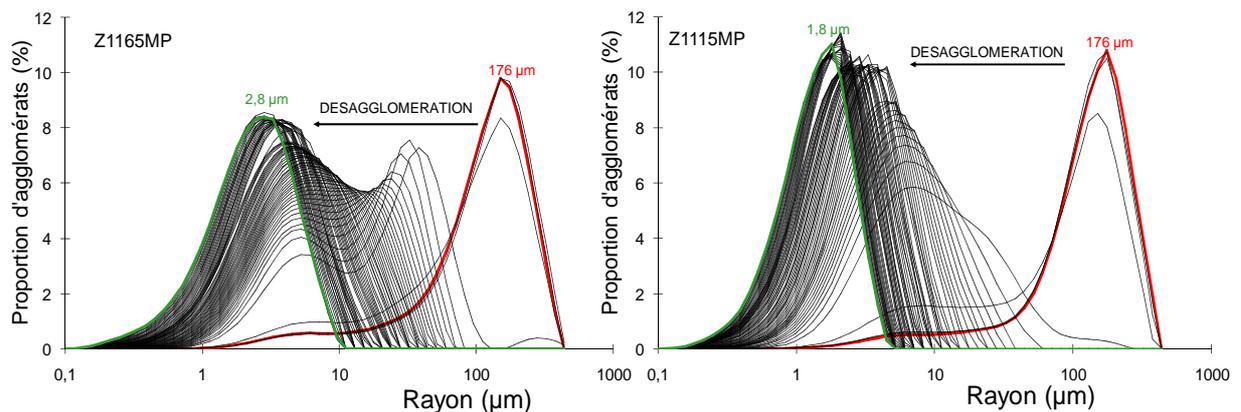


Figure V- 13 : Evolution de la distribution de taille des agglomérats de silice durant la sonification

Ces mesures mettent en avant des comportements différents entre les deux silices. Les distributions de tailles initiales des populations d'agglomérats pour chaque silice sont quasiment identiques. Le rayon moyen des agglomérats de départ est de 176 µm.

- Pour la silice Z1115MP, on obtient dès le début de la sonification des fragments ayant un rayon autour de 5 μm . Ces fragments se dispersent encore ensuite pour atteindre une distribution autour de 1,8 μm en rayon. Ces mesures sont cohérentes avec les observations de désintégration faites en rhéo-optique : les agglomérats se divisent directement en petits fragments.

- Pour la silice Z1165MP, on forme très vite une population bimodale avec une majorité de fragments de 50 μm de rayon. Les autres fragments ayant un rayon autour de 5 μm . Au fil du temps, la population s'enrichit en fragments de 5 μm de rayon qui se dispersent encore pour atteindre une distribution finale autour de 2,8 μm en rayon. Ces mesures mettent en évidence un mécanisme de dispersion différent de celui de la Z1115MP, plus proche de la rupture : les agglomérats de départ se divisent en gros fragments. Chacun de ces fragments se redivise ensuite en quelques fragments. Le processus se répète jusqu'à ce que les fragments soient trop petits pour être à nouveau dispersés.

Ainsi, les mécanismes de dispersion des deux silices semblent être différents. On a vu que le mode de fragmentation des agglomérats dépend de leur densité et du nombre de liaisons interparticulaires. D'après nos hypothèses, la silice Z1165MP possède un nombre de liaisons interparticulaires deux fois plus important que la silice Z1115MP. Elle est également plus dense. Ces différences en terme de structure peuvent expliquer des différences de mécanisme.

I.2.2.2. Littérature : contrainte critique de dispersion de la silice Z1165MP

Seyvet [SEY 99] a travaillé sur les mêmes agglomérats de silice Z1165MP (même référence, lot différent). Suite à des observations de l'état de dispersion final des agglomérats en sortie de mélangeur, il propose une valeur critique de la contrainte de fragmentation de 280 kPa, pour des agglomérats ayant des rayons compris dans l'intervalle R_0 [10-320 μm]. Si cette valeur était correcte, nous devrions observer de la dispersion dans le dispositif contra-rotatif, puisque les contraintes maximales qu'il est possible d'atteindre sont de 350 kPa. Or, sur des agglomérats de rayons compris dans l'intervalle R_0 [10-100 μm], aucun mécanisme de dispersion n'est observé. Des mesures de la dispersion en milieu dilué en mélangeur interne (paragraphe II) nous permettront de proposer un critère de fragmentation pour le lot de silice Z1165MP que nous étudions.

I.3. CONCLUSION

Le mécanisme de dispersion de la silice Z1115MP a été identifié et caractérisé. Un nouveau mode de fragmentation a été mis en évidence pour cette silice : la désintégration. Aucun des deux modes de dispersion traditionnels pour les charges renforçantes (rupture et érosion) n'a été observé en milieu isolé en rhéo-optique. La désintégration consiste en un processus brutal et rapide qui intervient à partir d'une contrainte critique et conduit à la formation d'une multitude de petits fragments de tailles de l'ordre du micron. Cette contrainte critique dépend de la taille de l'agglomérat. Plus les agglomérats sont gros plus la contrainte critique pour les fragmenter est faible : $\tau_c^F = \tau_c^0 - AR_0$. D'autre part, les agglomérats non sphériques ou ayant une surface hétérogène sont plus faciles à disperser que les agglomérats sphériques. Ceci s'explique par le fait que les contraintes locales subies au niveau des hétérogénéités de surface d'un agglomérat sont plus importantes que sur une surface lisse, dans les mêmes conditions d'écoulement.

Concernant la silice Z1165MP, aucune observation de mécanisme de dispersion n'a pu être réalisée dans le contra-rotatif car les contraintes hydrodynamiques atteignables dans ce dispositif ($\tau_H < 350$ kPa) ne sont pas suffisantes pour fragmenter cette silice. Des mesures de cinétiques de désagglomération sous sonification douce ont cependant permis de mettre en évidence un mécanisme de rupture pour la dispersion des agglomérats de Z1165MP.

Pour valider les observations et critères de dispersion trouvés en rhéo-optique pour la silice Z1115MP et étudier la silice Z1165MP, des études de la dispersion de ces deux charges ont été conduites en mélangeur interne. Les mécanismes de dispersion sont déduits des états de dispersion finaux obtenus dans différentes conditions de mélangeage.

II. ETUDE DE LA DISPERSION EN MELANGEUR INTERNE

Cette étude en mélangeur interne a été menée dans le cadre d'un stage de 6 mois au CEMEF [BEG 08] sous la direction d'Edith Peuvrel-Disdier et de moi-même.

II.1. PARTIE EXPERIMENTALE

II.1.1. PRINCIPE DES ESSAIS

II.1.1.1. Tamisage des silices

Nous avons vu dans la partie rhéo-optique que la contrainte critique de dispersion dépend de la taille des agglomérats et de leur facteur de forme. Pour faciliter l'interprétation des résultats, les agglomérats de silices utilisés pour la réalisation des mélanges sont tamisés. La Figure V-14 donne la distribution en volume des rayons équivalents et des facteurs de forme des agglomérats de silice Z1115MP et Z1165MP tamisés. Le tamis utilisé possède des mailles de diamètre : $80 < D < 100 \mu\text{m}$.

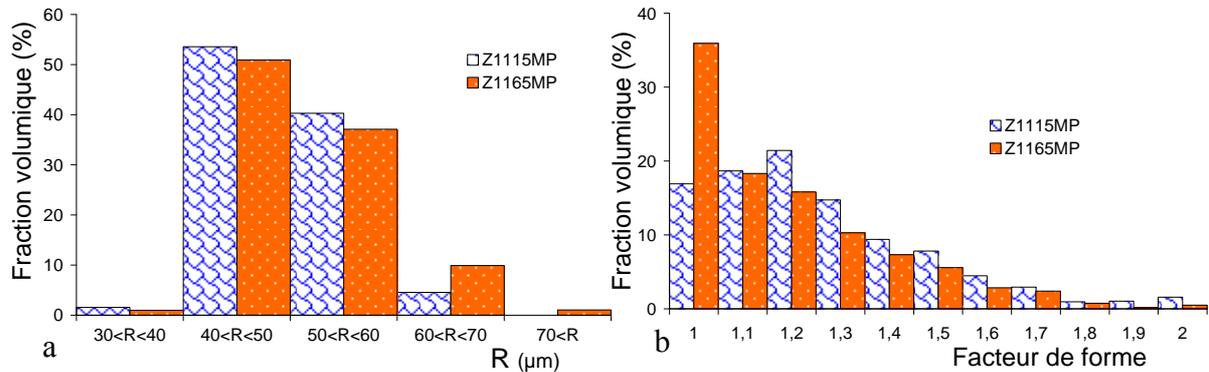


Figure V- 14 : Distributions de tailles (a) et de facteurs de forme (b) des silices Z1115MP et Z1165MP après tamisage, avant mélange dans le SBR 25E

Cette étude statistique permet de constater que :

- les deux silices tamisées ont la même distribution de tailles,
- la silice Z1165MP a une proportion d'agglomérats sphériques plus importante que la silice Z1115MP,
- malgré le tamisage visant à obtenir des objets de rayon compris dans l'intervalle $[40-50 \mu\text{m}]$, des agglomérats de rayon équivalent supérieur à $50 \mu\text{m}$ sont retrouvés dans la distribution. Ces agglomérats correspondent à des agglomérats de forme allongée qui peuvent passer à travers les mailles des tamis lors du tamisage.

Les images de la Figure V-15 présentent des agglomérats de silice Z1165MP et Z1115MP de facteur de forme 1 (quasi sphériques) et des agglomérats allongés de facteur de forme supérieurs à 1 observés en microscopie optique.

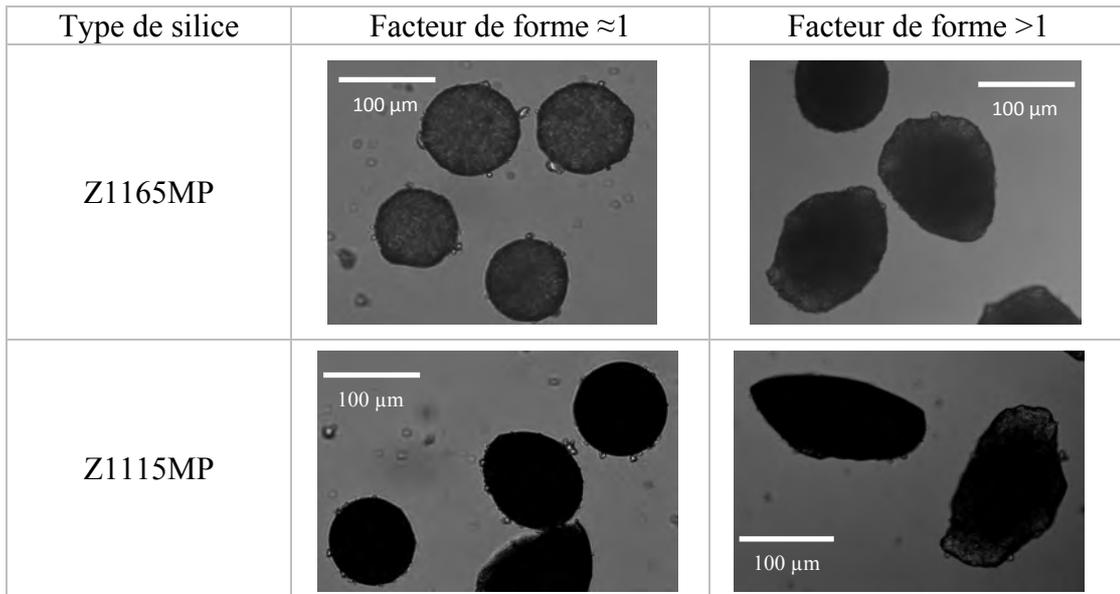


Figure V- 15 : Photos de microscopie optique représentant des agglomérats sphériques et allongés des deux types de silices

II.1.1.2. Réalisation des mélanges

Les mélanges ont été réalisés en milieu dilué : 1 gramme de silice est introduit pour 100 grammes d'élastomère. 1 pce de silice est une concentration à laquelle on estime qu'il n'y a pas ou peu de collision entre agglomérats et que la dispersion résulte uniquement des contraintes hydrodynamiques générées par l'écoulement du SBR 25E dans le mélangeur interne.

Les mélanges ont tous été réalisés en quatre phases (Tableau V-2). Entre chacune des phases, un coup de piston est appliqué. Pendant toute la phase de malaxage, le piston est maintenu baissé pour que la matière reste dans le champ d'action des rotors. Nous avons choisi d'introduire le SBR en deux temps : avant et après l'introduction de la silice pour mieux incorporer la silice dans le mélange.

Phases		Temps de début de phase (min)
1	Introduction de 50% du SBR	0
2	Introduction de la silice	1
3	Introduction de 50% du SBR	2
4	Malaxage	3

Tableau V- 2 : Cycle de mélangeage suivi

Les Figures V-16.a et V-16.b représentent respectivement les évolutions du couple et de la température pendant le mélangeage. Sur la Figure V-16.a, on retrouve les trois phases d'introduction de matière et les pics correspondant aux coups de piston. La Figure V-16.b met en évidence un échauffement important du mélange pendant le mélangeage.

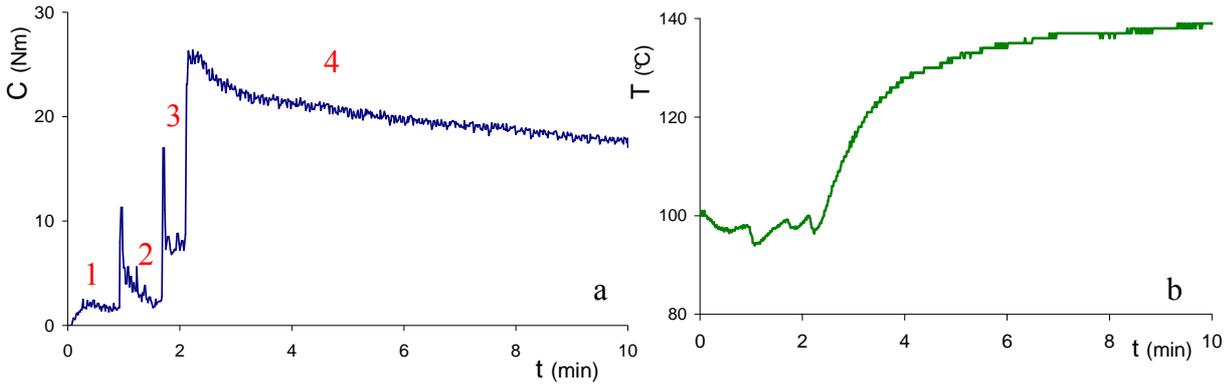


Figure V- 16 : Exemple d'évolutions du couple (a) et de la température (b) lors de la réalisation d'un mélange (conditions : $T_{consigne}=100^{\circ}\text{C}$, $N=35$ tr/min). Les phases 1, 2 et 3 correspondent aux différentes phases d'introduction des ingrédients. La phase 4 à la phase de malaxage

II.1.2. CALCUL DES CONTRAINTES GENEREES DANS LE MELANGEUR

Pour connaître les contraintes hydrodynamiques subies par les agglomérats lors du mélangeage à une température donnée, il est nécessaire de connaître la température au sein du mélange et le taux de cisaillement appliqué ($\tau(\dot{\gamma}, T) = \eta(\dot{\gamma}, T) \dot{\gamma}$).

Nous avons choisi de prendre le taux de cisaillement correspondant au taux de cisaillement maximal subi par le mélange lors du passage au fin (zone délimitée par l'espace étroit entre l'extrémité des rotors et la paroi de la cuve du mélangeur (Figure V-17)). A chaque rotation du rotor, le volume de matière qui se retrouve au passage au fin est d'environ 14 % du volume total du mélange. On considère donc qu'au bout de 7 rotations des rotors, tout le volume du mélange doit être passé par le passage au fin.

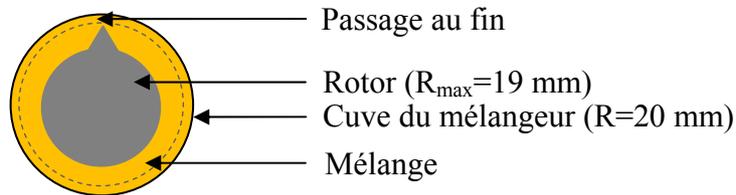


Figure V- 17 : Représentation d'une demi cuve de mélangeur et d'un rotor, mise en évidence de la zone de passage au fin

Le taux de cisaillement au niveau du passage au fin est : $\dot{\gamma}(\text{s}^{-1}) = \dot{\gamma}_{\max} = 2 N(\text{tr}/\text{min})$ avec N la vitesse de rotation des rotors.

A cause de l'auto-échauffement dans le mélangeur, les températures augmentent considérablement par rapport à la consigne, pendant toute la durée d'un mélange (Figure V-16.b). La viscosité du SBR 25E variant avec la température, les contraintes générées par l'écoulement diminuent au cours du mélangeage (Figure V-18). Nous définissons donc les temps t_i et t_f correspondants respectivement au temps auquel le dernier coup de piston est appliqué (après que toute la matière ait été introduite) et au temps de fin de mélangeage. Pour tous les mélanges, les contraintes à t_i et t_f sont calculées (respectivement τ_i et τ_f).

Soit : $\tau_i(N, T_i) = \eta(\dot{\gamma}, T_i) \dot{\gamma}(N)$ et $\tau_f(N, T_f) = \eta(\dot{\gamma}, T_f) \dot{\gamma}(N)$.

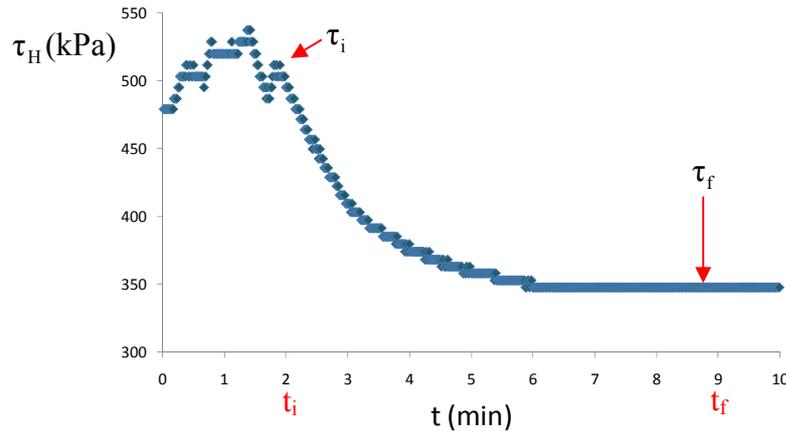


Figure V- 18 : Exemple de l'évolution des contraintes hydrodynamiques maximales (correspondant à la zone du passage au fin) pendant le mélangeage (conditions : $N=35$ tr/min, $T_{consigne}=100^{\circ}\text{C}$)

Les temps de mélangeage indiqués dans la suite du texte sont pris à partir de t_i .

II.1.3. TECHNIQUE D'ANALYSE

Les coupes réalisées sur les mélanges sont observées en microscopie optique à l'aide de deux objectifs : x10 pour l'observation des agglomérats de silice n'ayant pas été dispersés et pour les gros fragments ($R > 10 \mu\text{m}$) et x50 pour l'observation des petits fragments résultants de la dispersion ($R < 10 \mu\text{m}$). Dans chaque mélange, plusieurs prélèvements sont effectués, dans des zones différentes : 4 prélèvements pour les analyses en x10 et 10 pour les analyses en x50. Chaque échantillon prélevé est analysé sur toute sa surface et son épaisseur : le volume entier des échantillons prélevés est analysé. Trois logiciels proposés par Microvision sont couplés au microscope pour permettre les analyses (paragraphe II.1.3.3 du chapitre II).

II.1.4. MELANGES REALISES

Différents mélanges ont été réalisés avec les deux silices. On cherche à comparer les états de dispersion finaux des deux silices dans les mêmes conditions de mélangeage. Puis, pour chaque silice, on fait évoluer les paramètres de mélangeage (temps de mélangeage et vitesse de rotation des rotors) pour regarder leur effet sur les résultats de dispersion. Le Tableau V-3 récapitule les conditions de l'ensemble des mélanges réalisés.

La notation pour désigner les mélanges est la suivante :

$$M_{\text{Type de silice}}^{\text{Vitesse de rotation des rotors (N) / Temps de mélangeage (t)}}$$

Désignation	T _{consigne} (°C)	N (tr/min)	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	t (min)	T _i (°C)	T _f (°C)	τ_i (kPa)	τ_f (kPa)
M ^{Z1115MP} _{35/7}	100	35	70	7	91	113	486	347
M ^{Z1115MP} _{20/7}	110	20	40	7	100	118	301	265
M ^{Z1115MP} _{20/2}	110	20	40	2	100	112	301	275
M ^{Z1165MP} _{35/7}	100	35	70	7	89	115	503	337
M ^{Z1165MP} _{100/7}	100	100	200	7	97	139	642	355
M ^{Z1165MP} _{200/7}	90	200	400	7	90	166	918	330
M ^{Z1165MP} _{200/2}	90	200	400	2	90	146	918	417

Tableau V- 3 : Les différents mélanges réalisés : notations, conditions et contraintes générées pendant le mélangeage

Il existe un écart considérable entre les contraintes initiales et finales dans le mélangeur. Plus la vitesse de rotation des rotors est grande, plus cet écart est important (l'auto-échauffement dans le temps étant plus important lorsque la vitesse de rotation est grande).

II.2. RESULTATS ET DISCUSSION

II.2.1. COMPARAISON Z1115MP/Z1165MP

Les deux mélanges M^{Z1115MP}_{35/7} et M^{Z1165MP}_{35/7} ont été réalisés dans les mêmes conditions de mélangeage (N=35 tr/min, T_{consigne}=100°C, t_{mélangeage}=7 min). Il est donc possible de comparer les états de dispersion finaux des deux silices ayant subi les mêmes conditions thermo-mécaniques. Les distributions de taille des objets (agglomérats ou fragments d'agglomérats) présents dans les deux mélanges sont données sur la Figure V-19, en comparaison avec les distributions de tailles initiales des agglomérats.

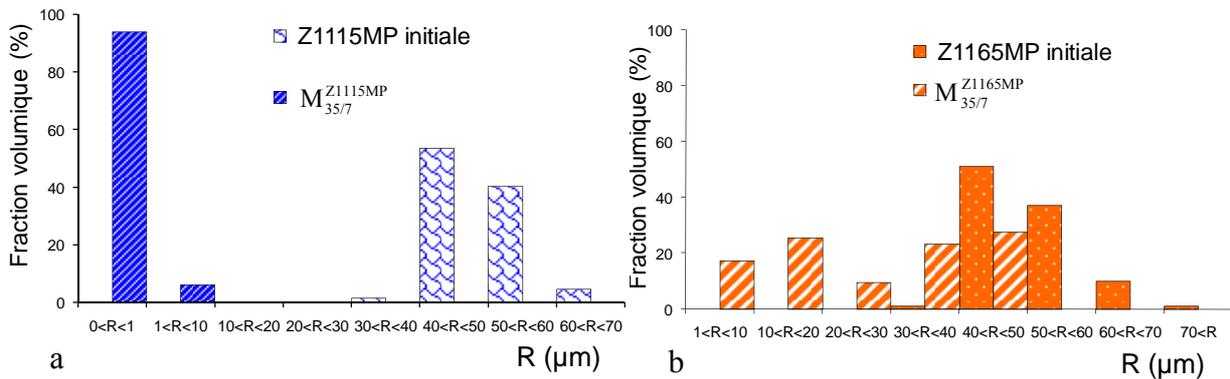


Figure V- 19 : Distributions de taille des agglomérats et fragments d'agglomérats de silice avant et après mélangeage pour a : la silice Z1115MP et b : la silice Z1165MP dans des conditions de mélangeage identiques (N=35 tr/min, T_{consigne}=100°C, t=7 min)

Concernant le mélange à base de silice Z1115MP : tous les agglomérats de départ ont été dispersés et les fragments résultants ont tous des rayons inférieurs à 10 µm. Les fragments

présents dans l'intervalle de rayon [0-1 μm] n'étant pas visibles au microscope optique, la fraction volumique dans cette tranche est obtenue par complément à la fraction volumique des autres tranches (dans ce cas la tranche [1-10 μm], aucun fragment de taille $R > 10 \mu\text{m}$ n'étant observé) pour atteindre 100 % en fraction volumique de silice. L'état de dispersion montre que la contrainte critique de fragmentation de la silice Z1115MP a été dépassée : $\tau_{C Z1115MP}^F < 486 \text{ kPa}$ pour R_0 [40-60 μm]. Ce résultat est cohérent avec celui obtenu en rhéoptique où pour des agglomérats dont la taille est dans la gamme $40 < R < 60 \mu\text{m}$, la contrainte critique de fragmentation est dans la gamme $280 \text{ kPa} > \tau_{C Z1115MP}^F > 260 \text{ kPa}$. Mais ces résultats ne permettent pas de conclure sur le type de mécanisme : soit la silice se disperse par désintégration (production directe de fragments de petite taille $R < 10 \mu\text{m}$), soit par des ruptures répétées qui ont lieu tout au long du mélangeage.

Concernant le mélange à base de silice Z1165MP, 27 % de la fraction volumique de silice se retrouve dans la gamme de rayon [40-50 μm]. Les objets présents dans cette gamme peuvent avoir deux origines :

- Soit il s'agit de fragments issus de la dispersion des agglomérats de taille initiale R_0 [50-70 μm], en supposant que les agglomérats de taille initiale R_0 [40-50 μm] sont aussi dispersés et se retrouvent dans les gammes de tailles inférieures. Dans ce cas, tous les agglomérats ont été dispersés, les contraintes hydrodynamiques dans le mélangeur sont supérieures à la contrainte critique de fragmentation de la silice Z1165MP ($500 \text{ kPa} < \tau_{C Z1165MP}^F$, pour des agglomérats de rayon compris dans la gamme R_0 [40-70 μm]).

- Soit il s'agit d'agglomérats de taille initiale comprise dans la gamme R_0 [40-50 μm] non dispersés. La fraction volumique de fragments non dispersés, par rapport à la fraction volumique initiale est alors de 27 %. Les trois-quarts des agglomérats ont été dispersés pendant le mélangeage. Tous les agglomérats ne sont pas dispersés soit parce que les contraintes générées dans le mélangeur diminuent rapidement à cause de l'auto-échauffement, et que tous les agglomérats n'ont pas eu le temps de subir les contraintes maximales, soit parce qu'il existe des différences en terme de cohésion entre les agglomérats (effet de taille : les petits agglomérats $R \approx 40 \mu\text{m}$ sont plus difficiles à fragmenter que les agglomérats de taille $R \approx 50 \mu\text{m}$ et plus). La dispersion se passe pour une grande partie des agglomérats de rayon [40-70 μm] à des contraintes autour de 500 kPa (contrainte initiale dans le mélangeur).

La majorité des objets retrouvés dans le mélange, dans l'intervalle de rayon R [40-50 μm] est sphérique. Il ne peut donc pas s'agir de fragments issus de la dispersion d'agglomérats de taille initiale $R > 50 \mu\text{m}$. Ce sont des microperles intactes. La seconde hypothèse est donc la plus probable.

La distribution de tailles des fragments dans le mélange à base de silice Z1165MP donne aussi une information sur le mécanisme de fragmentation. Elle met en évidence un mécanisme de rupture. Les fragments ne se retrouvent pas tous directement dans l'intervalle de rayon [1-10 μm] (comme pour la silice Z1115MP), mais occupent des classes de tailles intermédiaires.

Des observations ont aussi été faites en microscopie électronique en transmission sur les deux mélanges (Figure V-20). Elles montrent qu'il existe dans les deux mélanges des fragments dont la taille se situe autour de la centaine de nanomètres. Qualitativement, ces fragments sont beaucoup plus nombreux dans le mélange $M_{35/7}^{Z1115MP}$ que dans le mélange $M_{35/7}^{Z1165MP}$.

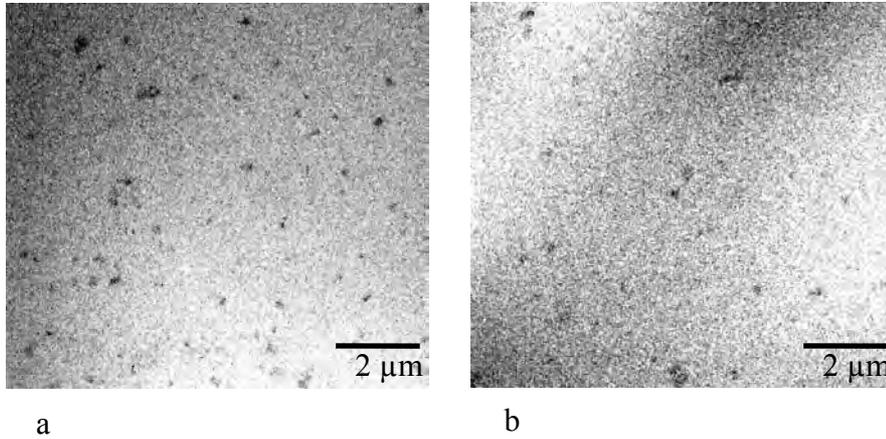


Figure V- 20 : Observations au microscope électronique en transmission des états de dispersion dans les mélanges $M_{35/7}^{Z1115MP}$ (a) et $M_{35/7}^{Z1165MP}$ (b)

Ces observations confirment l'existence d'une fraction non négligeable de fragments non visibles en microscopie optique, dont la taille est inférieure au micron. Les tailles des plus petits fragments observés sur ces clichés sont de l'ordre de la cinquantaine de nanomètres (soit l'échelle de l'agrégat).

De nouveaux mélanges ont été réalisés en faisant varier les paramètres du mélangeage, pour préciser les observations faites sur les premiers mélanges en terme de mécanisme et de critère critique de dispersion.

II.2.2. EFFET DES PARAMETRES DE MELANGEAGE

Jouer sur la vitesse de rotation des rotors permet de modifier les contraintes hydrodynamiques générées dans le mélangeur. Néanmoins, de par l'auto-échauffement, les contraintes hydrodynamiques dans le mélangeur ne sont pas les mêmes en début de mélangeage et en fin de mélangeage. On suppose que c'est au début du mélangeage, lorsque les contraintes hydrodynamiques sont les plus fortes que la dispersion a lieu. Pour valider cette hypothèse, des mélanges ont été réalisés dans les mêmes conditions mais arrêtés à deux temps différents: $t=2$ min et $t=7$ min.

Pour chaque silice, nous avons donc étudié l'effet de la vitesse de rotation des rotors et du temps de mélangeage sur les états de dispersion finaux.

II.2.2.1. Mélanges à base de silice Z1115MP

La gamme de contraintes déterminées en rhéo-optique pour disperser des agglomérats de silice Z1115MP de rayon dans l'intervalle $40 < R < 60 \mu\text{m}$ est de 260-280 kPa. Deux mélanges ($M_{20/7}^{Z1115MP}$ et $M_{20/2}^{Z1115MP}$) ont été réalisés dans des conditions identiques de mélangeage de façon à avoir des contraintes hydrodynamiques légèrement supérieures aux contraintes critiques de désintégration. Seuls les temps de mélangeage sont différents, pour vérifier notre hypothèse selon laquelle la dispersion a lieu en début de mélangeage, lorsque les contraintes hydrodynamiques sont les plus fortes.

Les états de dispersion finaux (Figure V-21) mettent en évidence pour les deux mélanges l'existence de deux gammes de tailles d'objets (fragments d'agglomérats ou agglomérats) bien distinctes. Les fragments issus de la dispersion se retrouvent dans l'intervalle de rayon $[0-10 \mu\text{m}]$. Les objets que l'on retrouve dans l'intervalle $[40-50 \mu\text{m}]$ correspondent à des agglomérats non dispersés, ils représentent 5 % de la fraction volumique totale de silice dans le mélange $M_{20/7}^{Z1115MP}$ (soit après 7 min de mélangeage) et 10 % dans le mélange $M_{20/2}^{Z1115MP}$ (soit après 2 min de mélangeage). Il n'existe pas de distribution de taille intermédiaire entre ces deux gammes. Cette observation confirme que la silice Z1115MP se disperse dans le mélangeur via un mécanisme identique à celui mis en évidence par les observations rhéo-optiques : la désintégration. De plus, la comparaison des états de dispersion entre $M_{20/7}^{Z1115MP}$ et $M_{20/2}^{Z1115MP}$ confirme que la quasi-totalité des agglomérats se dispersent dès le début du mélangeage, lorsque les contraintes hydrodynamiques sont maximales.

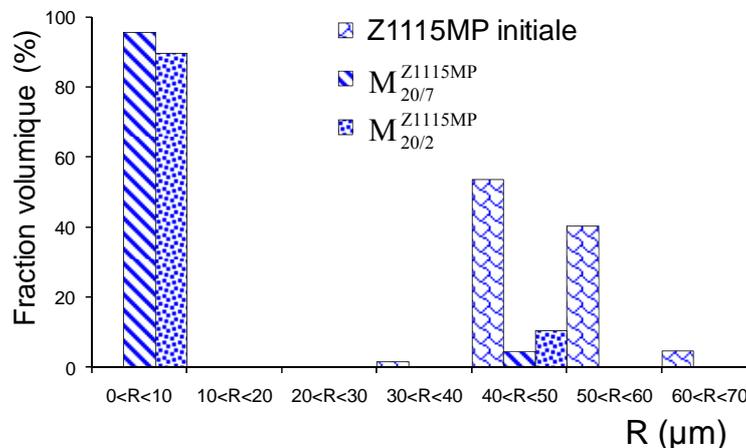


Figure V- 21 : Distributions de tailles initiale des agglomérats de silice Z1115MP et dans les mélanges $M_{20/7}^{Z1115MP}$ ($N=20 \text{ tr/min}$, $T_{\text{consigne}}=110^\circ\text{C}$, $t=7 \text{ min}$) et $M_{20/2}^{Z1115MP}$ ($N=20 \text{ tr/min}$, $T_{\text{consigne}}=110^\circ\text{C}$, $t=2 \text{ min}$)

Le fait qu'un petit nombre d'agglomérats n'ait pas été dispersé pendant le mélangeage montre que les contraintes hydrodynamiques induites lors de la réalisation des mélanges ($\tau_H \in [265 - 300 \text{ kPa}]$) sont proches de la contrainte critique de fragmentation des agglomérats de silice Z1115MP. Cette valeur est proche des valeurs de contraintes critiques de dispersion de la silice Z1115MP trouvées en rhéo-optique.

Il existe une petite fraction d'agglomérats non dispersés. Cette fraction doit correspondre à des agglomérats plus difficiles à disperser que les autres (il se peut qu'il existe des différences

en terme de force de cohésion entre les agglomérats d'un même lot) ou à des agglomérats qui n'ont pas eu le temps de passer par le passage au fin et de subir les contraintes hydrodynamiques maximales avant la diminution de la viscosité due à l'auto-échauffement.

II.2.2.2. Mélanges à base de silice Z1165MP

Dans le cas de la silice Z1165MP, nous avons cherché à augmenter les contraintes hydrodynamiques pour voir si le mécanisme de dispersion de cette silice est le même quel que soit le niveau de contraintes. La Figure V-22 compare les résultats en terme d'état de dispersion final dans les mélanges $M_{35/7}^{Z1165MP}$, $M_{100/7}^{Z1165MP}$ et $M_{200/7}^{Z1165MP}$.

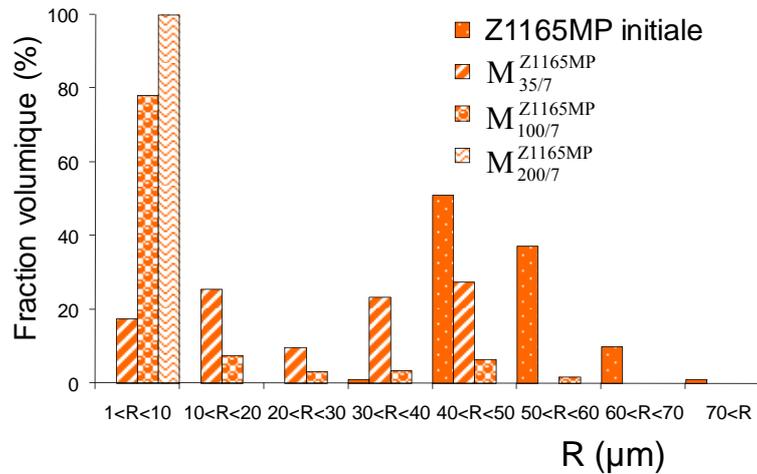


Figure V- 22 : Effet de la vitesse de rotation des rotors sur l'état de dispersion final de la silice Z1165MP dans les mélanges $M_{35/7}^{Z1165MP}$ ($N=35$ tr/min, $T_{consigne} = 100^{\circ}\text{C}$, $t=7$ min), $M_{100/7}^{Z1165MP}$ ($N=100$ tr/min, $T_{consigne} = 100^{\circ}\text{C}$, $t=7$ min) et $M_{200/7}^{Z1165MP}$ ($N=200$ tr/min, $T_{consigne}=90^{\circ}\text{C}$, $t=7$ min)

Dans le mélange $M_{100/7}^{Z1165MP}$, 8 % des agglomérats n'ont pas été dispersés. 78 % des fragments d'agglomérats dispersés se retrouvent dans l'intervalle de rayon [1-10 μm], les autres fragments se répartissent dans toutes les gammes de tailles. Cette observation permet de confirmer le mode de dispersion de la silice Z1165MP par rupture pour les niveaux de contraintes générées pendant ce mélange ($\tau_H \in [355 - 642 \text{ kPa}]$). Par rapport au mélange $M_{35/7}^{Z1165MP}$, la fraction d'agglomérats non dispersés est moins importante. Les contraintes hydrodynamiques finales étant du même ordre de grandeur, il semble que cela soit les contraintes hydrodynamiques initiales qui conduisent à ces états de dispersion différents.

Dans le mélange $M_{200/7}^{Z1165MP}$, tous les agglomérats de départ ont été dispersés et les fragments se retrouvent dans la tranche R [1-10 μm]. Deux hypothèses sont possibles :

- les niveaux de contraintes atteints (jusqu'à 918 kPa) sont suffisants pour induire un mécanisme de dispersion par désintégration. Les études numériques sur la fragmentation d'agglomérats suite à leur projection sur un plan montrent que le nombre de fragments augmente et leur taille diminue lorsque la vitesse d'impact est augmentée (et donc lorsque la contrainte générée sur la surface de l'agglomérat est augmentée) [MIS 01]. Le mode de

fragmentation d'un agglomérat pourrait donc changer lorsque les contraintes qu'il subit dépassent une certaine valeur.

- les ruptures s'enchaînent plus rapidement à fortes contraintes : les agglomérats initiaux sont cassés et les fragments générés subissent de nouvelles ruptures car les contraintes hydrodynamiques dans le mélangeur sont suffisantes pour induire des ruptures quelle que soit la taille des objets. Le temps de mélangeage de 7 minutes est alors suffisant pour que les agglomérats de départ se dispersent jusqu'à des tailles $R < 10 \mu\text{m}$ par des ruptures successives.

Pour tester ces hypothèses, le mélange $M_{200/2}^{Z1165MP}$, à un temps de mélangeage plus court a été réalisé. Les états de dispersion dans les mélanges $M_{200/7}^{Z1165MP}$ et $M_{200/2}^{Z1165MP}$ sont donnés à la Figure V-23, en comparaison avec la distribution de tailles initiales des agglomérats.

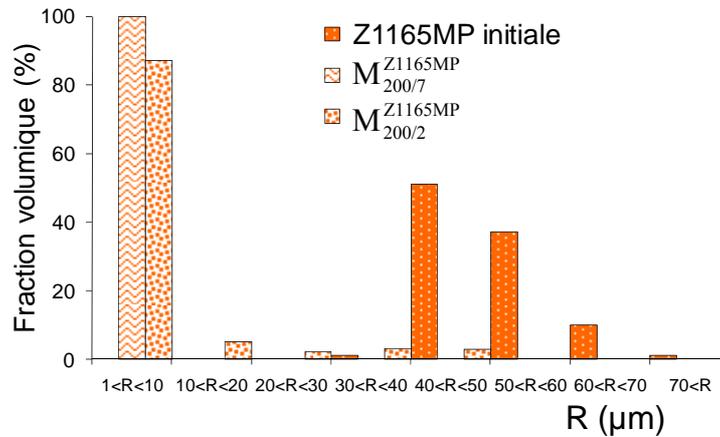


Figure V- 23 : Effet du temps de mélangeage sur l'état de dispersion final de la silice Z1165MP dans les mélanges $M_{200/7}^{Z1165MP}$ ($N=200 \text{ tr/min}$, $T_{\text{consigne}}=90^\circ\text{C}$, $t=7 \text{ min}$) et $M_{200/2}^{Z1165MP}$ ($N=200 \text{ tr/min}$, $T_{\text{consigne}}=90^\circ\text{C}$, $t=2 \text{ min}$)

Dans le mélange $M_{200/2}^{Z1165MP}$, la quasi-totalité des agglomérats (97 %) sont dispersés. La dispersion a donc lieu au début du mélangeage, lorsque les contraintes hydrodynamiques sont les plus fortes. Les fragments que l'on ne retrouve pas dans la tranche $R [1-10 \mu\text{m}]$ sont dans les tranches de tailles intermédiaires. Même à très fortes contraintes hydrodynamiques ($\tau_H > 900 \text{ kPa}$), la silice Z1165MP ne se disperse pas par désintégration, mais par des ruptures successives, comme le montre la présence de fragments de tailles intermédiaires.

II.2.3. EFFET DES DIMENSIONS DES AGGLOMERATS

Grâce aux expériences de rhéo-optique, nous avons montré qu'il existait un effet de la taille des agglomérats sur la contrainte critique de dispersion de la silice Z1115MP. Pour étudier cet effet sur la silice Z1165MP, nous avons réalisé un autre tamisage entre des tamis de diamètre de maille 40 et 50 μm pour obtenir une distribution de taille $R_0 [20-25 \mu\text{m}]$ des agglomérats. Un mélange $M_{35/7}^{Z1165MP (20-25)}$ a été préparé avec ces nouveaux agglomérats, dans les mêmes conditions que $M_{35/7}^{Z1165MP}$ ($N=35 \text{ tr/min}$, $T_{\text{consigne}}=100^\circ\text{C}$, $t=7 \text{ min}$). Les contraintes hydrodynamiques sont donc les mêmes que pour le mélange $M_{35/7}^{Z1165MP}$: $\tau_i = 503 \text{ kPa}$ et $\tau_f = 337 \text{ kPa}$.

Les distributions de tailles initiales des silices tamisées et finales des fragments dans le mélange sont données à la Figure V-24.

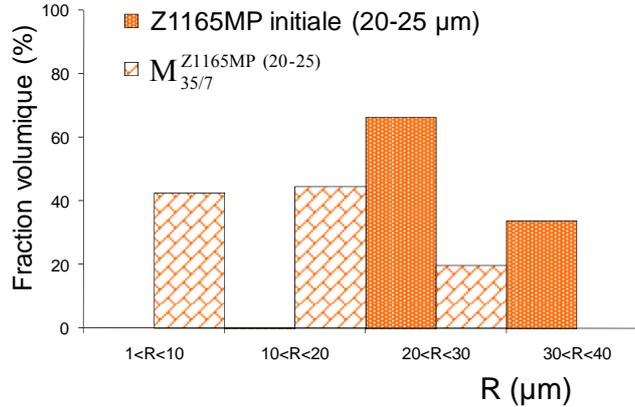


Figure V- 24 : Distributions de tailles initiales des agglomérats de silice Z1165MP tamisés (R_0 [20-25 μm]) et des fragments dans le mélange $M_{35/7}^{Z1165MP (20-25)}$ ($N=35$ tr/min, $T_{consigne}=100^\circ\text{C}$, $t=7$ min)

Dans le mélange $M_{35/7}^{Z1165MP (20-25)}$, la distribution de tailles de fragments sur les différentes tranches de tailles met une nouvelle fois en évidence le mécanisme de rupture pour la silice Z1165MP.

La proportion d'agglomérats non dispersés ($R > 20 \mu\text{m}$) est de 20 % dans le mélange $M_{35/7}^{Z1165MP (20-25)}$ à base d'agglomérats de tailles R_0 [20-25 μm] contre 27 % en fraction d'agglomérats non dispersés ($R > 40 \mu\text{m}$) dans le mélange $M_{35/7}^{Z1165MP}$ à base d'agglomérats de tailles R_0 [40-50 μm]. Les agglomérats initiaux de taille R_0 [40-50 μm] présentent un pourcentage d'agglomérats sphériques d'environ 36 % (Figure V-14), tandis que les agglomérats sphériques initiaux de taille R_0 [20-25 μm] ne représentent que 19 % des agglomérats. Comme pour la silice Z1115MP, il existe peut être aussi un effet facteur de forme sur la probabilité de dispersion des agglomérats. Pour vérifier cela, nous avons mesuré les facteurs de forme des agglomérats non dispersés dans le mélange $M_{35/7}^{Z1165MP (20-25)}$ et les avons comparés aux facteurs de forme des agglomérats tamisés avant mélangeage (Figure V-25). Il est important de noter que le nombre d'agglomérats non dispersés caractérisés dans le mélange est relativement faible. Il est de 71.

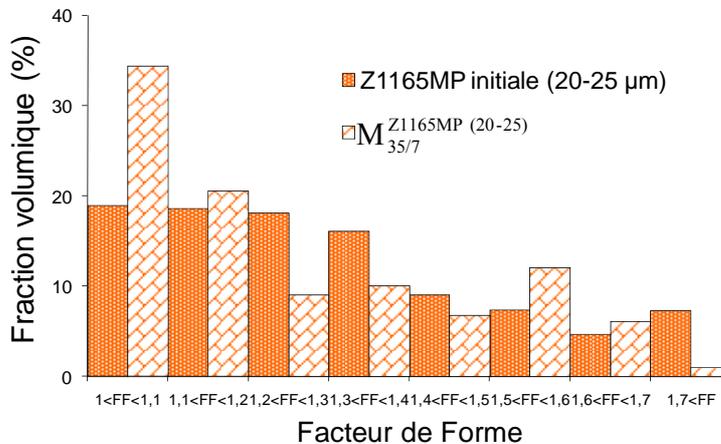


Figure V- 25 : Facteurs de forme des agglomérats de taille R_0 [20-25 μm] avant mélangeage et des agglomérats non dispersés dans le mélange $M_{35/7}^{Z1165MP (20-25)}$ ($N=35$ tr/min, $T_{consigne}=100^\circ\text{C}$, $t=7$ min)

Initialement, 19 % des agglomérats seulement sont sphériques. Dans le mélange, la proportion d'agglomérats sphériques non dispersés est de 35 %. Cette observation montre que les agglomérats sphériques de silice Z1165MP sont plus résistants à la dispersion que les autres agglomérats. Ceci est en accord avec les observations de rhéo-optique sur les agglomérats de silice Z1115MP. Lorsque le facteur de forme des agglomérats augmente, la contrainte critique de dispersion diminue.

II.3. CONCLUSION

L'étude de la dispersion en milieu dilué dans le mélangeur interne a permis de confirmer l'existence de deux mécanismes de fragmentation différents pour les silices Z1115MP et Z1165MP. La première se disperse par désintégration, la seconde par rupture. Aucun mécanisme tel que l'érosion, qui consisterait en une diminution progressive de la taille des agglomérats initiaux en parallèle à un enrichissement en fragments dans les gammes de petites tailles n'a été mis en évidence pour les deux silices.

Les niveaux de contraintes critiques pour la fragmentation de la silice Z1165MP sont supérieurs à ceux de la silice Z1115MP. Pour les agglomérats de silice Z1115MP, nous confirmons les gammes de contraintes critiques pour la désintégration déterminées en rhéo-optique : pour des agglomérats de rayon compris dans l'intervalle $R_0 \in [40-60 \mu\text{m}]$, les contraintes critiques se trouvent dans la gamme $\tau_H \in [265-300 \text{ kPa}]$. Pour des agglomérats de silice Z1165MP de rayon compris dans l'intervalle $R_0 \in [40-60 \mu\text{m}]$, nous estimons que la contrainte critique de rupture doit être de l'ordre de 500 kPa.

Comme pour la silice Z1115MP, plus les agglomérats de silice Z1165MP ont un facteur de forme élevé, plus il semble facile de les disperser.

Pour les deux silices, la dispersion a lieu en début de mélangeage, avant qu'il y ait diminution de la viscosité et donc de la contrainte hydrodynamique à cause de l'auto-échauffement du mélange.

CHAPITRE VI : EFFETS DE DIFFERENTS PARAMETRES SUR LA DISPERSION

Le chapitre précédent a permis d'identifier et de quantifier les mécanismes de dispersion des deux silices micropertes Z1115MP et Z1165MP en milieu isolé. Mais les effets de plusieurs paramètres qui entrent en jeu lors de la préparation d'un mélange à base de silice en industrie n'ont pas été étudiés :

- greffage de la silice par un agent de surface,
- infiltration de la matrice polymère dans les agglomérats,
- concentration en charge.

Ce chapitre vise à étudier indépendamment les effets de chacun de ces paramètres sur les critères et mécanismes de dispersion.

I. EFFET DU GREFFAGE DE LA SILICE PAR UN AGENT DE RECOUVREMENT

I.1. INTRODUCTION

Le greffage de la silice par un agent de recouvrement ou de couplage réduit le nombre de sites silanols pouvant interagir entre eux. La composante spécifique de l'énergie de surface (reliée aux interactions charge/charge) est alors diminuée [CAS 05], [CAS 07]. La force de cohésion des agglomérats greffés est donc plus faible que celle des agglomérats bruts, ce qui les rend plus facilement dispersibles.

De nombreux auteurs mettent en évidence une amélioration de l'état de dispersion final en sortie de mélangeur lorsqu'un silane est utilisé dans la formulation des mélanges à base de silice [LAP 99], [RAM 04], [SAE 04], [SAE 05], [ANS 05], [LOP 05], [SAE 06]. Peu d'études concernent l'effet du greffage de la silice par un agent de surface sur le procédé de dispersion en lui-même. Scurati et al. [SCU 01] ont comparé les cinétiques d'érosion d'agglomérats greffés par le TESPT et bruts. Ils montrent que le greffage accélère considérablement ces cinétiques (chapitre I paragraphe IV.2.3).

Pour les agglomérats de silice Z1115MP bruts, on n'observe pas de mécanisme d'érosion mais un mécanisme de fragmentation par désintégration qui intervient à partir d'une contrainte critique dépendante du rayon des agglomérats ($\tau_c^F \downarrow$ lorsque $R_0 \uparrow$). Dans ce paragraphe, nous regardons l'effet du greffage par le triéthoxy-octyl-silane d'agglomérats de silice Z1115MP sur le mécanisme et le critère de dispersion. Les mesures de cinétiques d'infiltration réalisées sur les agglomérats greffés ont mis en évidence une hétérogénéité du greffage en fonction de la taille des agglomérats : plus l'agglomérat est petit, plus le greffage au cœur de celui-ci est efficace (chapitre IV paragraphe III). Nous verrons si les différences de greffage en fonction de la taille ont un effet sur les résultats de dispersion.

I.2. RESULTATS

Les échantillons sont préparés suivant la méthode définie au paragraphe II.1.1.2 du chapitre II. Les agglomérats utilisés sont issus des lots greffés avec l'agent de recouvrement.

1.2.1. MECANISME DE DISPERSION

Le mécanisme observé sur les agglomérats de silice greffés par l'agent de recouvrement, quelle que soit la taille des agglomérats est le même que celui observé sur les agglomérats bruts : la désintégration. Le greffage ne modifie donc pas le mécanisme de dispersion. Les fragments résultant ont des tailles équivalentes à ceux issus de la désintégration d'agglomérats bruts ($R_f \approx 1-2\mu\text{m}$). La Figure VI-1 représente des séquences de désintégration d'agglomérats greffés.

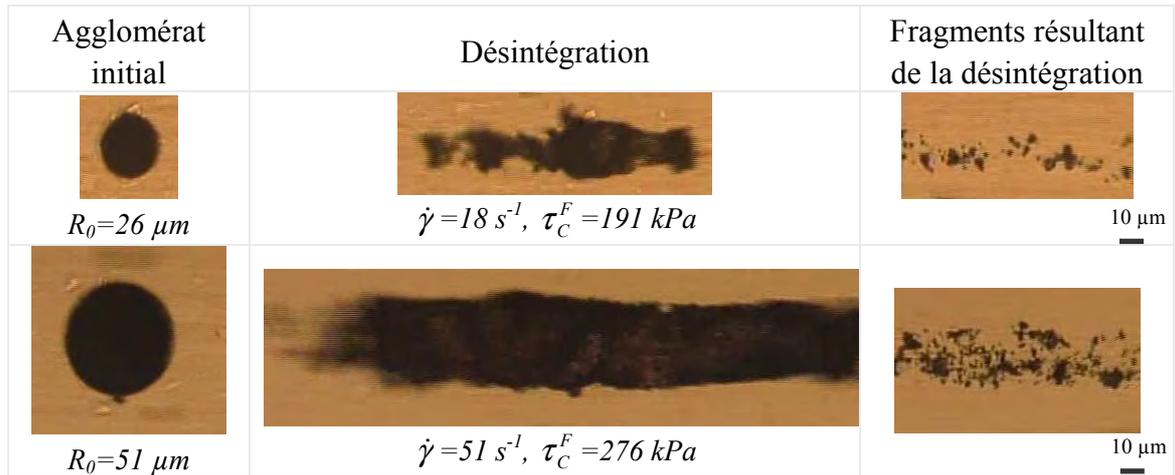


Figure VI- 1: Séquences de désintégration d'agglomérats de silice Z1115MP greffés par l'agent de recouvrement

1.2.2. CRITERE DE DISPERSION

Les contraintes critiques de désintégration des agglomérats greffés ont été mesurées. Leur évolution en fonction de la taille des agglomérats est comparée à celle obtenue pour les agglomérats de silice brute (Figure VI-2).

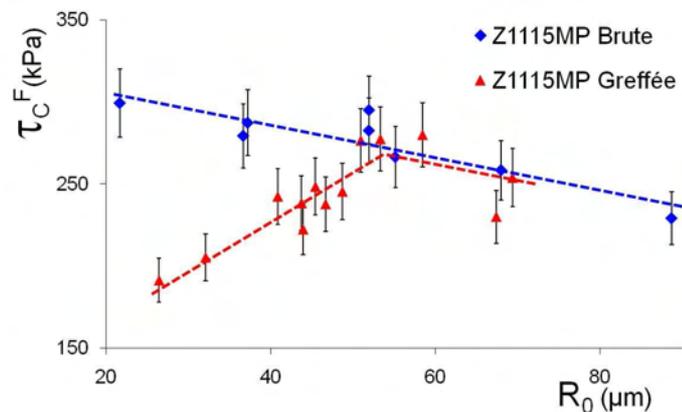


Figure VI- 2 : Evolution de la contrainte critique de désintégration en fonction du rayon pour des agglomérats sphériques de silice Z1115MP bruts et greffés

Pour les agglomérats greffés, on observe deux tendances complètement différentes en fonction du rayon des agglomérats :

- pour $R_0 < 55 \mu\text{m}$, la contrainte critique de désintégration augmente avec le rayon des agglomérats,
- pour $R_0 > 55 \mu\text{m}$, la contrainte critique de désintégration diminue lorsque la taille des agglomérats augmente et suit la même tendance que pour les agglomérats bruts.

Cette évolution particulière de la contrainte critique de désintégration met une nouvelle fois en évidence l'hétérogénéité du greffage en fonction de la taille des agglomérats.

Pour les petits agglomérats ($R_0 \approx 25 \mu\text{m}$) où l'on considère que le greffage a été efficace, les mesures de contraintes critiques montrent que le greffage diminue considérablement la cohésion des agglomérats. Cette diminution s'explique par la diminution du nombre de sites silanols pouvant interagir entre eux (et donc du nombre de liaisons interparticulaires qui font la cohésion des agglomérats), à cause de leur occupation par les molécules de silane.

Pour les agglomérats de tailles intermédiaires ($25 < R_0 < 55 \mu\text{m}$), la cohésion des agglomérats augmente avec leur taille. La proportion de sites silanols occupés par des molécules de silane doit diminuer lorsque la taille des agglomérats augmente.

Pour les gros agglomérats ($R_0 > 55 \mu\text{m}$), le critère de dispersion est le même que pour les agglomérats bruts, le greffage n'a plus d'effet sur la cohésion des agglomérats. On peut imaginer que le greffage n'a eu lieu qu'en surface et pas au sein des agglomérats.

Concernant la silice Z1165MP, comme pour les agglomérats bruts, aucun mécanisme de dispersion n'a été observé dans le contra-rotatif pour des agglomérats greffés de rayon [10-100 μm].

Le greffage des agglomérats de silice par un agent de recouvrement ne semble pas modifier le mécanisme de dispersion. Les mesures de critères de dispersion confirment l'hétérogénéité du greffage en fonction de la taille des agglomérats mise en évidence grâce aux mesures de cinétiques d'infiltration. Plus les agglomérats sont petits, plus le greffage a été efficace, conduisant à une réduction considérable de leur cohésion et donc des contraintes critiques pour leur désintégration.

II. EFFET DE L'INFILTRATION

II.1. INTRODUCTION

Dans la littérature (chapitre I, paragraphe IV.2.1) [COL 04], [BOH 94], [LI 95], [BOH 96], [YAM 96], [YAM 97], [BOY 05], [GOP 05], [GOP 07], les essais de dispersion sur agglomérats partiellement infiltrés ont montré que l'infiltration accélère les cinétiques d'érosion jusqu'à une valeur seuil de l'épaisseur infiltrée. Au-delà de cette valeur, les cinétiques d'érosion sont ralenties voire stoppées lorsque l'agglomérat est intégralement infiltré.

Sur les agglomérats de silice Z1115MP secs, nous n'observons pas de mécanisme d'érosion. Seul le mécanisme de fragmentation par désintégration est observé. Lorsqu'un agglomérat est faiblement infiltré, la désintégration peut encore avoir lieu, mais à des contraintes très supérieures à celles mesurées sur un agglomérat sec de dimensions équivalentes. Pour un agglomérat de rayon $R_0=25 \mu\text{m}$ ayant une épaisseur infiltrée de $3 \mu\text{m}$, la contrainte critique de désintégration est de 360 kPa, contre 270 kPa pour un agglomérat sec de même taille. Lorsque l'épaisseur infiltrée devient plus grande, plus aucun mécanisme de dispersion n'est observé dans le contra-rotatif, soit parce que les contraintes atteignables dans ce dispositif sont insuffisantes pour induire la dispersion, soit parce qu'une infiltration avancée des agglomérats inhibe tout mécanisme. Ce n'est que pour les agglomérats de silice intégralement infiltrés que la dispersion est à nouveau observée dans le dispositif contra-rotatif.

II.2. MODE OPERATOIRE

Comme pour les essais de dispersion sur agglomérats secs, les échantillons sont préparés par la méthode définie au paragraphe II.1.1.2 du chapitre II. Ils sont mis en place dans la cellule de cisaillement contra-rotative. La température de la cellule de cisaillement est réglée à 120°C. Les expériences de cisaillement sont démarrées 12 h après la mise en chauffe, pour laisser le temps aux agglomérats d'être infiltrés intégralement. Les agglomérats étudiés sont tous choisis de forme sphérique. Les expériences sont menées en augmentant progressivement le taux de cisaillement jusqu'à l'observation d'un mécanisme de dispersion.

II.3. RESULTATS

II.3.1. MECANISME DE DISPERSION

II.3.1.1. Observation du mécanisme

Pour les agglomérats de silice Z1115MP intégralement infiltrés, nous mettons en évidence un nouveau mécanisme de dispersion jamais décrit dans la littérature : le délitement. Il s'agit d'un mécanisme intervenant à partir d'une contrainte de cisaillement critique. Il se manifeste dans un premier temps par une rupture en un point de la surface de l'agglomérat. Suite à cette amorce de dispersion, si le taux de cisaillement appliqué est maintenu constant, l'agglomérat se déforme et se délite : la matière au sein de l'agglomérat n'a plus de cohésion

et on assiste à des arrachements de fragments de silice mêlés à des chaînes d'élastomère. Les images de la Figure VI-3 représentent les étapes de ce mécanisme de dispersion :

- 1 : amorce de la dispersion (rupture de l'enveloppe externe de l'agglomérat),
- 2 : déformation de l'agglomérat,
- 3 : dislocation (arrachements de fragments infiltrés).

En comparaison avec le traditionnel mécanisme d'érosion, le délitement est plus rapide et intervient à des taux de cisaillement beaucoup plus élevés.



Figure VI- 3 : Séquences de délitement sur un agglomérat de silice Z1115MP totalement infiltré, de rayon initial $R_0=35 \mu\text{m}$, $\dot{\gamma}=95 \text{ s}^{-1}$, $\tau_c^D=342 \text{ kPa}$

II.3.1.2. Discussion à propos du mécanisme de délitement

Les observations rhéo-optiques montrent clairement que:

- il n'y a plus de cohésion à l'intérieur des agglomérats complètement infiltrés,
- la rupture de l'enveloppe de l'agglomérat est initiée à l'un des pôles de l'agglomérat situé selon l'axe de vorticité, le plus souvent au niveau du "pôle inférieur" de l'agglomérat, et la dislocation se fait dans la direction de l'écoulement.

Effet de l'infiltration sur l'arrangement au sein de l'agglomérat, et en surface:

Lorsqu'une charge est très poreuse (ce qui est le cas pour la silice Z1115MP), l'infiltration peut causer des réarrangements au sein de l'agglomérat et altérer les forces de cohésion [BOY 05]. L'écoulement de la matrice dans l'agglomérat peut participer à la destruction des liaisons interparticulaires. L'infiltration des agglomérats de silice Z1115MP pourrait donc entraîner la destruction de leur structure interne. Seule l'enveloppe externe de l'agglomérat semble garder sa cohésion. L'infiltration n'a donc pas le même effet destructeur en surface de l'agglomérat qu'en profondeur. On peut se demander alors s'il existe des différences en terme de structure entre l'enveloppe d'un agglomérat de silice Z1115MP et l'intérieur. Pour répondre à cette interrogation, nous avons réalisé des observations au microscope électronique à balayage. La Figure VI-4 est un cliché d'un fragment de microperte Z1115MP.

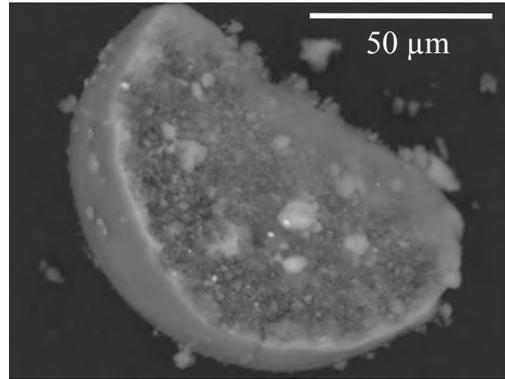


Figure VI- 4 : Cliché MEB d'un fragment de microperle Z1115MP

L'image MEB montre une zone plus blanche autour de l'agglomérat, suggérant une différence en terme de densité entre la surface de l'agglomérat et l'intérieur. L'enveloppe externe semble beaucoup plus dense et lisse que l'intérieur. Cela laisse supposer qu'elle doit posséder un nombre de liaisons interparticulaires plus important qu'au sein de l'agglomérat qui empêcherait sa destruction. L'organisation plus dense de la silice en surface par rapport au cœur pourrait expliquer que la surface externe garde sa cohésion alors que l'intérieur de l'agglomérat n'en a plus.

Localisation de l'amorce du délitement et les étapes qui en découlent:

La rupture de l'enveloppe s'initie toujours suivant l'axe de vorticité, le plus souvent au niveau du "pôle inférieur" de l'agglomérat. Puisque la structure interne des agglomérats est détruite, nous pouvons faire l'hypothèse que les contraintes hydrodynamiques subies en surface d'un agglomérat (alternativement traction et compression) ne sont pas transmises à l'intérieur, mais restent localisées au niveau de l'enveloppe. Les contraintes se concentrent alors aux pôles (Figure VI-5.a), jusqu'à ce qu'elles soient suffisantes pour induire la rupture de l'enveloppe (Figure VI-5.b). Le plus souvent, le pôle concerné est le pôle inférieur car il subit un taux de cisaillement légèrement plus élevé que le pôle supérieur (l'augmentation est de l'ordre de $0,15 \text{ s}^{-1}$ ($\dot{\gamma} = 35 + 0,15 \text{ s}^{-1}$) pour un agglomérat de rayon $R_0=50 \text{ }\mu\text{m}$ positionné à un rayon dans la cellule de cisaillement de 12 mm, un entrefer de $500 \text{ }\mu\text{m}$ et des vitesses de rotation des plateaux de $0,5 \text{ rad/s}$). Une fois la rupture de l'enveloppe amorcée, les surfaces de rupture se séparent, l'agglomérat se déforme et se délite (Figure VI-5.c et d).

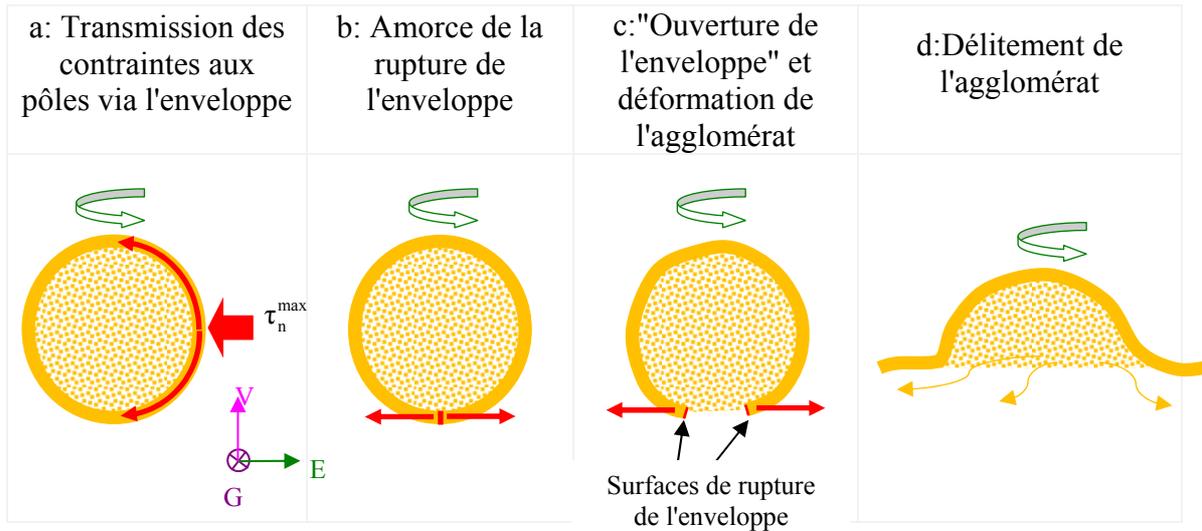


Figure VI- 5: Représentation schématique dans le plan Ecoulement/Vorticité, des étapes du délitement d'agglomérats de silice Z1115MP intégralement infiltrés

II.3.2. CRITERE DE DISPERSION

II.3.2.1. Evolution de la contrainte critique de délitement

Des mesures de contraintes critiques de délitement ont été réalisées sur des agglomérats totalement infiltrés bruts et greffés par l'agent de recouvrement. Les évolutions des contraintes critiques de délitement en fonction du rayon initial des agglomérats sont données à la Figure VI-6.

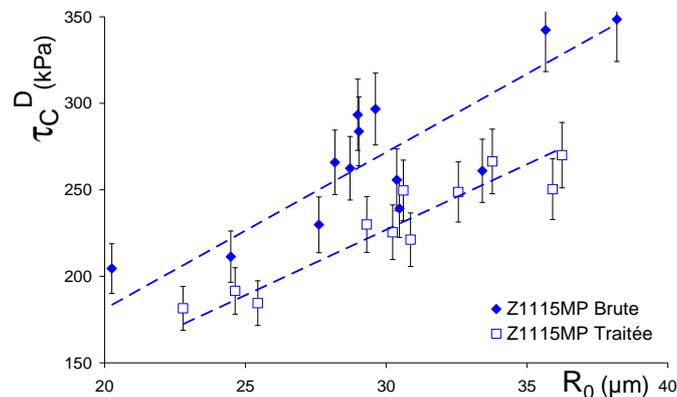


Figure VI- 6 : Evolution de la contrainte critique de délitement d'agglomérats de silice Z1115MP bruts et greffés par l'agent de recouvrement en fonction du rayon

Pour les deux types d'agglomérats greffés et bruts, la contrainte critique de délitement est directement proportionnelle au rayon initial:

$$\tau_C^D \propto R_0$$

La contrainte critique de délitement des agglomérats de silice Z1115MP greffés est inférieure à la contrainte critique de délitement des agglomérats de silice Z1115MP bruts. Quelle que

soit la taille des agglomérats, le greffage réduit donc la force de cohésion des agglomérats intégralement infiltrés. Nous avons vu que l'amorce du délitement correspond à la rupture de l'enveloppe externe de l'agglomérat. Ces résultats montrent que les agglomérats sont tous greffés de la même façon en surface, quelle que soit leur taille et qu'il existe une perte de cohésion en surface liée au greffage.

II.3.2.2. Discussion sur l'évolution de la contrainte critique de délitement en fonction du rayon des agglomérats

Le mécanisme de délitement intervient lorsqu'il y a rupture en un point de l'enveloppe externe de l'agglomérat, au niveau d'un de ses pôles. La contrainte de cohésion de l'agglomérat dépend donc de la contrainte de cohésion de l'enveloppe.

Selon Horwatt [HOR 92], la force de cohésion d'un agglomérat est proportionnelle au nombre N de liaisons d'intensité H qu'il existe entre les fragments qui vont se détacher lors de la dispersion. La contrainte de cohésion de l'enveloppe des agglomérats de silice Z1115MP intégralement infiltrés peut alors s'écrire: $\tau_{\text{COH}} = \frac{NH}{S}$

avec N le nombre de liaisons d'intensité H qui existent sur la surface de rupture S .

Le nombre de liaisons sur la surface est proportionnel à la taille de cette surface. Soit $N \propto S$.

La contrainte de cohésion de l'enveloppe d'un agglomérat est alors proportionnelle à l'intensité des liaisons interparticulaires et est indépendante de sa taille.

Pourtant, les contraintes macroscopiques critiques pour le délitement sont d'autant plus importantes que l'agglomérat est gros. On peut se demander si la transmission des contraintes aux pôles d'un agglomérat n'est pas d'autant plus difficile que celui-ci est gros. Des chaînes d'élastomère sont présentes dans l'enveloppe de l'agglomérat, au niveau des espaces interparticulaires. L'élastomère est un matériau visco-élastique: lorsqu'on lui fournit de l'énergie, il ne la restitue pas entièrement et en dissipe une partie. La présence de l'élastomère sur le chemin de transmission des contraintes doit donc réduire l'intensité des forces transmises. Cette réduction est d'autant plus importante que le nombre d'espaces occupés par l'élastomère est grand, et donc que l'agglomérat est gros. La contrainte hydrodynamique à appliquer en surface des agglomérats est donc proportionnelle à la contrainte de cohésion de l'enveloppe au niveau des pôles multipliée par la distance à parcourir pour atteindre les pôles, proportionnelle au rayon de l'agglomérat. La contrainte critique de délitement peut alors s'écrire: $\tau_C^D \propto \tau_{\text{COH}} R_0$.

avec τ_{COH} la contrainte de cohésion de la surface de rupture de l'enveloppe, constante quelle que soit la taille des agglomérats et R_0 le rayon de l'agglomérat.

L'écart entre les résultats de contrainte critique de délitement obtenus pour les agglomérats de silice greffés et les agglomérats bruts montre que la cohésion de l'enveloppe des agglomérats greffés est inférieure à celle des agglomérats bruts. Ceci s'explique par le fait que le nombre de liaisons interparticulaires dans l'enveloppe des agglomérats greffés est réduit par la diminution du nombre de groupements silanols pouvant interagir entre eux.

Concernant les agglomérats de silice Z1165MP intégralement infiltrés, greffés ou bruts, aucun mécanisme n'a été observé. La structure de cette silice étant différente de celle de la silice Z1115MP, l'infiltration ne cause peut être pas les mêmes réarrangements au sein des agglomérats, ce qui empêcherait le mécanisme de délitement d'avoir lieu.

Les agglomérats de silice Z1115MP intégralement infiltrés se dispersent via un mécanisme de délitement. L'amorce de ce mécanisme est la rupture de l'enveloppe externe de l'agglomérat. La contrainte critique de délitement est directement proportionnelle au rayon des agglomérats.

III. EFFET DE LA CONCENTRATION EN CHARGES

III.1. INTRODUCTION

L'augmentation de la viscosité due à la présence des autres charges et les collisions sont deux phénomènes qui ont lieu dans un mélangeur interne où la concentration en charge peut atteindre 50 % en volume. Plusieurs études ont montré qu'augmenter la quantité de charge dans un mélange accélère les cinétiques de dispersion et améliore l'état de dispersion final des charges dans le mélange [COT 84], [LAP 99], [SEY 99], [COL 04].

Dans ce paragraphe, nous présentons dans un premier temps les résultats d'une étude numérique visant à déterminer les interactions qui existent entre deux particules suspendues dans une même matrice en cisaillement qui se croisent. Cette étude permet de mieux évaluer l'impact de la présence de plusieurs particules autour d'une particule considérée. Dans un deuxième temps, les résultats expérimentaux sur les mécanismes et critères de dispersion d'agglomérats de silice Z1115MP et Z1165MP, en milieu concentré dans le SBR 25E sont présentés.

III.2. APPROCHE NUMERIQUE

Dans le cadre d'un stage mené au CEMEF [ZAR 07], [LAU 08], des essais numériques sur l'interaction entre deux particules sphériques ont été menés. Il s'agit de regarder l'effet du passage d'une particule à proximité d'une autre particule sur leurs trajectoires et les contraintes normales qu'elles subissent. L'effet de la taille de la particule qui se déplace est aussi analysé. Des calculs du même type existent dans la littérature, mais les auteurs s'intéressent aux trajectoires et n'indiquent pas les niveaux de contraintes atteints [HWA 04], [DAV 08].

Les calculs sont réalisés sur un carré 2D de taille $h=L=1$, un fluide de viscosité $\eta=1$ et un taux de cisaillement $\dot{\gamma}=1$ (grandeurs adimensionnées). Une particule de rayon $R_1 = 0,05$ est placée au centre de la cavité ($x_1=0,5$; $y_1=0,5$), de façon à ne pas se déplacer dans la direction de l'écoulement. La seconde particule est placée avec une ordonnée supérieure à 0,5, afin qu'elle se déplace vers la sphère centrale. Deux cas ont été étudiés :

- la particule impactante a la même taille que la particule stabilisée dans l'écoulement,

- la particule impactante est cinq fois plus petite que la particule stabilisée.

Les paramètres propres à la seconde particule utilisés dans les calculs sont synthétisés dans le Tableau VI-1.

	$x_2 (t=0)$	$y_2 (t=0)$	R_2
Calcul 1	0,25	0,55	0,05
Calcul 2	0,25	0,52	0,01

Tableau VI- 1 : Coordonnées et rayon R_2 de la seconde particule [LAU 08]

Les ordonnées initiales des particules dans les deux calculs ne sont pas les mêmes. La vitesse de translation de la particule 2 est donc plus grande dans le calcul 1 que dans le calcul 2. Le pas de temps choisi pour les calculs est de 0,1. La Figure VI-7 représente la géométrie de la cellule de cisaillement utilisée pour les calculs et la position des particules à un instant donné pour le calcul 1.

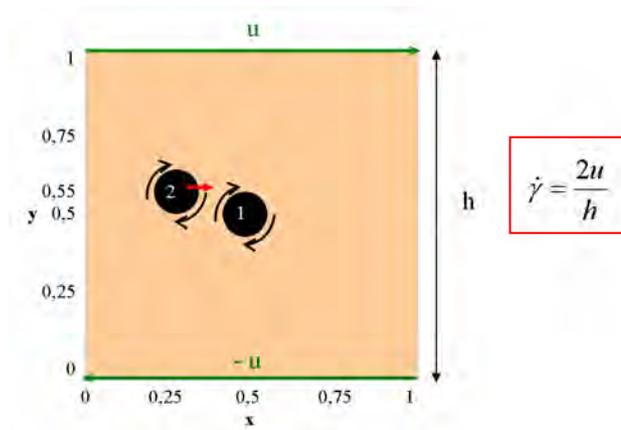


Figure VI- 7 : Géométrie de la cellule et positionnement initial des particules pour le calcul 1

III.2.1. TRAJECTOIRE DES PARTICULES

Les trajectoires observées pour les deux particules, dans le cas du calcul 1 sont données à la Figure VI-8.

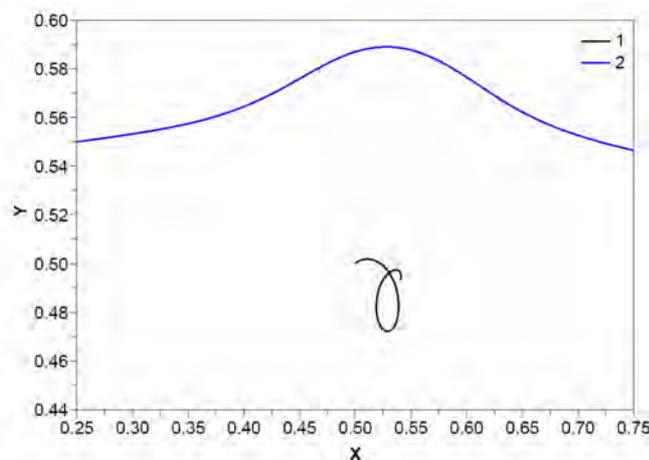


Figure VI- 8 : Trajectoire du centre des deux particules pour le calcul 1 (les deux particules ont la même taille) [LAU 08]

Lorsque les deux particules sont proches, on observe à un moment donné un mouvement vertical des particules en plus des vitesses de translation horizontales. Les deux particules se repoussent pour éviter d'entrer en collision à cause des forces d'interaction hydrodynamiques. Une fois l'obstacle passé, les deux particules retrouvent leur trajectoire initiale.

III.2.2. EVOLUTION DES CONTRAINTES NORMALES SUBIES PAR LES PARTICULES

La Figure VI-9 représente l'évolution des contraintes normales ($\|\sigma.n\|$) en surface des deux particules avant d'entrer en interaction et pendant leur croisement, dans le cas du calcul 1.

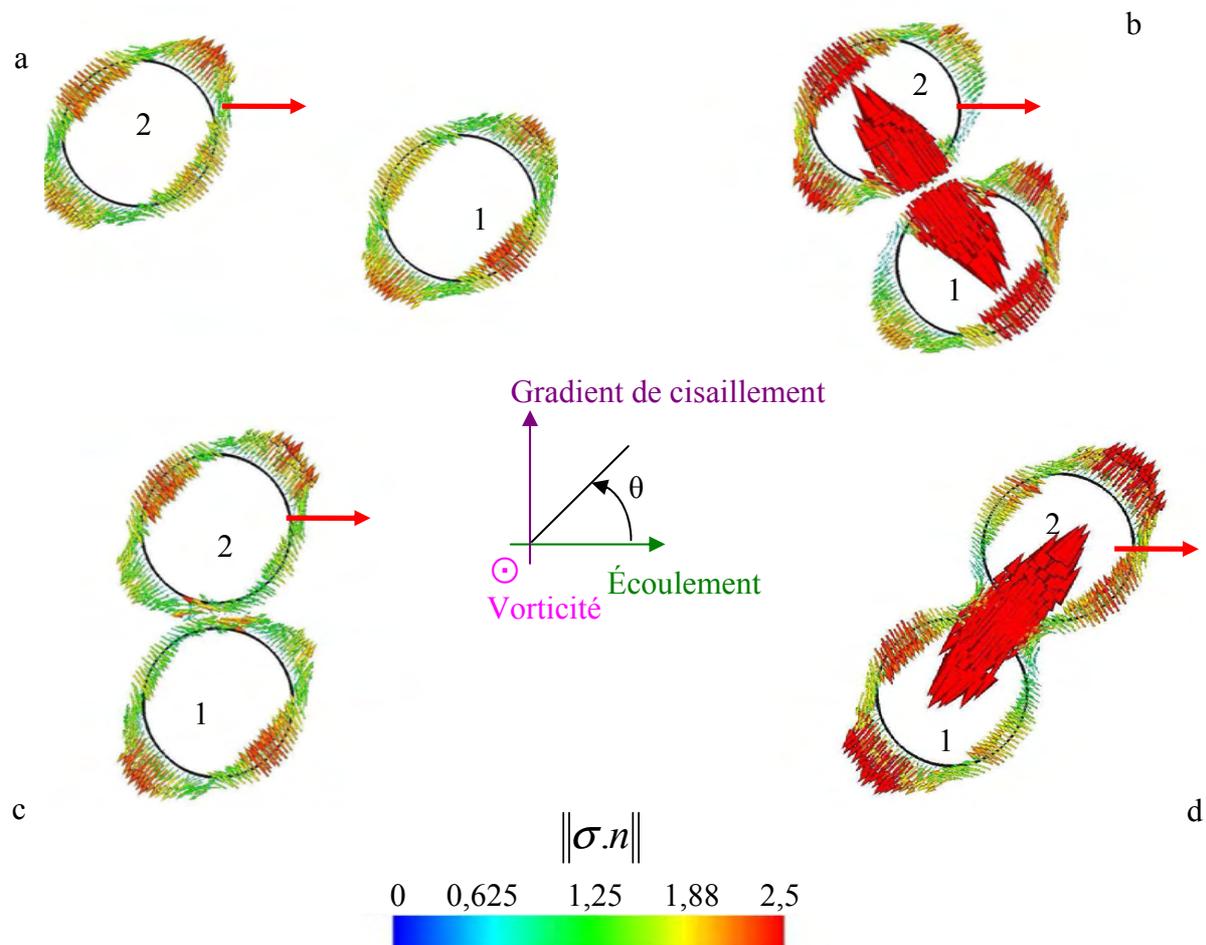


Figure VI- 9: Evolution des contraintes normales à la surface des particules dans le plan (écoulement ; gradient de cisaillement) pour le calcul 1 ($a_1=a_2=0,05$), en fonction du temps : (a) $t=1$; (b) $t=4,4$; (c) $t=5$; (d) $t=5,8$ [LAU 08]

Les simulations montrent que :

- quand les particules sont éloignées l'une de l'autre, elles se comportent comme si elles étaient isolées. Chaque particule tourne sur elle-même et est soumise à la contrainte hydrodynamique générée par le cisaillement de la matrice (a),

- lorsque les particules se rapprochent, le taux de cisaillement entre les deux particules augmente car la distance entre les particules diminue. Les particules sont localement mises en compression (b). La contrainte maximale de compression passe par un maximum supérieur à celui subi par la particule lorsqu'elle est isolée,
- la distance entre les deux particules ne peut pas être plus petite qu'une distance minimale. Quand cette distance est atteinte, les deux particules tournent ensemble, dans un mouvement de rotation global qui les empêche d'entrer en collision, la contrainte sur chaque particule retrouve sa valeur initiale (c),
- dans la dernière étape, les vitesses relatives des particules conduisent à la séparation des particules. Les particules sont localement mises en extension (d). La contrainte de traction passe par un maximum supérieur à celui subi par la particule isolée.

Lorsque la particule impactante est cinq fois plus petite que la particule centrale (calcul 2), on observe les mêmes étapes lors du croisement des particules, mais les contraintes normales maximales subies par les deux particules sont moins importantes. Ceci s'explique par le fait que les contraintes maximales sont d'autant plus grandes que la vitesse de la particule impactante est grande et que sa taille est grande [LAU 08].

Les valeurs des contraintes maximales et minimales pour les deux calculs sont données au Tableau VI-2.

		t	θ	$\ \sigma.n\ $
Calcul 1	Max ₁ (compression)	4,4	119	9,6
	Min	5	90	2,5
	Max ₂ (traction)	5,8	54	9,6
Calcul 2	Max ₁ (compression)	12,2	119	6,48
	Min	12,8	90	2,5
	Max ₂ (traction)	13,7	54	6,48

Tableau VI- 2 : Résultats des calculs 1 et 2 [LAU 08]

Ces calculs montrent que le passage d'une particule à proximité d'une autre est à l'origine d'une augmentation des contraintes subies par les particules. La modification du champ de contrainte est importante même dans le cas où la particule impactante est plus petite que la particule stabilisée. Dans le premier cas où la particule impactante est de la même taille que la particule centrale, les contraintes hydrodynamiques sont multipliées par 3,8 lorsque les deux particules se croisent. Dans le second cas, où la particule impactante est cinq fois plus petite que la particule centrale, elles sont multipliées par 2,6.

Pour les fluides newtoniens où la viscosité ne varie pas avec le taux de cisaillement, il est possible d'utiliser ces résultats pour calculer les contraintes maximales quel que soit le taux de cisaillement ($\sigma \propto \eta \dot{\gamma}$). Pour $\dot{\gamma} = 10$, on obtient alors $\|\sigma.n\|_{\max} = 96$ pour le calcul 1.

On peut considérer que lorsque deux particules se croisent dans un fluide viscoélastique, on a également une augmentation considérable des contraintes. Mais le cas de ce type de fluide est plus complexe et des simulations n'ont pas été effectuées.

Cette étude numérique a mis en évidence le fait que deux particules immergées dans une matrice en écoulement se croisent sans jamais entrer en collision. Cependant, les deux particules ont une forte influence l'une sur l'autre : les trajectoires sont modifiées et les contraintes normales en surface des particules sont amplifiées. Les effets de ces interactions entre particules sur les mécanismes et critères de dispersion, en milieu concentré, dans le SBR 25E sont étudiés dans la suite.

III.3. PARTIE EXPERIMENTALE

III.3.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Des billes de verre calibrées et transparentes de diamètres compris dans les gammes [56-70 μm] et [3,5-7 μm] ont été utilisées pour l'étude de la dispersion en concentré. L'utilisation de billes de verre permet d'avoir une distribution de tailles connue et fixe tout au long du cisaillement et de faciliter l'observation. Les billes de verre de diamètre [56-70 μm] ont des tailles équivalentes à celles des agglomérats de silices que nous étudions et les billes de verre de diamètre [3,5-7 μm] ont des tailles environ 10 fois plus petites. Il est donc possible d'étudier l'effet de la taille des particules "impactantes" sur les mécanismes et critères de dispersion.

Pour chaque taille de billes de verre, un mélange chargé à base de SBR 25E a été préparé dans le mélangeur interne Rhéomix. Les concentrations volumiques en billes de verre sont de 10% dans chaque mélange. De la même façon que pour l'étude de la dispersion en milieu dilué, des films à base de mélange SBR 25E/billes de verre sont préparés sous presse. A l'aide d'un emporte pièce, deux disques de matière sont prélevés, et quelques agglomérats de silice sont déposés entre les deux disques.

III.3.2. DEROULEMENT DES OBSERVATIONS

Deux types d'expériences ont été menés en milieu concentré dans le dispositif contra-rotatif, en fonction de la taille des billes de verre utilisées :

- des mesures de cinétiques de dispersion à taux de cisaillement constant pour les essais avec les billes de verre de diamètre $56 < D < 70 \mu\text{m}$,
- une augmentation progressive du taux de cisaillement jusqu'à observation d'un mécanisme de dispersion pour les essais avec les billes de verre de diamètre $3,5 < D < 7 \mu\text{m}$.

III.4. RESULTATS ET DISCUSSION

III.4.1. MELANGES A BASE DE BILLES DE VERRE DE DIAMETRE $56 < D < 70$ MICRONS

III.4.1.1. Mécanisme observé

Dans le cas où le SBR est chargé de billes de verre de diamètre [56-70 μm], la dispersion des agglomérats de silice se manifeste par des arrachements successifs induits par les impacts des billes de verre sur l'agglomérat (Figure VI-10). Le terme impact (ou collision) est employé pour désigner l'entrée en interaction de deux particules qui se croisent pendant le cisaillement, même s'il n'y a pas de contact. Une bille de verre qui passe à proximité d'un agglomérat de silice va générer une forte augmentation des contraintes normales en surface de l'agglomérat qui va se manifester par l'arrachement d'un fragment de silice au niveau de la zone sur laquelle s'appliquent les contraintes maximales. Le détachement des fragments se produit lors de la séparation de la bille de verre et de l'agglomérat de silice (Figure VI-9.d).

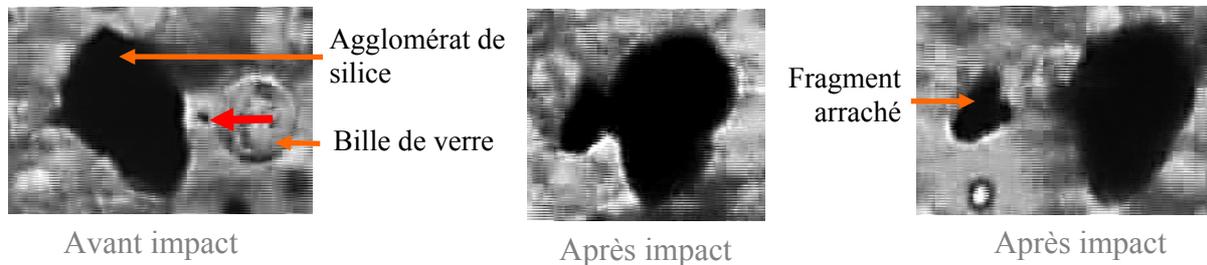


Figure VI- 10 : Séquence d'arrachement d'un fragment d'agglomérat non sphérique de silice Z1165MP ($R_{0eq}=76 \mu\text{m}$) suite à une collision avec une bille de verre ($\dot{\gamma}=4 \text{ s}^{-1}$)

Le mécanisme de dispersion par arrachements successifs est observé sur les deux types de silices Z1115MP et Z1165MP.

III.4.1.2. Cinétiques de dispersion

Visuellement, les cinétiques de dispersion semblent plus rapides pour les agglomérats de silice Z1115MP que pour les agglomérats de silice Z1165MP. Pour une expérience dans les mêmes conditions (même temps et taux de cisaillement), la taille et le nombre de fragments arrachés paraissent plus importants sur les agglomérats de silice Z1115MP.

Pour confirmer ces observations, nous avons tracé les cinétiques de dispersion pour des agglomérats des deux types de silices de même taille à même taux de cisaillement (Figure VI-11). Par analogie du mécanisme de dispersion par arrachements de fragments avec le mécanisme d'érosion qui correspond à un détachement continu de fragments, nous utilisons la représentation du volume arraché en fonction du temps pour comparer les cinétiques de dispersion. Le rayon des agglomérats est mesuré en analyse d'image à différents temps de la cinétique de dispersion. A partir du rayon, on remonte au volume de matière arraché ($R_0^3 - R_t^3$)

avec R_0^3 le volume initial des agglomérats et R_t^3 le volume des agglomérats au temps t) en fonction du temps.

Nous comparons des cinétiques menées à même taux de cisaillement pour ne pas avoir de différences en terme de contraintes hydrodynamiques subies par les agglomérats et étudier uniquement l'effet des collisions sur la dispersion. En effet, Collin [COL 04] a montré que la dispersion d'agglomérats de noir de carbone en milieu concentré dans un élastomère était induite par les forces hydrodynamiques générées par le cisaillement de la matrice et par les collisions que l'agglomérat subit.

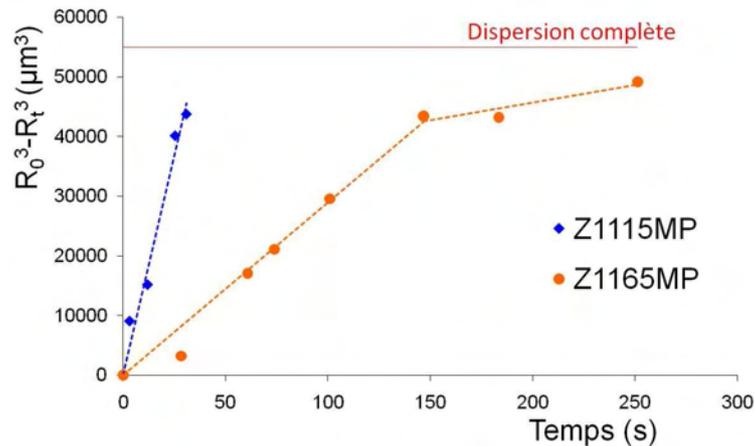


Figure VI- 11 : Cinétiques de dispersion par arrachements successifs pour des agglomérats de silices Z1115MP et Z1165MP de même taille ($R_0=38 \mu\text{m}$) à $\dot{\gamma} \approx 6 \text{ s}^{-1}$

Ces mesures confirment que la silice Z1115MP est plus rapide à disperser que la silice Z1165MP. Dans les mêmes conditions d'essai, il faut environ 5 fois plus de temps pour arriver au même état de dispersion sur un agglomérat de silice Z1165MP, par rapport à un agglomérat de silice Z1115MP.

Si l'on considère que la nature des liaisons interparticulaires est la même pour les deux types d'agglomérats, les mêmes conditions d'écoulement devraient conduire à casser le même nombre de liaisons par unité de temps dans les deux cas. La force de cohésion d'un fragment d'agglomérat est proportionnelle au nombre de liaisons interparticulaires qui existent entre le fragment qui va se détacher et le reste de l'agglomérat multiplié par l'intensité de ces liaisons. Nous avons vu, au chapitre V, que le nombre de liaisons interparticulaires est relié à la surface spécifique et à la structure des agglomérats ($N_i \propto \frac{\text{SSA}}{\text{IS}^2}$). A même taille d'agglomérat, le

nombre de liaisons interparticulaires au sein d'un agglomérat de silice Z1165MP est plus important que dans un agglomérat de silice Z1115MP : $N_{iZ1165MP} = 1,88 N_{iZ1115MP}$. Si, dans les mêmes conditions hydrodynamiques, on arrache le même nombre de liaisons interparticulaires, la Figure VI-11 montre que le volume de matière arraché par unité de temps est différent pour les deux types d'agglomérats. Par le calcul, on trouve que le volume de matière arraché sur un agglomérat de silice Z1115MP devrait être quatre fois plus grand que le volume arraché sur un agglomérat de silice Z1165MP (dans les mêmes conditions hydrodynamiques, au bout d'un même temps donné). Ce facteur entre les deux silices est assez proche de celui déterminé à partir des mesures expérimentales.

Les différences en terme de propriétés des silices permettent d'expliquer que la silice Z1165MP est plus longue à disperser que la silice Z1115MP.

La cinétique en deux temps de la silice Z1165MP s'explique par le fait que les billes de verre ont tendance à migrer vers les plateaux en verre. La concentration volumique en billes de verre au milieu de l'entrefer et donc la probabilité de collision des agglomérats avec les billes de verre diminuent dans le temps. Ainsi, le volume arraché par unité de temps diminue et la cinétique est ralentie. Dans le cas de la silice Z1165MP où les cinétiques sont longues, on note un ralentissement de la cinétique de dispersion au bout d'un certain temps (à $t=150s$ pour la cinétique présentée à la Figure VI-11).

III.4.2. MELANGES A BASE DE BILLES DE VERRE DE DIAMETRE $3,5 < D < 7$ MICRONS

III.4.2.1. Cas de la silice Z1115MP

Le mécanisme de dispersion observé pour la silice Z1115MP dans la matrice SBR 25E chargée en billes de verre de petite taille est le même qu'en milieu dilué, il s'agit de la désintégration. A partir d'un taux de cisaillement critique, l'agglomérat se fragmente en une multitude de petits fragments.

La viscosité de la matrice chargée avec les petites billes de verre a été caractérisée en rhéologie, dans le RMS 800, dans les mêmes conditions que la matrice SBR 25E. La loi puissance de viscosité décrivant le comportement en écoulement du mélange a été déterminée afin de connaître, pour chaque taux de cisaillement la viscosité de la matrice. Pour chaque mécanisme de désintégration observé dans le mélange avec les billes de verre, il est donc possible de remonter à la contrainte appliquée. Le graphique de la Figure VI-12 présente l'évolution de la contrainte critique de désintégration pour des agglomérats sphériques de silice Z1115MP immergés dans la matrice SBR 25E (milieu isolé) ou dans la matrice SBR 25E chargée en billes de verre (milieu concentré).

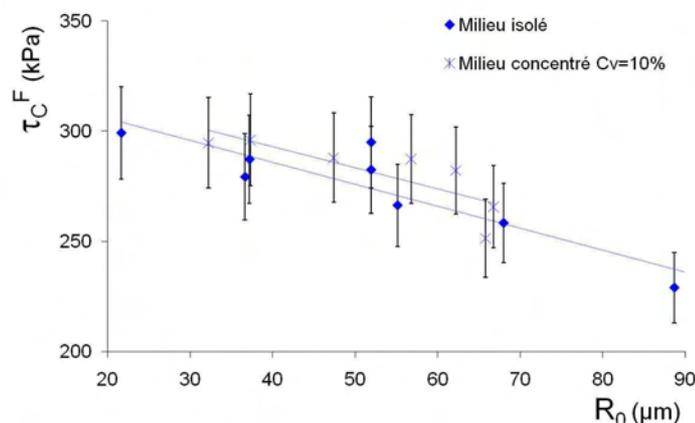


Figure VI- 12 : Evolution de la contrainte critique de fragmentation par désintégration en fonction de la taille des agglomérats en milieux dilué et concentré pour des agglomérats de silice Z1115MP sphériques

Ces résultats montrent que les contraintes critiques de désintégration sont les mêmes en milieu dilué et en milieu concentré. Ainsi, pour la dispersion en milieu concentré en petites billes de verre ($3,5 < D < 7 \mu\text{m}$), il ne semble pas y avoir d'effet des collisions des billes de verre avec les agglomérats sur le mécanisme observé ou le critère critique de dispersion. Le seul effet de la présence des billes de verre est l'augmentation de la viscosité de la matrice.

III.4.2.2. Cas de la silice Z1165MP

Pour les agglomérats de silice Z1165MP, on s'attend à ne pas observer de mécanisme de dispersion, comme en milieu dilué. En effet, pour la silice Z1165MP, on n'observe pas d'effet des collisions des petites billes de verre ($3,5 < D < 7 \mu\text{m}$) sur le mécanisme ou le critère de dispersion. De plus, les contraintes hydrodynamiques ne sont pas considérablement augmentées par la présence des billes de verre (la viscosité est augmentée de 20 % environ par la présence des billes de verre). Or, dès les faibles taux de cisaillement, un mécanisme de fragmentation par rupture est observé sur certains agglomérats. La Figure VI-13 donne l'exemple d'une séquence de rupture d'un agglomérat de silice Z1165MP.

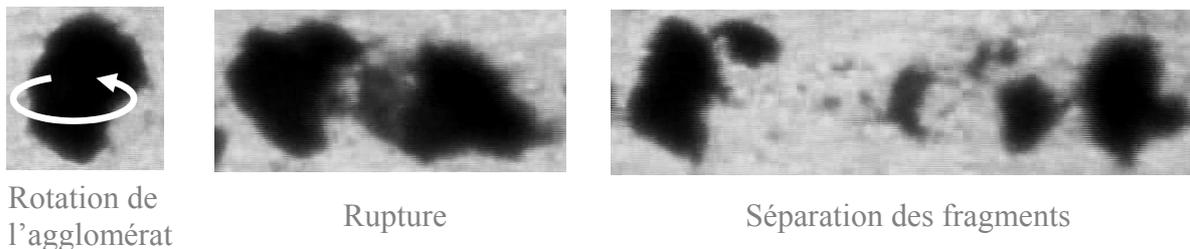


Figure VI- 13 : Séquence de fragmentation par rupture d'un agglomérat de silice Z1165MP dans le mélange SBR 25E / billes de verre de diamètre $3,5 < D < 7 \mu\text{m}$ ($R_{0eq} = 54 \mu\text{m}$, $\dot{\gamma} \approx 18 \text{s}^{-1}$, $\tau_C^F = 225 \text{kPa}$)

La rupture est uniquement observée à de faibles taux de cisaillement, en début d'essai. Cependant, il ne s'agit pas d'une rupture induite par le démarrage de l'écoulement. Elle n'est pas systématique. Tous les agglomérats testés ne se dispersent pas. Aucune rupture n'est observée sur des agglomérats sphériques et seulement quelques agglomérats non sphériques se dispersent.

Les agglomérats qui ne se sont pas dispersés à faibles taux de cisaillement ne se dispersent pas non plus à très forts taux de cisaillement $\dot{\gamma} = [100 - 150 \text{s}^{-1}]$. Pour la dizaine de ruptures observées, les contraintes critiques de fragmentation ont été mesurées. Mais celles-ci ne sont pas reproductibles.

Tous ces paramètres mettent en évidence le fait qu'il existe des hétérogénéités en terme de cohésion au sein d'un même lot d'agglomérat. Certains agglomérats non sphériques ont des contraintes de cohésion très faibles. Les autres agglomérats non sphériques et les agglomérats sphériques ont des contraintes de cohésion très élevées qui ne permettent pas d'observer leur dispersion dans le dispositif contra-rotatif. Les agglomérats sur lesquels nous observons de la dispersion doivent correspondre à des agglomérats déjà fragilisés lors de leur transport ou lors de la mise en place de l'expérience. Nous avons observé au microscope électronique à balayage des agglomérats de silice Z1165MP. Quelques uns présentent des fissures en surface. La Figure VI-14 montre un cliché d'un agglomérat de silice Z1165MP non sphérique

présentant une fissure. La présence de fissures en surface de certains agglomérats permet d'expliquer pourquoi leur contrainte de cohésion est très faible.

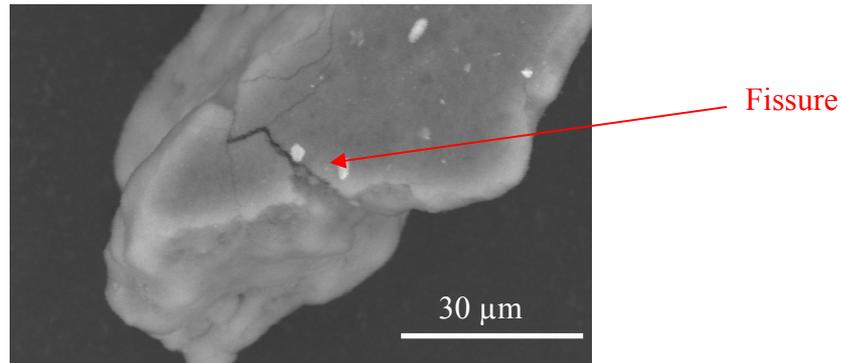


Figure VI- 14 : Observation au MEB d'un agglomérat de silice Z1165MP non sphérique présentant une fissure

Il est possible que l'impact d'un agglomérat fissuré par une petite bille de verre conduise à sa rupture alors que ce même impact sur un agglomérat non fragilisé n'a pas d'effet. Cela pourrait expliquer que la présence de billes de verre n'ait pas d'effet sur le mécanisme de désintégration de la Z1115MP alors qu'elle semble en avoir sur le mécanisme de rupture observé sur la Z1165MP.

Les mécanismes induits en milieu concentré diffèrent en fonction de la taille des particules présentes dans la matrice.

Lorsque les particules ont une taille équivalente à celle des agglomérats, la dispersion se fait, pour les deux types de silices Z1115MP et Z1165MP, dès les faibles taux de cisaillement par arrachements successifs de fragments suite aux collisions.

Lorsque les particules sont dix fois plus petites que les agglomérats, on retrouve le mécanisme de dispersion observé en milieu dilué pour la silice Z1115MP: la désintégration. Les collisions n'ont pas d'effet sur le mécanisme ou le critère de dispersion. Seule l'augmentation des contraintes via l'augmentation de la viscosité de la matrice due à la présence des billes de verre fait intervenir la dispersion à plus faibles taux de cisaillement qu'en milieu dilué. Concernant la silice Z1165MP, aucun mécanisme reproductible n'a été mis en évidence.

IV. CONCLUSION

IV.1. RESUME DES RESULTATS

Ce chapitre nous a permis de faire le point sur un certain nombre de paramètres qui influent sur les mécanismes et critères de dispersion des agglomérats lors de la réalisation de mélanges industriels à base de silice.

Effet du greffage des agglomérats par un agent de recouvrement

Le greffage des agglomérats par un agent de recouvrement diminue la cohésion des agglomérats. Lorsque le greffage est efficace, les contraintes critiques de fragmentation sont beaucoup plus faibles que les contraintes critiques de fragmentation des agglomérats bruts. Nos résultats de critère de dispersion ont mis en évidence une hétérogénéité du greffage en fonction de la taille des agglomérats, pour un greffage ex-situ. En mélangeur interne, le greffage se fait en parallèle de la dispersion, tout au long du mélangeage. La taille des objets (agglomérats ou fragments d'agglomérats) sur lesquels le greffage est réalisé est alors beaucoup plus homogène que dans notre cas. Le greffage en lui-même doit alors être homogène et efficace.

Effet de l'infiltration des agglomérats par le SBR 25E

Les agglomérats de silice Z1115MP intégralement infiltrés se dispersent via un mécanisme de délitement. La contrainte critique macroscopique de délitement est directement proportionnelle au rayon des agglomérats: $\tau_C^D \propto R_0$. Plus un agglomérat intégralement infiltré est petit, plus il est facile de le disperser.

Effet de la concentration en charge

En milieu concentré, lorsque les particules présentes dans la matrice ont la même taille que les agglomérats, la dispersion se manifeste dès les faibles taux de cisaillement par des arrachements successifs induits par les collisions, pour les silices Z1115MP et Z1165MP. La présence des billes de verre a une forte influence sur la dispersion. Un agglomérat de silice Z1115MP est environ cinq fois plus rapide à disperser qu'un agglomérat de silice Z1165MP de même taille, dans les mêmes conditions hydrodynamiques.

Lorsque les particules présentes dans la matrice sont dix fois plus petites que les agglomérats, on n'observe pas de changement dans les mécanismes et critères de dispersion par rapport à la dispersion en milieu dilué. Les collisions des particules sur les agglomérats n'ont pas d'effet. Seules les contraintes hydrodynamiques sont responsables de la dispersion.

IV.2. APPLICATION A LA DISPERSION EN MELANGEUR INTERNE

D'après nos observations, les collisions entre agglomérats, la silanisation et l'infiltration sont des mécanismes déterminant pour l'optimisation de l'état de dispersion final des charges dans une matrice élastomère. Nous proposons un modèle pour la dispersion des agglomérats de silice Z1115MP en mélangeur interne:

Lors de la réalisation de mélanges industriels, en début de mélangeage, on a une grande distribution de taille d'agglomérats. Les gros agglomérats se fragmentent très rapidement parce que la contrainte critique de désintégration est d'autant plus faible que l'agglomérat est gros. Les collisions des agglomérats entre eux aident à la dispersion. En parallèle de la dispersion, la silanisation et l'infiltration ont lieu. La silanisation est d'autant plus homogène et l'infiltration d'autant plus rapide que la taille des fragments est petite. La silanisation diminue considérablement la cohésion des agglomérats et donc facilite leur dispersion. D'autre part, la dispersion d'agglomérats intégralement infiltrés est d'autant plus facile que ceux-ci sont petits. Les contraintes critiques de dispersion sont diminuées par la silanisation et l'infiltration pour les fragments issus de la désintégration des agglomérats de départ. L'état de dispersion final dans le mélange est alors meilleur que si la silanisation et l'infiltration n'avaient pas eu lieu.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Lors de la réalisation de mélanges industriels chargés, la dispersion des charges renforçantes au sein de la matrice est un enjeu crucial pour le renforcement du matériau final. Observer et caractériser la dispersion de charges renforçantes à l'aide d'outils rhéo-optiques permet de mieux connaître les modes et critères de dispersion et ainsi d'avancer dans l'optimisation du procédé industriel de mélangeage.

Cette étude consistait à apporter un éclairage sur les mécanismes et critères de dispersion de la silice. Il s'agissait de déterminer les paramètres hydrodynamiques et les paramètres propres à la silice et au couple charge/matrice qui jouent un rôle dans la dispersion de cette charge. Les effets des contraintes hydrodynamiques subies par les agglomérats, de la taille des agglomérats, de leur traitement par un agent de recouvrement, de leur infiltration par la matrice élastomère ou encore de la concentration en charges sur les mécanismes et critères de dispersion ont été testés pour deux silices micropertes: Z1115MP et Z1165MP.

La silanisation et l'infiltration des agglomérats sont deux phénomènes qui ont lieu lors de la réalisation de mélanges à base de silice. Un traitement ex-situ par un agent de recouvrement a été réalisé pour les deux silices micropertes et des cinétiques d'infiltration ont été menées sur les agglomérats bruts et greffés des deux types de silice.

Les caractérisations et les cinétiques d'infiltration menées sur les silices greffées ont montré que l'efficacité d'un greffage ex-situ dépend de la taille des agglomérats: plus un agglomérat est gros, plus l'accessibilité des molécules de traitement vers le cœur de l'agglomérat est difficile et moins le greffage est efficace.

Concernant les cinétiques d'infiltration, les mesures montrent les limites des modèles de la littérature décrivant l'infiltration. La structure interne des agglomérats et en particulier la distribution de tailles de pores (ou la tortuosité des pores) joue sur les temps d'infiltration: plus les pores au sein d'un agglomérat sont tortueux, plus les temps d'infiltration sont longs. Par la suite, des essais de dispersion ont été réalisés sur les agglomérats bruts, greffés et infiltrés.

La majorité des essais de dispersion a été menée dans un dispositif rhéo-optique contra-rotatif adapté au cours de cette thèse pour permettre le cisaillement de la matrice étudiée, le SBR 25E, fortement viscoélastique, en continu et à de forts taux de cisaillement.

Les observations faites dans ce dispositif en milieu dilué sur la silice Z1115MP ont mis en évidence des mécanismes de dispersion différents de ceux traditionnellement décrits dans la littérature pour les charges renforçantes à savoir la rupture et l'érosion. Il s'agit des mécanismes de désintégration et de délitement:

- La désintégration est observée sur les agglomérats secs, bruts et greffés. Elle consiste en une fragmentation des agglomérats en une multitude de petits fragments de taille autour du micron. Comme la rupture, elle intervient à partir d'une contrainte hydrodynamique critique, mais elle est plus efficace en terme d'état de dispersion final puisqu'elle conduit à la formation de fragments de taille beaucoup plus petite. La contrainte critique de désintégration des agglomérats bruts est d'autant plus faible que les agglomérats sont gros. Le greffage réduit considérablement les contraintes critiques de désintégration, dans le cas où celui-ci a été efficace.

- Le délitement est observé sur les agglomérats intégralement infiltrés, bruts et greffés. Il consiste en une complète déstructuration de l'agglomérat infiltré qui intervient après la déformation de l'agglomérat amorcée par une rupture de son enveloppe externe. Le délitement est un mécanisme brutal qui intervient à partir d'une contrainte hydrodynamique critique. Pour les agglomérats bruts et greffés, la contrainte critique de délitement est directement proportionnelle au rayon des agglomérats: le délitement est d'autant plus facile que les agglomérats sont petits.

La silice Z1165MP est plus intéressante en terme de renforcement pour les mélanges industriels que la silice Z1115MP puisqu'elle possède une surface spécifique plus faible qui conduit à plus d'interface élastomère/charge lorsque la charge est dispersée. Les contraintes hydrodynamiques maximales qu'il est possible de générer dans le dispositif contra-rotatif ($\tau_{H \max} = 350 \text{ kPa}$) ne sont pas suffisantes pour induire la dispersion de cette microperte. Des essais de dispersion en milieu dilué en mélangeur interne pour atteindre des contraintes hydrodynamiques plus élevées ont été menés. Les observations des états de dispersion finaux en sortie de mélangeur sur les deux types de silice ont permis, d'une part, de confirmer les résultats obtenus en rhéo-optique en terme de critère et de mécanisme de dispersion pour la silice Z1115MP et d'autre part, de caractériser la dispersion de la silice Z1165MP. La silice Z1165MP se disperse par un mécanisme de rupture quelles que soient les contraintes hydrodynamiques générées. Les contraintes hydrodynamiques critiques pour induire la fragmentation d'agglomérats de taille R_0 [40-60 μm] est de l'ordre de 500 kPa pour la silice Z1165MP et de l'ordre de 300 kPa pour des agglomérats de même taille de silice Z1115MP (résultat en accord avec l'étude rhéo-optique).

La dispersion a également été étudiée pour les deux silices en milieu concentré, dans le dispositif rhéo-optique. Pour cela, des mélanges modèles à base de billes de verre ont été utilisés comme matrice pour simuler l'état concentré. Lorsque les billes de verre ont des tailles équivalentes aux agglomérats considérés, la dispersion se passe dès les faibles taux de cisaillement, par arrachements successifs de fragments induits par les collisions, et ce pour les deux silices étudiées. Dans les mêmes conditions hydrodynamiques, un agglomérat de silice Z1165MP est cinq fois plus long à disperser qu'un agglomérat de silice Z1115MP. Lorsque les billes de verre ont des tailles dix fois plus petites que les agglomérats, il n'y a pas d'effet des collisions dans la dispersion. Les mécanismes et les critères sont les mêmes qu'en milieu dilué.

Les résultats présentés dans ce manuscrit apportent un éclairage intéressant sur les mécanismes de dispersion de la silice. Ils donnent des informations pertinentes sur les effets de différents paramètres qui entrent en jeu lors de la réalisation de mélanges industriels à base de silice. Les collisions entre agglomérats, la silanisation et l'infiltration sont des paramètres déterminants pour l'optimisation de l'état de dispersion final d'agglomérats de silice dans une matrice élastomère. La nature de la charge influence également les modes et les critères de dispersion: plus une charge possède une surface spécifique élevée et une structure haute, plus elle est facile à disperser. Plus le nombre de liaisons interparticulaires au sein d'un agglomérat est faible, plus la probabilité de fragmentation par désintégration est élevée.

De nombreuses questions ont été soulevées tout au long de ce travail et en constituent les perspectives:

- Les agglomérats de silice testés dans notre étude sont des agglomérats de tailles dans la gamme R_0 [10-100 μm]. Or, les agglomérats des deux types de silice ont des distributions de tailles plus larges, de 1 à 400 microns environ. Il serait intéressant de voir si les mécanismes sont les mêmes quelle que soit l'échelle de taille considérée et quelle est l'évolution des contraintes critiques de dispersion en fonction de la taille des agglomérats en dehors de la gamme de tailles que nous avons étudiée.

- Le développement d'un outil rhéo-optique contra-rotatif capable d'atteindre des contraintes hydrodynamiques plus élevées permettrait de poursuivre la caractérisation de la dispersion de la silice Z1165MP. Nous avons montré que travailler en milieu concentré modèle est une autre voie possible.

- Les silices Z1115MP et Z1165MP sont caractérisées par des mécanismes de dispersion différents. Les interprétations et les modèles proposés pour les différents mécanismes observés et les critères mesurés doivent être confirmés.

Une première voie pourrait être la mise en forme d'agglomérats de silice dans lesquels on fait varier l'organisation structurale. Une étude des mécanismes et critères de dispersion sur ces agglomérats permettrait de mieux comprendre les relations entre l'organisation structurale de la silice et la dispersion.

Une caractérisation plus précise de l'organisation structurale des agglomérats de silice avec le développement de nouvelles techniques apparaît nécessaire pour comprendre comment la dispersion se passe.

Connaissant l'organisation structurale des agglomérats, des simulations numériques de dispersion pourraient ensuite être menées pour observer comment se fait la transmission des contraintes, où la dispersion est amorcée et comment les fissures se propagent dans un agglomérat.

- Les effets de la réaction silice/silane sur la dispersion ont été caractérisés sur des agglomérats greffés par un agent de recouvrement. Pour déterminer si la réaction silane/élastomère joue un rôle dans la dispersion de la silice, des essais sur des agglomérats greffés avec un agent de couplage doivent être menés.

- Nous avons mis en évidence des mécanismes de dispersion de charges dans une matrice donnée. Il serait intéressant d'observer la dispersion de ces mêmes charges dans des matrices possédant des caractéristiques différentes (chaînes linéaires ou ramifiées, polymolécularité plus ou moins importante, meilleure affinité avec la silice) pour voir quels sont les effets des propriétés de la matrice sur les critères et mécanismes de dispersion.

- Lors de la réalisation de mélanges industriels, beaucoup d'ingrédients autres que la silice, le silane et l'élastomère sont utilisés dans la formulation. Etudier les mécanismes de dispersion de la silice en présence de ces divers ingrédients (huile, antioxydant, antiozonant, accélérateur de vulcanisation...) permettrait de se rapprocher encore plus des mécanismes qui ont lieu pendant le processus industriel de mélangeage.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [ANS 04] ANSARIFAR, A., LIM, H.P., NIJHAWAN, R.,
Assessment of the effect of a bifunctional organosilane on the bound rubber and properties of some natural rubber compounds,
Int. J. Adhes. Adhes., 2004, 24, pp. 9-22
- [ANS 05] ANSARIFAR, A., AZHAR, A., IBRAHIM, N., SHIAH, S.F., LAWTON, J.M.D.,
The use of a silanised silica filler to reinforce and crosslink natural rubber,
Int. J. Adhes. Adhes., 2005, 25, pp. 77-86
- [AST 01] ASTRUC, M.,
Etude rhéo-optique des mécanismes de dispersion de mélanges sous cisaillement simple : 1. Mélanges concentrés de polymères immiscibles 2. Mélanges polymères-charges poreuses,
Thèse Doct. sciences génie matériaux, Sophia Antipolis : Ecole des Mines de Paris, 2001
- [BAG 74] BAGSTER, D.F., TOMI, D.,
The stresses within a sphere in simple flow fields,
Chem. Eng. Sci., 1971, 29, pp.1773-1783
- [BEG 08] BEGUE, Y.,
Etude de la dispersion de silices dans un élastomère,
Rapport de stage, Sophia Antipolis : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008
- [BIK 06] BIKARD, J., MENARD, P., PEUVREL-DISDIER, E., BUDTOVA, T.,
3D numerical study of the behaviour of a spherical particle suspended in a Newtonian fluid and submitted to a simple shear,
J Comput Mat Sci, 2006, 37, pp. 517-525
- [BIR 60] BIRD, R.B., STEWART, W.E., LIGHTFOOT, E.N.,
Transport Phenomena,
John Wiley ed., NY, 1960
- [BLA 06] BLAZY, P., YVON, J., JDID, E.A.,
Fragmentation, Aspects théoriques,
Techniques de l'ingénieur, 2006
- [BOH 94] BOHIN, F., FEKE, D.L., MANAS-ZLOCZOWER, I.,
Penetration of silicone polymers into silica agglomerates and its influence on dispersion mechanism,
Rubber Chem. Technol., 1994, 67, pp.602-609
- [BOH 96] BOHIN, F., MANAS- ZLOCZOWER, I., FEKE, D.L.,
Kinetics of dispersion for sparse agglomerates in simple shear flows : application to silica agglomerates in silicone polymers,
Chem. Eng. Sci., 1996, vol.51, n°23, pp. 5193-5204
- [BOL 58] BOLEN, W. R., COLWELL, R. E.,
Intensive mixing,
Soc. Plast. Eng. J., August, 1958, pp. 24-28
- [BOM 96] BOMAL, Y., COCHET, P., DEJEAN, B., FOURRE, P., LABARRE, D.,
Une silice de nouvelle generation pour pneumatiques,
L'actualité Chimique, 2006, 1, pp. 42-48
- [BOY 05] BOYLE, J.F., MANAS-ZLOCZOWER, I., FEKE, D.L.,
Hydrodynamic analysis of the mechanisms of agglomerate dispersion,
Powder Technol., 2005, 153, pp. 127-133
- [CAN 05] CANTALOUBE, B.,
Les élastomères,
Cours du Master "Matériaux Polymères", Université de Saint-Etienne, 2005
- [CAS 05] CASTELLANO, M., CONZATTI, L., COSTA, G., FALQUI, L., TURTURRO, A., VALENTI, B., NEGROTI, F.,
Surface modification of silica : 1. Thermodynamic aspects and effect on elastomer reinforcement,
Polymer, 2005, 46, pp. 695-703

- [CAS 07] CASTELLANO, M., CONZATTI, L., TURTURRO, A., COSTA, G., BUSCA, G.,
Influence of the silane modifiers on the surface thermodynamic characteristics and dispersion of the silica into elastomer compounds,
J. Phys. Chem. B, 2007, 111, pp. 4495-4502
- [COH 93] COHEN ADDAD, J.P., TOUZET, S.,
Poly(dimethylsiloxane)-silica mixtures: intermediate states of adsorption and swelling properties,
Polymer, 1993, 34, pp. 3490-3498
- [COL 04] COLLIN, V.,
Etude rhéo-optique des mécanismes de dispersion du noir de carbone dans des élastomères,
Thèse Doct. sciences génie matériaux, Sophia Antipolis : Ecole des Mines de Paris, 2004
- [COL 05] COLLIN, V., PEUVREL-DISDIER, E.,
Dispersion mechanisms of carbon black in an elastomer matrix,
Elastomery, 2005, 9, pp. 9-15
- [COT 84] COTTEN, G. R.,
Mixing of carbon black with rubber I. Measurements of dispersion rate by changes in mixing torque,
Rubber Chem. Technol., 1984, 57, pp. 118-133
- [COX 58] COX, W. P., MERZ, E. H.,
Correlation of dynamic and steady flow viscosities,
J. Polym. Sci., 1958, vol. 28, pp.619-622
- [DAV 08] D'AVINO, G., CICALA, G., MAFFETTONE, P.L., GRECO, F., HULSEN, M.A.,
Effects of confined geometries on the motion of a single sphere in a viscoelastic liquid,
J. Non Newt. Fluid Mech., 2008, In Press
- [DIE 03] DIEKERS, W., NOORDERMEER, J.W.M.,
Increasing the silanisation efficiency of silica compounds: upscaling,
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2003, 56, pp. 338-344
- [DIE 05] DIEKERS, W., NOORDERMEER, J.W.M.,
Mixing of silica compounds: The chemistry of the silanization reaction as determined by the type of coupling agent and process parameters,
International conference: European Rubber Research, Paderborn, Germany, January 25-26, 2005
- [FEK 07] FEKE, D.L.,
Shear-induced dispersion of particle agglomerates,
Salman, A.D., eds. Handbook of Powder Technology, 2007, Vol. 11, pp. 815-852
- [FRO 05] FROLICH, J., NIEDERMEIER, W., LUGINSLAND, H.-D.,
The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement,
Composites Part A, 2005, 36, pp. 449-460
- [GHA 07] GHADIRI, M., MORENO-ATANASIO, R., HASSANPOUR, A., ANTONY, S.J.,
Analysis of agglomerate breakage,
Salman, A.D., eds. Amsterdam, Handbook of Powder Technology, 2007, Vol. 12, pp. 837-872
- [GOP 05] GOPALKRISHNAN, P., MANAS-ZLOCZOWER, I., FEKE, D.L.,
Investigating dispersion mechanisms in partially infiltrated agglomerates: Interstitial fluid effects,
Powder Technol., 2005, 156, pp. 111-119
- [GOP 07] GOPALKRISHNAN, P., MANAS-ZLOCZOWER, I., FEKE, D.L.,
Effect of morphology and extent of infiltration on the cohesivity and dispersion mechanisms of particle agglomerates,
Chem. Eng. Sci., 2007, 62, pp. 3740-3747
- [GRI 20] GRIFFITH, A.A.,
The phenomena of rupture and flow in solids,
Transactions of the Royal Society, London, A, 1920, pp. 163-198

- [GUY 01] GUYON, E., HULIN, J.P., PETIT, L.,
Hydrodynamique physique,
EDP Sciences Editions, Paris, 2001
- [GUY 05] GUY, L., BOMAL, Y., LADOUCE-STELANDRE, L., COCHET, Ph.,
Elastomers reinforcement by precipitated silicas,
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2005, 58, pp. 43-49
- [GUY 06] GUY, L., BOMAL, Y., COCHET, P., NEBUT, S.,
Effect of silica properties on reinforcement,
DIK-Funktionale Füllstoffe, Hannover, 30 juin 2006
- [HAU 94] HAUKKA, S., ROOT, A.,
The reaction of hexamethyldisilazane and subsequent oxidation of trimethylsilyl groups on studied by solid state NMR and FTIR,
J. Phys. Chem., 1994, 98, pp. 1695-1703
- [HAS 02] HASSE, A., KLOCKMANN, O., WEHMEIER, A., LUGINSLAND, H.-D., KOLN
Influence of the amount of polysulfane silanes on the crosslinking density of silica-filled rubber compounds,
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2002, 55, pp. 236-243
- [HES 84] HESS, W. M., SWOR, R. A., MICEK, E. J.,
The influence of carbon black, mixing, and compounding variables on dispersion,
Rubber Chem. Technol., 1984, 57, pp. 959-1000
- [HOR 92] HORWATT, S. W., MANAS-ZLOCZOWER, I., FEKE, D. L.,
Dispersion behavior of heterogeneous agglomerates at supercritical stresses,
Chem. Eng. Sci., 1992, 47, pp. 1849-1855
- [HUN 97] HUNSCHE, A., GORL, U., MULLER, A., KNAACK, M., GOBEL, Th., HURTH,
Investigations concerning the reaction silica/organosilane and organosilane/polymer, Part 1: Reaction mechanism and reaction model for silica/organosilane,
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1997, 50, pp. 881-889
- [HUN 98] HUNSCHE, A., GORL, U., KOBAN, H.G.,
Investigations on the reaction silica/organosilane and organosilane/polymer, Part 2: Kinetic aspects of the silica-organosilane reaction,
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1998, 51, pp. 525-533
- [HWA 04] HWANG, W.R., HULSEN, M.A., MEIJER, H.E.H.,
Direct simulations of particle suspensions in a viscoelastic fluid in sliding bi-periodic frames,
J. Non Newt. Fluid Mech., 2004, 121, pp. 15-33
- [ILE 79] ILER, R.K.,
The chemistry of silica,
John Wiley & Sons, New York, 1979
- [JEF 22] JEFFERY, G.B.,
The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid,
Proc. Roy Soc., 1922, London, A, 102, pp. 161-178
- [KHA 05] KHAYET, M., VILLALUENGA, J.P.G., VALENTIN, J.L., LOPEZ-MANCHADO., M.A., MENGUAL, J.I., SEOANE, B.,
Filled poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) dense membranes by silica and silane modified silica nanoparticles: characterization and application in pervaporation,
Polymer, 2005, 46, pp. 9881-9891
- [KRE 90] KREVELEN, D.W.V.,
Properties of polymers,
3rd edition, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1990
- [KRY 97] KRYSZTAFKIEWICZ, A., RAGER, B., JESIONOWSKI, T.,
The effect of surface modification on physicochemical properties of precipitated silica,
J. Mat. Sci., 1997, vol.32, pp. 1333-1339

- [LAP 99] LAPRA, A.,
Caractérisation moléculaire et propriétés mécaniques des réseaux élastomères SBR renforcés par la silice,
Thèse Doct. Chimie Physico-chimie Polymères, Paris : Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 1999
- [LAU 05] LAURE, P., BEAUME, G., COUPEZ, T.,
Les méthodes numériques pour les écoulements de fluides chargés,
1^{er} Colloque Interaction Fluide-Structure, Sophia-Antipolis, 26-27 septembre 2005
- [LAU 08] LAURE, P.,
Communication interne, 2008
- [LEB 96] LEBLANC, J.,
Rhéologie des élastomères et leur mise en forme,
Artel, Namur, 1996
- [LEG 90] LEGRAND, A., P.,
Hydroxyles des silices divisées,
Adv. Colloid Interface Sci., 1990, 33, pp. 91-330
- [LEG 98] LEGRAND, A., P.,
The surface properties of silicas,
Wiley, Chichester, England, 1998
- [LER 06] LERTWIMOLNUN WIBOON,
Réalisation de nanocomposites polypropylène-argile par extrusion baxis,
Thèse Doct. sciences génie matériaux, Sophia Antipolis : Ecole des Mines de Paris, 2006
- [LEV 99] LEVRESSE, P., FEKE, D.L., MANAS-ZLOCZOWER, I.,
Observation and analysis of the infiltration of liquid polymers into calcium carbonate agglomerates,
Powder Technol., 1999, 62, pp. 62-70
- [LEV 02] LEVRESSE, P., MANAS-ZLOCZOWER, I., FEKE, D.L.,
Dispersion studies of agglomerates in steady and dynamic flows of polymeric materials,
Rubber Chem. Technol., 2002, 75, pp. 119-132
- [LI 95] LI, Q., MANAS-ZLOCZOWER, I., FEKE, D. L.,
Influence of aggregate structure and matrix infiltration on the dispersion behavior of carbon black agglomerates,
Rubber Chem. Technol., 1995, 68, pp. 836-841
- [LIM 05] LIMPER, A., KELTING, K.-U.,
Mixing of silica compounds: higher silanization efficiency by adapted process and machine design,
International conference: European Rubber Research, Paderborn, Germany, January 25-26, 2005
- [LOP 05] LOPEZ, B.L., PEREZ, L.D., MESA, M., SIERRA, L., DEVAUX, E., CAMARGO, M., CAMPAGNE, C., GIRAUD, S.,
Use of mesoporous silica as a reinforcing agent in rubber compounds
e-Polymers, 2005, n°18
- [LRC 08] Site internet du Laboratoire de Recherches et de Contrôle du Caoutchouc et des Plastiques
www.lrccp.com/public/images/chambreRPA.png,
Consulté le 6 septembre 2008
- [MAN 97] MANAS-ZLOCZOWER, I.,
Analysis of mixing in polymer processing equipment
Rheology Bulletin, 1007, 66(1), pp. 5-8
- [MHE 98a] MHETAR, V., ARCHER, L.A.,
Slip in entangled polymer melts. 1. General features,
Macromolecules, 1998, 31, pp. 8607-8616

- [MHE 98b] MHETAR, V., ARCHER, L.A.,
Slip in entangled polymer melts. 2. Effect of surface treatment,
Macromolecules, 1998, 31, pp. 8617-8622
- [MIC 02] MICHELIN,
Tout sur le pneu,
Manufacture française des pneumatiques Michelin, Clermont Ferrand, 2002
- [MIS 01] MISHRA, B.K., THORNTON, C.,
Impact breakage of particle agglomerates,
Int. J. Miner. Process., 2001, 61, pp.225-239
- [MON 06] MONGRUEL, A., CARTAULT, M.,
Nonlinear rheology of styrene-butadiene rubber filled with carbon-black or silica particles,
J. Rheol., 2006, 50, pp. 115-135
- [NID 03] NIDEROST, K. J., WALTERS, M. H.,
Cord reinforced elastomers,
Comprehensive composite materials, 2003, chap. 2.03, pp.77-105
- [OTT 05] OTTO, S., MALLET, J., CANTALOUBE, B.,
Experimental evaluation of an innovative rotor geometry on a tangential internal mixer,
International conference: European Rubber Research, Paderborn, Germany, January 25-26,
2005
- [PAN 82] PANDYA, J.D., SPIELMANN, L.A.,
Floc breakage in agitated suspensions: Theory and data processing strategy,
J. Colloid Interface Sci., 1982, 90, pp. 517-531
- [PAT 04] PATLAZHAN, S.,
Communication personnelle, 2004
- [PLU 82] PLUEDDEMANN, E.P.,
Silane couplig agents,
New York, Plenum Press, 1982
- [POM 03] POMCHAITAWARD, C., MANAS-ZLOCZOWER, I., FEKE, D.L.,
Investigation of the dispersion of carbon black agglomerates of various sizes in simple shear flows,
Chem. Eng. Sci., 2003, 58, pp. 1859-1865
- [RAM 04] RAMIER, J.,
Comportement mécanique d'élastomères chargés, Influence de l'adhésion charge-polymère, Influence de la morphologie,
Thèse Doct. Génie Matériaux, Lyon : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004
- [RUM 62] RUMPF, H. ,
Agglomeration,
W.a. Knepper edition, New York, 1962, pp. 379-417
- [RWE 90] RWEI S.P., FEKE, D.L., MANAS-ZLOCZOWER, I.,
Observation of carbon black agglomerate dispersion in simple shear flows,
Polym. Eng. Sci., 1990, 30, pp. 701-706
- [RWE 91] RWEI S.P., FEKE, D.L., MANAS-ZLOCZOWER, I.,
Characterization of agglomerate dispersion by erosion in simple shear flows,
Polym. Eng. Sci., 1991, 31, pp. 558-562
- [SAE 04] SAE-OUI, P., THEPSUWAN, U., HATTHAPANIT, K.,
Effect of curing system on reinforcing efficiency of silane coupling agent,
Polym. Testing, 2004, 23, pp. 397-403
- [SAE 05] SAE-OUI, P., SIRISINHA, C., HATTHAPANIT, K., THEPSUWAN, U.,
Comparison of reinforcing efficiency between Si-69 and Si-264 in an efficient vulcanization system,
Polym. Testing, 2005, 24, pp.439-446

- [SAE 06] SAE-OUI, P., SIRINHA, C., THEPSUWAN, U., HATTHAPANIT, K.,
Roles of silane coupling agents on properties of silica-filled polychloroprene,
European Polym. J., 2006, 42, pp. 479-486
- [SCU 01] SCURATI, A., MANAS- ZLOCZOWER, I., FEKE, D.L.,
Influence of powder surface treatment on the dispersion behaviour of silica into polymeric materials
Rubber Chem. Technol., 2001, 75
- [SCU 05] SCURATI, A., FEKE, D.L., MANAS-ZLOCZOWER, I.,
Analysis of the kinetics of agglomerate erosion in simple shear flows,
Chem. Eng. Sci., 2005, 60, pp. 6564-6573
- [SEY 99] SEYVET, O.,
Etude rhéoptique de l'imprégnation et de la dispersion d'agglomérats de silice en suspension dans des polymères,
Thèse Doct. Sciences Génie Matériaux, Sophia Antipolis : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1999
- [SHI 85] SHIGA, S., FURUTA, M.,
Processability of EPR in an internal mixer (II)-Morphological changes of carbon black agglomerates during mixing
Rubber Chem. Technol., 1985, 58, pp. 1-22
- [SLA 00] SLAVOV, S.V., SANGER, A.R., CHUANG, K.T.,
Mechanism of silation of silica with hexamethyldisilazane,
J. Phys. Chem. B, 2000, 104, pp.983-989
- [SMO 17] SMOLUCHOWSKI, M.,
Versuch einer mathematischen theorie des koagulationskineticks kolloidruider lösungen,
Z. Phys. Chem., 1917, pp. 129-168
- [STA 02] STAPLES, T.L., SHAFFER, D.G.,
Wicking flow in irregular capillaries,
Colloid Surface A, 2002, 204, pp. 239-250
- [THO 04] THORTON, C., LIU, L.,
How do agglomerates break?,
Powder Technol., 2004, 143-144, pp. 110-116
- [VAN 95] VANSANT, E.F., VAN DER VOORT, P., VRANCKEN, K.C.,
Characterization and chemical modification of the silica surface,
Amsterdam: Elsevier, 1996
- [VAN 05] VAN DE POL, C., NIJMAN, G.,
Challenge in the Processing of Silica Filled Compounds on an Industrial Scale,
International conference: European Rubber Research, Paderborn, Germany, January 25-26, 2005
- [VAS 06] VASSILEVA, N.D., VAN DEN ENDE, D., MUGELE, F., MELLEMA, J.,
Fragmentation and erosion of two-dimensional aggregates in shear flow,
Langmuir, 2007, 23, pp. 2352-2361
- [WAN 91] WANG, M.-J., WOLFF, S.,
Filler-elastomer interactions. Part V. Investigation of the surface energies of silane-modified silicas,
Rubber Chem. Technol., 1991, 65, pp.715-735
- [WOL 94] WOLFF, S., WANG, M.J., TAN, E.H.,
Surface energy of fillers and its effect on rubber reinforcement,
Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1994, 47, pp. 780-798
- [YAM 96] YAMADA, H., MANAS-ZLOCZOWER, I., FEKE, D. L.,
Influence of matrix infiltration on the dispersion kinetics of carbon black agglomerates,
Powder Technol., 1996, pp. 1-12
- [YAM 97] YAMADA, H., MANAS-ZLOCZOWER I., FEKE, D. L.,
Influence of matrix infiltration on the dispersion kinetics of carbon black agglomerates,
Powder Technol., 1997, 92, pp. 163-169

- [YAM 98]** YAMADA, H., MANAS-ZLOCZOWER I., FEKE, D. L.,
Observation and analysis of the infiltration of polymer liquids into carbon black agglomerates,
Chem. Eng. Sci., 1998, 53, pp. 1963-1972
- [YOU 04]** YOUNG, W.-B.,
Analysis of capillary flows in non-uniform cross-sectional capillaries,
Colloid Surface A, 2004, 234, pp. 123-128
- [ZAR 07]** ZARAGOCI, J.F.,
Modélisation du comportement d'une particule solide placée dans une matrice newtonienne ou viscoélastique au cours d'un écoulement de cisaillement simple,
Rapport de stage, Sophia Antipolis : Ecole des Mines de Paris, 2007

ANNEXE

CALCUL DE L'AUTOECHAUFFEMENT DANS LE DISPOSITIF CONTRA-ROTATIF

Pour estimer l'autoéchauffement du SBR 25E dans le dispositif quel que soit le taux de cisaillement, nous avons fait un bilan thermique dans la cellule de cisaillement. La Figure A-1 représente la cellule de cisaillement du dispositif contra-rotatif.

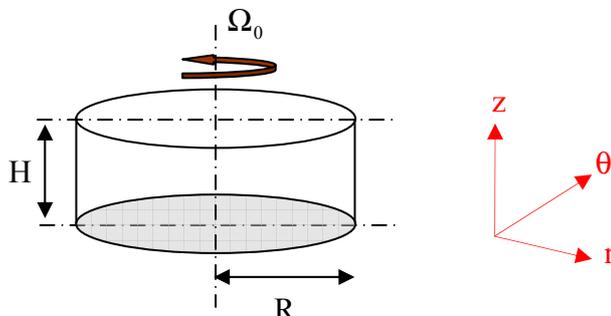


Figure A- 1: Schéma de la cellule de cisaillement du dispositif contra-rotatif

Cinématique

Dans la cellule, le champ de vitesse s'écrit :

$$\begin{cases} u = 0 \\ v = r \Omega(z) \\ w = 0 \end{cases}$$

Le tenseur des vitesses de déformation s'écrit alors :

$$\dot{\epsilon} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{r}{2} \frac{d\Omega(z)}{dz} \\ 0 & \frac{r}{2} \frac{d\Omega(z)}{dz} & 0 \end{bmatrix}$$

Calcul du tenseur des contraintes

$$\sigma = -pI + 2K(2I_2)^{\frac{m-1}{2}} \dot{\epsilon}$$

avec I le tenseur unité, I_2 l'invariant du tenseur des contraintes $I_2 = \sum_{ij} \epsilon_{ij}^2$ soit

$I_2 = \frac{1}{2} \left(r \frac{d\Omega(z)}{dz} \right)^2$, p la pression hydrostatique, K la consistance du matériau et m son indice de pseudo-plasticité.

Le tenseur des contraintes s'écrit alors $\sigma = \begin{bmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & Kr \frac{d\Omega}{dz} \left(\frac{rd\Omega}{dz} \right)^{m-1} \\ 0 & Kr \frac{d\Omega}{dz} \left(\frac{rd\Omega}{dz} \right)^{m-1} & -p \end{bmatrix}$

L'équilibre dynamique des forces dans le système s'écrit :
 $\text{div}\sigma + \rho g - \rho \gamma = 0$

Aucune force n'est appliquée ($\rho g = 0$) et on néglige l'inertie du système ($\rho \gamma = 0$). Alors,

$$\text{div}\sigma = 0, \text{ soit: } \begin{cases} -\frac{\partial p}{\partial r} = 0 \\ \frac{\partial}{\partial z} \left[Kr \frac{d\Omega}{dz} \left(\frac{rd\Omega}{dz} \right)^{m-1} \right] = 0 \\ -\frac{\partial p}{\partial z} \end{cases}$$

D'où $\Omega = \Omega_0 \frac{z}{h}$

Le tenseur des contraintes peut alors se réécrire: $\sigma = \begin{bmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & K \left(r \frac{\Omega_0}{h} \right)^m \\ 0 & K \left(r \frac{\Omega_0}{h} \right)^m & -p \end{bmatrix}$

Equation locale de la chaleur

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \dot{\omega} - q$$

avec ρc la capacité calorifique du matériau, $\frac{\partial T}{\partial t}$ la variation locale de température, $\dot{\omega}$ la puissance dissipée ($\dot{\omega} = \sigma : \dot{\epsilon}$) et q la conduction du matériau ($q = -k \overrightarrow{\text{grad}} T$)

On considère qu'il n'y a conduction que dans l'épaisseur de l'échantillon. Soit :

$$\overrightarrow{\text{grad}T} \begin{cases} 0 \\ 0 \\ \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\bar{T} - T_p}{H} \end{cases} \quad \text{avec } \bar{T} \text{ la température moyenne au sein du matériau et } T_p \text{ la température}$$

des plateaux en verre, que l'on suppose parfaitement régulée.

Équation globale de la chaleur

En considérant que la conduction se fait vers les deux plateaux de rayon R, l'équation de la chaleur dans tout le volume de l'échantillon s'écrit:

$$\rho c V \frac{\partial \bar{T}}{\partial t} = \int_V K \left(r \frac{\Omega_0}{h} \right)^{m-1} r dr d\theta dz - 2k(2\pi R^2) \frac{\bar{T} - T_p}{H}$$

$$\text{Soit, en intégrant sur le volume: } \frac{d\bar{T}}{dt} = \frac{2K}{\rho c} \left(\frac{\Omega_0}{H} \right)^{m+1} \frac{1}{m+3} R^{m+1} - \frac{4k}{\rho c} \frac{\bar{T} - T_p}{H^2}$$

En intégrant cette dernière expression et en faisant l'approximation que K est indépendant de la température, on obtient:

$$\bar{T} - T_p = \left[(\bar{T}_0 - T_p) - \frac{KH^2}{2(m+3)k} \right] e^{-\frac{4k}{\rho c H^2} t} + \frac{KH^2}{2(m+3)k} \left(\frac{\Omega_0 R}{H} \right)^{m+1}$$

avec \bar{T}_0 la température moyenne initiale dans le système

Lorsque t tend vers l'infini, le premier terme de cette équation s'annule. On obtient alors:

$$\bar{T} = T_p + \frac{KH^2}{2(m+3)k} \left(\frac{\Omega_0 R}{H} \right)^{m+1}$$

CARACTERISATION IN-SITU DES MECANISMES DE DISPERSION DE LA SILICE DANS UNE MATRICE ELASTOMERE SOUMISE A UN CISAILLEMENT

RESUME

Nous avons identifié, à l'aide d'un dispositif rhéo-optique contra-rotatif, les mécanismes de dispersion d'agglomérats de silice de précipitation (Z1115MP et Z1165MP) immergés dans une matrice visco-élastique (SBR 25E) soumise à un cisaillement et déterminé les paramètres clés qui jouent un rôle dans le processus de dispersion. Les effets de la nature de la silice, du greffage des agglomérats par un agent de recouvrement silane, de leur infiltration par les chaînes polymères et de la concentration en charges sur les critères et mécanismes de dispersion ont été étudiés. Les principaux résultats sont:

- La silice Z1165MP se disperse via un mécanisme de rupture et la silice Z1115MP via un mécanisme de désintégration. Ces deux mécanismes interviennent à partir d'une contrainte hydrodynamique critique. La silice Z1165MP est plus difficile à disperser que la silice Z1115MP. Les différences de mécanismes et de critères critiques de dispersion sont discutées en terme d'organisation structurale des silices.
- Le greffage de la silice Z1115MP par un agent de recouvrement ne modifie pas le mécanisme observé mais réduit considérablement la cohésion des agglomérats et donc les contraintes hydrodynamiques critiques pour leur désintégration.
- Lorsque les agglomérats de silice Z1115MP sont intégralement infiltrés par la matrice élastomère, un nouveau mécanisme de dispersion est observé: le délitement. Il intervient à partir d'une contrainte hydrodynamique critique, directement proportionnelle au rayon des agglomérats.
- En milieu concentré, les deux types de silice se dispersent par des arrachements successifs de fragments induits par les collisions. Dans les mêmes conditions hydrodynamiques, la cinétique de dispersion d'un agglomérat de silice Z1165MP est cinq fois plus lente qu'un agglomérat de silice Z1115MP de même taille.

Tous ces résultats apportent des informations pertinentes sur les effets de différents paramètres sur les mécanismes de dispersion de la silice lors du procédé industriel de mélangeage.

Mots clés: rhéo-optique, silice, élastomère, silane, dispersion, infiltration, désintégration, délitement.

IN-SITU CHARACTERIZATION OF THE DISPERSION OF SILICA IN AN ELASTOMER MATRIX SUBMITTED TO SHEAR

ABSTRACT

We identified, using a rheo-optical counter-rotating device, the dispersion mechanisms of precipitated silica agglomerates (Z1115MP and Z1165MP) immersed in a visco-elastic matrix (SBR 25E) submitted to shear and determined the key parameters affecting the dispersion process. The effects of the silica type, the agglomerate grafting with a silane covering agent, their infiltration by polymer chains and the filler concentration on the mechanisms and criteria of dispersion were studied. The main results are:

- Z1165MP agglomerates disperse via a rupture mechanism and Z1115MP agglomerates via a disintegration mechanism. Both mechanisms occur at a critical hydrodynamic stress. Z1165MP is more difficult to disperse than Z1115MP. The differences in mechanisms and criteria of dispersion are discussed in terms of structural organization of silica.
- The grafting of Z1115MP agglomerates with a covering agent does not modify the dispersion mechanism but decreases considerably the agglomerate cohesion thus reducing the critical stress for disintegration.
- When Z1115MP agglomerates are fully infiltrated by the elastomer matrix, a new dispersion mechanism is observed: dislocation. It occurs at a critical hydrodynamic stress which is directly proportional to the agglomerate radius.
- In a concentrated medium, both silica types disperse via successive removals of fragments induced by collision. In similar hydrodynamic conditions, the dispersion kinetics of a Z1165MP agglomerate are five times slower than for a same size Z1115MP agglomerate.

All those results bring essential information on the effects of different parameters on dispersion mechanisms of silica during the industrial mixing process.

Key words: rheo-optics, silica, elastomer, silane, dispersion, infiltration, disintegration, dislocation.