



**HAL**  
open science

# Étude rhéo-optique des mécanismes de dispersion du noir de carbone dans des élastomères

Véronique Collin

► **To cite this version:**

Véronique Collin. Étude rhéo-optique des mécanismes de dispersion du noir de carbone dans des élastomères. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004. Français. NNT : 2004ENMP1168 . tel-00443609

**HAL Id: tel-00443609**

**<https://pastel.hal.science/tel-00443609>**

Submitted on 31 Dec 2009

**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.





## REMERCIEMENTS



Ce travail a été effectué au Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris à Sophia Antipolis. Je remercie le directeur Monsieur *Benoît Legait* ainsi que la direction du CEMEF de m'avoir permis de réaliser cette thèse. Je remercie également *Patrick Navard* de m'avoir accueillie dans son groupe de recherche Physico-Chimie des Polymères (PCP) ainsi que pour sa confiance et ses conseils avisés. Enfin je remercie *Edith Peuvrel-Disdier*, ma directrice de thèse. C'est toujours avec beaucoup de disponibilité et de gentillesse qu'elle a encadré mon travail.

Je suis très reconnaissante à *M. Jean Leblanc* qui a bien voulu accepter la présidence du jury et la mission de rapporteur. Merci à *Messieurs Jean-Yves Cavaillé* (deuxième rapporteur), *Andreas Limper* et *Patrick Navard* d'avoir accepté de juger mon travail et pour l'intérêt qu'ils lui ont porté. Enfin j'adresse un merci chaleureux à *Messieurs Bernard Cantaloube* et *Alain Coupard* qui ont assuré un suivi industriel idéal de mon travail de thèse de par leurs encouragements, leur compétence ou la pertinence de leurs remarques tout au long de ma thèse jusqu'à son manuscrit.

Par ailleurs je remercie les personnes à l'origine du projet européen ROTOR (programme "Competitive and Sustainable Growth") dans lequel ma thèse s'est inscrite, la commission européenne pour son soutien financier ainsi que l'ensemble des partenaires du projet pour leur collaboration (ThyssenKrupp Elastomertechnik, Michelin, Optigrade-TechPro, Polyflow, Snecma Propulsion Solide, Cesame (Université Catholique de Louvain UCL) et l'Université Technique de Lodz TUL). Merci d'avoir fait coexister une bonne ambiance de travail et une franche camaraderie.

Je tiens à remercier *Bernard Cantaloube*, *Stephan Otto*, *Oliver Randl*, *Eric Slachmuylders* puis *Arnaud Lapra* pour leur accueil chaleureux et plein de bons conseils lors de mes déplacements chez Michelin. Merci aussi à *S. Patlazhan* pour son aide dans l'interprétation des résultats concernant l'infiltration.

Aucun travail de recherche ne peut se faire sans aide, qu'elle soit technique, ici au Cemef (*Roland*, *Francis*, *Alain* et les autres de l'atelier qui m'ont appris entre autre à discerner un filetage d'un rivetage enfin bref que d'après eux j'étais bien une femme !) ou chez Michelin (*Christiane Talon*), qu'elle soit administrative (*Patrick Coels*, *Geneviève*, *Marie-F* et *Sylvie*, *Brigitte* et *Sylvie*) ou encore seulement attentive (*Nöelle B.*).

Une pensée particulière à *Yves Rémond*, mon « prof préféré », qui a toujours su m'encourager au mieux et *René Muller* qui m'a transmis l'envie de faire de la recherche, et de bien la faire.

Je renouvelle tout mon attachement aux « kekos » du CEMEF, avec qui je n'ai pas fait que partager un bureau et une promo (*Riri, Gros Dimier, Cyrillus et Mystère H*), mais aussi mes déboires et bien d'autres choses encore. Je leur souhaite bonne chance pour la suite. Merci *Matthieu* de m'avoir attendu avant de soutenir...t'es un vrai pote. Merci aussi à *Lolo, Clairette* et *Céline*. Une spéciale dédicace pour *Sylvie*, qui partageait non seulement mon attachement au personnage légendaire de **Calimero** mais aussi cette salle bleu-nuit de manip où l'on a passé des heures à régler, pleurer...mais bien rire aussi finalement !

Merci à mes *amis* et mes *partenaires du volley* pour ne pas m'avoir demandé trop souvent d'expliquer ce que je faisais....

Mention spéciale au *soleil* de la région et à ses *merveilles* qui m'ont souvent permis de me lever le coeur léger, motivée...

Surtout, merci à *Vincent* qui partage ma vie, ce qui n'est pas une mince affaire, qui a vécu ce travail et l'a accompagné par des attentions quotidiennes.

Enfin j'adresse toute mon affection à *mes parents*. Malgré mon éloignement depuis de (trop) nombreuses années, leur confiance, leur tendresse me portent tous les jours. Est-ce si difficile de dire ces choses? Oui, je vous aime.

Pardon à ceux que j'aurais oubliés. Merci à tous.

---

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>I Problème posé</b>	<b>1</b>
<b>II Contexte industriel</b>	<b>2</b>
<b>III Démarche</b>	<b>2</b>
<b>Chapitre 1 : BIBLIOGRAPHIE GENERALE</b>	<b>5</b>
<b>I Généralités sur la formulation du caoutchouc</b>	<b>5</b>
<b>II La dispersion des charges</b>	<b>7</b>
II.1 Les différentes échelles de taille de la charge	7
II.2 Les caractéristiques de la charge	8
<b>III Mélangeage, dispersion et distribution</b>	<b>9</b>
III.1 Le mélangeur interne	9
III.2 Les étapes du mélangeage	10
III.3 Les mécanismes de dispersion dans le mélangeur	12
III.3.1 La rupture	13
III.3.2 Le modèle «onion peeling»	13
<b>IV Dispersion en rhéo-optique</b>	<b>14</b>
IV.1 Observation de la dispersion dans les liquides newtoniens	14
IV.1.1 Dispositifs expérimentaux	14
IV.1.2 Mécanismes de dispersion : érosion et rupture	15
IV.1.3 Lois cinétiques d'érosion	16
IV.1.4 Influence de l'infiltration de la matrice dans la charge	16
IV.2 Observation de la dispersion dans les élastomères	17
<b>V Analyse critique</b>	<b>18</b>
V.1 Les nombreux paramètres entrant en jeu	18
V.2 Les ambiguïtés de la littérature et leurs conséquences	20
V.3 Apports et limites de la littérature	20
V.3.1 Études en mélangeur	20
V.3.2 Études en rhéo-optique	21
<b>VI Conclusion et choix des axes de recherche</b>	<b>22</b>
<b>Chapitre 2 : PRODUITS, CARACTERISATION ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	<b>23</b>
<b>I Produits et Caractérisation</b>	<b>23</b>
I.1 Les matrices polymères	23
I.1.1 Élastomères liquides	23
I.1.2 Les élastomères	25
I.1.2.1 Caractéristiques des élastomères	26
I.1.2.2 Rhéologie des élastomères	26
I.2 Les granulés de charge	27
I.2.1 Noir de carbone	28
I.2.2 Silice	28
I.2.3 Porosité des charges	29
I.2.4 Billes de verre	30

---

<b>II</b>	<b>Techniques expérimentales</b>	<b>31</b>
II.1	Outils de rhéo-optique utilisés	31
II.1.1	Le rhéomètre transparent contra-rotatif	31
II.1.1.1	Principe de l'appareil	31
II.1.1.2	Préparation des échantillons	33
II.1.1.3	Incertitude de mesure sur le taux de cisaillement appliqué	34
II.1.2	La cellule de mise en pression	35
II.1.2.1	Principe de l'appareil	35
II.2	Outils de mélangeage pour l'étude en milieu concentré	36
II.2.1	Le mélangeur interne	36
II.2.2	Le viscosimètre Mooney (essais réalisés chez Michelin)	36
II.2.2.1	Échantillonnage	36
II.2.2.2	Description du viscosimètre Mooney	37
II.2.2.3	Protocole expérimental	37
II.3	Outils d'analyse	38
II.3.1	L'analyse d'images	38
II.3.2	L'analyse Dispergrader	39
II.3.2.1	Quantification de l'état de dispersion (principe)	39
II.3.2.2	Échantillonnage	40
<b>Chapitre 3 : ÉTUDE DE L'INFILTRATION DE LA CHARGE PAR LA MATRICE</b>		<b>41</b>
<b>I</b>	<b>Étude de l'infiltration d'amas de silice par une matrice</b>	<b>42</b>
I.1	Littérature : Modèle d'infiltration de Bohin pour les fluides newtoniens	42
I.2	Partie expérimentale	43
I.2.1	Dispositif expérimental	43
I.2.2	Produits utilisés	44
I.3	Résultats	44
I.3.1	Cinétique d'infiltration pour un fluide élastomère	44
I.3.2	Définition des temps caractéristiques de l'infiltration	46
I.3.3	Cinétique d'infiltration pour les trois élastomères à 140°C	47
I.4	Discussion et conclusion	48
<b>II</b>	<b>Effet de paramètres intrinsèques sur l'infiltration</b>	<b>49</b>
II.1	Littérature dans les fluides newtoniens de faible viscosité	49
II.2	Résultats	49
II.2.1	Effet des caractéristiques de la charge	49
II.2.1.1	Effet de la taille des amas de silice Z1115	49
II.2.1.2	Effet de la taille des porosités $D_p$	52
II.2.2	Effet de la viscosité du polymère	52
II.2.2.1	Effet de la viscosité pour les fluides PDMS	52
II.2.2.2	Effet de la viscosité pour les fluides PIB	53
II.2.2.3	Interprétation des résultats pour l'effet de la viscosité PDMS/PIB	54
II.2.2.4	Effet de la masse molaire des mélanges de PIB	55
II.2.2.5	Effet de la viscosité pour un élastomère via l'effet de la température	56
II.2.2.6	Conclusion sur l'effet de la viscosité sur l'infiltration	57
II.3	Conclusion	57
II.4	Application à l'étude de la dispersion du noir de carbone	58
<b>III</b>	<b>Effet de paramètres externes sur l'infiltration</b>	<b>59</b>
III.1	Littérature dans les fluides newtoniens de faible viscosité	59
III.2	Partie expérimentale	59
III.3	Résultats	60
III.3.1	Effet du cisaillement	60
III.3.1.1	Cas d'un fluide newtonien : PDMS (94 Pa.s)	60





<b>II Effet de la nature de l'élastomère et des caractéristiques du noir de carbone sur les mécanismes de dispersion observés in-situ</b>	<b>93</b>
II.1 Résumé	93
II.2 Introduction	94
II.3 Partie bibliographique	94
II.3.1 Effet du noir sur la dispersion	94
II.3.1.1 Études en mélangeur	94
II.3.1.2 Étude en rhéo-optique	97
II.3.2 Effet de l'infiltration sur la dispersion dans les fluides newtoniens	97
II.3.3 Effet de la nature de la matrice sur la dispersion	100
II.3.3.1 Études rhéo-optiques	100
II.3.3.2 Études en mélangeur	100
II.4 Partie expérimentale	101
II.5 Résultats et discussion	101
II.5.1 Identification des mécanismes pour un même noir N234	101
II.5.1.1 Les mécanismes dans le SBR : Rupture et érosion	101
II.5.1.2 Les mécanismes dans le BR : Érosion	102
II.5.1.3 Les mécanismes dans l'EPDM : Érosion	102
II.5.1.4 Conclusion sur les mécanismes dans les trois élastomères (SBR, BR, EPDM)	103
II.5.2 Effet du noir de carbone sur la rupture et l'érosion dans le SBR	103
II.5.2.1 Effet sur la rupture	103
II.5.2.2 Effet sur l'érosion	104
II.5.2.3 Discussion sur l'effet de structure et de surface du noir de carbone sur l'érosion	106
II.5.2.3.1 Détermination d'une loi empirique pour l'effet des caractéristiques sur $\alpha$	106
II.5.3 Effet de l'élastomère sur la Dispersion	108
II.5.3.1 Comparaison des cinétiques d'érosion dans le <b>BR</b> et le <b>SBR</b>	108
II.5.3.1.1 Cinétiques d'érosion dans le BR	108
II.5.3.1.2 Comparaison des cinétiques dans le SBR et le BR	109
II.5.3.1.3 Discussion	110
II.5.3.2 Effet de l'infiltration sur la cinétique d'érosion dans le BR	111
II.5.3.2.1 Effet du temps de prémouillage $t_i$ sur l'érosion	111
II.5.3.2.2 Effet d'une infiltration totale	112
II.5.3.2.3 Discussion	113
(a) Effet de l'épaisseur infiltrée sur le taux d'érosion	113
(b) Comparaison entre le BR et le SBR pour $t_i=0$	115
(c) Comparaison des cinétiques d'érosion obtenues à celles de la littérature	116
II.5.3.3 Comparaison des cinétiques d'érosion entre BR et EPDM	117
II.5.3.3.1 Cinétiques d'érosion dans l'EPDM	117
II.5.3.3.2 Comparaison des cinétiques d'érosion dans l'EPDM et le BR	118
II.5.3.3.3 Discussion- Effet de l'élasticité	119
(a) Comparaison avec la littérature	119
(b) Effet de l'élasticité sur le mouvement de l'amas	119
(c) Effet de l'élasticité sur la contrainte normale exercée sur l'amas	120
(d) Effet de l'élasticité sur l'érosion	121
II.6 Conclusion	122

## Chapitre 5 : ÉTUDE DES MECANISMES DE DISPERSION EN MILIEU CONCENTRE

### – COMPARAISON RHEO-OPTIQUE / MELANGEURS 123

<b>I Étude rhéo-optique qualitative et quantitative des mécanismes de dispersion en milieu concentré d'un amas de noir de carbone dans un polymère</b>	<b>125</b>
I.1 Résumé	125
I.2 Introduction	125
I.3 Littérature : Dispersion en milieu concentré	126
I.4 Partie expérimentale	127
I.4.1 Procédures expérimentales	128
I.5 Résultats et discussion	129
I.5.1 Mécanismes en milieu concentré dans un fluide Newtonien	129

I.5.1.1	Identification des mécanismes de collision	129
I.5.1.2	Quantification de l'érosion –contact	130
I.5.1.2.1	Effet du taux de cisaillement sur la cinétique d'érosion	130
I.5.1.2.2	Effet de la concentration	132
I.5.1.2.3	Effet de la taille des billes	133
(a)	Effet de la taille de la bille à même concentration en billes	133
(b)	Effet de la taille de la bille à même nombre de billes	135
I.5.1.3	Effet de la fréquence de collision sur la cinétique	135
I.5.1.4	Discussion et conclusion	136
I.5.2	Mécanismes en milieu concentré dans un élastomère	136
I.5.2.1	Identification des mécanismes de collision dans le SBR	136
I.5.2.2	Quantification de l'érosion –contact	137
I.6	Conclusion	138
<b>II</b>	<b>Étude de la dispersion de manière indirecte dans un viscosimètre Mooney dans un élastomère concentré en noir de carbone</b>	<b>139</b>
II.1	Résumé	139
II.2	Introduction	140
II.3	Partie expérimentale	140
II.3.1	Principe des essais	140
II.3.2	Essais réalisés	140
II.4	Résultats	142
II.4.1	Cinétique de dispersion pour V=2 rpm	142
II.4.1.1	Données « brutes » fournies par le Dispergrader	142
II.4.1.2	Calcul du diamètre moyen des amas à partir des données Dispergrader	143
II.4.1.3	Calcul du volume érodé par amas à partir des données Dispergrader	144
II.4.2	Effet de la contrainte	145
II.5	Comparaison rhéo-optique / Mooney	146
II.5.1	Cinétique de dispersion	146
II.5.2	Effet de la contrainte	147
II.6	Conclusion	148
<b>III</b>	<b>Simulation de la dispersion dans un mélangeur industriel</b>	<b>149</b>
III.1	Modèle de dispersion pour le couple SBR / N234	149
III.1.1	Modèle de rupture	150
III.1.2	Modèle d'érosion	150
III.1.3	Modèle de mélangeage	150
III.2	Validation du modèle de mélangeage : Comparaison à une cinétique réelle	152
III.2.1	Cinétique en mélangeur effectuée et fournie par Michelin	152
III.2.1.1	Principe de l'essai en mélangeur industriel	152
III.2.1.2	Cinétique de dispersion en mélangeur : Analyse Dispergrader	152
III.2.2	Comparaison entre cinétique réelle en mélangeur et simulation	154
III.3	Applications	155
III.3.1	Détermination d'une température moyenne de mélangeage	155
III.3.1.1	Intérêt	155
III.3.1.2	Résultat	156
III.3.2	Simulation de la dispersion en fonction de la génération d'agglomérats dans le mélange	157
III.3.2.1	Intérêt	157
III.3.2.2	Résultat	158
III.3.3	Simulation de la dispersion en fonction de la nature du noir de carbone	159
III.3.3.1	Intérêt	159
III.3.3.2	Résultat	159
III.4	Conclusion	160
	<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b>	<b>161</b>
	<b>REFERENCES</b>	<b>163</b>
	<b>ANNEXES</b>	<b>169</b>



# NOTATIONS

## Abréviations

B1 B2	Billes de verre de tailles différentes
BET	Brunauer, Emmett et Teller - Indice d'adsorption d'azote
BIT	Black Incorporation Time
BR	Polybutadiène
CDBP	Indice d'absorption de dibutylphtalate après traitement mécanique
CTAB	Indice d'adsorption de cetyl trimethyl ammonium bromide
CR	Coefficient de remplissage
DBP	Indice d'absorption de dibutylphtalate
DCP	Mesure par sédimentation centrifuge
DR	Dispersion rate
E	Axe d'écoulement
EPDM	Terpolymère éthylène-propylène-diène
G	Axe de gradient de cisaillement
GPC	Chromatographie par perméation de gel
IS2	Indice d'absorption de mercure IS2
N234 N326 N347 N234 N772	Noirs de carbone selon la norme ASTM
NI2	Indice d'adsorption d'iode (mg/g)
NR	Caoutchouc naturel
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PIB	Polyisobutylène
PMMA	Polyméthylmétacrylate
PS	Polystyrène
SBR	Copolymère styrène-butadiène
TiO <sub>2</sub>	Dioxyde de titane
V	Axe de vorticité
Z1115 Z1165	Silices précipitées de chez RHODIA

## Lettres romaines

a	Surface spécifique (surface totale de la particule par unité de volume)
a <sub>v</sub>	Surface mouillée par unité de volume dans une porosité
b	Taille des fragments détachés (rayon)
c	Concentration volumique en projectiles
C	Force de cohésion interagrégats
Ca	Nombre capillaire

---

$d$	Diamètre des particules élémentaires
$D_i$	Diamètre de l'amas de la classe de taille $i$
$D_m$	Diamètre moyen des amas de taille $D_i \in [3, 57 \mu\text{m}]$
$D_p$	Diamètre moyen des agrégats
$D_0$	Diamètre initial de l'amas
$e$	Épaisseur du film d'élastomère
$E_V^T$	Essai Mooney à la température $T$ et vitesse du rotor $V$
$F(X)$	Fonction de Bohin pour la cinétique d'infiltration
$F_{\text{COH}}$	Force de cohésion
$F_H$	Force hydrodynamique
$F_{H\text{Fragment}}$	Force hydrodynamique maximale subie par le fragment
$F_{HN}$	Composante normale de la force hydrodynamique exercée sur une sphère
$G'$	Module élastique
$G''$	Module visqueux
$H$	Entrefer entre les deux plateaux du contrarotatif
$H_i$	Force interparticulaire moyenne
$I_p$	Indice de polymolécularité
$k, k_1, k_2, k_3, k'$	Constantes d'érosion (pentes des cinétiques d'érosion)
$K$	Paramètre de dispersibilité
$L_p$	Profondeur du champ de cisaillement à l'intérieur de l'amas
$m$	Exposant de la dépendance du nombre de liens avec la taille de l'amas
$M_{c2}^{c1}$	Mélanges de PIB à concentration $c1$ en PIB1 et $c2$ en PIB2
$ML_{1+4 (100^\circ\text{C})}$	Viscosité Mooney (valeur du couple à $100^\circ\text{C}$ après 1 min de préchauffage et 4 min de rotation dans le viscosimètre Mooney)
$M_n$	Masse molaire en nombre
$M_w$	Masse molaire en poids
$n$	Nombre de projectiles par unité de volume
$n_{be}$	Nombre de projectiles dans l'échantillon
$n_i$	Nombre d'amas de taille $D_i$
$n_0$	Nombre total d'amas au temps initial
$N$	Nombre de tours de rotor
$N_b$	Nombre de liaisons à rompre pour détacher un fragment
$N_t$	Nombre de fragments détachés au temps $t$
$p$	Perméabilité
$P$	Pression
$P_{\text{extérieure}}$	Pression hydrostatique
$Q$	Débit dans les porosités
$r$	Position radiale de l'amas dans le contra-rotatif
$R$	Rayon de l'amas
$R_C$	Rayon critique de rupture pour une contrainte donnée
$R_H$	Rayon hydraulique dans les porosités

---

$R_n$	Rayon de l'amas après n ruptures
$R_t$	Rayon de l'amas à l'instant t au cours de son érosion
$R'_t$	Rayon de l'amas non pénétré à l'instant t au cours de son infiltration
$R_0$	Rayon initial de l'amas avant érosion ou infiltration (amas sec)
$R_\infty$	Valeur du rayon de l'amas au plateau aux temps longs (modèle d'érosion de Bohin)
t	Temps
$t_{fin}$	Temps d'infiltration finale
$t_i$	Temps de préinfiltration (avant application du cisaillement)
$t_{infiltr}$	Temps d'infiltration
$t_m$	Temps de mélangeage
$t_{max}$	Temps d'infiltration totale dans le modèle d'infiltration de Bohin
$t_{MAX}$	Temps total pour infiltrer un amas
$t_r$	Temps de retard avant le début de l'infiltration
T	Température
$T_{max}$	Température maximale d'utilisation du rhéomètre contra-rotatif
$T_r$	Période de rotation de l'amas
$v_i$	Vitesse d'infiltration
$v_0$	Vitesse superficielle du fluide dans les porosités
V	Vitesse de rotation du rotor
$V_b$	Volume d'un projectile
$V_{bt}$	Volume occupé par les projectiles
$V_e$	Volume de l'échantillon
$V_i$	Volume total des amas à la déformation $\gamma_i$
$V_t$	Volume de fragments détachés au temps t
$V_0$	Volume total des amas à l'état initial
X	Paramètre du modèle de Bohin
X, Y	Notes du Dispergrader concernant l'état de dispersion

### Lettres grecques

$\alpha$	Paramètre donnant la variation du taux d'érosion avec la contrainte appliquée
$\beta$	Fraction de force hydrodynamique que subit un fragment (modèle d'érosion de Bohin)
$\gamma$	Déformation en cisaillement
$\gamma_{lv}$	Énergie superficielle
$\gamma_s$	Tension de surface d'une goutte
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement
$\dot{\gamma}_{moy}$	Taux de cisaillement moyen dans le mélangeur
$\dot{\gamma}_{max}$	Taux de cisaillement maximal dans le mélangeur
$\dot{\gamma}_p$	Taux de cisaillement dans les porosités de l'amas
$\dot{\gamma}_C^R$	Taux de cisaillement critique pour initier la rupture
$\Gamma$	Constante du modèle d'infiltration de Bohin

---

$\delta$	Épaisseur infiltrée de l'amas
$\delta_i$	Épaisseur infiltrée au temps $t_i$
$\Delta H$	Erreur sur l'entrefer
$\Delta n$	Différence d'indice de réfraction
$\Delta r$	Erreur sur la position radiale de l'amas
$\Delta\omega_{\text{inf}}$	Erreur sur la vitesse de rotation du plateau inférieur
$\Delta\omega_{\text{sup}}$	Erreur sur la vitesse de rotation du plateau supérieur
$\Delta\dot{\gamma}$	Erreur sur le taux de cisaillement
$\varepsilon$	Porosité
$\zeta$	Rapport adimensionnel du modèle hydrodynamique d'Adler et Mills
$\eta$	Viscosité
$\eta^*$	Viscosité complexe
$\eta_{\text{app}}$	Viscosité apparente
$\eta_{\text{mat}}$	Viscosité dans la matrice
$\eta_p$	Viscosité dans les porosités de l'amas
$\eta_0$	Viscosité limite
$\theta$	Angle de mouillage
$\nu$	Paramètre adimensionnel du modèle d'érosion de Scurati
$\nu_{\text{collision}}$	Fréquence de collision
$\rho$	Densité
$\rho_a$	Densité apparente des amas
$\rho_p$	Densité des particules élémentaires
$\tau$	Contrainte macroscopique
$\tau_a$	Contrainte de cisaillement appliquée
$\tau_{\text{COH}}$	Contrainte de cohésion
$\tau_C^{\text{Erosion}}$ et $\tau_C^{\text{E}}$	Contrainte critique pour initier l'érosion
$\tau_C^{\text{Rupture}}$ et $\tau_C^{\text{R}}$	Contrainte critique pour initier la rupture
$\tau_H$	Contrainte hydrodynamique
$\tau_{\text{max}}$	Contrainte maximale dans le mélangeur
$\tau_{\text{moy}}$	Contrainte moyenne dans le mélangeur
$\tau_{\text{MAX}}$	Contrainte maximale d'utilisation du rhéomètre contra-rotatif
$\phi$	Diamètre des disques d'élastomères
$\psi_0$	Angle qui représente la taille du fragment à détacher de l'amas parent
$\Phi$	Fraction volumique de solides dans les amas
$\Theta$	Paramètre adimensionnel du modèle d'érosion de Bohin
$\omega$	Fréquence (rad/s)
$\omega_{\text{inf}}$	Vitesse du plateau inférieur du contrarotatif
$\omega_{\text{sup}}$	Vitesse du plateau supérieur du contrarotatif

---

# INTRODUCTION

..... 1





## INTRODUCTION

L'objectif de cette thèse réside en l'étude quantitative, grâce à la rhéo-optique, des mécanismes de dispersion d'un noir de carbone dans des élastomères. Une telle approche mécanistique de la dispersion des charges dans les matrices visqueuses n'a jamais été réalisée jusqu'à présent. La détermination et la maîtrise des paramètres physiques qui sont à l'origine de la dispersion permettront de maîtriser et d'optimiser la technologie de mélangeage des élastomères en réduisant notablement la teneur résiduelle en agglomérats, agglomérats qui limitent les performances mécaniques et physiques des caoutchoucs vulcanisés.

Les questions auxquelles on va tenter de répondre sont les suivantes :

- quels sont les mécanismes de dispersion du noir de carbone dans les élastomères?
- peut-on quantifier ces mécanismes et ainsi les modéliser?
- la rhéo-optique peut-elle rendre compte de ce qui se passe dans le mélangeur?
- sachant que l'élastomère peut pénétrer dans les porosités de la charge et changer ainsi sa cohésion, quel est l'effet de cette infiltration sur les mécanismes de dispersion?
- quels sont les paramètres susceptibles d'une part d'influencer l'infiltration et d'autre part d'intervenir sur l'ensemble des mécanismes?

### I Problème posé

Depuis près d'un siècle, du noir de carbone est ajouté aux élastomères pour les renforcer. La charge se présente avant l'incorporation dans l'élastomère sous forme de granulés de l'ordre du millimètre. Pour avoir une action renforçante, on sait que la charge doit être dispersée, c'est-à-dire réduite jusqu'à la plus petite taille possible, celle de l'agrégat primaire de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Mais comment la charge se disperse-t-elle? Voilà une question à laquelle la littérature est bien incapable de répondre de manière précise [CAN 96].

Dans l'industrie du caoutchouc, une mauvaise dispersion est caractérisée par la présence en fin de mélange d'amas de charges non dispersés nommés agglomérats. Ils génèrent des effets indésirables tels qu'une baisse des performances physiques et mécaniques à l'utilisation, une augmentation des coûts de non-qualité, une répercussion sur la pollution environnementale, etc. Si on veut réduire leur quantité, la première étape consiste à comprendre comment une charge se disperse et déduire éventuellement pourquoi elle ne se disperserait pas.

D'une façon générale, les mélanges industriels sont fabriqués dans des mélangeurs internes où l'écoulement de la matrice élastomère est particulièrement complexe et n'est pas observable pendant l'opération. Les outils rhéo-optiques permettent au contraire de visualiser (optique) en temps réel le comportement d'objets sous l'effet d'un écoulement (rhéo). C'est pourquoi la rhéo-optique depuis une dizaine d'années s'est imposée comme un moyen efficace pour observer in-situ les mécanismes de dispersion des charges sous écoulement simple au sein d'un fluide.

La majorité des études rhéo-optiques réalisées jusqu'à présent sur les mécanismes de dispersion concernent des fluides newtoniens de faible viscosité. Les mécanismes de dispersion sont la rupture et l'érosion. Le polymère peut infiltrer les porosités de la charge, modifier ainsi sa cohésion et par conséquent sa dispersion. Une étude qualitative récente réalisée au CEMEF grâce au développement d'un rhéomètre contra-rotatif transparent a mis en évidence d'autres mécanismes de dispersion cette fois dans des matrices élastomères.

L'objectif de nos travaux consistait à approfondir cette première étude innovante et plus réaliste pour l'industrie du caoutchouc dans les élastomères à forte viscosité. En effet au sein de ces fluides, les mécanismes sont loin d'être quantifiés et les phénomènes physiques qui gouvernent la dispersion, eux, loin d'être compris.

## **II Contexte industriel**

Cette thèse s'inscrit dans un projet européen intitulé ROTOR. L'objectif de ce projet consiste à concevoir par calcul une nouvelle génération d'outils dans le domaine du mélangeage du caoutchouc. Il a pour ambition d'associer les connaissances scientifiques sur la dispersion avec la simulation numérique pour modéliser l'écoulement dans un mélangeur afin d'optimiser la géométrie des rotors. Cette géométrie devra être capable de diminuer la teneur en agglomérats dans les mélanges industriels et d'améliorer ainsi les propriétés du produit final (résistance mécanique des pièces techniques en caoutchouc, usure et propriétés en fatigue des pneumatiques).

Ce travail est une des clés de voûte de ce projet : elle se situe complètement en amont. Car avant de modéliser, il faut comprendre les phénomènes, les quantifier et extraire des lois pertinentes de cinétiques de dispersion. Ces lois intégrées à la simulation numérique devront permettre de connaître l'efficacité d'une géométrie de rotors quant à l'état de dispersion de la charge.

Une partie de nos travaux ont été traités en collaboration avec Michelin pour les expériences et l'Université Catholique de Louvain (UCL) et Polyflow pour la simulation numérique.

## **III Démarche**

Atteindre facilement une bonne dispersion dépend du comportement de l'élastomère, de la charge, de leurs interactions et de la procédure de mélangeage. Comprendre le processus de mélangeage requiert une considération de tous ces aspects.

La première partie de ce manuscrit présente donc une bibliographie générale relative au mélangeage et de la dispersion de la charge. Du fait de l'étendue du domaine, seuls les aspects essentiels sont présents dans ce chapitre. D'autres points plus détaillés dans des travaux publiés

sont repris dans les chapitres suivants lorsque nos résultats expérimentaux sont confrontés à la littérature correspondante.

Ce **chapitre 1** permet de faire le bilan de tous les paramètres qui entrent en jeu lors de la dispersion. Il donne un état de l'art de ce qui existe, le commente et conclut sur ce qu'il est nécessaire d'approfondir.

Ceci nous conduit logiquement au programme expérimental à réaliser pour répondre aux questions encore en suspens aujourd'hui comme par exemple :

- Peut-on quantifier la dispersion en rhéo-optique sur des fluides de forte viscosité?
- Les mécanismes sont-ils les mêmes en milieu dilué et concentré en charges?
- Les charges sont-elles infiltrées pendant le mélangeage et quels sont les paramètres associés?
- Enfin la comparaison des phénomènes observés en rhéo-optique est-elle possible avec la réalité observée dans un mélangeur interne?

Pour répondre, il a fallu choisir des systèmes charge-élastomère appropriés et des outils de rhéo-optique adéquats. Le **chapitre 2** traite justement de ces aspects. Il est consacré à la description des différents élastomères et charges utilisés puis à l'exposé des outils employés pour l'étude rhéo-optique de l'infiltration et des mécanismes de dispersion. Des outils de mélangeage et d'analyse d'images utilisés dans le cadre de la thèse sont également présentés. La description des outils comprend le principe de l'appareil, l'échantillonnage et l'incertitude sur la mesure. Les motivations qui nous ont amenés à choisir certains matériaux ou techniques sont également détaillées.

Les trois chapitres suivants sont consacrés aux résultats. Dans le **chapitre 3**, nous nous attachons à décrire le phénomène d'infiltration pour des charges de silice à l'aide d'une étude expérimentale approfondie et un modèle théorique proposé par l'équipe de Manas-Zloczower. Précisons dès à présent que la visualisation de l'infiltration dans un noir de carbone est impossible, d'où l'utilisation d'amas de silice pour cette étude.

En effet la littérature annonce que l'infiltration est un paramètre clé de la dispersion dans les fluides de faible viscosité. C'est pourquoi nous l'étudions ici en détail dans les élastomères. Nos cinétiques présentent des différences avec la théorie notamment l'existence d'un temps de retard avant infiltration. Cette confrontation théorie-expérience nous amène alors naturellement à chercher les causes de cette différence et à nous interroger sur l'origine physique des deux temps caractéristiques que sont le temps de retard  $t_r$  et le temps  $t_{infiltr}$  pour infiltrer la charge.

L'effet de différents paramètres intrinsèques tels la taille de la charge et des porosités sur ces deux temps caractéristiques est présenté. Puis, l'effet de la viscosité étant plus difficile à appréhender, un paragraphe complet lui est consacré.

Les paramètres intrinsèques à la charge et à l'élastomère étant étudiés en statique, il ne nous restait plus qu'à savoir dans quelle mesure des paramètres externes comme la pression hydrostatique et l'écoulement en cisaillement peuvent être moteur ou frein de cette infiltration.

A l'issue de cette étude approfondie, on est capable d'estimer l'épaisseur infiltrée de la charge sous écoulement dans un élastomère et ainsi de dire si oui ou non il y a de l'infiltration

pendant le mélangeage et en conséquence si c'est un paramètre clé pour la dispersion dans les élastomères.

Le **chapitre 4** présente l'étude rhéo-optique des mécanismes de dispersion d'un amas de noir de carbone dans des élastomères en cisaillement simple. Cela passe par l'identification de ces mécanismes puis par leur quantification et par la détermination des paramètres clés.

Un premier paragraphe traite des mécanismes de dispersion d'un amas de noir de carbone (N234) dans un élastomère donné (SBR). Rupture et érosion ont pu être observées et quantifiées. L'effet de la taille et de la contrainte sur ces mécanismes a été étudié.

A l'issue de cette partie, il est possible de tracer une courbe maîtresse d'érosion valable quelles que soient la taille initiale de l'amas et la contrainte appliquée, ce qui n'avait jamais été démontré auparavant. Cette courbe maîtresse est caractéristique du couple {N234/SBR} considéré.

Le second paragraphe s'inscrit alors naturellement dans la logique de cette étude en posant la question suivante : les mécanismes et leur quantification sont-ils les mêmes pour les autres couples élastomère-charge ? Pour tenter d'y répondre, les mécanismes ont été étudiés avec deux autres noirs de carbone (N347 et N326) et dans deux autres élastomères (EPDM et BR). On verra notamment que l'infiltration s'est alors révélée être un paramètre contrôlant le processus d'érosion.

Le chapitre précédent concerne la dispersion d'un amas isolé de noir de carbone. Or dans le mélangeur, le noir de carbone est présent à près de 20% en volume, voire beaucoup plus. Pour mieux faire le lien entre la rhéo-optique et ce qui se passe en mélangeur, il fallait observer la dispersion du noir de carbone en milieu concentré.

La difficulté liée à l'opacité a été contournée dans le **chapitre 5** en utilisant des billes de verre transparentes qui permettent de continuer à visualiser l'amas de noir de carbone sous cisaillement même si la matrice est fortement chargée. Nous montrons dans un premier paragraphe les résultats concernant la dispersion de cet amas dans une matrice élastomère fluide chargée de billes de verre. Les mécanismes de rupture et érosion par collision deviennent prépondérants. L'effet de la fréquence de collision sur le taux d'érosion a été mis en évidence.

Dans un deuxième temps, une étude a été réalisée a posteriori dans un viscosimètre Mooney où l'écoulement est, comme en rhéo-optique, un écoulement de cisaillement simple mais où le noir de carbone est présent en forte concentration. Cette étude permet de comparer les cinétiques de dispersion obtenues a posteriori en milieu concentré, à celles déterminées en rhéo-optique pour un amas isolé.

Enfin, dans une troisième étape, nous utilisons les résultats de dispersion obtenus en rhéo-optique pour prédire le comportement du noir de carbone dans un mélangeur et comparer ces cinétiques à des données obtenues a posteriori dans un mélangeur industriel où cette fois l'écoulement est plus complexe. La rhéo-optique peut-elle rendre compte de ce qui se passe dans le mélangeur?

La conclusion permet de répondre à l'ensemble des questions soulevées au début de cette recherche. L'intégration de nos résultats dans le projet ROTOR sera également présentée et des perspectives de développement proposées.

# **CHAPITRE 1 :**

## **BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE**

- I. Généralités sur la formulation des caoutchoucs..... 5**
- II. La dispersion des charges..... 7**
- III. Mélangeage, dispersion et distribution..... 9**
- IV. Dispersion en rhéo-optique..... 14**
- V. Analyse critique..... 18**
- VI. Conclusion et choix des axes de recherche..... 22**



# CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE

Ce chapitre présente une bibliographie générale sur la dispersion des charges dans les élastomères. Son but est d'explorer le monde du mélangeage et de la dispersion des charges. De part l'étendue du problème, seuls certains points sont présentés dans ce chapitre. D'autres aspects plus détaillés de la littérature sont repris dans les chapitres suivants lorsque nous confrontons nos résultats expérimentaux aux travaux antérieurs.

Un premier paragraphe porte sur la nécessité de formuler le caoutchouc. Ensuite nous présentons des généralités sur la dispersion des charges, et notamment un point sur le vocabulaire parfois ambigu lui étant associé et une attention toute particulière prêtée aux caractéristiques des charges. Viennent après les approches relatives au mélangeage qui concernent plus les aspects industriels de la dispersion avec une géométrie complexe d'écoulement dans les mélangeurs. Puis l'approche rhéo-optique est abordée avec le recensement des différents mécanismes de dispersion observés dans des écoulements de cisaillement simple. On verra notamment que la compréhension des modes de dispersion dans des écoulements complexes (mélangeur) passe d'abord par une compréhension détaillée des phénomènes dans un cas simple (rhéo-optique). Un dernier paragraphe est dédié à l'analyse critique, notamment comment faire le lien entre ce qui se passe dans le mélangeur et dans un écoulement simple.

Ce chapitre permet de recenser les paramètres qui entrent en jeu lors de la dispersion. Il donne un point de vue critique de la littérature et présente ce qui n'a pas encore été étudié. Cette démarche débouche naturellement sur les axes de recherche que l'on a choisis d'étudier.

## I Généralités sur la formulation des caoutchoucs

Sans charge ni additif, le caoutchouc aurait peu de débouchés. Pour lui conférer un certain nombre de propriétés, il y a nécessité de formuler notamment pour répondre aux fonctions suivantes [**CUR 84**, **LEB 96**, **CAN 00**] :

- améliorer les propriétés d'usage comme l'usure du pneumatique sur route ou la résistance à la rupture d'un caoutchouc en ajoutant des charges renforçantes,
- faciliter la mise en œuvre pendant les étapes de transformation, en utilisant des plastifiants,
- protéger l'élastomère contre l'oxydation, on utilise des agents antioxydants,
- et empêcher l'écoulement après sa mise en œuvre, en réticulant le caoutchouc à l'aide d'agents de vulcanisation.



La formulation résultante est schématisée en Figure 1-1. Elle se fait dans un mélangeur interne sous l'action mécanique des rotors. On obtient un mélange qui comporte en général une phase dominante d'élastomère (gomme ou matrice), 20 % en volume environ de charges, du plastifiant et des ingrédients chimiques en faible quantité.

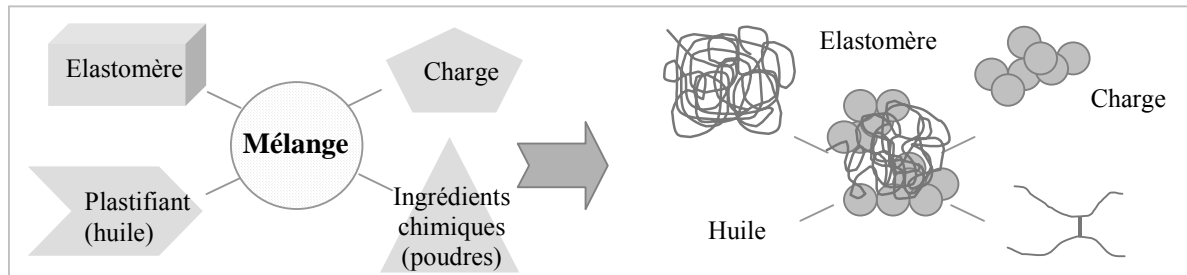


Figure 1-1 : Schéma de formulation à l'échelle macroscopique et moléculaire, d'après [CAN 00]

Dans le cadre de nos recherches, seul l'aspect dispersion de la charge dans l'élastomère est étudié. Avant l'incorporation dans l'élastomère, la charge se présente sous forme de granulés de l'ordre du millimètre. Pour avoir une action renforçante, la charge doit être dispersée, c'est-à-dire réduite jusqu'à la plus petite taille possible. En effet, le renforcement est proportionnel au nombre de liaisons charge – élastomère et il est d'autant plus effectif que cette quantité d'interface est grande. Comme l'indique la Figure 1-2, ceci ne peut avoir lieu que si la charge est de petite taille.

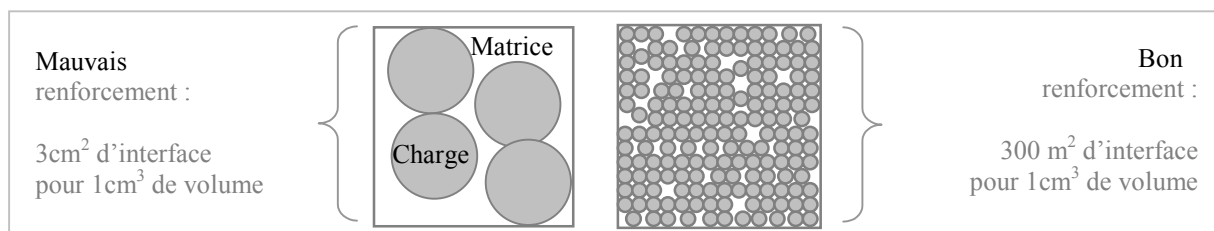


Figure 1-2 : Principe du renforcement

Une mauvaise dispersion a des effets indésirables [COR 92c] comme de faibles performances à l'utilisation, une augmentation des coûts d'usage, etc. Ces effets résultent souvent de la présence de gros amas non dispersés de charges nommés agglomérats.

Il faut obtenir moins d'agglomérats dans les mélanges et améliorer ainsi les performances du produit final : une résistance mécanique améliorée des pièces techniques en caoutchouc et une usure des pneus au niveau de la bande de roulement (Figure 1-3) réduite.



Figure 1-3 : Bande de roulement du pneu

## II La dispersion des charges

Bien disperser, c'est passer d'un granulé initial macroscopique de l'ordre du millimètre à la taille la plus basse accessible d'une centaine de nanomètres, celle d'un agrégat. Ceci s'effectue par l'exercice des forces hydrodynamiques sur le granulé de charge initialement introduit dans le mélangeur. Ce granulé au cours du mélangeage passe donc par différentes échelles de tailles qu'il est bon de rappeler ici.

### II.1 Les différentes échelles de taille de la charge

La Figure 1-4 représente les différentes échelles de taille entre la particule ultime (obtenue après fabrication de la charge sous une forme très peu dense) et le granulé de charge introduit dans le mélangeur.

Pendant le processus de fabrication du noir de carbone [BLO 87, DON 93], l'élément carbone est d'abord sous forme de PARTICULES colloïdales sphériques et d'agrégats de particules coalescées de taille colloïdale. Ces agrégats constituent la structure primaire des charges, structure indestructible. Ces AGRÉGATS de particules liées par des liaisons fortes se regroupent en amas, parfois aussi appelés agglomérats dans la littérature, assemblages résultant de liaisons plus faibles. Il s'agit de la structure secondaire des charges qui est, elle, destructible. Afin d'éviter toute confusion, nous préférons garder l'appellation d'AMAS pour le regroupement d'agrégats, l'AGGLOMÉRAT étant le noir de carbone mal dispersé en fin de mélange dans l'industrie du caoutchouc. Enfin ces amas sont regroupés en GRANULÉS.

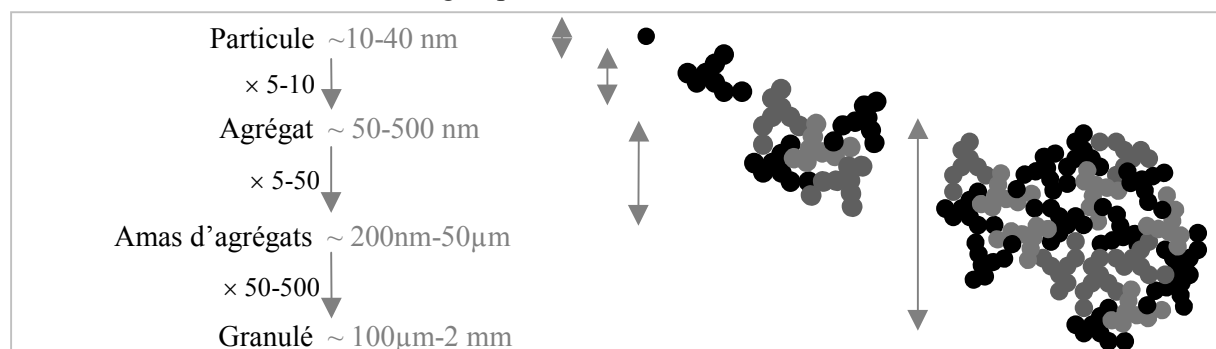


Figure 1-4 : Les différentes échelles de taille de la charge

Ce sont ces derniers objets macroscopiques, les granulés, que l'on mélange à l'élastomère car on les manipule plus aisément que les agrégats qui occuperaient un bien trop gros volume à même masse totale de noir de carbone.

C'est la taille de l'agrégat qu'il faut atteindre en mélangeage pour un renforcement optimal. La taille de la particule, elle, n'est jamais atteinte.

On parlera d'OBJET pour toute charge (granulé, agglomérat, amas, agrégat ou particule).

La qualité du renforcement est, entre autre, contrôlée par l'aptitude des granulés incorporés dans la matrice à se diviser en agrégats sous l'action du mélangeage (dispersibilité). Cette propriété est dépendante des interactions charge-élastomère, et notamment des caractéristiques de la charge.

## II.2 Les caractéristiques de la charge

Les deux principales caractéristiques d'une charge [ILE 79, BLO 87, DON 93] sont la taille de la particule élémentaire et la structure de l'agrégat. C'est d'ailleurs sur celles-ci qu'est basée la norme ASTM de description d'un noir de carbone.

Prenons le noir de carbone de référence N234. Le premier chiffre de la norme X=2 décrit la finesse de la particule associée à la SURFACE SPÉCIFIQUE DÉVELOPPÉE. Plus la finesse est grande, plus la taille de la particule est faible et plus la surface spécifique développée dans un volume fixé est grande. Différentes techniques permettent de la caractériser. Elles sont basées sur l'adsorption de molécules spécifiques à la surface de la charge :

- la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) détermine la quantité d'azote adsorbé,
- l'adsorption d'iode ( $\text{NI}_2$ ) est une méthode plus simple mais affectée par la chimie de surface,
- enfin la CTAB (Cetyl trimethyl ammonium bromide) repose sur l'adsorption d'une molécule plus grosse que celle d'azote. Elle mesure donc une surface spécifique qui est accessible à de grosses molécules et donc plus proche de celle accessible aux élastomères.

Le deuxième chiffre de la norme Y=3 décrit la STRUCTURE DE L'AGRÉGAT. C'est une notion plus difficile à appréhender. Elle représente la façon dont les particules de noir de carbone s'empilent pour former des agrégats et rend ainsi compte du degré d'encombrement et d'irrégularité des agrégats. Plus la structure est grande, plus l'agrégat passe d'un assemblage compact de particules à un assemblage plus irrégulier avec des branchements ce qui diminue la capacité d'empilement des agrégats et donc diminue la densité des amas d'agrégats.

La structure est exprimée en ml/100g, ce qui correspond au volume de liquide (DBP : Dibutylphtalate) requis pour remplir les vides entre agrégats résultant de la structure. Si un traitement mécanique est appliqué au noir avant la mesure (Crushed DBP), cette méthode ne prend en compte que les structures primaires.

La figure suivante illustre ces notions de surface développée et structure.

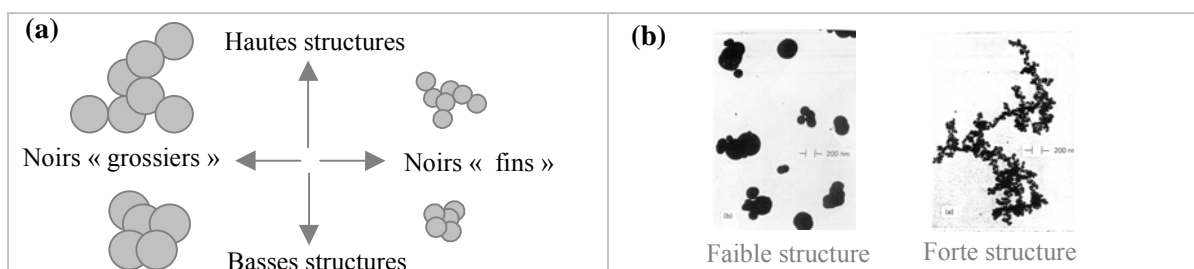


Figure 1-5 : Illustrations des notions de surface et structure (a) Schéma [CAN 00] (b) Photos [DON 96]

Ces deux notions de surface développée et de structure sont importantes car elles permettent d'estimer la qualité de la dispersion et du renforcement [DIZ 76, COT 84, COR 92a, CAN 00] :

- Plus la surface développée est grande, plus le renforcement est important et plus l'objet est difficile à disperser.
- Côté structure, plus la structure est haute, plus il y a de porosités entre agrégats donc moins il y a de cohésion. Ainsi, l'objet sera plus facile à disperser.

D'autres facteurs, tels que la porosité ou encore l'activité de surface de la charge influence l'interaction charge - élastomère. Signalons seulement que l'activité de surface, au sens chimique, est reliée à la réactivité des groupes chimiques présents à la surface de la charge et, au sens physique, réfère à la capacité d'adsorption. Quant à la porosité, il est important de distinguer à différentes échelles les porosités entre agrégats et les porosités entre particules.

Dans cette première partie, il nous a semblé important d'insister sur les termes relatifs aux différentes tailles de la charge ainsi qu'à ses caractéristiques. En effet, dans l'industrie et dans la littérature, les termes employés n'ont pas toujours les mêmes significations, ils sont parfois contradictoires. De plus la surface et la structure d'une charge influencent la dispersibilité.

On retiendra que disperser une charge, c'est passer d'un objet macroscopique (granulé) à l'objet le plus petit qu'on puisse atteindre (agrégat) grâce à une action mécanique obtenue par le mélangeage. Le mélange final obtenu peut comprendre des amas d'agrégats particuliers de différentes tailles non dispersés, appelés agglomérats.

On va maintenant étudier l'opération de mélangeage, afin d'en connaître les étapes et déterminer les mécanismes de dispersion mis en évidence en mélangeur.

### III Mélangeage, dispersion et distribution

Atteindre facilement une bonne dispersion dépend de la viscosité de l'élastomère, de la nature de la charge, de leurs interactions et de la procédure de mélangeage. Comprendre le processus de mélangeage requiert une considération de tous ces aspects. La partie précédente traitait de la charge, ce paragraphe s'intéresse au mélangeage, à ses différentes étapes, à l'outil et aux modes de dispersion.

#### III.1 Le mélangeur interne

Le mélangeur interne [DIZ 76, MAR 94] comprend essentiellement (Figure 1-6) deux éléments rotatifs (les rotors) enfermés dans une chambre. Une pression est exercée sur la matière par un piston, ce qui réduit la quantité de vides dans la chambre et augmente la vitesse d'incorporation des ingrédients. Il se produit au cours du mélangeage une élévation de température qui nécessite de refroidir l'outil par circulation d'eau.

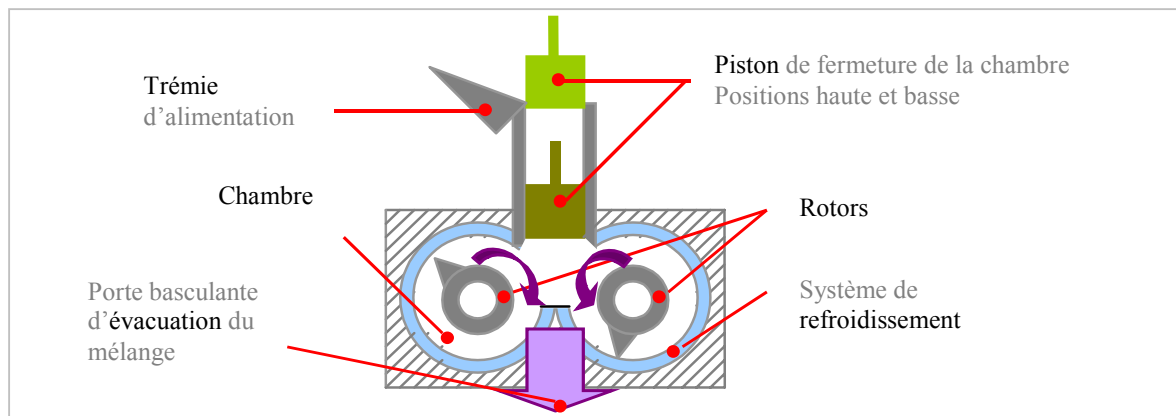


Figure 1-6 : Schéma de principe d'un mélangeur interne

Il est important de distinguer [MAN 97] :

- l'action dispersive (mélangeage intensif) réalisée dans la zone de passage au fin délimitée par l'espace étroit entre l'extrémité des rotors et la paroi de la chambre,
- de l'action distributive (mélangeage extensif) dans la zone de grand volume entre les rotors.

La première permet d'obtenir la dispersion de la charge jusqu'à l'agrégat, la deuxième d'homogénéiser la répartition de ces agrégats dans l'ensemble de la matrice. Bien entendu, ces deux mécanismes apparaissent simultanément. L'idéal, c'est une distribution et une dispersion optimales (Figure 1-7).

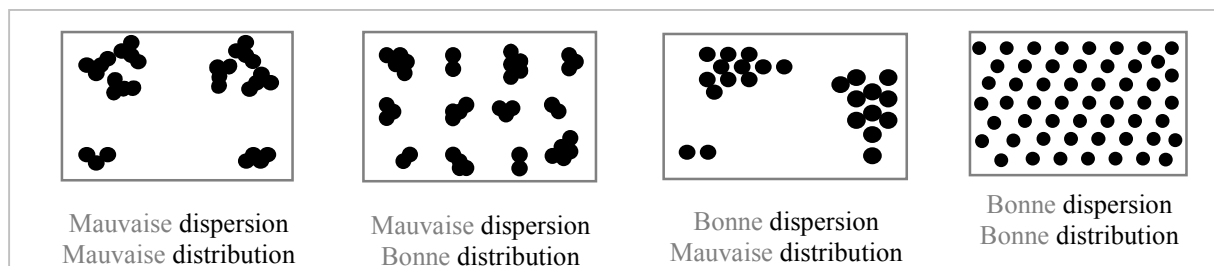


Figure 1-7 : Schémas de l'état de dispersion et de distribution, d'après [MAN 97]

### III.2 Les séquences du procédé de mélangeage

De nombreux auteurs [DIZ 76, COT 84, COR 92a] ont tenté de construire un modèle des mécanismes de mélangeage. Quatre étapes ont été proposées :

- la DIVISION des granules, leur INCORPORATION dans la matrice,
- la DISPERSION et la DISTRIBUTION.

Les deux premières concernent un premier broyage des granules et leur mouillage par la matrice lors de la phase d'introduction. La troisième se rapporte à la fragmentation progressive des amas d'agrégats et la quatrième intervenant pendant tout le cycle assure répartition statistique des charges.

Ces différentes étapes se traduisent par des variations du couple ou puissance engendrées par l'écoulement complexe entre les rotors et la chambre en fonction du temps (Figure 1-8) :

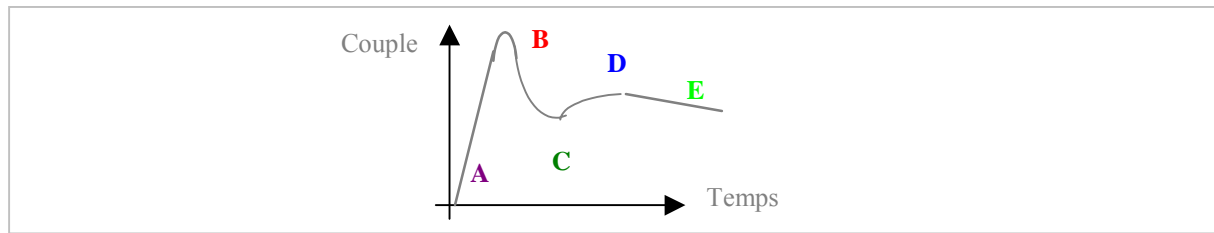


Figure 1-8 : Variation du couple au cours du mélangeage, d'après [COT 84]

- Au début du cycle (point **A** sur la figure), quand on introduit l'élastomère et la charge, le volume apparent excède la capacité de la chambre. La force appliquée sur le piston et les écoulements entre rotors et chambre permettent de réduire rapidement le volume du mélange. Lorsque le piston atteint sa position la plus basse, on obtient un premier maximum de puissance (point **B**). Entre **A** et **B**, on a incorporation, premiers broyages et mouillage des charges par la matrice.
- A partir de **B**, le volume du mélange continue à diminuer, résultant de l'INCORPORATION de la charge (l'air entre les amas d'agrégats est remplacé par la matrice). La puissance diminue jusqu'à ce qu'on atteigne en **C** le volume final du mélange (~70% de la capacité de la chambre).
- C'est surtout à partir de **C** que la DISPERSION s'opère. On atteint un second pic de puissance (point **D** de la courbe). En **E**, les opérations de dispersion sont essentiellement terminées.
- Au-delà de **E**, on n'accroît que faiblement l'homogénéisation mais on risque d'altérer le mélange.

Le second pic de puissance est appelé BIT (Black Incorporation Time). Il correspond à la fin des mécanismes d'incorporation du noir de carbone dans la matrice. Cotten [COT 84] attribue le BIT à deux événements simultanés, d'une part l'augmentation du couple due à l'incorporation de la charge et d'autre part la diminution de viscosité au fur et à mesure que le noir est dispersé. Pourtant ce BIT n'est pas observé pour tous les élastomères [COR 92b] ce qui remet en question la pertinence des procédures de mélangeage basée sur la détection du BIT [LEB 96].

La courbe de puissance étant cependant un des paramètres pertinents accessibles lors du contrôle du processus de mélangeage, des études [COT 84, COR 92b] ont été réalisées pour tenter de corréler l'allure de la décroissance après le second pic avec le degré de dispersion.

Comme il est impossible d'observer ce qui se passe dans la cuve, des échantillons ont été prélevés en **E**. Leurs coupes observées en microscopie optique comparées à des images standards de dispersion permet de déterminer le degré de dispersion.

Parallèlement, la décroissance de la courbe de puissance (entre **D** et **E** sur la Figure 1-8) a été représentée par une exponentielle décroissante de paramètre  $k$ . En supposant que cette courbe est bien reliée à la dispersion, ce paramètre caractérise la dispersibilité.

On peut ainsi déterminer l'influence de certains paramètres comme les caractéristiques des charges ou les conditions opératoires, toute chose étant égale par ailleurs (Tableau 1-1). Plus  $k$  est grand et plus la dispersion est correcte.

Paramètre	k	Dispersion
Surface de la charge ↑	↓	Plus difficile
Structure de la charge ↑	↑	Plus aisée
Activité de surface de la charge ↑	↑	Plus aisée
Fraction volumique de charge ↑	↑	Plus aisée
Vitesse des rotors ↑	↑	Plus aisée
Température de mélangeage ↑	↑	Plus aisée
Facteur de remplissage ↑	↑ puis ↓	Atteint un optimum à 0,75

Tableau 1-1 : Influence de différents paramètres sur la dispersion, d'après [COT 84]

Il faut garder à l'esprit que les études en mélangeur reposent sur la relation entre une propriété macroscopique du mélange (une valeur du couple) et une détermination de la dispersion à l'échelle microscopique à l'aide d'images standards. La détermination de l'état de dispersion est subjective lorsqu'elle dépend de l'opérateur qui compare les images à des standards. De plus, les examens microscopiques ne sont pas représentatifs de tout le mélange. Enfin, l'influence des paramètres est testée indépendamment même si certains semblent interdépendants.

Le problème principal est qu'on ne peut pas visualiser l'écoulement dans le mélangeur. Certains auteurs ont tenté cependant de modéliser le mécanisme de dispersion par des modèles mathématiques. C'est l'objet de ce qui suit.

### III.3 Les mécanismes de dispersion dans le mélangeur

Le premier mécanisme de dispersion proposé est la RUPTURE. Ce mécanisme correspond bien à l'observation d'agrégats distincts dans les mélanges. Le champ d'écoulement de la matrice dans lequel les amas de charge sont en suspension exerce des forces hydrodynamiques sur leur surface externe qui à leur tour génèrent des contraintes à l'intérieur de l'amas de charge qui provoquent sa rupture [BOL 58, McK 62, DIZ 76, TAD 76, MAN 82, NAK 84, MAN 89].

Sur le plan théorique, ce mécanisme par rupture des amas d'agrégats est abordé dans de nombreux travaux. La rupture a lieu si la force hydrodynamique exercée à la surface de la charge est supérieure à la force de cohésion de celle-ci. La Figure 1-9 schématise ce concept de base du mécanisme de rupture.

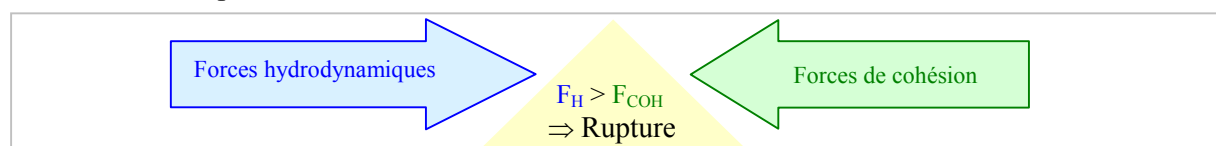


Figure 1-9 : Concept de base pour la rupture, d'après [BOL 58]

Une fois ce concept établi, il s'agit de déterminer quelles sont les expressions physiques de ces forces ou contraintes hydrodynamiques [BRE 60, McK 62, BAG 74, TAD 76] et de cohésion [RUM 62, KEN 88, HOR 92]. Ces différentes expressions sont discutées au Chapitre 4.

### III.3.1 LA RUPTURE

Prenons le modèle le plus simple de rupture de Dizon [DIZ 76]. Il y est défini un paramètre de dispersibilité, rapport entre la force hydrodynamique dans un champ de cisaillement et la force de cohésion tel que :  $K = 6\pi \eta \dot{\gamma} R_0 / C$ ,

avec  $R_0$  le rayon de l'amas,  $\eta$  la viscosité,  $\dot{\gamma}$  le taux de cisaillement et  $C$  la force de cohésion.

La cassure a lieu si  $K > 1$ . Ce modèle prédit que la dispersion est d'autant plus aisée que les contraintes sont élevées et que les objets sont gros.

Manas-Zloczower *et al.* [MAN 82] proposent par la suite une modélisation du mélange dispersif par un processus de rupture répétitif. A chaque tour, la charge est supposée passer dans la zone de passage au fin et se rompre alors en deux fragments de même taille. Il est alors possible de déterminer la taille de l'amas après un certain nombre de tours. La séquence de rupture s'arrête au bout d'un nombre de tours défini lorsque la taille correspondante est celle de l'agrégat.

### III.3.2 LE MODÈLE «ONION PEELING»

Le mécanisme précédent de rupture rend bien compte de la présence d'agrégats de noirs observée en fin de mélange dans les caoutchoucs. Il ne permet pas cependant d'expliquer la présence du noir colloïdal (particules individuelles et/ou agrégats), observé dans certains mélanges [LEB 96]. Pour cela, Shiga et Furuta [SHI 85] se démarquent en proposant un mécanisme d'ÉROSION tel que des objets de petites tailles sont arrachés de la surface des plus gros et distribués dans la matrice. L'arrachage résulte des vitesses relatives des amas et de la matrice. Ce mécanisme est appelé « onion peeling » eu égard aux traînées de particules arrachées des amas d'agrégats de part et d'autre des amas parents que ces auteurs ont observées en microscopie à partir de coupes prélevées dans un mélange (Figure 1-10).

Il marque un tournant dans la représentation schématique de la rupture des amas en introduisant l'érosion (Figure 1-11).

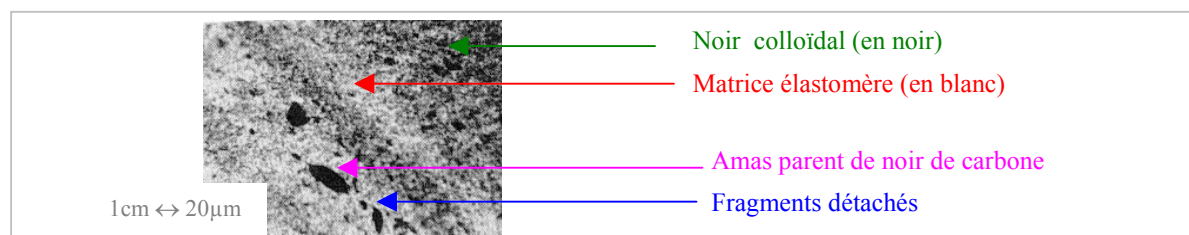


Figure 1-10 : Microscopie électronique du modèle de Shiga [SHI 85]



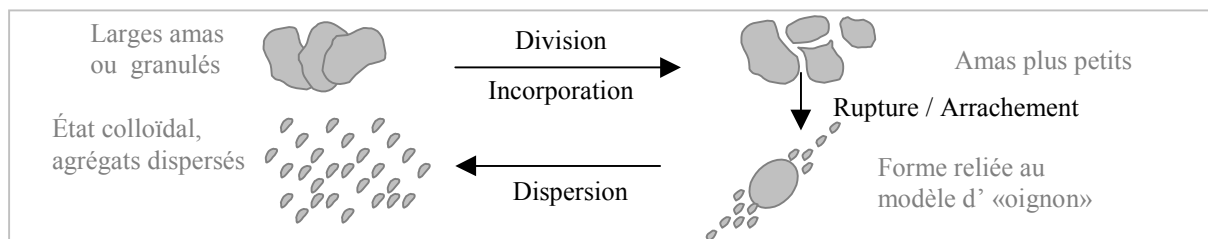


Figure 1-11 : Représentation de la rupture dans le mélangeur, d'après [SHI 85]

Les aspects de la dispersion au niveau du mélangeage ont été présentés. De toute évidence, il apparaît qu'intervient un nombre important de phénomènes physiques, chimiques et rhéologiques, dont la complexité et l'imbrication défient encore toute compréhension globale.

Modéliser le processus de mélangeage et de dispersion dans un équipement réel n'est pas chose facile (géométrie complexe, conditions limites dépendant du temps, détermination indirecte et subjective de l'état de dispersion). La difficulté vient du fait que l'observation à l'intérieur du mélangeur interne est impossible.

Toutefois des mécanismes de dispersion ont été mis en évidence :

- la rupture d'amas de charge en amas plus petits,
- l'érosion progressive (modèle d'«oignon») de petits objets de la surface de l'amas.

## IV Dispersion en rhéo-optique

On a vu précédemment que la détermination des mécanismes de dispersion dans le mélangeur est difficile car l'écoulement est complexe et observer la charge in-situ est impossible. Pour observer la charge en écoulement simple, des outils rhéo-optiques ont donc été développés.

### IV.1 Observation de la dispersion dans les liquides newtoniens

De nombreuses études ont d'abord été menées par Manas-Zloczower *et al.* [RWE 90, BOH 94, LI 95, YAM 98a, LEV 02, SCU 02]. Récemment, Navard *et al.* se sont également intéressés à ce sujet [SEY 99, AST 01]. Il s'agit dans les deux cas d'observer les mécanismes de fragmentation d'amas sous cisaillement simple grâce à des dispositifs expérimentaux adaptés.

#### IV.1.1 DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

Rwei *et al.* [RWE 90] ont adapté un rhéomètre rotatif cône-et-plateau pour observer les mécanismes de dispersion de granulés de charge.

Ce rhéomètre (Figure 1-12) permet d'appliquer un taux de cisaillement connu à la matrice dans un écoulement simple par la rotation du cône supérieur. Les plans étant en verre, il est possible d'observer le devenir de la charge placée au préalable dans le fluide entre le plateau inférieur et le cône à chaque fois qu'elle repasse dans la zone d'observation après une rotation. L'échantillon est ensuite extrait, la matrice diluée et une analyse microscopique de la distribution en taille de fragments peut être effectuée.

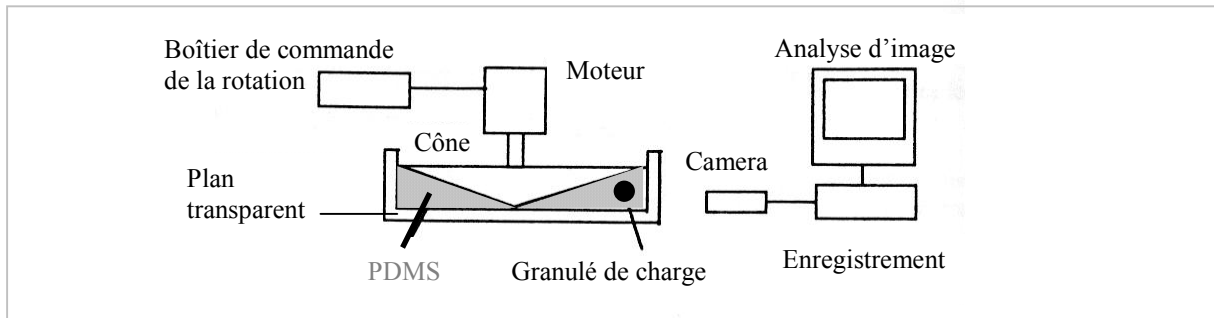


Figure 1-12 : Schéma du rhéomètre cône plan transparent, d'après [RWEI 90]

Navard *et al.* [SEY 99, SEY 01a] ont développé un rhéomètre du même type que le précédent mais le plateau inférieur tourne dans le sens inverse. Ce système contra-rotatif rend donc possible l'observation de l'amas en direct en continu (sans avoir à attendre qu'il repasse par la fenêtre d'observation). Ce dispositif également utilisé dans le cadre de nos travaux est décrit au Chapitre 2.

#### IV.1.2 MÉCANISMES DE DISPERSION : ÉROSION ET RUPTURE

Deux mécanismes ont été observés dans les fluides newtoniens, l'érosion et la rupture [BOH 96]. Les analyses en distribution de taille montrent deux types d'histogramme (Figure 1-13) :

- le premier (a) où l'amas parent reste identifiable accompagné de fragments plus petits,
- le second (b) où l'amas parent n'est plus identifiable.

La transition entre ces deux comportements a lieu pour un taux de cisaillement donné. Le premier (a) correspond au mécanisme d'érosion et le second (b) à la rupture de l'amas.

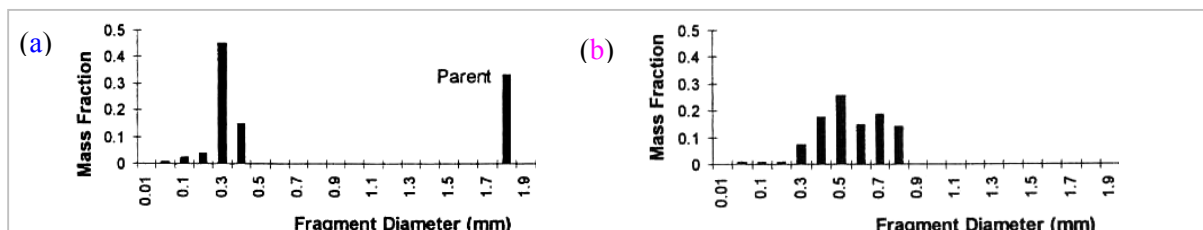


Figure 1-13: Distribution en taille d'amas (a)  $\dot{\gamma} = 28 \text{ s}^{-1}$   $t = 7 \text{ s}$  (b)  $\dot{\gamma} = 105 \text{ s}^{-1}$   $t = 0,2 \text{ s}$  d'après [BOH 96]

Ainsi, pour se disperser, les amas se rompent ou s'érodent. L'érosion se produit pour des contraintes hydrodynamiques plus faibles que celles de la rupture. La rupture est un processus brutal et rapide qui génère de gros fragments. L'érosion est un phénomène graduel et lent qui se traduit par un arrachement de très petits fragments à la surface des amas.

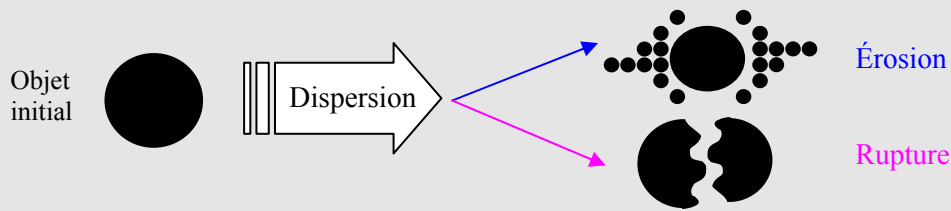


Figure 1-14 : Schéma des deux mécanismes de dispersion: rupture et érosion

Il est possible de modéliser la cinétique d'érosion par différentes lois, c'est l'objet de ce qui suit.

#### IV.1.3 LOIS CINÉTIQUES D'ÉROSION

Il s'agit de déterminer l'évolution du rayon de l'amas parent au cours du temps. De nombreux modèles pour les fluides newtoniens ont été proposés [KAO 75, POW 82, RWE 91, RWE 92, LEE 93, LEE 95, BOH 96, SEY 01a, LEV 02, SCU 02].

Le rayon de l'amas peut suivre une décroissance soit linéaire soit exponentielle. Un autre modèle prévoit une évolution linéaire du volume érodé. Ces différentes lois seront détaillées et discutées dans le Chapitre 4. On donne néanmoins les lois identifiées les plus récentes et les plus simples :

- Navard *et al.* [SEY 01a] ont quantifié l'érosion d'amas de noir de carbone suspendus dans du polyisobutylène ( $\eta_0=1000$  Pa.s) par une loi volumique telle que :

$$\text{Volume érodé} = R_0^3 - R_t^3 = k \dot{\gamma} t$$

avec  $R_0$  le rayon initial de l'amas et  $R_t$  le rayon au temps  $t$ .

- Manas-Zloczower *et al.* [RWE 91, LEV 02] proposent une variation linéaire du rayon de l'amas pour du noir de carbone et du dioxyde de titane dans du polydiméthylsiloxane ( $\eta_0=30$  Pa.s):

$$\frac{R_0 - R_t}{R_0} = k' \dot{\gamma} t$$

Un paramètre clé pour l'érosion et sa cinétique a été identifié et largement étudié : la pénétration des chaînes du polymère à l'intérieur des porosités de l'amas (infiltration) [BOH 94, BOH 95, YAM 98b, SEY 99].

#### IV.1.4 INFLUENCE DE L'INFILTRATION DE LA MATRICE DANS LA CHARGE

Manas-Zloczower *et al.* [LI 95, YAM 97, YAM 98a, LEV 99, BOY 01] ont étudié l'effet de l'infiltration du polymère dans l'amas sur son mécanisme d'érosion. Ils distinguent deux mécanismes d'érosion (Figure 1-15) selon le niveau d'infiltration :

- Lorsque l'amas est très peu infiltré (**a**), le mécanisme de dispersion est une érosion rapide avec détachement de gros fragments de la partie infiltrée.
- Au contraire, le mécanisme est une érosion lente avec détachement de petits fragments de la périphérie lorsque l'amas est beaucoup plus infiltré (**b**).



Figure 1-15 : Influence de l'infiltration de la matrice sur le mécanisme d'érosion, d'après [YAM 98b]

Ainsi, une infiltration partielle et faible semble accélérer l'érosion alors qu'une plus grande infiltration la ralentit. Face à des contraintes qui causent la rupture d'amas secs, le réseau de ponts liquides dans un amas infiltré renforce sa cohésion.

Les études précédentes ont été réalisées sur des polymères fluides de faible viscosité à température ambiante.

## IV.2 Observation de la dispersion dans les élastomères

Une seule étude a concerné les mécanismes de dispersion dans les élastomères. Des travaux ont été réalisés récemment au CEMEF en adaptant le rhéomètre contrarotatif décrit plus haut et développé par Seyvet [SEY 99] pour travailler en température avec des fluides très visco-élastiques [AST 01]. Cet outil (voir Chapitre 2) permet d'observer en direct l'amas de charge et sa dispersion dans un élastomère soumis à un cisaillement simple.

Différents mécanismes de fragmentation ont été observés [AST 01, AST 04b] :

- les mécanismes de rupture et d'érosion proches de ceux ayant lieu dans les liquides newtoniens,
- un nouveau mécanisme d'érosion, l'érosion en ruban (« ribbon peeling »),
- et un mécanisme de rupture induit par la décohésion de la matrice de la surface de la charge.

La figure suivante illustre ces deux nouveaux mécanismes.

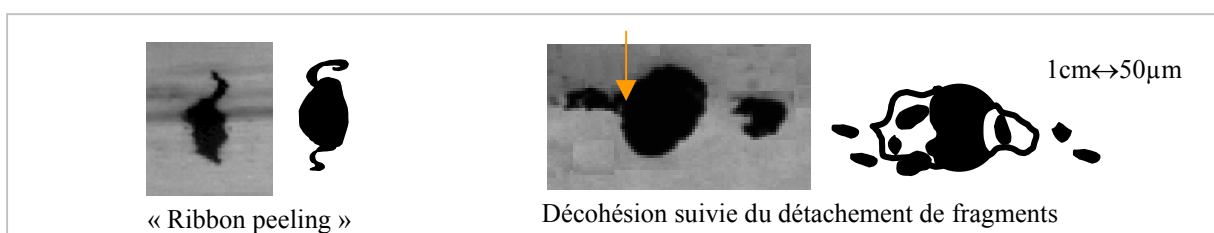


Figure 1-16 : Les deux nouveaux mécanismes identifiés dans les élastomères, [AST 01, AST 04b]

Dans ces travaux, des contraintes critiques de cisaillement pour l'initiation de l'érosion et de la rupture ont été déterminées. L'érosion en ruban est liée à l'infiltration de l'élastomère dans la charge, car les élastomères eux aussi peuvent infiltrer la charge [AST 04a].

Seuls les outils de rhéo-optique permettent d'observer en direct les mécanismes de dispersion dans un écoulement de cisaillement simple :

- Dans les fluides newtoniens, la rupture et l'érosion sont les modes de fragmentation privilégiés.
- Dans les élastomères, deux modes supplémentaires ont été révélés : érosion ruban et rupture induite par décohésion.

L'érosion se produit pour des contraintes hydrodynamiques inférieures à celles de la rupture. Par ailleurs, la pénétration de la matrice dans la charge influe sur le mode d'érosion. Des cinétiques d'érosion ont été déterminées dans les fluides newtoniens. Mais rien de quantitatif n'existe pour l'instant dans les élastomères.

## V Analyse critique

Cette étude bibliographique a montré la complexité du processus de dispersion, un processus dépendant entre autres de la nature de la charge, de la matrice, de leurs interactions et de la procédure de mélangeage.

Deux approches pour l'étude de la dispersion ont été utilisées :

- l'étude de la dispersion dans un mélangeur, de manière indirecte (il est impossible de regarder à l'intérieur du mélangeur) et dans un écoulement complexe, en reliant un paramètre macroscopique (couple du mélangeur) à un état de dispersion microscopique,
- une approche plus locale avec l'observation in-situ des mécanismes de dispersion sur des granulés isolés dans des géométries d'écoulement simple en cisaillement.

Ces études ont mis en évidence un certain nombre de paramètres clés pour la dispersion : la force de cohésion dans les amas de charge, la contrainte exercée sur la charge, le degré d'infiltration de la matrice ou encore la taille des amas de charge.

### V.1 Les nombreux paramètres entrant en jeu

Au cours du chapitre précédent, on a vu qu'un nombre important de paramètres intervenait pour comprendre comment une charge poreuse se disperse dans un mélangeur interne. Cette question peut paraître simple à première vue mais le fait que ces paramètres soient parfois interdépendants n'arrange rien. La figure suivante (Figure 1-17) a pour but de recenser ces paramètres et de les répartir dans les différents domaines associés à la dispersion et au mélangeage.

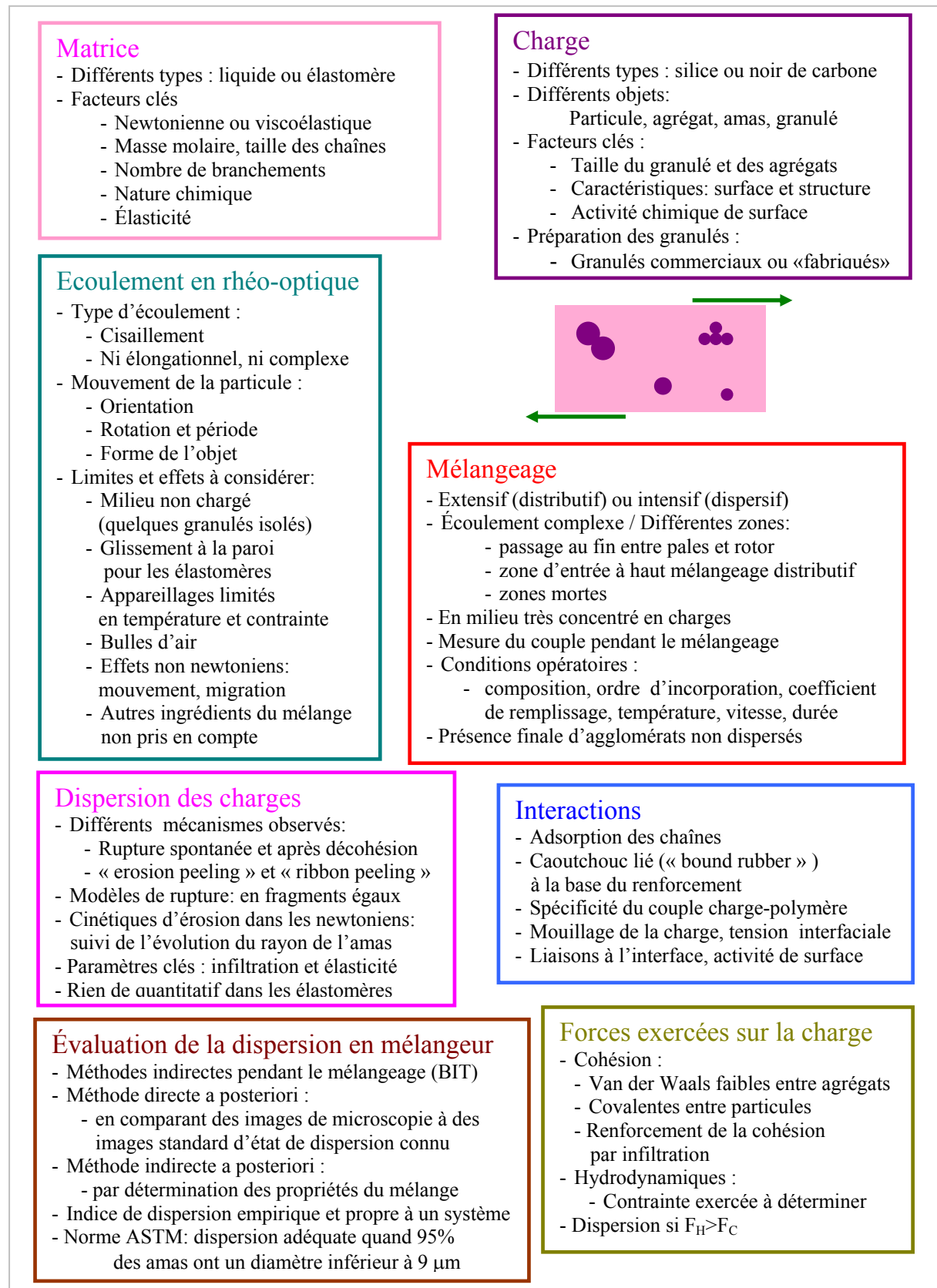


Figure 1-17 : Les nombreux paramètres entrant en jeu dans la dispersion

On va maintenant faire un point sur certaines ambiguïtés relevées dans la littérature.

## V.2 Les ambiguïtés de la littérature et leurs conséquences

La première dissonance concerne la définition même du mélange dispersif. En effet, il est d'usage de confondre mélange dispersif et mélange distributif. Certes ils s'effectuent simultanément mais ils rendent compte de deux actions totalement différentes. Le premier permet de diminuer la taille du granulé jusqu'à celle de l'agrégat, le deuxième homogénéise la répartition des charges dans l'espace.

La deuxième confusion réside dans la définition d'un agglomérat. Dans la littérature, il est souvent défini comme l'amas d'agrégats que l'on cherche à rompre. Pour les transformateurs de caoutchouc, les agglomérats sont des entités mal dispersées qui restent en fin de mélangeage [CAN 96]. Mais rien ne dit que ces objets sont les mêmes. Ils peuvent contenir autre chose que de la charge ou être reformés pendant le mélange. Afin d'éviter toute confusion, nous avons choisi de garder la définition des transformateurs de caoutchouc quant à l'agglomérat.

Enfin on a constaté qu'un paramètre tel que la structure de la charge est une notion difficile à cerner. Quand il s'agit de déterminer son influence sur la qualité de la dispersion, il y a d'apparentes contradictions :

- la plupart des auteurs et les transformateurs de caoutchouc s'accordent à dire qu'une haute structure rend la dispersion plus aisée,
- Manas-Zloczower *et al.* [LI 95] montrent que les hautes structures sont plus difficiles à disperser. C'est contradictoire mais seulement en apparence. En effet, cette équipe travaille avec des amas qu'ils reconstituent eux-même pour obtenir des densités de charge identiques malgré des structures différentes. Ainsi ils forcent les hautes structures à mieux s'empiler et donc forment des amas plus cohésifs. Les autres auteurs comparent des amas de structure et donc de densité différentes. Leurs travaux ne sont donc pas comparables. Seulement ils illustrent comment la cohésion globale de l'amas d'agrégats est gouvernée par la structure de l'agrégat et par conséquent du mode de préparation de la charge étudiée.

Les ambiguïtés étant clarifiées, on va maintenant rappeler les apports et limites de la littérature quant à la compréhension du phénomène de dispersion dans le mélangeur.

## V.3 Apports et limites de la littérature

### V.3.1 ÉTUDES EN MÉLANGEUR INTERNE

On a vu que des auteurs relient l'état de dispersion d'un mélange à l'allure de la courbe de puissance en fonction du temps pour la relier à l'état de dispersion. Néanmoins, cette corrélation dans l'état actuel soulève différentes questions :

- Le BIT n'est pas une donnée universelle (pas de BIT pour certains élastomères).

- Par ailleurs, cette mesure indirecte est-elle vraiment caractéristique de la dispersion?
  - Enfin, on peut se demander si l'échelle à laquelle la dispersion est vérifiée (le micron) est suffisante pour caractériser un bon ou mauvais état de dispersion (taille de l'agrégat).
- Pourtant, cette approche permet de prévoir la dispersibilité et l'effet de différents paramètres.

En ce qui concerne les mécanismes de dispersion, deux d'entre eux sont proposés (rupture et «onion peeling») d'après l'observation de morphologies d'échantillons prélevés en mélangeur.

Deux aspects du mélange ne sont pas du tout discutés dans la littérature :

- l'étape d'introduction est négligée, pourtant elle doit conditionner l'état initial de l'amas,
- et la présence d'agglomérats en fin de mélangeage.

On ne peut formuler que des hypothèses quant à l'origine de ces agglomérats :

- dans un mélangeur interne, une fraction du mélange échappe au traitement mécanique (zones mortes),
- la dispersion et l'augmentation de température au fur et à mesure du mélange font décroître la contrainte et donc l'efficacité de l'écoulement généré par les rotors,
- il y a une distribution de friabilité parmi les amas,
- enfin, peut-être s'agit-il d'une réagglomération d'agrégats préalablement dispersés?

Toujours avec l'objectif de comprendre et donc de « voir » ce qui se passe dans un mélangeur, signalons enfin que Freakley *et al.* ont réalisé les premières expériences de visualisation des écoulements en mélangeur en utilisant des chambres transparentes [FRE 79, WHI 86, FRE 94]. Bien sûr ces dispositifs ne permettent pas d'observer localement la dispersion d'un amas mais les observations d'écoulement réalisées permettent de dégager deux faits certains [LEB 96] :

- les vitesses de déformation et les gradients thermiques sont infiniment complexes,
- les flux extensionnels, prépondérants en amont des ailes du rotor, ne constituent qu'une fraction mineure des diverses situations d'écoulement observées.

Ainsi combiner des écoulements viscosimétriques simples (cisaillement ou élongation) pour modéliser le mélangeage est une approximation forte. C'est pourtant la seule possible pour la simulation numérique ainsi que pour nos travaux expérimentaux sur les modes de dispersion.

### V.3.2 ÉTUDES EN RHÉO-OPTIQUE

Les études rhéo-optiques ont permis de mettre en évidence de l'érosion et de la rupture pour des amas isolés dans une géométrie d'écoulement simple. Principalement ces études définissent des contraintes macroscopiques d'initiation des différents mécanismes. Les études quantitatives actuelles ne concernent que les fluides newtoniens. Qu'en est-il pour les élastomères? Peut-on quantifier la rupture ou encore la cinétique d'érosion?



En ce qui concerne l'infiltration récemment mise en évidence dans les élastomères, il faut pouvoir connaître l'effet d'un maximum de paramètres sur sa cinétique pour pouvoir la quantifier, dire si elle existe en mélangeur et déterminer alors son effet sur la dispersion.

Enfin, les études actuelles, sauf l'une d'elles qui a mis en évidence en milieu faiblement concentré un mécanisme de détachement après collision [SEY 01b], ont été réalisées pour un amas isolé. Il faut travailler en milieu concentré pour être plus proche de ce qui se passe dans le mélangeur. On peut se demander alors quels seront les nouveaux mécanismes et lesquels prédomineront.

## VI Conclusion et choix des axes de recherche

Malgré ses inconvénients, la rhéo-optique reste le seul moyen direct d'observation des mécanismes de dispersion.

La littérature manque encore de corrélations entre des observations microscopiques en rhéo-optique et des observations ou mesures macroscopiques pendant le mélangeage. Celles-ci permettraient de déterminer et comprendre le comportement en dispersion d'une charge dans le mélangeur à partir de la connaissance de son comportement dans un écoulement contrôlé.

Avancer dans la compréhension des mécanismes de dispersion et pouvoir corréler ce qui se passe dans un mélangeur et en rhéo-optique constituent deux des objectifs essentiels dans nos travaux.

Trois axes principaux de recherche ont été dégagés :

- L'étude détaillée de l'infiltration de l'amas avec la détermination de l'effet sur la cinétique d'un maximum de paramètres et notamment des paramètres externes comme la pression ou l'écoulement. En effet, la littérature prétend qu'elle joue un rôle majeur dans la dispersion dans des fluides de faible viscosité mais aucun auteur n'ose dire s'il y a infiltration des amas par de l'élastomère dans un mélangeur.
- La quantification de la rupture et l'érosion du noir de carbone dans des élastomères, ce qui n'avait jamais été traité auparavant, puis la détermination et la quantification de l'effet du noir ou de la matrice afin de dégager des paramètres clés de la dispersion des amas.
- Enfin nous avons voulu essayer de travailler en milieu chargé pour se rapprocher de la réalité du mélangeur, puisque la littérature aujourd'hui n'a jamais encore considéré cet aspect. Cette étude réalisée, il faudra pouvoir comparer les résultats avec ceux d'un amas isolé.

Le chapitre suivant décrit les moyens mis en œuvre pour réaliser ces trois axes de recherche. Et les trois derniers présentent les résultats correspondants.

# **CHAPITRE 2 :**

## **PRODUITS, CARACTÉRISATION ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES**

**I. Produits et Caractérisation..... 23**

**II. Techniques expérimentales..... 31**



## CHAPITRE 2 : PRODUITS, CARACTÉRISATION ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Ce chapitre est consacré à la description des différents polymères et charges utilisés puis à l'exposé des outils employés pour l'étude rhéo-optique de l'infiltration et des mécanismes de dispersion. Des outils de mélangeage et d'analyse d'images utilisés dans le cadre de la thèse sont eux aussi présentés. La description des outils comprend le principe de l'appareil, l'échantillonnage et l'incertitude sur la mesure. Le choix des matériaux et techniques est chaque fois justifié.

### I PRODUITS ET CARACTÉRISATION

L'ensemble des expériences effectuées dans le cadre de cette étude rhéo-optique a concerné toujours le même type de système. Celui-ci se compose d'amas de charge d'environ 50  $\mu\text{m}$  incorporés dans une matrice polymère. Le but est d'observer le comportement de ces quelques amas en écoulement dans cette matrice. Ce paragraphe décrit les polymères puis les charges.

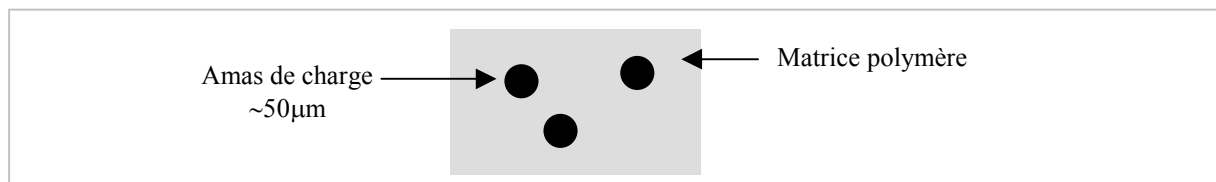


Figure 2-1 : Schéma des systèmes étudiés

#### I.1 Les matrices polymères

Le principal objectif est de comprendre les mécanismes de dispersion dans différents élastomères. Trois élastomères commerciaux ont donc été choisis. La compréhension des mécanismes a nécessité aussi l'emploi d'élastomères fluides à comportement newtonien, à titre de comparaison et parce que plus faciles à manipuler.

##### I.1.1 Élastomères liquides

Pour l'étude de l'infiltration de la silice par la matrice, deux types de fluides ont été utilisés:

- le polyisobutylène (PIB),
- et le polydiméthylsiloxane (PDMS).

Ce sont des élastomères transparents, liquides à température ambiante, ayant un comportement de fluides newtoniens, autant de raisons qui ont motivé le choix de ces matériaux. Le tableau suivant indique les principales caractéristiques de ces fluides (formule chimique, fournisseur et données du fournisseur).

Polymère	PDMS	PIB
Formule	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
Fournisseur	Rhodia	BP Chemicals
Références des différents polymères utilisés	Huiles silicones RHODORSIL <sup>®</sup> 47 - 47V100000 - 47V1000000 - 47V200000 - 47V2600000 - 47V300000	Polymères INDOPOL <sup>®</sup> - H100 -H1500 -H6000 - H300 -H1900
Densité $\rho$ (25°C)	0,97	0,87-0,92
$\gamma_{lv}$ (mN/m)	21,4 [WU 82]	27 [KRE 90]

Tableau 2-1 : Quelques caractéristiques des différents PDMS et PIB utilisés (données fournisseur)

Sans prétendre établir une étude rhéologique complète, nous avons cherché à connaître la viscosité complexe de nos fluides dans la gamme de taux cisaillement  $\dot{\gamma}$  utilisée dans nos essais (de 1 à 50 s<sup>-1</sup>) et à température ambiante. Un rhéomètre plan-plan (Rheometrics RMS800) a pour cela été utilisé. On donne en Figure 2-2 la viscosité complexe mesurée des PDMS, en Figure 2-3 celle des PIB.

Tous les polymères PIB ont un comportement pratiquement newtonien caractérisé par une quasi-invariance de la viscosité en fonction du taux de cisaillement dans la gamme de fréquence étudiée. Il en va de même pour les huiles PDMS excepté pour la plus visqueuse qui est pseudo-plastique.

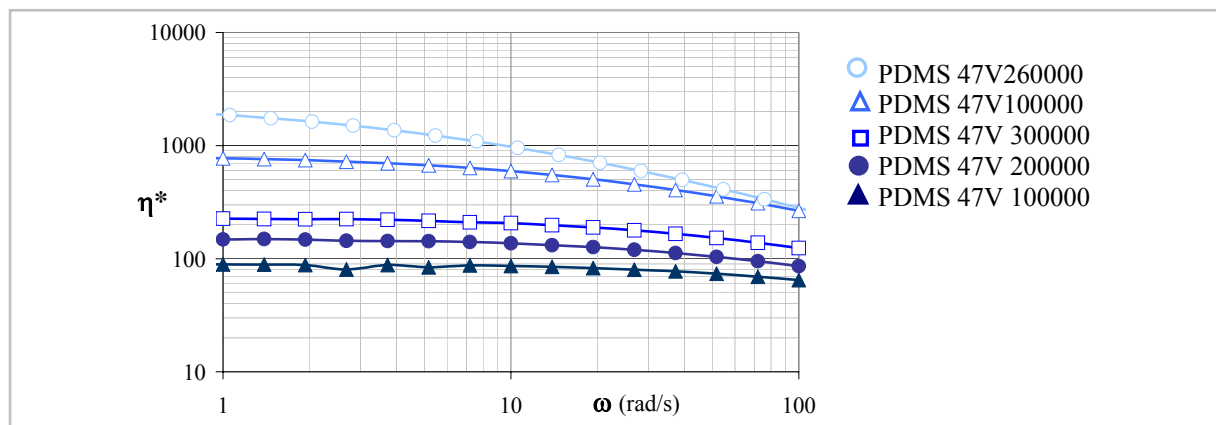


Figure 2-2 : Viscosité complexe des différents PDMS à 23°C et pour  $\omega \in [0,1-100]$  rad/s

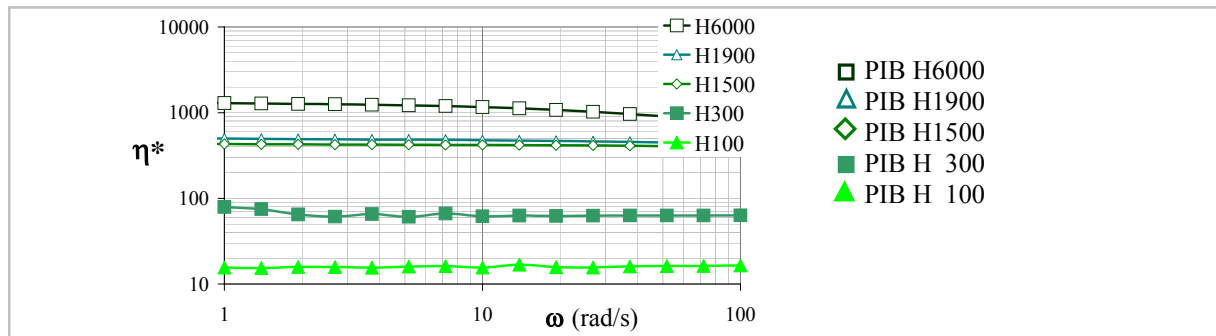


Figure 2-3 : Viscosité complexe des différents PIB à 23°C et pour  $\omega \in [0,1-100]$  rad/s

En appliquant la relation de Cox-Merz [COX 58] valable pour beaucoup de polymères linéaires, on connaît alors la viscosité de chaque matrice à un taux de cisaillement donné égal à la fréquence :  $\eta_{app}(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|$  ( $\omega = \dot{\gamma}$ ), avec  $\eta_{app}$  viscosité apparente et  $\eta^*(\omega)$  viscosité complexe.

Le tableau suivant donne la viscosité newtonienne limite estimée à 23°C :  $\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma})$ . Il donne également les caractéristiques moléculaires de ces fluides. Les caractéristiques moléculaires de ces fluides y figurent aussi. En ce qui concerne le PDMS, dans la littérature la GPC effectuée sur la série des 47V montre que l'indice de polymolécularité est important (>2) et qu'il est d'autant plus important que la viscosité du polymère augmente [BOH 94].

PIB	H100	H300	H1500	H1900	H6000
$\eta_0$ (Pa.s)	24	63	360	490	1450
$M_n$ (g/mol)	910	1300	2200	2500	4200
$I_p$	1,6	1,65	1,75	1,8	1,8
PDMS	47V100000	47V200000	47V300000	47V1000000	47V2600000
$\eta_0$ (Pa.s)	94	170	260	870	2560
$M_n$ (g/mol)	106000	122000	-	165000	-

Tableau 2-2 : Viscosité «newtonienne» à température ambiante mesurée pour les PDMS et PIB et Caractéristiques en GPC des différents PDMS et PIB (données fournisseur)

### I.1.2 Les élastomères

Pour l'étude de la dispersion, trois élastomères commerciaux non vulcanisés ont été utilisés. Un terpolymère éthylène-propylène-diène (EPDM) et un copolymère styrène-butadiène (SBR) ont été choisis respectivement pour son application dans les joints d'étanchéité et pour son application dans les bandes de roulement des pneumatiques. On a opté pour un troisième élastomère, le polybutadiène (BR), ayant les mêmes caractéristiques rhéologiques que le SBR. L'intérêt est de

pouvoir comparer leur comportement en dispersion à même rhéologie mais nature chimique différente.

### I.1.2.1 CARACTÉRISTIQUES DES ÉLASTOMÈRES

Le tableau suivant indique les principales caractéristiques de ces élastomères.

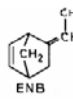
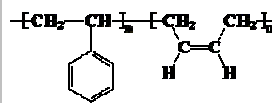
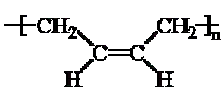
Élastomère	EPDM	SBR	BR
Composition	~4% diène (ENB)* ~55% éthylène*	BR1-2: 23% Cis:27% trans:50% Styrène : +27%	~97% cis 1-4*
Formule	$\left[ -\text{CH}_2-\text{CH}_2- \right]_x - \left[ -\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2- \right]_y$  (diène)		
Nom	VISTALON 2504N	SBR 25E	NEOCIS BR-40
Fournisseur	EXXON	Michelin	EniChem
Densité *	0,86	0,938	0,92
Mn (g/mol) *	100000	120000	132000
Mw (g/mol) *	487000	210000	508000
Ip *	4,9	1,8	3,8
$\gamma_{lv}$ (mN/m)	à 140°C : 26,8 [WU 99]	à 20°C : 35,7 [KRE 90]	à 140°C : 31,3 [WU 99]
Viscosité Mooney	ML <sub>1+4</sub> (125°C) = 25	ML <sub>1+4</sub> (100°C) = 45	ML <sub>1+4</sub> (100°C) = 41
* données fournisseur			

Tableau 2-3 : Quelques caractéristiques des différents élastomères : SBR, BR et EPDM

### I.1.2.2 RHÉOLOGIE DES ÉLASTOMÈRES

Le comportement rhéologique des élastomères a été déterminé à 140°C.

La Figure 2-4 (a) représente la viscosité complexe  $\eta^*$  en fonction de la fréquence  $\omega$  variant de 0,1 à 100 rad/s et (b) le rapport entre les modules élastique  $G'$  et visqueux  $G''$ . Grâce à ces données, la contrainte développée par chaque élastomère peut être calculée pour un taux de cisaillement donné en supposant que la règle de Cox-Merz s'applique [LEB 96].

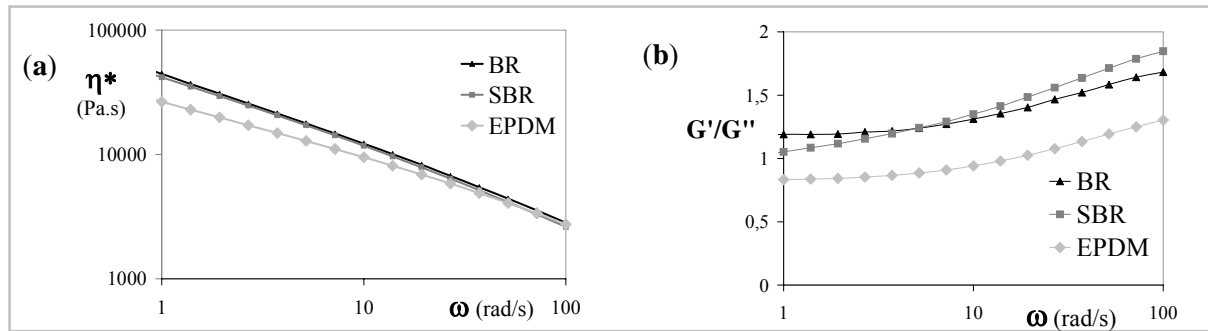


Figure 2-4 : Rhéologie des 3 élastomères à 140°C et pour  $\omega \in [0,1-100]$  rad/s : (a)  $\eta^*$  (b)  $G'/G''$

Les essais de rhéo-optique dans les élastomères s'effectuant à 140°C pendant un temps plus ou moins long, il a également fallu tester la stabilité en température des élastomères (Figure 2-5). On constate que les élastomères sont relativement stables à la température des essais pour une journée entière.

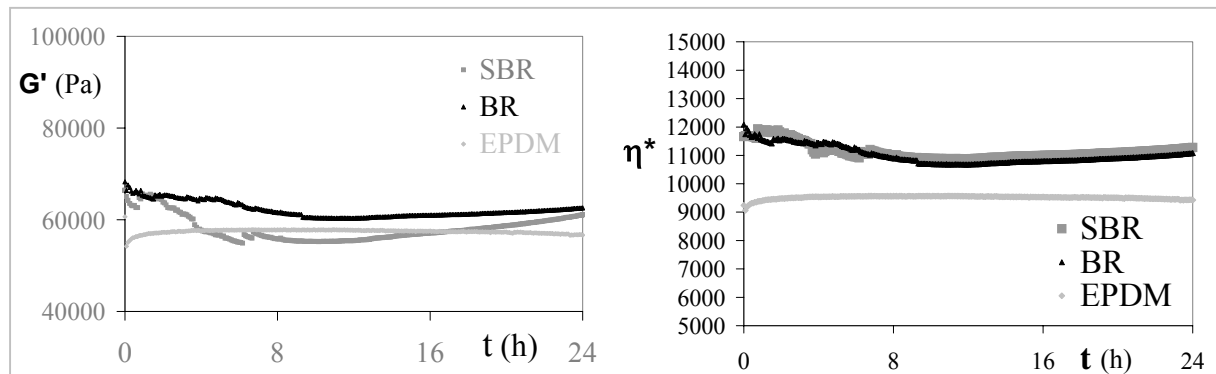


Figure 2-5 : Stabilité en température des 3 élastomères à 140°C ( $\omega = 10$  rad/s)

## I.2 Les granulés de charge

Nous avons essentiellement travaillé avec des amas de noir de carbone pour étudier les mécanismes de dispersion.

Au contraire, pour l'étude de l'infiltration de la charge, de la silice a été utilisée car elle devient transparente quand elle s'imprègne et on peut suivre l'évolution du front de polymère à l'intérieur de la charge, ce qui n'est pas le cas pour le noir de carbone.

Enfin, pour travailler en milieu concentré, des billes de verre ont été utilisées.



### I.2.1 Noir de carbone

Pour comparer le comportement des élastomères en dispersion, il fallait travailler avec un même type de noir de carbone commercial. Notre choix s'est porté sur le **N234** de chez Cabot, pour son utilisation courante dans le domaine des pneumatiques (cf. en Chapitre 1 §II.2 pour la signification des chiffres du N234).

Les caractéristiques de la charge sont sa FINESSE (ou surface développée) et sa STRUCTURE. On a vu dans le premier chapitre que plusieurs techniques existent pour les estimer. La mesure en CTAB de la finesse nous semble la plus pertinente. Concernant la structure, la technique CDBP qui ne prend en compte que les structures permanentes formées par des agrégats stables nous semble aussi la plus pertinente si on considère la charge en fin de mélangeage.

Ces deux données sont essentielles car elles contrôlent la qualité de dispersion et de renforcement.

- Plus la finesse est grande, meilleur est le renforcement et plus difficile est la dispersion.
- Côté structure, plus elle est haute, plus l'objet sera facilement dispersable.

Ainsi, les noirs de carbone N347 et N326 ont également été choisis pour l'étude de l'effet de la surface développée et de la structure des agrégats sur la dispersion de la charge dans un même élastomère. Le tableau suivant rappelle les caractéristiques des trois noirs carbone.

Les noirs **N234** et **N347** ont une MÊME STRUCTURE mais des surfaces développées différentes alors que les **N347** et **N326** ont des structures différentes pour SURFACE DÉVELOPPÉE PROCHE.

Caractéristiques	Surface développée ou Finesse			Structure	
	CTAB (m <sup>2</sup> /g)	NI <sub>2</sub> (mg/g)	BET (m <sup>2</sup> /g)	DBP (ml/100g)	CDBP (ml/100g)
N234	119	120	126	125	100
N326	82	81	76	70	65
N347	90	91	89	122	103

Tableau 2-4 : Caractéristiques des noirs de carbone utilisés

### I.2.2 Silice

Pour l'étude de l'infiltration, deux types de silice précipitée sont à notre disposition, la silice Zeosil Z1165 et la silice Zeosil Z1115 de chez Rhodia. La Z1115 a été choisie car sa taille est proche de celle du noir de carbone N234. La Z1165 permet quant à elle d'étudier l'effet du diamètre des porosités sur l'infiltration. Les Figures 2-6 **a** et **b** montrent les observations faites en microscopie optique des morphologies du noir N234 et de la silice Z1115. Il est clair que les amas de silice ont une forme beaucoup plus régulière que le noir, qui lui, semble beaucoup plus friable. Les caractéristiques des deux types de silice utilisées sont données dans le tableau suivant.

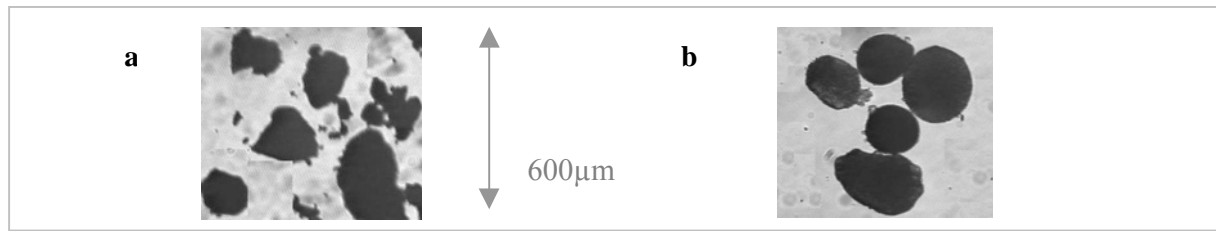


Figure 2-6 : Microscopie optique du noir N234 (a) et de la silice Z1115 (b)

Silices précipitées	BET (m <sup>2</sup> /g)	CTAB (m <sup>2</sup> /g)
Z1165	159	114
Z1115	154	114

Tableau 2-5 : Caractéristiques des silices utilisées

### I.2.3 Porosité des charges

Pour l'étude de l'infiltration, la quantité de porosités disponibles à l'intérieur de la charge doit être connue ainsi que leur taille. La porosité des amas et le diamètre moyen des agrégats les constituants sont donc deux données essentielles pour notre étude.

Concernant la porosité des amas, il est clair qu'il y a deux contributions, inter et intra amas. Si on cherche à évaluer la porosité d'un amas, la mesure de densité apparente ne paraît pas vraiment appropriée dans la mesure où l'empilement de ces amas génère un volume poreux non négligeable. La porosité risque d'être sur-évaluée. On préfère donc utiliser les données de porosimétrie au mercure. L'indice "IS2" nous donne le volume poreux pour les porosités de rayon inférieur à 4 µm. Il correspond au volume poreux à l'intérieur des amas, et exclut les vides inter amas. A partir de cet indice, la densité apparente des granulés  $\rho_a$  puis la porosité  $\varepsilon$  peuvent être calculées en connaissant la densité des particules élémentaires  $\rho_p$  selon :

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

De même pour la taille des agrégats, il existe autant de valeurs que de méthodes pour la mesurer. On a choisi la valeur correspondant au diamètre maximum de la distribution mesurée par sédimentation centrifuge en analyse granulométrique.

Les deux silices testées ont à peu près la même porosité, c'est donc l'effet de la taille des agrégats (et donc indirectement de la taille des porosités entre agrégats) que l'on sonde en comparant les deux. Les données concernant la porosité et taille des agrégats des différents granulés de charge utilisés sont rappelées dans le tableau suivant.

Amas	IS2 (cm <sup>3</sup> /100g)	$\rho$ particules $\rho_p$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho$ apparente des granulés $\rho_a$ (g/cm <sup>3</sup> )	Porosité $\epsilon$ du granulé	$D_p$ (nm) diamètre maximal des agrégats
N234	123	1,95	0,57	0,71	62
N326	71	1,95	0,82	0,58	-
N347	110	1,95	0,62	0,68	-
Z1115	206	2,15	0,4	0,81	87
Z1165	192	2,15	0,42	0,80	58

Tableau 2-6 : Caractéristiques des porosités des amass utilisés (données déterminées par MICHELIN)

## I.2.4 Billes de verre

Dans la mesure où à forte concentration en noir de carbone, la matrice devient opaque, pour travailler en milieu concentré, il faut charger la matrice avec des objets de taille équivalente à celle du noir de carbone mais transparents. C'est pourquoi nous avons utilisé des billes de verre transparentes ayant une distribution étroite en taille. Le tableau suivant les présente.


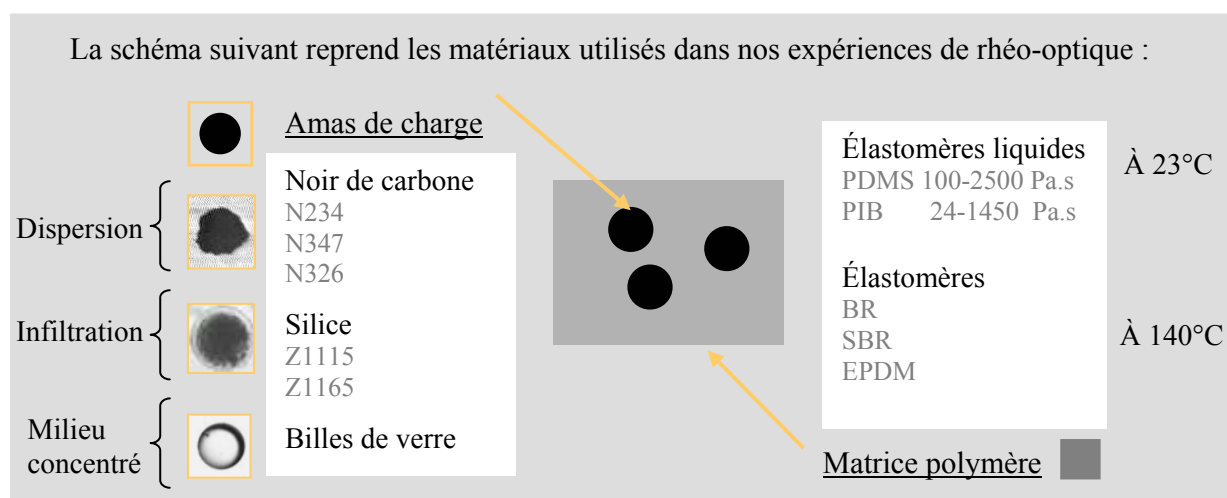
Type de billes	B1	B2
Fournisseur	SOVITEC	SOVITEC
Diamètre des billes	45-90 $\mu\text{m}$	75-150 $\mu\text{m}$
Micrographe des billes		

Tableau 2-7 : Caractéristiques des billes de verre



## II TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

La dispersion des granulés dans une matrice polymère se fait essentiellement dans un mélangeur. Mais comme évoqué précédemment, il n'est pas possible d'observer à l'intérieur et les flux d'écoulement sont complexes. Les outils rhéo-optiques permettent au contraire de visualiser (optique) en temps réel le comportement d'objets sous l'action d'un écoulement simple donné (rhéo). Nous en avons utilisé deux : un rhéomètre transparent contra-rotatif et une cellule de mise en pression.

D'autres outils (mélangeur et viscosimètre Mooney) ont servi pour l'étude de la dispersion en milieu concentré.

Des techniques d'analyse d'image ont enfin été utilisées pour interpréter et quantifier les images obtenues.

La description de toutes ces techniques fait l'objet de ce qui suit.

### II.1 Outils de rhéo-optique utilisés

#### II.1.1 Le rhéomètre transparent contra-rotatif

##### II.1.1.1 PRINCIPE DE L'APPAREIL

Ce rhéomètre a été développé en interne dans le groupe [SEY 99, AST 01]. Il est composé d'un rhéomètre à vitesse imposée et d'un système optique constitué de deux plans en verre mobiles reliés à deux moteurs tournant indépendamment en sens opposé (Figure 2-7). Couplé à un microscope optique, ce dispositif permet d'observer le comportement du granulé. Les observations sont enregistrées à l'aide d'une caméra CCD et d'un magnétoscope. Cet outil, spécifiquement adapté pour travailler avec des élastomères [AST 01], permet de travailler en température, de l'ambiante à 180 °C, et jusqu'à des contraintes de l'ordre du MPa.

Cet appareil présente ainsi un double avantage. Il permet :

- d'immobiliser dans le repère du laboratoire l'amas alors qu'il est soumis au cisaillement. On peut observer en direct sa dispersion dans le plan (Écoulement, Vorticité),
- et de travailler dans des polymères très viscoélastiques, en température.

La Figure 2-8 représente la géométrie de cisaillement du rhéomètre contrarotatif dans le plan (Écoulement, Gradient de cisaillement) ainsi qu'un schéma en 3 dimensions de la zone de cisaillement entre les plans avec les différents axes d'écoulement, vorticité et gradient de cisaillement.

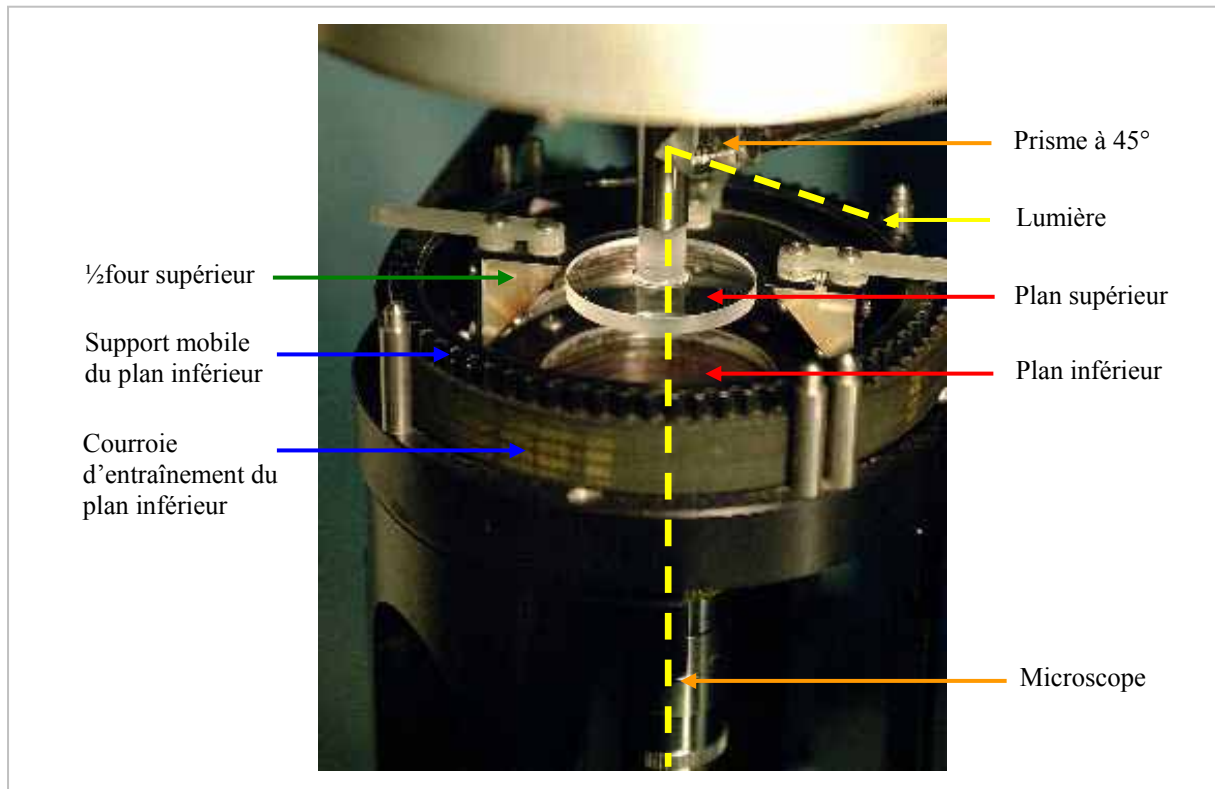


Figure 2-7 : Cellule de cisaillement du rhéomètre contrarotatif

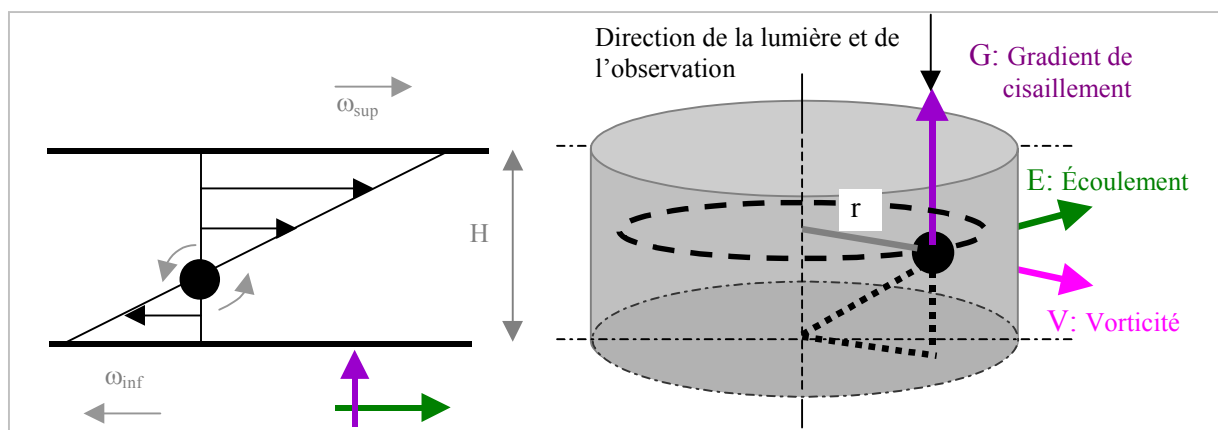


Figure 2-8 : Géométrie de cisaillement et schéma de la zone cisailée en 3D

Il existe une hauteur dans la zone cisailée où la vitesse du fluide sera nulle. Un granulé positionné à cette hauteur dans l'entrefer sera donc immobilisé dans le repère du laboratoire et

soumis à un taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  tel que :  $\dot{\gamma} = \frac{(\omega_{inf} + \omega_{sup}) \times r}{H}$ ,

avec h l'entrefer entre les deux plateaux, r la distance du granulé par rapport à l'axe de rotation du système,  $\omega_{inf}$  et  $\omega_{sup}$  les vitesses de rotation respectivement des plateaux inférieur et supérieur.

### II.1.1.2 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

- Les échantillons se présentent sous la forme de « sandwichs » (voir Figure 2-9).
- Concernant les élastomères, on forme un film d'épaisseur 200 à 300 μm à l'aide d'une presse. On découpe à l'emporte-pièce des disques de même rayon que le plateau supérieur du rhéomètre. On place ensuite entre deux de ces disques quelques granulés de charge puis on place le sandwich entre les deux plateaux. La taille des granulés ne doit pas dépasser 150 μm pour éviter les effets de bord en cisillant. Le sandwich est comprimé en ajustant l'entrefer. On peut alors cisailier. Pour les élastomères hautement viscoélastiques, le travail est effectué à 140 °C.
  - Pour les fluides, on travaille à l'ambiante en déposant une couche de fluide, un amas puis une seconde couche.

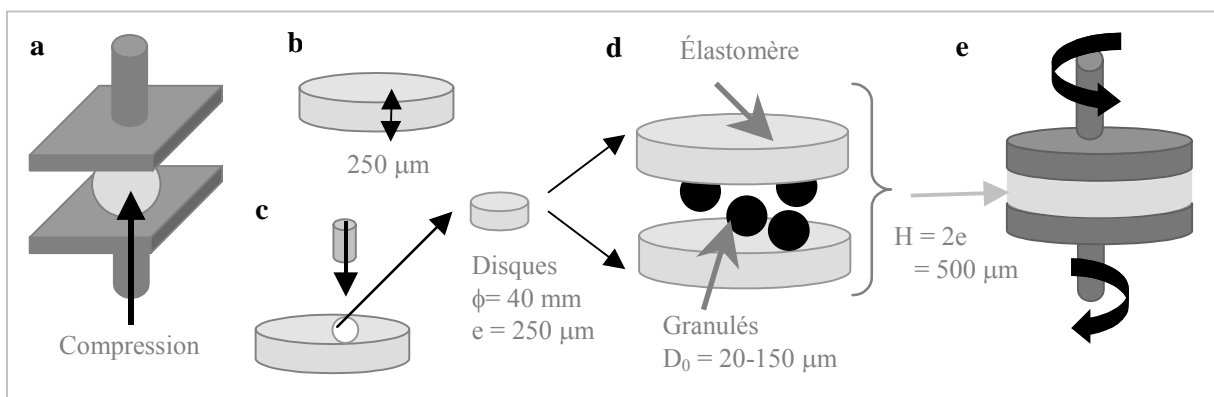


Figure 2-9 : Préparation des échantillons (a) compression (b) obtention du film (c) empastillage (d) sandwich (e) mise en place de l'échantillon

### II.1.1.3 INCERTITUDE DE MESURE SUR LE TAUX DE CISAILLEMENT APPLIQUÉ

Les points forts de cet outillage sont sa capacité à cisailier des élastomères avec un bon contrôle de la température. Sa principale faiblesse reste l'erreur sur le taux de cisaillement appliqué. L'erreur relative est calculée comme la somme des erreurs relatives des différents paramètres déterminant le taux de cisaillement :  $\frac{\Delta\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}} = \frac{\Delta\omega_{sup} + \Delta\omega_{inf}}{\omega_{sup} + \omega_{inf}} + \frac{\Delta r}{r} + \frac{\Delta H}{H}$ . On donne dans le tableau suivant l'estimation de l'erreur pour chaque paramètre et son origine.

Paramètre	Erreur Δ	Origine
Entrefer H (μm)	ΔH = 20μm	Étalonnage manuel, défauts de planéité des verres
Rayon r (μm)	Δr = 350μm	Migration des amas le long de l'axe de vorticité vers le centre [KAR 66]
Vitesses de rotation (rad/s)	Δω <sub>sup</sub> = 0,015 Δω <sub>inf</sub> = 0,014	Oscillations du signal électrique commandant la rotation des plans

Tableau 2-8 : Erreur pour chacun des paramètres du calcul du taux de cisaillement

Prenons l'exemple d'une expérience type avec  $r = 15 \text{ mm}$  et  $H = 500\mu\text{m}$ . D'après l'équation, on peut calculer l'erreur relative sur le taux de cisaillement (Figure 2-10).

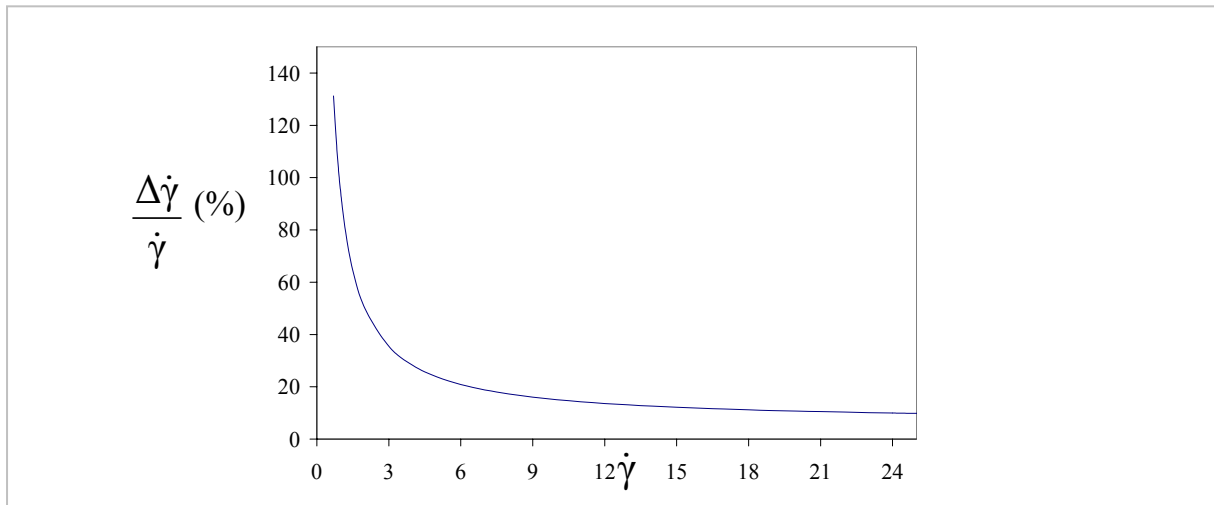


Figure 2-10 : Erreur relative sur la mesure du taux de cisaillement appliqué dans le contrarotatif

L'incertitude sur la mesure est non négligeable et elle est d'autant plus importante que le taux de cisaillement est petit. Il faut donc pouvoir travailler à des taux de cisaillement élevés pour limiter cette incertitude mais l'amas est difficile à maintenir stable lorsqu'on tourne trop vite : un compromis qui n'a pas toujours été facile à gérer.

Les expériences consistent à cisailer un sandwich constitué d'une matrice et d'une très faible quantité de charge. En jouant sur la vitesse des deux plateaux, on immobilise une particule et on observe son comportement.

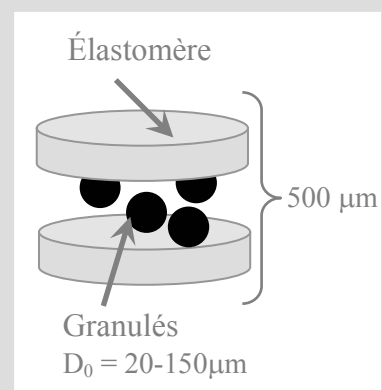
Les observations sont effectuées dans le plan (Écoulement, Vorticité) perpendiculairement au plan du gradient de cisaillement.

L'épaisseur du sandwich doit être faible pour atteindre des cisaillements importants où la dispersion est favorisée et l'incertitude sur le taux de cisaillement minimisée.

La taille des granulés doit être choisie en conséquence pour qu'il n'y ait pas d'effet de bord.

On doit en outre gérer un compromis entre une vitesse de cisaillement importante et la stabilité de l'écoulement.

Les essais se font à température ambiante pour les PDMS et à  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  pour les élastomères car c'est à cette température que l'on réussit à les cisailer avec le moins d'ennuis expérimentaux.



## II.1.2 La cellule de mise en pression

Une cellule de mise en pression a été utilisée pour appliquer une pression hydrostatique sur l'échantillon sandwich dans le cadre de l'étude de l'infiltration de l'amas par la matrice.

### II.1.2.1 PRINCIPE DE L'APPAREIL

Cette cellule a été développée pour l'étude de l'infiltration sous pression dans le cas de fluides newtoniens lors d'une précédente thèse [SEY99]. La viscosité de ces fluides étant faible, ils sont injectés sous pression à l'aide d'une seringue dans la zone d'observation. Dans le cas de notre étude, il a fallu adapter l'appareil pour travailler avec des élastomères :

- on a inséré directement dans la chambre sous pression les sandwichs d'élastomères,
- et ajouté un collier chauffant autour de la cellule pour travailler à 140 °C.

Une pompe permet de faire le vide afin d'éliminer l'air puis une bouteille de gaz permet la mise sous pression. On peut travailler entre 1 et 50 bar. Comme le rhéomètre contrarotatif, la cellule est dotée d'un système optique qui permet l'observation in-situ de l'infiltration de l'amas.

Voici un schéma et des photographies de la cellule sous pression.

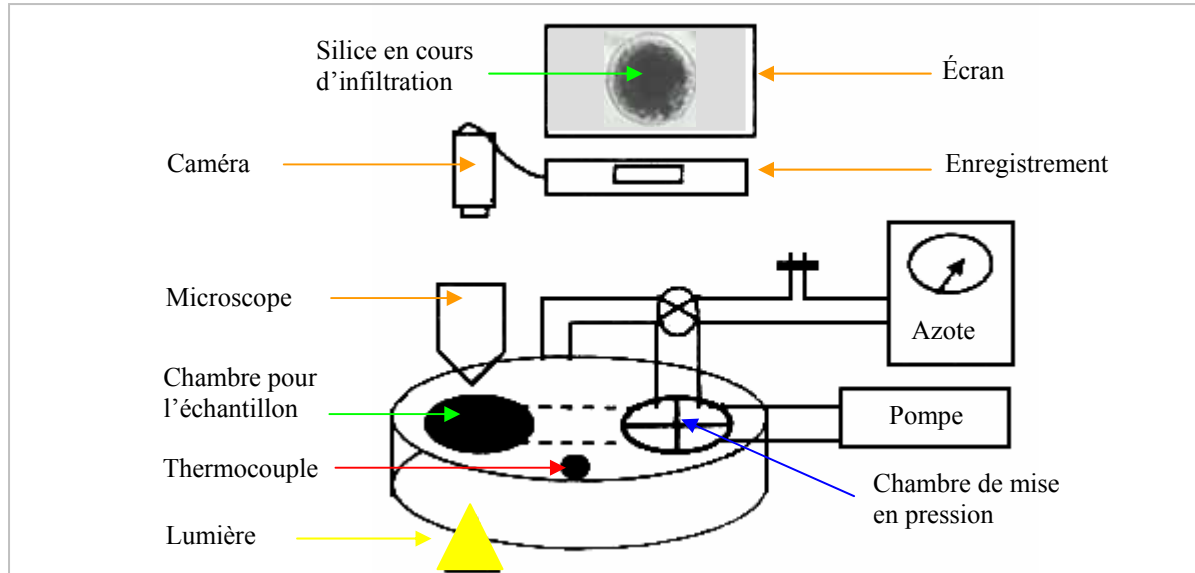


Figure 2-11 : Schéma de principe de la cellule sous pression



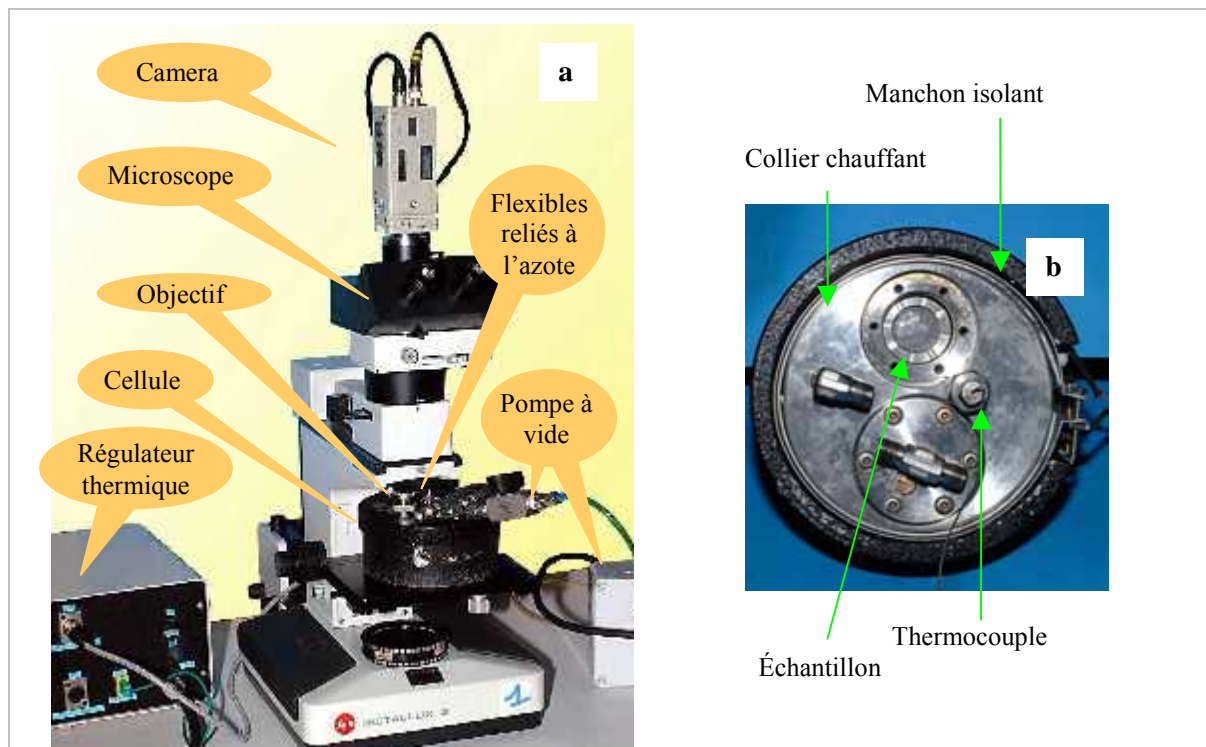


Figure 2-12 : Photographies : (a) le montage total (b) la cellule de mise en pression

## II.2 Outils de mélangeage pour l'étude en milieu concentré

### II.2.1 Le mélangeur interne

Le mélangeur interne Rheomix a été utilisé pour effectuer les mélanges d'élastomères avec les billes de verre pour l'étude des mécanismes en milieu concentré.

### II.2.2 Le viscosimètre Mooney (essais réalisés chez Michelin)

Le viscosimètre Mooney a été utilisé pour obtenir des cinétiques de dispersion d'un « mauvais » mélange. Ce « mauvais » mélange a été réalisé par Michelin pour qu'il soit le plus homogène possible et à un état de dispersion peu avancé. Le viscosimètre permet en effet d'appliquer un cisaillement fixe par rotation du rotor à température fixée.

La mesure (indirecte après démoulage) de l'état de dispersion s'est faite à l'aide du Dispergrader (cf ci-après au §II.3.2).

#### II.2.2.1 ÉCHANTILLONNAGE

On découpe dans ce mélange initial plusieurs morceaux qui après une mise en forme appropriée vont servir d'échantillons dans le Mooney (voir Figure 2-13).

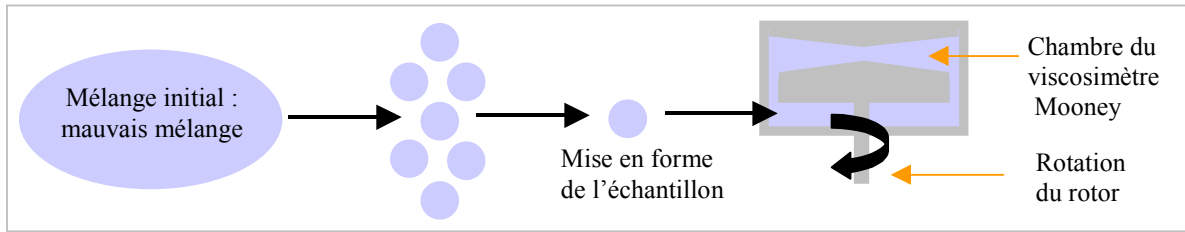


Figure 2-13 : Représentation schématique de la préparation de l'échantillon

### II.2.2.2 DESCRIPTION DU VISCOSIMÈTRE MOONEY

Le viscosimètre est de type Mooney mais équipé d'un rotor biconique afin d'obtenir un cisaillement homogène. Il est représenté ci-dessous (Figure 2-14). On peut varier la vitesse de rotation du rotor, le temps de sollicitation et la viscosité via la température de l'essai.



Figure 2-14 : Viscosimètre Mooney (a) Vue d'ensemble (b) Rotor en position de travail (c) Rotor

### II.2.2.3 PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

On découpe à l'aide d'un emporte pièce 27 g de mélange qui correspondent au volume de la chambre du Mooney. On y découpe deux disques dont l'un est percé d'un trou pour le passage de l'axe du rotor). Ces deux disques sont mis en place dans la chambre (Figure 2-15). La chambre du Mooney est ensuite fermée pour compacter le tout, puis active la rotation du rotor.

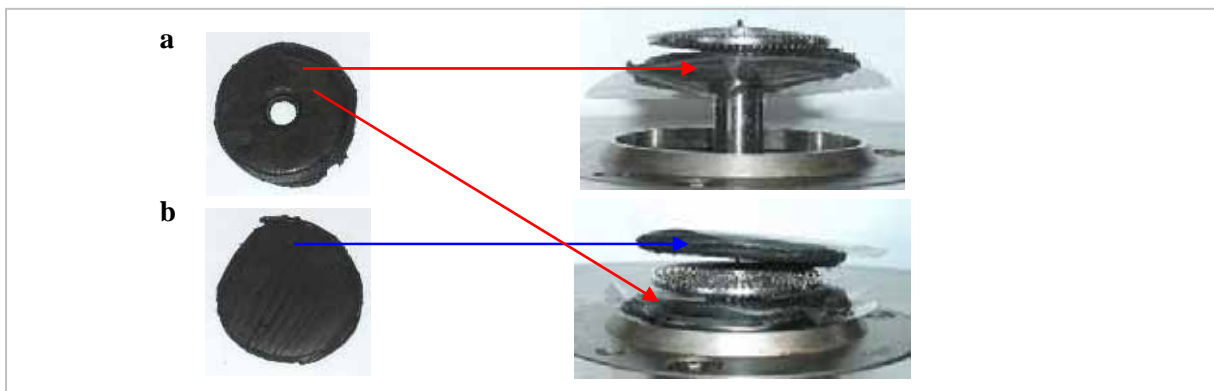


Figure 2-15 : Mise en place : (a) du disque inférieur (b) du disque supérieur

Une fois l'essai terminé, on ouvre la chambre et l'échantillon est extrait en le découpant en deux (Figure 2-16). Il ne reste plus qu'à déterminer à l'aide du Dispergrader l'état de dispersion de l'échantillon.

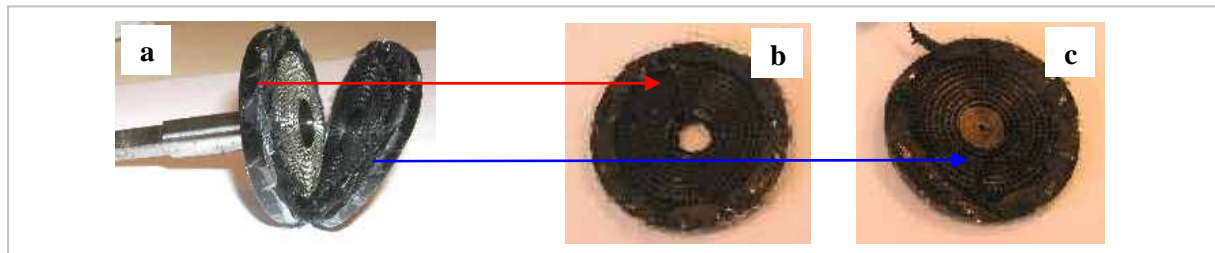


Figure 2-16 : Extraction de l'échantillon : (a) Découpe (b) Moitié supérieure (c) Moitié inférieure

## II.3 Outils d'analyse

Pour pouvoir quantifier ce qu'on observe en rhéo-optique, il faut pouvoir analyser les images résultantes et déterminer la taille des objets. Un logiciel d'analyse d'images a donc été utilisé. Un second outil classique Dispergrader utilisé dans l'industrie du caoutchouc pour quantifier la dispersion nous a servi pour déterminer a posteriori l'état de dispersion de mélanges concentrés en noir de carbone.

### II.3.1 L'analyse d'images

L'analyse d'images est utilisée pour déterminer le rayon de l'amas à partir de la surface mesurée sur l'image. Elle permet donc :

- de suivre une cinétique d'infiltration d'amas en mesurant le rayon de la zone non pénétrée par la matrice au cours du temps,
- et de suivre l'érosion d'un amas en déterminant la diminution du rayon au cours du temps.

Ce logiciel VISILOG permet de :

- numériser l'image à analyser (à chaque pixel est associé un niveau de gris),
- seuiller l'image, c'est à dire définir un niveau de gris seuil au dessus duquel le pixel est à considérer dans l'aire à calculer par la suite. Pour une analyse cohérente d'une cinétique d'infiltration, il est important d'utiliser le même seuil pour toutes les images.
- calculer enfin l'aire du disque considéré (en blanc après seuillage) et son rayon équivalent.

Deux exemples de cette analyse associés d'une part à l'infiltration, d'autre part à l'érosion, sont donnés dans les figures suivantes :

- Comme le montre la Figure 2-17, l'infiltration ne se fait pas de façon régulière (zone infiltrée non circulaire). Le calcul d'un rayon équivalent revient à assimiler tous les points correspondant sur l'image à une zone non infiltrée sous la forme d'une sphère compacte.



Figure 2-17 : Exemple d'image traitée pour l'infiltration (a) avant seuillage (b) après seuillage

- Concernant l'érosion, comme le montre la Figure 2-18, déterminer le rayon de l'amas parent n'est pas chose facile car le nuage d'érosion reste parfois autour de l'amas (comme dans l'EPDM par exemple) et on a parfois plutôt l'impression que l'amas grossit en taille alors qu'il devrait diminuer suite à son érosion. Pour calculer l'aire de l'amas parent, il faut attendre que ce nuage se soit séparé de l'amas et ne prendre en compte que le cœur de cet amas. On calcule alors le rayon de la sphère équivalente.



Figure 2-18 : Exemple d'image traitée pour l'érosion (a) avant seuillage (b) après seuillage

### II.3.2 L'analyse Dispergrader

Le Dispergrader est un outil d'analyse fourni par Optigrade [OPT 01] qui permet de donner l'état de dispersion d'un échantillon d'élastomère chargé de noir de carbone en renseignant sur l'occurrence des amas présents à la surface de la coupe examinée.

#### II.3.2.1 QUANTIFICATION DE L'ÉTAT DE DISPERSION (PRINCIPE)

Le Dispergrader analyse par un éclairage incident à 30° les images causées par les irrégularités de surface résultantes de la présence des amas (Figure 2-19).

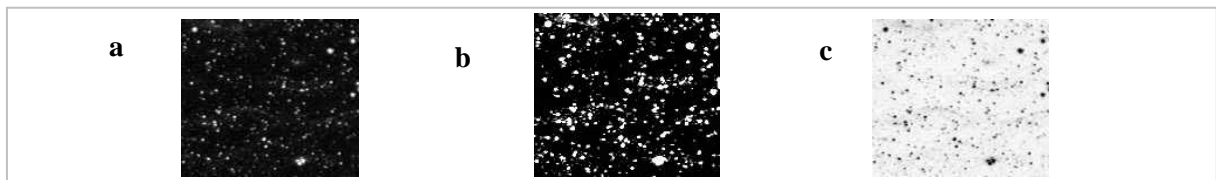


Figure 2-19 : Analyse Dispergrader : (a) Image après éclairage à 30° - amas en blanc (b) Seuillage - décompte des amas (c) Image inversée - amas en noir

Cet appareil fournit deux histogrammes représentant soit la surface cumulée par les amas soit leur répartition en nombre pour différentes tailles d'amas (Figure 2-20). Plus la dispersion

s'améliore et plus les histogrammes de surface et de nombre d'amas (en rouge) se décalent vers les petites tailles (vers la courbe bleue).

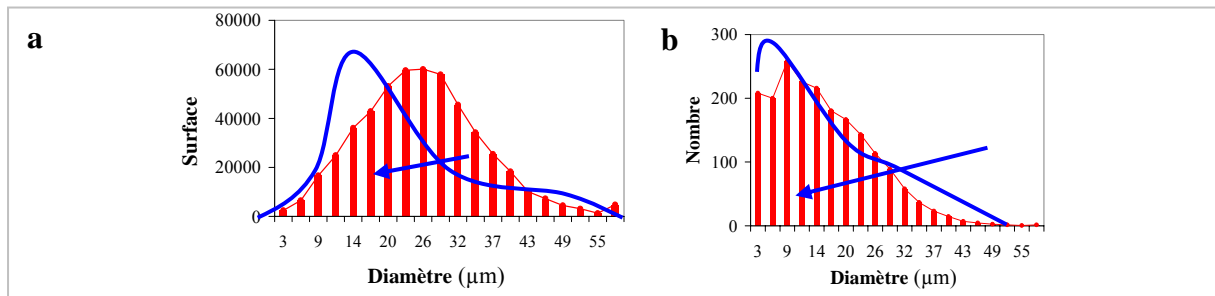


Figure 2-20 : (a) Histogramme de la surface cumulée en fonction de la taille  
(b) Histogramme du nombre d'amas en fonction de la taille

Le Dispergrader quantifie l'état de dispersion selon deux notations :

- la note X reliée à la taille moyenne des amas (1 : mauvaise dispersion, 10 : excellente),
- la note Y reliée à la présence d'amas supérieurs à 25 µm (10 : pas d'amas > 25 µm).

Il donne aussi le pourcentage de surface totale que couvrent les amas. Plus X et Y sont élevées, ou plus le pourcentage de surface est bas, et meilleure est la dispersion.

On peut calculer une taille moyenne d'amas à partir de ces données selon :

$D_m = \frac{\sum_i n_i D_i}{\sum_i n_i}$ , avec  $D_i \in [3, 57 \mu\text{m}]$ . Plus ce diamètre moyen est petit, meilleure est la dispersion. Précisons que ce diamètre moyen ne prend en compte que les amas compris entre 3 et 57 µm, ce qui constitue la limite de cet appareillage qui ne détecte pas les amas inférieurs à 3 µm et regroupe ceux de taille > 57 µm dans la classe des 57 µm.

### II.3.2.2 ÉCHANTILLONNAGE

Pour l'analyse des échantillons au Dispergrader, nous avons procédé toujours de même :

- pour chaque échantillon (Figure 2-21), quatre quartiers C1, C2, C3, C4 sont prélevés,
- pour chaque quartier, on a découpé deux parallélépipèdes,
- et sur chaque parallélépipède, deux surfaces sont analysées au Dispergrader.

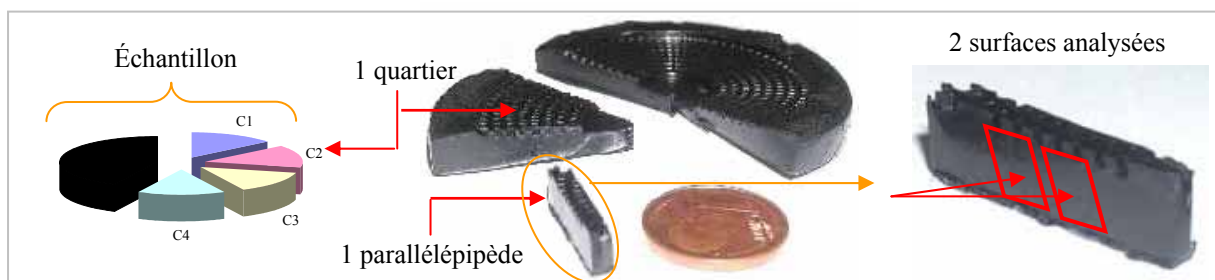


Figure 2-21 : Découpe des quatre quartiers dans l'échantillon provenant du Mooney

Pour chaque échantillon, on obtient un résultat qui est la moyenne de 16 surfaces analysées, assurant une reproductibilité convenable de celui-ci.

# CHAPITRE 3 :

## ÉTUDE DE L'INFILTRATION DE LA CHARGE PAR LA MATRICE

- I. Étude de l'infiltration d'amas de silice par une matrice..... 42
- II. Effet de paramètres intrinsèques sur l'infiltration..... 49
- III. Effet de paramètres externes sur l'infiltration..... 59
- IV. Conclusion sur l'infiltration et application..... 65



# CHAPITRE 3 :

## ÉTUDE DE L'INFILTRATION

### DE LA CHARGE PAR LA MATRICE

Ce chapitre concerne le premier axe de recherche que l'on a choisi : l'étude détaillée de l'infiltration de la silice par des polymères. En effet, la littérature prétend que cette infiltration joue un rôle majeur sur la dispersion pour les fluides newtoniens. Pourtant, aucun auteur n'ose dire si oui ou non il y a infiltration des amas de charge par les élastomères de forte viscosité dans un malaxeur (en dehors de l'infiltration effective par les huiles de faible viscosité ajoutées au mélange).

Nous avons donc choisi d'effectuer une étude complète et innovante de l'infiltration de la silice par des élastomères, en déterminant l'effet sur la cinétique d'un maximum de paramètres et notamment de paramètres externes présents lors du mélangeage comme la pression ou l'écoulement de cisaillement.

Dans ce chapitre, nous nous attachons à décrire le phénomène d'infiltration pour des charges de silice à l'aide d'une étude expérimentale approfondie et un modèle théorique proposé par Bohin *et al.* [BOH 94]. Ce modèle sera présenté dans un premier paragraphe. Nos cinétiques présentent des différences avec la théorie notamment l'existence d'un temps de retard avant infiltration. On cherche alors naturellement à déterminer les causes de cette différence et on s'interroge sur l'origine physique de ces deux temps caractéristiques (le temps de retard  $t_r$  et le temps d'infiltration  $t_{infiltr}$  pour infiltrer la charge).

On donne alors, dans un deuxième temps, l'effet de différents paramètres intrinsèques tels la taille de la charge et le diamètre de ses porosités sur ces deux temps caractéristiques. Puis, l'effet de la viscosité étant plus difficile à appréhender, un paragraphe complet lui est consacré.

Les paramètres intrinsèques à la charge et au polymère étant étudiés en statique, il ne restait plus qu'à déterminer dans quelle mesure des paramètres externes comme la pression hydrostatique et l'écoulement pouvaient être moteur ou frein de cette infiltration.

Un dernier paragraphe est dédié à ce que l'on peut extraire des données d'infiltration pour le mélangeage. A l'issue de cette étude approfondie, on est effectivement capable d'estimer l'épaisseur infiltrée de la charge sous écoulement pour toutes les caractéristiques propres à la charge et au polymère et ainsi de dire si oui ou non il y a de l'infiltration pendant le mélangeage et donc si c'est un paramètre clé pour la dispersion dans les élastomères.



## I Étude de l'infiltration d'amas de silice par une matrice

Dans les matrices newtoniennes, les mécanismes de dispersion de la charge sont affectés par l'infiltration de la matrice à travers les porosité de l'amas [YAM 97]. En effet la présence du liquide à l'intérieur de l'amas renforce sa cohésion. Si l'infiltration est bien caractérisée dans ces matrices [BOH 94, SEY 99], elle n'a été que récemment mise en évidence dans les élastomères [AST 04a].

C'est pourquoi pour avancer dans la compréhension des mécanismes de dispersion, il est important d'étudier l'infiltration de la charge, à savoir la quantifier, déterminer quels paramètres expérimentaux ont une influence déterminante sur celle-ci et enfin comprendre quels paramètres physico-chimiques sont moteurs ou inhibiteurs de cette infiltration.

### I.1 Littérature : Modèle d'infiltration de Bohin pour les fluides newtoniens

L'infiltration des charges par les fluides newtoniens a principalement été étudiée par Manas-Zloczower *et al.* [BOH 94, BOH 95] puis par Navard *et al.* [SEY 99] qui, très récemment, ont également travaillé avec des élastomères [AST 01, AST 04a].

La charge étant poreuse, la matrice peut s'infiltrer à l'intérieur des porosités. Selon la théorie de Bohin *et al.* [BOH 94], la force capillaire et la force visqueuse sont respectivement le moteur et le frein de cette infiltration. Cette théorie comporte certaines hypothèses :

- le fluide pénétrant est newtonien et incompressible,
- l'écoulement est laminaire,
- et la taille des molécules pénétrantes est inférieure à celle des porosités.

A partir de l'équation de Blake-Kozeny [BIR 60] qui permet de calculer la vitesse d'avancée de l'interface fluide/air dans un milieu de porosité  $\varepsilon$ , les auteurs obtiennent une loi générale d'infiltration qui relie la profondeur infiltrée de l'amas au temps de séjour dans le fluide. Cette loi s'exprime sous la forme :

$$F(X) = -3X + 2X^{3/2} + 1 = \Gamma t, \text{ où } X = (R'_t/R_0)^2 \text{ et } \Gamma = t_{\max}^{-1},$$

avec  $R_0$  le rayon initial de l'amas,  $R'_t$  (voir en Figure 3.I-1) le rayon non infiltré de l'amas au temps  $t$  et  $t_{\max}$  le temps maximal d'infiltration (temps total nécessaire pour infiltrer la charge).

Le détail pour l'obtention de cette loi est proposé en **Annexe 3.I-1**.

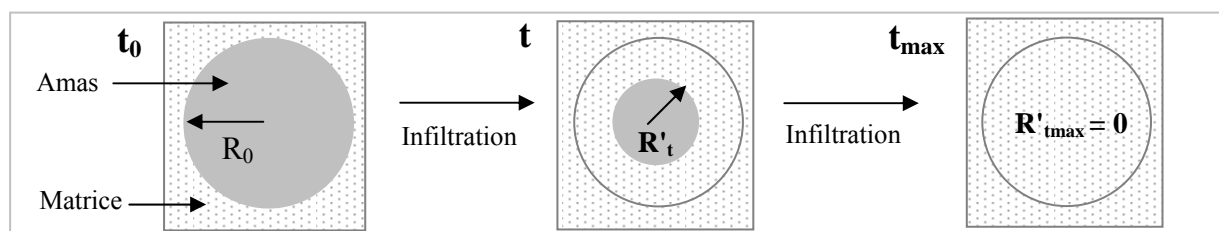


Figure 3.I- 1 : Schéma d'une sphère de silice infiltrée à trois stades différents

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

Ainsi, le temps total d'infiltration d'une sphère poreuse est fonction de ses caractéristiques intrinsèques (porosité  $\varepsilon$ , rayon  $R_0$ , diamètres des agrégats la constituant  $D_p$ ) mais aussi des propriétés de la matrice (viscosité  $\eta_0$  et tension superficielle  $\gamma_{lv}$ ).

En pratique, la théorie prévoit que :

- la progression du front de matière est homogène et régulière à l'intérieur de l'amas,
- lorsque l'on trace  $X(t/t_{\max})$ , on doit obtenir une décroissance de type exponentielle,
- lorsque l'on trace la fonction  $F(X)$  en fonction du temps, on doit obtenir une droite,
- et la pente  $\Gamma$ , connaissant les caractéristiques de la charge ( $D_p$ ,  $\varepsilon$  et  $R_0$ ) permet de remonter au rapport entre les forces motrice et inhibitrice de l'infiltration : **Pente  $\propto \gamma_{lv} \cos\theta / \eta_0$**

Les travaux expérimentaux de Bohin *et al.* [BOH 94] ont consisté à étudier l'infiltration d'amas de silice dans du PDMS de faible viscosité par microscopie optique. Les résultats coïncident avec leur théorie (voir en Figure 3.I-2). Il en est de même pour les travaux de Seyvet [SEY 99].

En ce qui concerne l'infiltration dans le noir de carbone, la microscopie optique est inapplicable car cette charge est noire. La quantification de l'infiltration se fait à l'aide de mesures de sédimentation dans des matrices peu visqueuses [BOH 95]. Là encore, les résultats coïncident avec le modèle de Bohin.

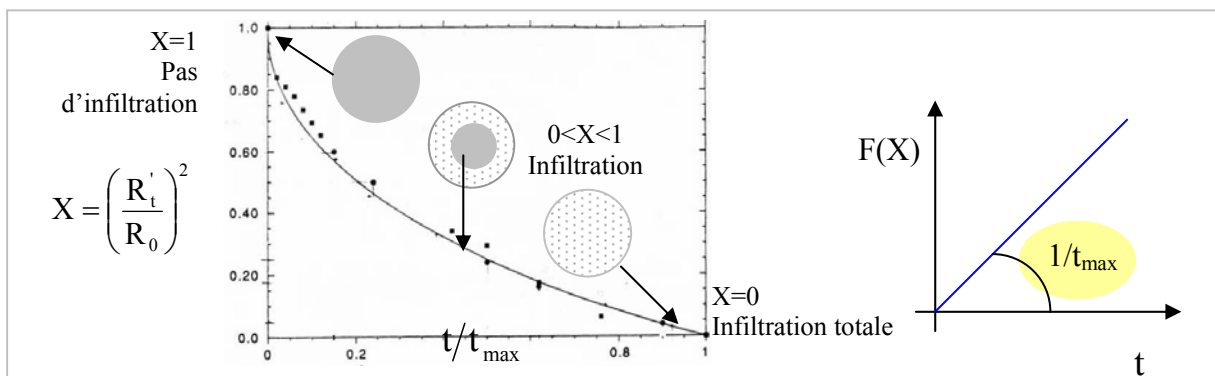


Figure 3.I- 2 : Cinétique d'infiltration du PDMS dans un amas de silice, d'après [BOH 94]

## I.2 Partie expérimentale

### I.2.1 DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Les expériences sont menées en microscopie optique. Pour suivre une cinétique d'infiltration, on utilise le rhéomètre contra-rotatif en mode statique. On dispose entre deux films de polymères quelques amas de silice (voir Figure 3.I-3). On approche les plateaux jusqu'au contact puis on observe les amas s'infiltrer par microscopie optique.

On suit l'évolution de la pénétration du fluide dans la charge en mesurant son rayon non infiltré au cours du temps. Cela s'effectue par analyse d'images (cf. Chapitre 2 §II.3.1). Initialement noire en microscopie optique par transmission, la silice devient transparente quand elle est infiltrée (cf. Figure 3.I-4). Ce changement de couleur est dû au changement de différence d'indice de réfraction  $\Delta n$  entre la silice et le fluide (lorsque l'amas est rempli d'air,  $\Delta n$  est grand et lorsqu'il est rempli de polymère,  $\Delta n$  est petit). Cette propriété rend possible le suivi d'une cinétique d'infiltration. Il s'agit de suivre la réduction de diamètre du cœur noir non infiltré  $R_t$  en fonction du temps.

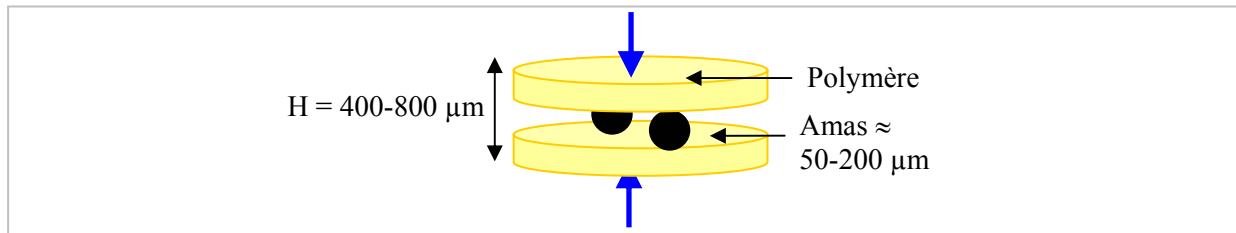


Figure 3.I- 3 : Schéma de l'échantillon pour l'infiltration

## I.2.2 PRODUITS UTILISÉS

Les couples silice/polymère choisis dans cette étude sont :

- les silices Z1115 et Z1165 de chez Rhodia pour la charge,
- des polydiméthysiloxanes PDMS et polyisobutylènes PIB de différentes viscosités comme élastomères fluides puis les trois élastomères utilisés au Chapitre 4 pour l'étude de la dispersion, les copolymère styrène-butadiène (SBR), terpolymère éthylène-propylène-diène (EPDM) et polybutadiène (BR).

L'ensemble des caractéristiques de ces produits est détaillé en Chapitre 2 §I.2.2 (Silice), §I.1.1 (PDMS, PIB) et §I.1.2 (SBR, EPDM et BR). Chaque amas de silice est utilisé sans traitement particulier mais conservé au sec. Les trois élastomères sont utilisés à 140°C alors que les élastomères fluides le sont à température ambiante. La stabilité en température des élastomères à 140°C a été vérifiée pendant la durée des expériences d'infiltration (cf. Chapitre 2 §I.1.2.2).

## I.3 Résultats

### I.3.1 CINÉTIQUE D'INFILTRATION POUR UN FLUIDE ÉLASTOMÈRE

Les photos ci-dessous (Figure 3.I-4) illustrent l'évolution du rayon non infiltré obtenue au cours de l'infiltration d'un amas de silice sphérique Z1115 de taille  $R_0 = 70 \mu\text{m}$  dans un PDMS de viscosité 94 Pa.s (PDMS 47V100000) à température ambiante.

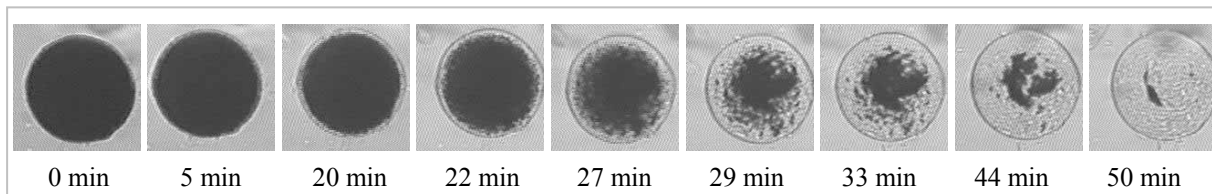


Figure 3.I- 4 : Infiltration d'un amas de silice Z1115 ( $R_0=70 \mu\text{m}$ ) par du PDMS ( $\eta_0=94 \text{ Pa.s}$ )

Après analyse des images, il est possible de tracer l'évolution du rayon non infiltré en fonction du temps de contact entre l'amas de silice et la matrice polymère (Figure 3.I-5).

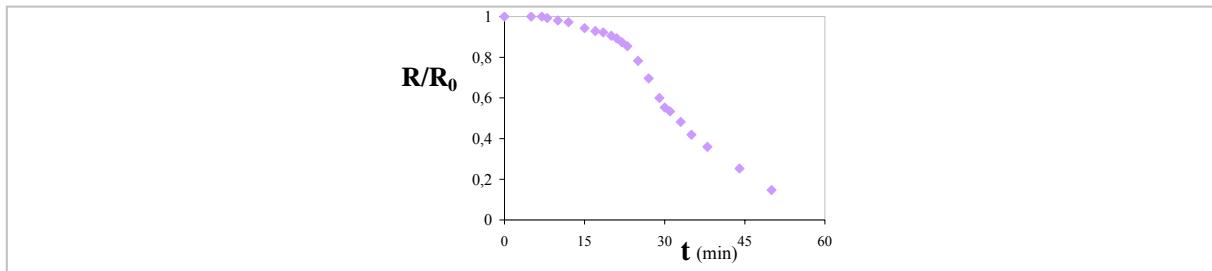


Figure 3.I- 5 : Evolution du rayon non infiltré en fonction du temps {silice de  $70 \mu\text{m}$  - PDMS de  $94 \text{ Pa.s}$ }

Pour exprimer les résultats d'infiltration comme dans le modèle de Bohin, les évolutions des paramètres X (a) et F(X) (b) sont tracées en fonction du temps (Figure 3.I-6).

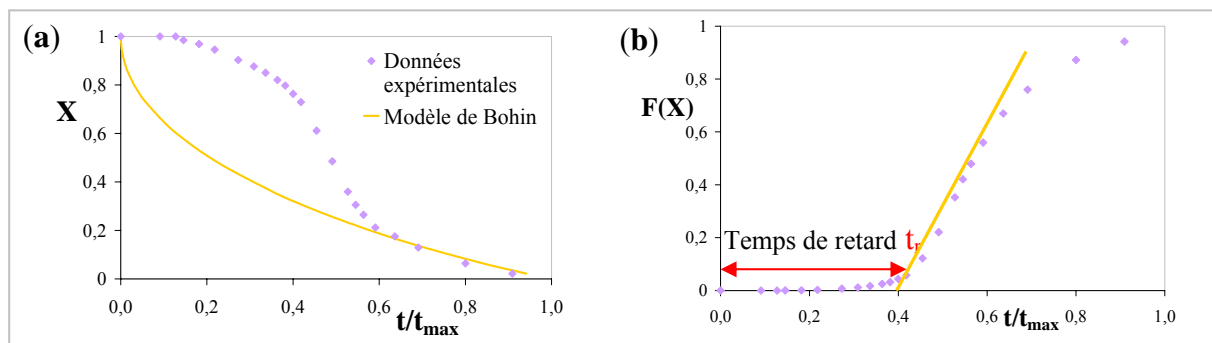


Figure 3.I- 6 : Cinétique d'infiltration {silice de  $70 \mu\text{m}$  - PDMS de  $94 \text{ Pa.s}$ ) : Evolution (a) du paramètre X et (b) de la fonction F(X) du modèle de Bohin

Il est intéressant de noter que :

- la progression du front de matière n'est pas totalement homogène et régulière (cf. Figure 3.I-4),
- l'évolution du paramètre X en fonction du temps adimensionnel ne présente pas une décroissance exponentielle comme le prévoit Bohin (courbe orange sur la Figure 3.I-6 (a)),
- l'évolution de la fonction F(X) montre qu'il existe un temps de retard  $t_r$  avant l'infiltration. Ce résultat confirme la précédente étude menée sur d'autres élastomères [AST 04a],
- si on fait abstraction de la partie initiale où il n'y a pas d'infiltration, on obtient, comme le prédit le modèle de Bohin, une droite pour F(X) dont la pente a priori devrait permettre d'avoir accès au terme  $\gamma_{lv} \cos\theta$  (cf. (b) Figure 3.I-6),

### I.3.2 DÉFINITION DES TEMPS CARACTÉRISTIQUES DE L'INFILTRATION

D'après les résultats précédents, on peut définir quatre temps caractéristiques pour la cinétique d'infiltration d'un amas de silice Z1115 :

- un temps d'infiltration  $t_{infiltr}$  qui correspond à la pente de la droite obtenue pour  $F(X)$  (correspondant au  $t_{max}$  de la théorie de Bohin où il n'y a pas de temps de retard),
- un temps de retard  $t_r$  avant le début de l'infiltration (partie en amont de la droite précédente),
- un temps de fin d'infiltration  $t_{fin}$  qui correspond à la fin de l'infiltration où la cinétique ralentit,
- et le temps total d'infiltration  $t_{MAX}$  qui est le temps nécessaire pour infiltrer complètement l'amas de silice, soit :

$$t_{MAX} = t_r + t_{infiltr} + t_{fin}$$

La détermination de ces temps caractéristiques de l'infiltration se fait graphiquement comme indiqué sur la figure suivante :

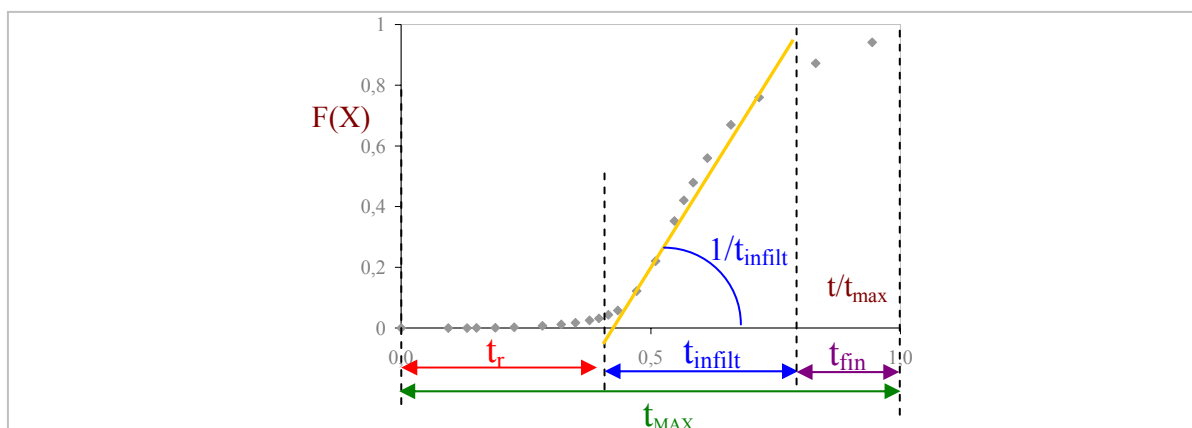


Figure 3.I- 7 : Définition et détermination graphique des 4 temps caractéristiques de l'infiltration

Plus les temps caractéristiques sont élevés et plus l'infiltration est lente. La pente de la droite  $F(X)$  représente la vitesse d'infiltration. Plus la pente est élevée, plus l'infiltration est rapide et donc plus  $t_{infiltr}$  est faible. Il est intéressant de noter qu'en faisant abstraction du temps de retard  $t_r$  en traçant le paramètre  $X$  en fonction de  $(t-t_r)/t_{infiltr}$ , cette fois, le modèle de Bohin rend bien compte de l'évolution de la cinétique d'infiltration réelle (cf. Figure 3.I-8).

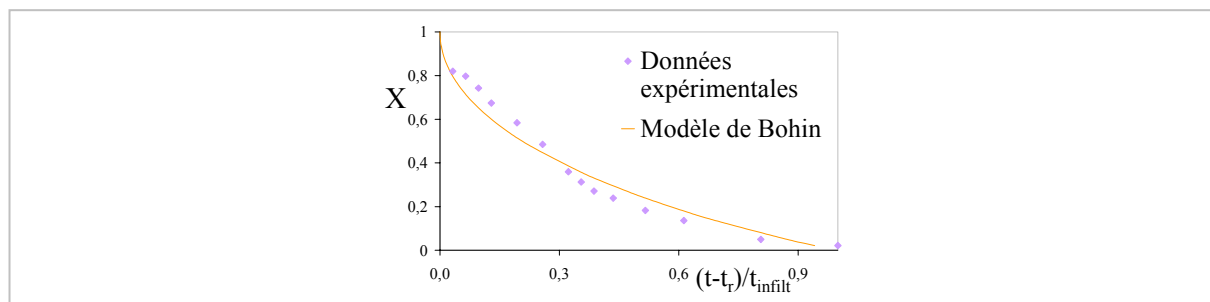


Figure 3.I- 8 : Evolution de  $X[(t-t_r)/t_{infiltr}]$  et comparaison au modèle de Bohin (en orange)

Par la suite, on utilisera la représentation  $F(X)$  pour tracer les cinétiques d'infiltration puis les temps  $t_r$  et  $t_{infiltr}$  pour la quantifier et étudier l'effet de certains paramètres sur celle-ci.

Pour tous les fluides élastomères étudiés (PDMS et PIB), le même type de cinétique d'infiltration défini en Figure 3.I-7 a été obtenu. On va voir qu'il en est de même pour les trois élastomères à 140°C. C'est l'objet du paragraphe suivant.

### I.3.3 CINÉTIQUE D'INFILTRATION POUR LES TROIS ÉLASTOMÈRES À 140°C

Il est important de connaître les propriétés d'infiltration des trois élastomères qui font l'objet de l'étude des mécanismes de dispersion au Chapitre 4 pour savoir si l'infiltration doit être prise en compte dans chaque cas. Des cinétiques d'infiltration ont donc été réalisées avec des amas de silice Z1115 de même taille dans les SBR, BR et EPDM (cf. les images en **Annexe 3.I-2**).

La Figure 3.I-9 présente la cinétique d'infiltration des trois élastomères via l'évolution de la fonction  $F(X)$  de Bohin pour une même taille d'amas de silice Z1115. Cette cinétique révèle trois étapes pour chacun des élastomères semblables à celles relevées par Astruc *et al.* [AST 04a] :

- une première période où on ne décèle pas d'infiltration, définie par  $t_r$ ,
- une deuxième étape où s'effectue l'infiltration selon le modèle de Bohin, définie par  $t_{infiltr}$ ,
- et une dernière étape où l'infiltration « sature » et se ralentit, définie par  $t_{fin}$ .

Ces trois temps caractéristiques ont été déterminés pour chaque élastomère et sont représentés sur la Figure 3.I-9.

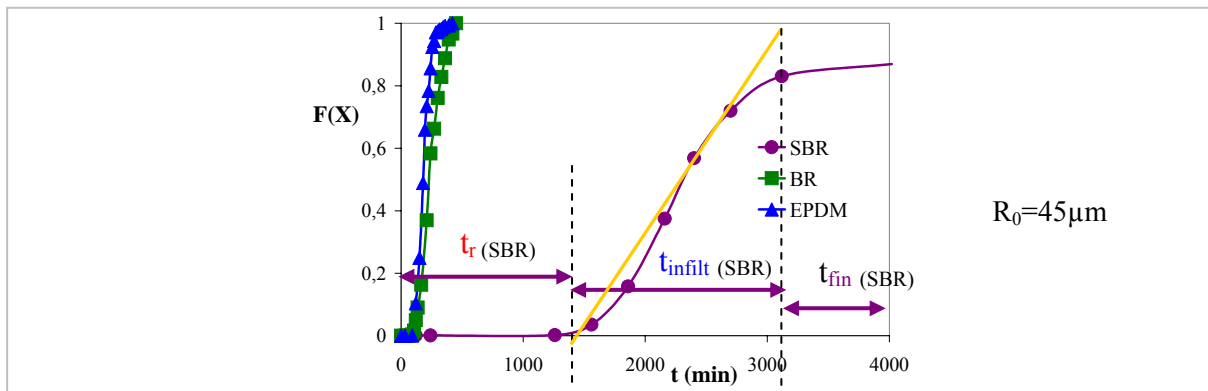


Figure 3.I- 9 : Cinétique d'infiltration via  $F(X)$  d'un amas de silice dans les 3 élastomères à 140°C

On constate que, pour un amas dont la taille de  $R_0 = 45 \mu\text{m}$  est proche de celle des amas de noirs de carbone utilisés pour l'étude de la dispersion dans le Chapitre 4 :

- l'infiltration est lente dans les trois élastomères,
- l'infiltration dans l'EPDM et le BR est semblable alors que celle dans le SBR est plus lente (voir le Tableau 3.I-1). En effet :  $t_{infiltr |SBR} \gg t_{infiltr |EPDM} \approx t_{infiltr |BR}$  et  $t_r |SBR \gg t_r |EPDM \approx t_r |BR$

$R_0=45\mu\text{m}$	SBR	BR	EPDM
$t_r$ (min)	~ 17 h	~ 3 h	~ 3 h
$t_{infiltr}$ (min)	~ 27 h	~ 4 h	~ 3 h 30

Tableau 3.I- 1 : Temps caractéristiques de l'infiltration des élastomères pour un amas de silice de  $R_0=45\mu\text{m}$

La pente de  $F(X)$  ou la valeur de  $t_{\text{infiltr}}$  devrait permettre a priori selon la théorie de Bohin d'accéder au terme  $\gamma_{\text{lv}} \cos \theta$  pour les trois élastomères, selon :  $\gamma_{\text{lv}} \cos \theta = 150 \eta R_0^2 (1 - \varepsilon) / 36 D_p \varepsilon^2 t_{\text{infiltr}}$ . La viscosité newtonienne étant impossible à déterminer pour des élastomères, on a estimé le taux de cisaillement dans les porosités et pris la viscosité pour ce taux de cisaillement (en utilisant une loi puissance pour représenter la variation de la viscosité avec le cisaillement). Le détail de l'estimation du taux de cisaillement dans les porosités est donné en **Annexe 3.I-3**. Le tableau suivant donne les estimations obtenues pour les trois élastomères d'après la valeur de  $t_{\text{infiltr}}$ . On obtient des valeurs de  $\gamma_{\text{lv}} \cos \theta$  proches de  $0,3 \text{ N.m}^{-1}$ . Les tensions superficielles pour les élastomères étant autour de  $0,03 \text{ N.m}^{-1}$ , les valeurs de  $\cos \theta$  sont plus grandes que 1, ce qui n'est pas réaliste. Ce résultat est proche de celui d'Astruc *et al.* [**AST 01**] pour un autre SBR ( $0,15 \text{ N.m}^{-1}$ ). Evidemment les hypothèses du modèle de Bohin comme celle d'un fluide newtonien et d'une taille des molécules pénétrantes inférieure à celle des porosités ne sont plus valables.

	SBR	BR	EPDM
$\gamma_{\text{lv}} \cos \theta / \eta$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
$\gamma_{\text{lv}} \cos \theta \text{ (N.m}^{-1}\text{)}$	0,15 +-20%	0,40 +-10%	0,30 +-15%

Tableau 3.I- 2 : Détermination du terme de mouillage pour les trois élastomères

#### I.4 Discussion et conclusion

Même si elle est lente, il y a de l'infiltration dans les trois élastomères. Cette infiltration est semblable pour le BR et l'EPDM mais beaucoup plus lente pour le SBR. Elle est caractérisée par un temps de retard  $t_r$  avant que l'infiltration ne démarre puis par un temps d'infiltration  $t_{\text{infiltr}}$  qui correspond à la vitesse d'infiltration du modèle de Bohin. La somme de  $t_r$  et  $t_{\text{infiltr}}$  fournit approximativement le temps total qu'il faut pour infiltrer un amas de silice complètement.

Mais quelle est l'origine du temps de retard  $t_r$ ? Plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

- ce temps de retard peut être lié au temps nécessaire pour éliminer l'air autour de l'amas (air emprisonné lors de la préparation de l'échantillon),
- il peut s'agir d'un phénomène de diffusion des petites chaînes à la surface de l'amas et dans les premiers porosités de l'amas. On peut supposer qu'un minimum de chaînes doit avoir diffusé à l'entrée d'un pore pour qu'un ménisque de fluide soit formé et que la pression capillaire et donc l'infiltration puisse faire son travail [**PAT 04**],
- enfin il est peut-être relié à une distribution en taille des porosités ; on peut supposer qu'il y a une infiltration à deux vitesses, une dans les interstices entre agrégats et une dans les agrégats eux-mêmes. Il est probable que dès le début de très petits pores s'infiltreront mais que cela ne soit pas visible.

Cela pourrait tout aussi bien être un artefact de manipulations. Une étude détaillée des paramètres influant sur les deux temps  $t_r$  et  $t_{\text{infiltr}}$  devrait permettre de sélectionner une de ces hypothèses. C'est l'objet de la partie suivante.

## II Effet de paramètres intrinsèques sur l'infiltration

Pour quantifier l'infiltration, il faut pouvoir connaître l'effet des paramètres qui entrent en jeu dans le processus d'infiltration et notamment les paramètres intrinsèques tels que la taille de l'amas, sa porosité puis la viscosité de la matrice. Le modèle de Bohin *et al.* [BOH 94] permet de prévoir l'effet de ces différents paramètres sur le temps d'infiltration  $t_{\text{infiltr}}$  pour des fluides newtoniens de faible viscosité. La partie précédente a révélé un second temps caractéristique de l'infiltration, le temps de retard  $t_r$ . On propose dans ce qui suit une étude expérimentale détaillée de l'effet sur  $t_r$  et  $t_{\text{infiltr}}$  des caractéristiques de la charge d'une part et de la matrice d'autre part, à la fois dans des fluides et des élastomères de forte viscosité.

Le dispositif expérimental et les produits utilisés sont les mêmes que ceux définis dans la partie précédente (Chapitre 3.I).

### II.1 Littérature dans les fluides newtoniens de faible viscosité

Bohin *et al.* [BOH 94] puis Navard *et al.* [SEY 99] ont étudié l'effet de paramètres intrinsèques sur l'infiltration d'amas de silice dans des fluides de faible viscosité. Leurs essais montrent que, comme le prévoit le modèle de Bohin où :

$$t_{\text{max}} = 150 \eta_0 R_0^2 (1-\varepsilon) / 36 D_p \varepsilon^2 \gamma_{lv} \cos\theta,$$

- $t_{\text{max}}$  est proportionnel à la viscosité de la matrice,
- $t_{\text{max}}$  varie linéairement avec le carré de la taille des amas,

### II.2 Résultats dans des fluides et des élastomères de forte viscosité

Le modèle de Bohin prévoit que pour un polymère donné,  $t_{\text{max}}$  est proportionnel au carré de la taille de l'amas infiltré  $R_0^2$  et à l'inverse du diamètre moyen des porosités :  $1/D_p$ . Nous avons décidé de déterminer expérimentalement leur effet sur les deux temps caractéristiques  $t_{\text{infiltr}}$  et  $t_r$  dans des élastomères fluides et de forte viscosité. Cette étude pourrait nous aider à déterminer leur origine physique.

#### II.2.1 EFFET DES CARACTÉRISTIQUES DE LA CHARGE

##### II.2.1.1 Effet de la taille des amas de silice Z1115

De nombreuses cinétiques d'infiltration ont été réalisées pour différentes tailles d'amas ( $R_0 = 19-122 \mu\text{m}$ ) dans quatre fluides PDMS ( $\eta_0 = 94-2560 \text{ Pa.s}$ ) à température ambiante et dans les trois élastomères SBR, BR et EPDM à 140 °C. L'ensemble de ces cinétiques se trouve en **Annexe**



**3.II-1.** Quelle que soit la nature de la matrice par laquelle l'amas est infiltré, la cinétique est d'autant plus rapide que l'amas est petit.

Le modèle de Bohin prévoit que  $t_{infiltr}$  soit proportionnel au carré de la taille de l'amas infiltré. Nous avons relevé le temps d'infiltration  $t_{infiltr}$  grâce à la pente de F(X) pour les différentes tailles d'amas puis calculé le rapport entre ce temps et le carré du rayon de l'amas. La figure suivante donne la variation de  $t_{infiltr}/R_0^2$  en fonction de  $R_0$  pour les fluides (a) puis pour les élastomères (b).

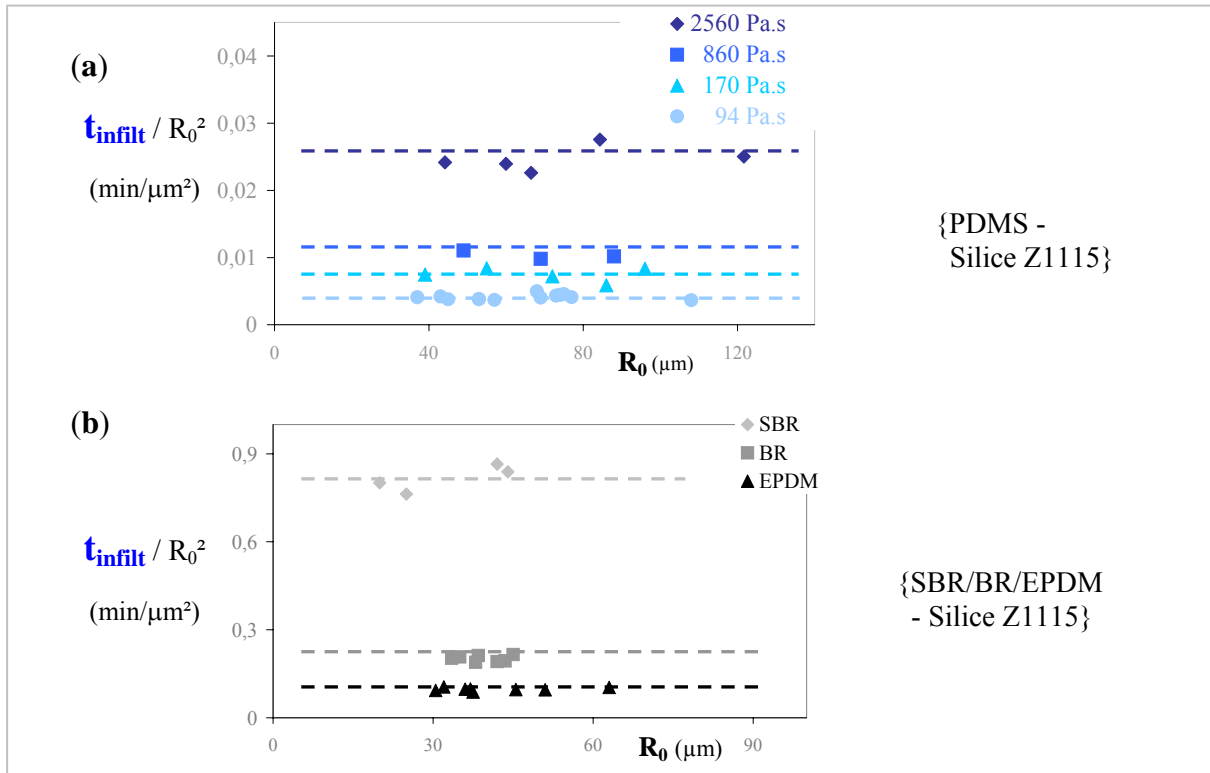
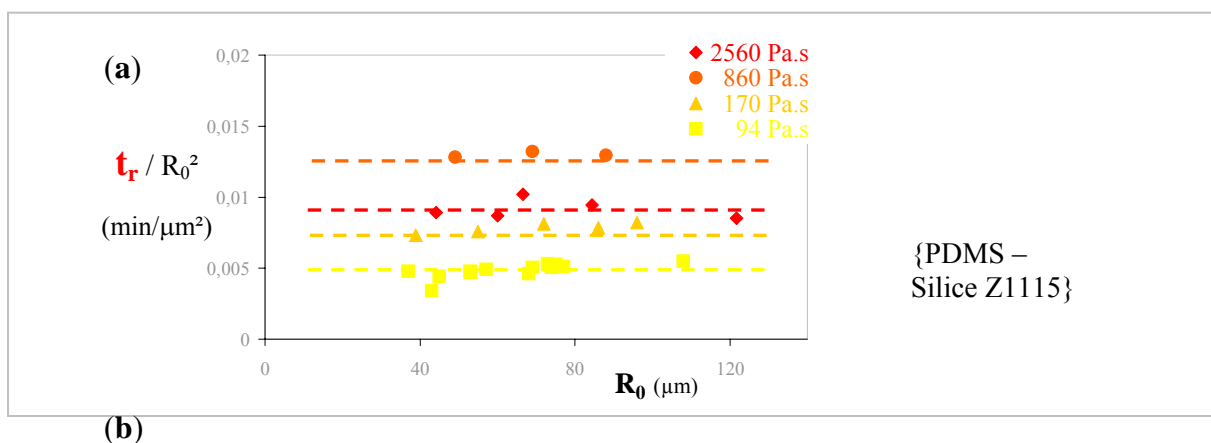


Figure 3.II- 1 : Effet de la taille sur  $t_{infiltr}$  (a) dans les fluides PDMS (b) dans les élastomères

On obtient dans chaque cas des droites de pente nulle. Ainsi, on a vérifié que, quelle que soit la matrice :  $t_{infiltr}/R_0^2 = cte$ .

La figure suivante donne la variation cette fois de  $t_r/R_0^2$  en fonction de  $R_0^2$  pour les fluides (a) puis pour les élastomères (b).



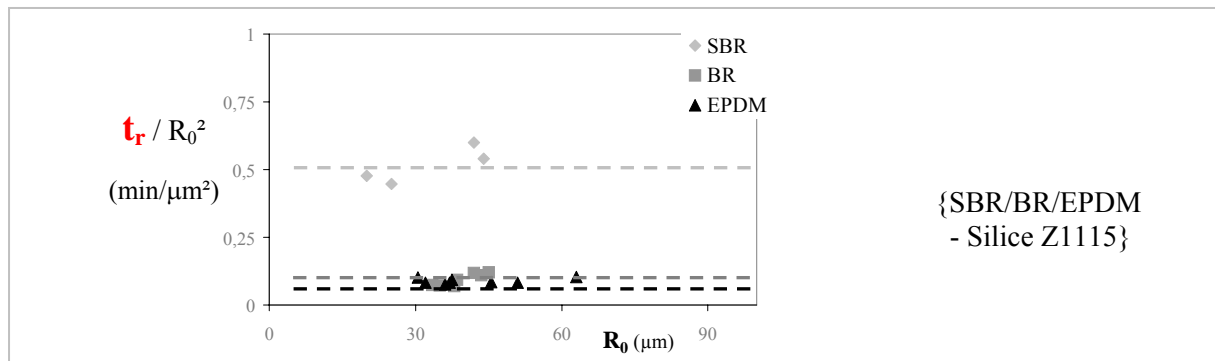


Figure 3.II- 2 : Effet de la taille sur  $t_r$  (a) dans les fluides PDMS (b) dans les élastomères

On obtient dans chaque cas des droites de pente nulle. Ainsi, on a montré que, quelle que soit la matrice :  $t_r/R_0^2 = cte$ .

Le Tableau 3.II-1 présente la valeur de la constante pour les différentes matrices étudiées.

Elastomères	SBR	BR	EPDM	
$t_r/R_0^2$ (min/ $\mu m^2$ )	$0,5 \pm 20\%$	$0,1 \pm 20\%$	$0,1 \pm 10\%$	
$t_{inf}/R_0^2$ (min/ $\mu m^2$ )	$0,8 \pm 10\%$	$0,14 \pm 10\%$	$0,1 \pm 10\%$	
Fluides	PDMS (94 Pa.s)	PDMS (170 Pa.s)	PDMS (860 Pa.s)	PDMS (2560 Pa.s)
$t_r/R_0^2$ (min/ $\mu m^2$ )	$0,0041 \pm 10\%$	$0,0075 \pm 10\%$	$0,0103 \pm 5\%$	$0,0241 \pm 15\%$
$t_{inf}/R_0^2$ (min/ $\mu m^2$ )	$0,0048 \pm 10\%$	$0,0078 \pm 10\%$	$0,0130 \pm 5\%$	$0,0088 \pm 15\%$

Tableau 3.II- 1 : Effet de la taille sur les temps  $t_{infiltr}$  et  $t_r$  dans les différentes matrices

Il est clair que :

- pour tous les polymères étudiés, il existe une relation linéaire entre le temps d'infiltration  $t_{infiltr}$  et le carré du rayon de l'amas de silice  $R_0$  comme le prévoit le modèle de Bohin pour les fluides newtoniens. En d'autres termes, l'infiltration est d'autant plus rapide que l'amas est petit,
- le temps de retard varie de la même manière avec la taille de l'amas. On peut se demander alors si cela signifie que  $t_{infiltr}$  et  $t_r$  ont la même origine physique,
- cette proportionnalité entre les temps caractéristiques  $t_{infiltr}$  et  $t_r$  établie, il est possible d'estimer l'infiltration pour toutes tailles d'amas de silice dans les différents polymères,
- l'infiltration certes lente pour les élastomères est cependant rapide pour les petits amas (environ une minute pour  $R_0=3\mu m$  dans l'EPDM et pour  $R_0=1\mu m$  dans le SBR). Au cours d'une opération de mélange dont la durée est proche de 5 minutes, il y a donc infiltration pour les petits amas.

### II.2.1.2 Effet de la taille des porosités $D_p$

Des cinétiques d'infiltration ont été réalisées dans le PDMS 47V200000 ( $\eta_0 = 170$  Pa.s) pour des amas de silice Z1165 (cf. Chapitre 2 §I.2.2) qui ont la même porosité que les amas de silice

Z1115 mais un diamètre moyen des porosités plus petit. La figure suivante représente les variations du temps d'infiltration  $t_{infiltr}$  et du temps de retard  $t_r$  avec l'inverse du diamètre des porosités.

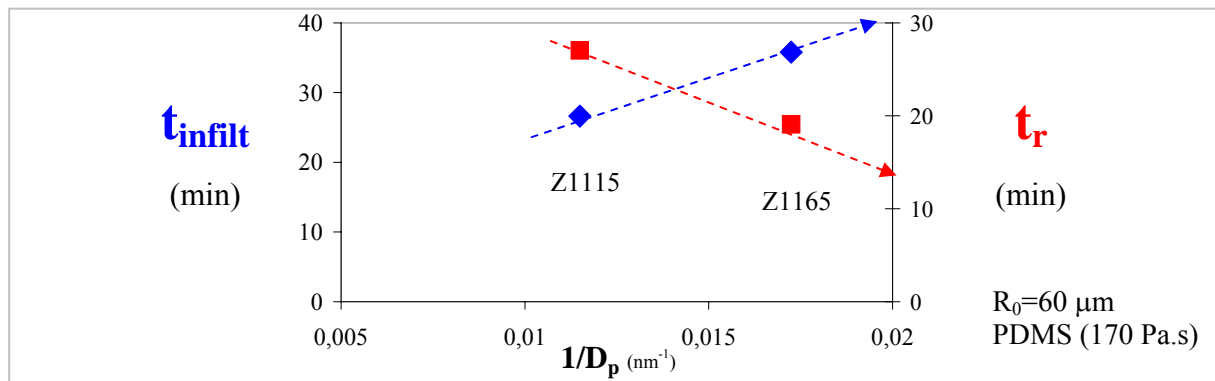


Figure 3.II- 3 : Effet du diamètre des porosités sur les temps d'infiltration  $t_{infiltr}$  et  $t_r$  {PDMS (170 Pa.s) -Z1115 et Z1165 ( $R_0=60 \mu m$ )}

L'infiltration est d'autant plus rapide que la taille des porosités est grande :  $D_p \uparrow \Rightarrow t_{infiltr} \downarrow$ , ce qui est conforme au modèle de Bohin.

Cependant le temps de retard, lui, semble diminuer avec le diamètre des porosités. Ainsi, ce résultat remet en question le fait que  $t_r$  et  $t_{infiltr}$  aient la même origine physique. Si l'on suppose que  $t_r$  est lié à de la diffusion pour former un ménisque et non à l'infiltration par pression capillaire comme  $t_{infiltr}$  peut l'être, il est normal de trouver que  $t_r$  est plus faible quand la taille des porosités est petite.

## II.2.2 EFFET DE LA VISCOSITÉ DU POLYMÈRE

Le modèle de Bohin prévoit que pour une charge donnée dans un fluide newtonien,  $t_{infiltr}$  est proportionnel à la viscosité. Ce résultat est logique car plus la viscosité augmente, plus les forces qui s'opposent à l'entrée du polymère à l'intérieur des porosités augmentent et donc plus le temps d'infiltration est grand. On va maintenant étudier l'effet de la viscosité sur  $t_{infiltr}$  et  $t_r$ .

### II.2.2.1 Effet de la viscosité pour les fluides PDMS

En considérant le Tableau 3.II-1, on constate qu'effectivement pour les fluides PDMS étudiés ( $\eta_0 = 94-2560$  Pa.s), le rapport  $t_{infiltr}/R_0^2$  augmente quand la viscosité augmente. Ce résultat est qualitativement en accord avec la théorie. La figure suivante représente l'évolution du rapport  $t_{infiltr}/R_0^2$  en fonction de la viscosité. Pour les faibles viscosités, on obtient bien une droite qui passe par l'origine mais ce n'est plus le cas pour les fortes viscosités. On a tracé en noir la courbe théorique que l'on devrait obtenir si on suppose que :  $t_{infiltr}/R_0^2 \propto \eta_0$

Il y a bien un écart entre la théorie et l'expérience, d'autant plus grand que la viscosité est importante.

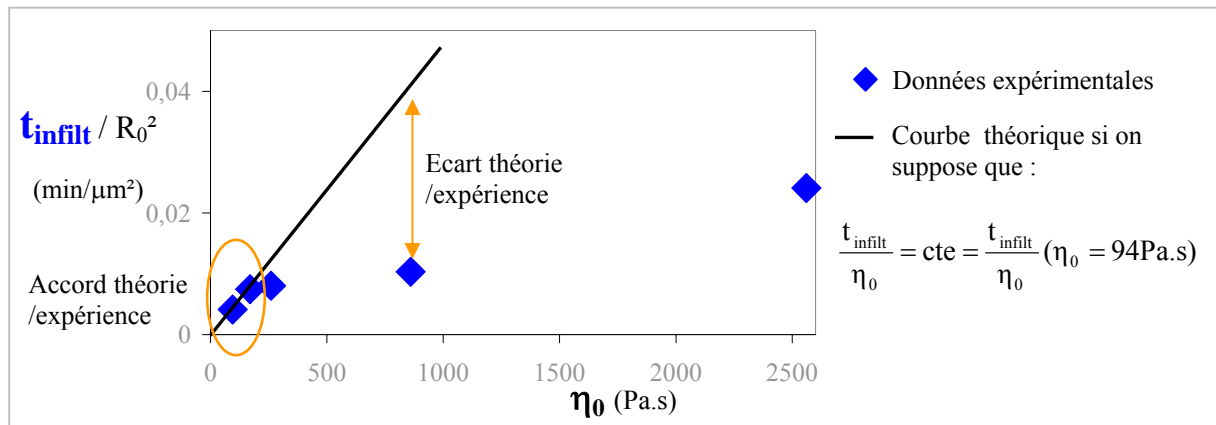


Figure 3.II- 4 : Evolution de  $t_{infiltration}/R_0^2$  en fonction de la viscosité {PDMS-Z1115}

Ainsi :

- $t_{infiltration}/R_0^2$  augmente lorsque la viscosité augmente, comme le prévoit le modèle de Bohin pour  $t_{max}$ ,
- mais :  $t_{infiltration}/\eta_0 \neq cte$  pour les PDMS de viscosité  $>200$  Pa.s,
- plus la viscosité du PDMS augmente, et plus le temps d'infiltration est faible par rapport à la valeur qu'il devrait avoir si on avait  $t_{infiltration}/\eta_0 = cte$ . En fait, le temps d'infiltration semble correspondre à une viscosité bien plus faible que la viscosité newtonienne du fluide.

En ce qui concerne le temps de retard  $t_r$ , on observe de même qu'il augmente avec la viscosité mais qu'on atteint un plateau (cf. Figure 3.II-5).

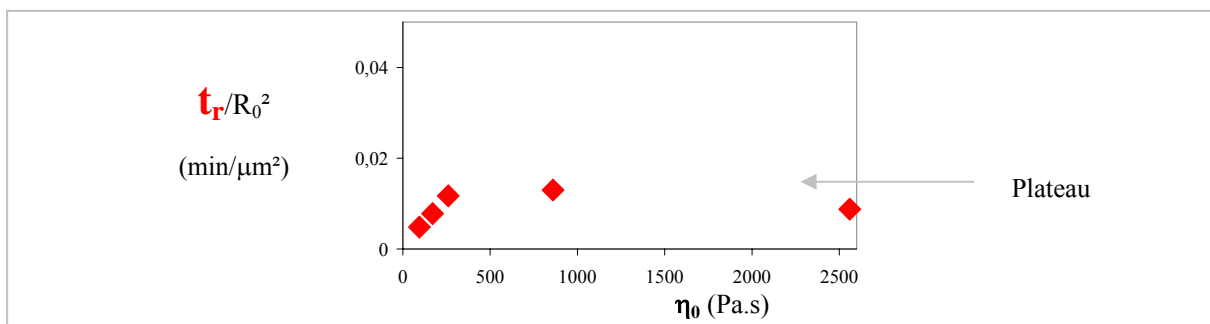


Figure 3.II- 5 : Evolution de  $t_r/R_0^2$  en fonction de la viscosité {PDMS-Z1115}

### II.2.2.2 Effet de la viscosité pour les fluides PIB

On a voulu vérifier si on obtenait le même type de résultat que dans le paragraphe précédent pour un autre fluide : le PIB. Des cinétiques d'infiltration ont donc été réalisées dans des PIB de différentes viscosités proches de celles du PDMS ( $\eta_0 = 24-1450$  Pa.s). La figure suivante présente l'évolution du temps d'infiltration  $t_{infiltration}$  obtenu en fonction de la viscosité du polymère PIB.

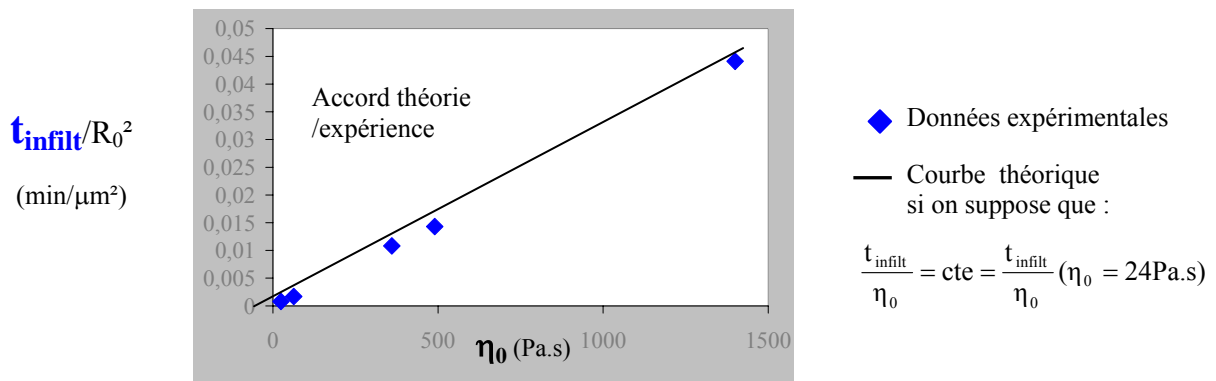


Figure 3.II- 6 : Evolution de  $t_{infiltration}/R_0^2$  en fonction de la viscosité {PIB-Z1115}

Cette fois, on est en parfait accord avec la théorie de Bohin :

- $t_{infiltration}/R_0^2$  augmente lorsque la viscosité augmente,
- et  $t_{infiltration}/\eta_0 = cte$  pour les PIB,  $\forall \eta_0$  ( $\eta_0 = 24-1450$  Pa.s).

En ce qui concerne le temps de retard  $t_r$ , on observe comme pour le PDMS qu'il augmente avec la viscosité mais qu'on atteint un plateau pour les fortes viscosités (cf. Figure 3.II-7).

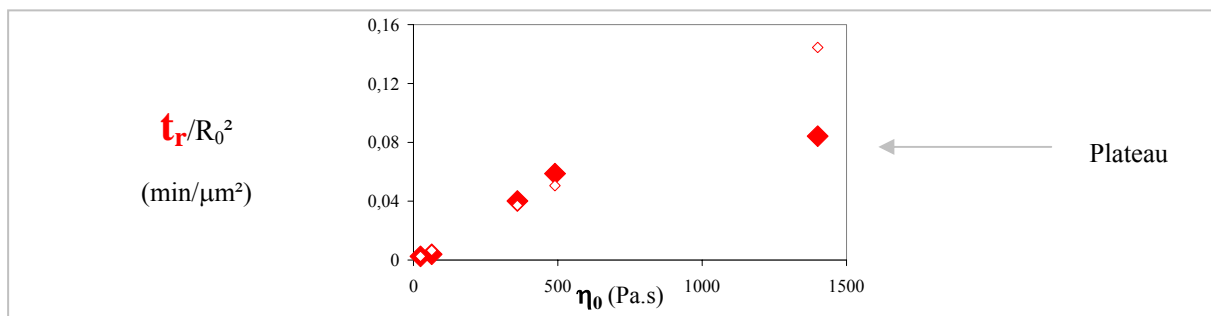


Figure 3.II- 7 : Evolution de  $t_r/R_0^2$  en fonction de la viscosité {PIB-Z1115}

### II.2.2.3 Interprétation des résultats pour l'effet de la viscosité PDMS/PIB

La théorie de Bohin n'est valable que si la taille des chaînes est bien inférieure à la taille des porosités. Comme les polymères ont une distribution en taille des chaînes et puisqu'on sait que le PDMS est plus polymoléculaire que le PIB (cf. Chapitre 2 §I.1.1), il est possible que, dans le cas du PDMS, les plus petites chaînes diffusent plus rapidement que les autres dans les porosités et que l'infiltration résultante soit plus importante que celle attendue. Ainsi la viscosité du polymère qui entre est surestimée. Il faudrait prendre celle des chaînes de plus faible masse. Dans le cas du PIB qui est moins polymoléculaire, il est alors normal de trouver une proportionnalité entre le temps d'infiltration et la viscosité du polymère.

Il est intéressant de noter que, dans le cas des élastomères où l'on obtient des valeurs de  $\cos\theta$  supérieures à 1, le choix de la viscosité peut aussi être à l'origine de cette aberration. En effet,

pour obtenir des valeurs de  $\cos\theta < 1$ , il faudrait prendre des valeurs de viscosités plus faibles que celles utilisées dans le calcul. Les élastomères ayant un fort indice de polymolécularité, il est possible que, dans leur cas également, les chaînes de plus petites masses pénètrent les porosités de façon préférentielle comme précédemment suggéré par Actruc *et al.* [AST 04a].

De plus, le BR étant bien plus polymoléculaire que le SBR (cf. en Chapitre 2, le Tableau 2-3), il est normal de trouver des temps d'infiltration plus faibles pour le BR.

Fort de cette interprétation, il nous a semblé intéressant d'étudier l'effet de la quantité de petites ou grosses chaînes sur l'infiltration. C'est l'objet du paragraphe suivant.

#### II.2.2.4 Effet de la masse molaire pour des mélanges de PIB

On a réalisé des cinétiques d'infiltration dans la silice Z1115 à température ambiante pour des mélanges de PIB1  $\eta_{01} = 24$  Pa.s et de PIB2  $\eta_{02} = 63$  Pa.s. On considère de façon simplificatrice que le PIB1 ne possède que des petites chaînes alors que le PIB2 en comparaison que des grosses chaînes. En jouant sur la concentration de chacun des deux PIB dans le mélange, on va pouvoir faire varier la quantité de petites chaînes par rapport à celle de grandes chaînes. Les mélanges effectués sont résumés dans le tableau suivant. La viscosité des mélanges mesurée par rhéométrie  $\eta$  est ajoutée. La notation des essais est la suivante :

$$M_{\text{Concentration volumique en PIB2 (grandes chaînes)} / \text{Concentration volumique en PIB1 (petites chaînes)}}$$

Mélange	$M_0^{100}$	$M_{30}^{70}$	$M_{50}^{50}$	$M_{70}^{30}$	$M_{100}^0$
Concentration en PIB1 (%)	100	70	50	30	0
Concentration en PIB2 (%)	0	30	50	70	100
Viscosité mesurée (Pa.s)	24	30	40	55	63

Tableau 3.II- 2 : Composition des mélanges de PIB1  $\eta_{01} = 24$  Pa.s et PIB2  $\eta_{02} = 63$  Pa.s

La figure suivante montre l'évolution des temps caractéristiques de l'infiltration en fonction de la viscosité mesurée des mélanges.

Il est clair que l'effet de la répartition des petites et grandes chaînes sur  $t_{\text{infiltr}}$  et  $t_r$  n'est pas le même. En ce qui concerne le temps :

- d'infiltration  $t_{\text{infiltr}}$ , il semble qu'il soit déterminé par les grandes chaînes.  $t_{\text{infiltr}}$  varie dès qu'on augmente la fraction de grandes chaînes,
- de retard  $t_r$ , il semble qu'il soit contrôlé par les petites chaînes. Il ne varie pas qu'il n'y ait que des petites chaînes ou un peu de grandes chaînes. Par contre  $t_r$  commence à augmenter quand la quantité de grandes chaînes est majoritaire. Ce résultat suggère que ce sont les petites chaînes qui pénètrent préférentiellement les porosités de l'amas, au moins au début de l'infiltration.

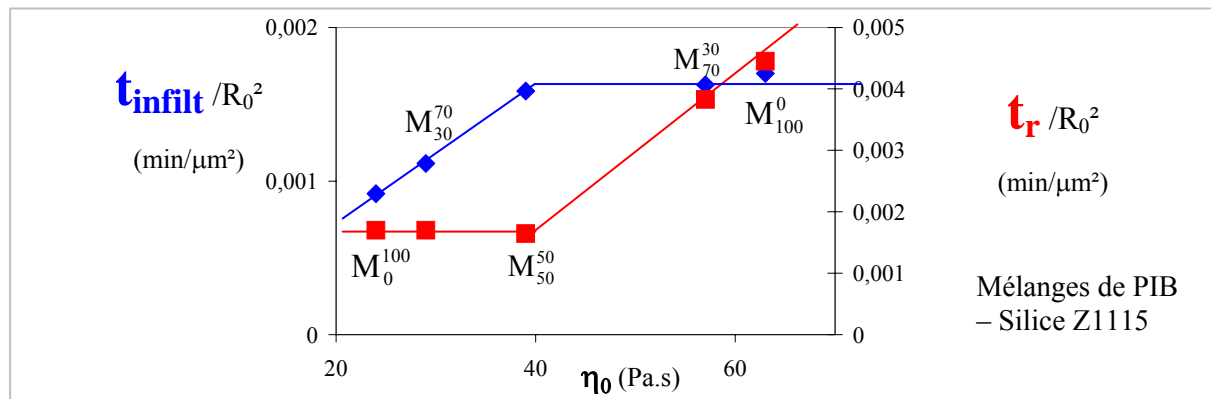


Figure 3.II- 8 : Effet sur  $t_{infiltr}$  et  $t_r$  de la viscosité des mélanges de PIB

Le fait que  $t_r$  atteigne un plateau dans le cas du PDMS et du PIB lorsque la viscosité est élevée (cf. Figure 3.II-5 et Figure 3.II-7) peut nous aider à comprendre ce qui se passe dans les porosités. Plus la viscosité augmente et donc la taille des chaînes, plus il devient difficile pour la chaîne de diffuser à l'entrée du pore. Cela met en évidence l'existence d'une taille critique des chaînes (rayon de giration qui devrait être proche de la taille moyenne des porosités), au-delà de laquelle la chaîne ne peut plus rentrer dans le pore. Ainsi on peut supposer que ce sont les plus petites chaînes qui commencent à diffuser à l'entrée des porosités. Après la formation du ménisque de fluide formé par ces petites chaînes, la pression capillaire agit et entraîne les chaînes vers le centre de l'amas. Cet écoulement lié à la pression capillaire pourrait expliquer que des chaînes de forte taille qui ne pouvaient pas diffuser à l'entrée des porosités puissent être entraînées avec les autres et pénétrer quand même les porosités. Cela expliquerait que  $t_r$  soit contrôlé par les petites chaînes et  $t_{infiltr}$  par les grandes.

### II.2.2.5 Effet de la viscosité pour un élastomère via l'effet de la température

Il est également possible d'étudier l'effet de la viscosité en variant la température du polymère car on s'affranchit alors de l'effet de la distribution en masses molaires puisqu'il s'agit du même polymère mais à des températures et donc des viscosités différentes. Cette étude a été réalisée pour un amas de silice Z1115 dans l'élastomère EPDM entre  $T = 110$  °C et  $170$  °C. Concernant les cinétiques d'infiltration, on constate que plus la température est élevée et plus l'infiltration est rapide, ce qui est logique puisque la viscosité diminue.

La viscosité dans les porosités a été calculée pour chaque température ; il est alors possible de donner la variation de  $t_{infiltr}/R_0^2$  et  $t_r/R_0^2$  en fonction de la viscosité (Figure 3.II-9).

Pour la viscosité, on peut prendre :

- soit la viscosité dans les porosités en y estimant le taux de cisaillement (environ  $0,2$  à  $1$   $\text{s}^{-1}$ ) (a),
- soit la viscosité « newtonienne »  $\eta_0$  de la matrice à la température considérée (b).

Comme il est impossible de déterminer la viscosité newtonienne de l'élastomère, la viscosité obtenue pour un faible cisaillement ( $0,1$   $\text{s}^{-1}$ ) a été considéré en première approximation.

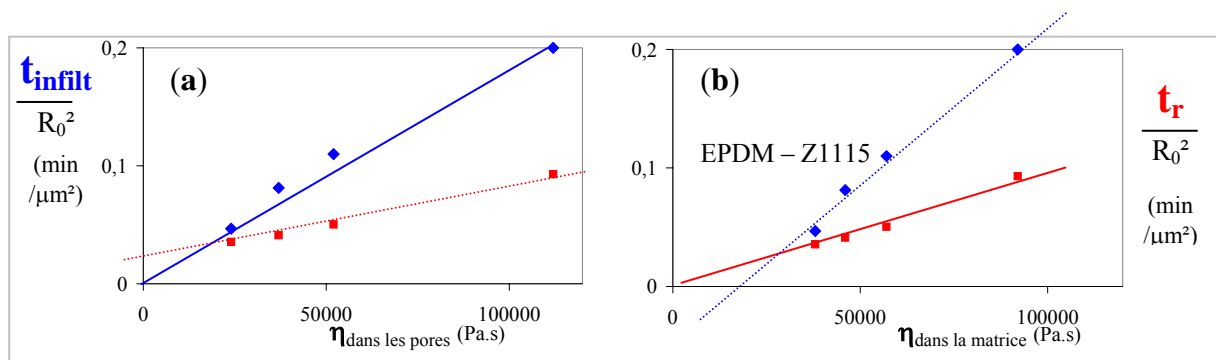


Figure 3.II- 9 : Effet de la viscosité via la température sur l'infiltration ( $t_{infiltration}$  et  $t_r$ ) {EPDM-Z1115}

A même distribution en masse molaire, l'effet de la viscosité est bien conforme à ce que prévoit le modèle de Bohin. Le temps total pour infiltrer un amas est proportionnel à la viscosité. Les temps d'infiltration  $t_{infiltration}$  et  $t_r$  augmentent avec la viscosité.

#### II.2.2.6 Conclusion sur l'effet de la viscosité sur l'infiltration

La variation des temps d'infiltration  $t_{infiltration}$  et  $t_r$  avec la viscosité est bien linéaire s'il s'agit d'un polymère peu polymoléculaire ou s'il s'agit du même polymère et que l'on varie la viscosité via la température. En effet, l'infiltration est sensible à la polymolécularité du polymère car ce sont les petites chaînes qui pénètrent l'amas en priorité :  $t_r$  semble être contrôlé par les petites chaînes alors que  $t_{infiltration}$  semble déterminé par la présence de grandes chaînes. Enfin, le temps de retard  $t_r$  est relié aux variations de viscosité dans la matrice alors que le temps d'infiltration  $t_{infiltration}$  à celles dans les porosités de l'amas.

### II.3 Conclusion

Les effets de la taille de l'amas et de celle de ses porosités ainsi que ceux de la viscosité du polymère sont conformes aux prédictions du modèle de Bohin.  $t_{infiltration}$  varie linéairement :

- avec la taille au carré de l'amas et avec l'inverse de la taille des porosités,
- avec la viscosité de la matrice.

Ainsi le temps d'infiltration  $t_{infiltration}$  mis en évidence est bien relié au  $t_{max}$  du modèle de Bohin et son origine physique est bien celle de la pression capillaire à l'intérieur des porosités.

En ce qui concerne le temps de retard  $t_r$ , on observe des effets qualitatifs semblables à ceux obtenus avec  $t_{infiltration}$  pour la taille et la viscosité mais des effets opposés en ce qui concerne la taille des porosités. Ainsi, l'origine physique n'est pas la même pour  $t_r$ . La diffusion des chaînes pour former un ménisque dans les porosités est un mécanisme vraisemblable.



## II.4 Application à l'étude de la dispersion du noir de carbone

Pour l'étude de la dispersion au Chapitre 4, il est nécessaire de connaître l'infiltration dans le noir de carbone N234 des trois élastomères étudiés : SBR, BR et SBR. L'étude de l'infiltration dans la silice permet de calculer les temps caractéristiques d'infiltration pour toutes les tailles d'amas. La comparaison de mesures dans la silice et dans du noir de carbone par sédimentation pour une même matrice PDMS [BOH 95] donne un temps d'infiltration  $t_{infiltr}$  deux fois plus court pour le noir de carbone N234 par rapport à la silice Z1115. Nous faisons deux fortes hypothèses pour estimer le temps d'infiltration dans des amas de noir de carbone :

- l'extrapolation des données de la silice au noir de carbone est valable quel que soit le polymère,
- l'extrapolation est valable aussi bien pour  $t_{infiltr}$  que pour  $t_r$ .

Le détail du calcul et les résultats obtenus figurent en **Annexe 3.II-2**.

Il est ainsi possible :

- d'estimer l'infiltration (par  $t_{infiltr}$ ,  $t_r$  ou l'épaisseur infiltrée  $\delta_{ti}$  pour un temps donné  $t_i$ ) pour toutes tailles d'amas de N234 dans les trois élastomères, ce qui sera fort utile dans nos essais de dispersion (voir Chapitre 4),
- de dire qu'il y a de l'infiltration partielle et même totale dans le mélangeur interne dans le cas des élastomères avec le noir de carbone :
  - pour une durée de mélangeage de 7 min, pour le BR par exemple, les amas inférieurs à 10  $\mu\text{m}$  sont totalement infiltrés et ceux inférieurs à 14  $\mu\text{m}$  peuvent l'être partiellement.
  - de même pour le SBR, les amas inférieurs à 3  $\mu\text{m}$  sont totalement infiltrés et ceux inférieurs à 5  $\mu\text{m}$  peuvent l'être partiellement.

Evidemment, ce sont des estimations en statique reposant sur certaines hypothèses. Qu'en est-il lorsque les amas sont soumis aux gradients de cisaillement et de pression présents dans le mélangeur? La partie suivante va répondre à cette interrogation.

### III Effet de paramètres externes sur l'infiltration

Nous avons vu dans la partie précédente que l'infiltration en statique dans des amas de silice pour un élastomère est lente mais il est important de se demander si elle peut être accélérée par un écoulement et une pression, de potentiels stimuli présents dans un malaxeur.

L'objectif du travail présenté ici était de réaliser des cinétiques d'infiltration dans une matrice élastomère alors que l'amas de silice est soumis à un écoulement ou à une pression hydrostatique.

#### III.1 Littérature dans les fluides newtoniens de faible viscosité

Seyvet *et al.* [SEY 99] ont récemment étudié l'effet de paramètres externes sur l'infiltration de la charge grâce au développement d'outils de rhéo-optique spécifiques. Les effets d'un écoulement sur l'infiltration et d'une pression hydrostatique ont pu être étudiés respectivement en utilisant un rhéomètre contra-rotatif et une cellule de mise en pression.

Leurs essais réalisés sur des amas de silice dans du PIB de viscosité 50 Pa.s montrent que :

- $t_{\max}$  est inversement proportionnel à la pression appliquée sur l'échantillon,
- $t_{\max}$  est indépendant du taux de cisaillement appliqué.

Ainsi l'infiltration sous écoulement est la même qu'en statique alors qu'une pression hydrostatique l'accélère.

#### III.2 Partie expérimentale

Les expériences sont menées en microscopie optique. Pour suivre une cinétique d'infiltration :

- sous écoulement, on utilise le rhéomètre contrarotatif décrit au Chapitre 2 §II.1.1.
- sous pression, on utilise la cellule de mise en pression décrite au Chapitre 2 §II.1.2.

Ces deux appareils utilisés par Seyvet *et al.* [SEY 99] ont été adaptés pour les élastomères utilisés pour notre étude.

Le couple silice/polymère choisi dans cette étude est :

- la silice Z1115 de chez Rhodia pour la charge,
- le terpolymère éthylène-propylène-diène (EPDM) pour la matrice élastomère.

On a également utilisé les polydiméthysiloxane PDMS de viscosité 94 et 170 Pa.s à titre de comparaison avec des fluides de faible viscosité.

### III.3 Résultats

#### III.3.1 EFFET DU CISAILEMENT

##### III.3.1.1 Cas d'un fluide newtonien : PDMS (94 Pa.s) à $T_{amb}$

On a d'abord voulu confirmer le résultat de Seyvet [SEY 99] en effectuant des cinétiques d'infiltration à différents taux de cisaillement ( $\dot{\gamma}$  compris entre  $1 \text{ s}^{-1}$  et  $10 \text{ s}^{-1}$ ) pour un amas de silice de taille  $R_0 = 58 \mu\text{m}$  dans un PDMS de faible viscosité 94 Pa.s. Les cinétiques se trouvent en Figure 3.III-1. La cinétique mesurée en statique (sans écoulement) a été indiquée en noir à titre de comparaison.

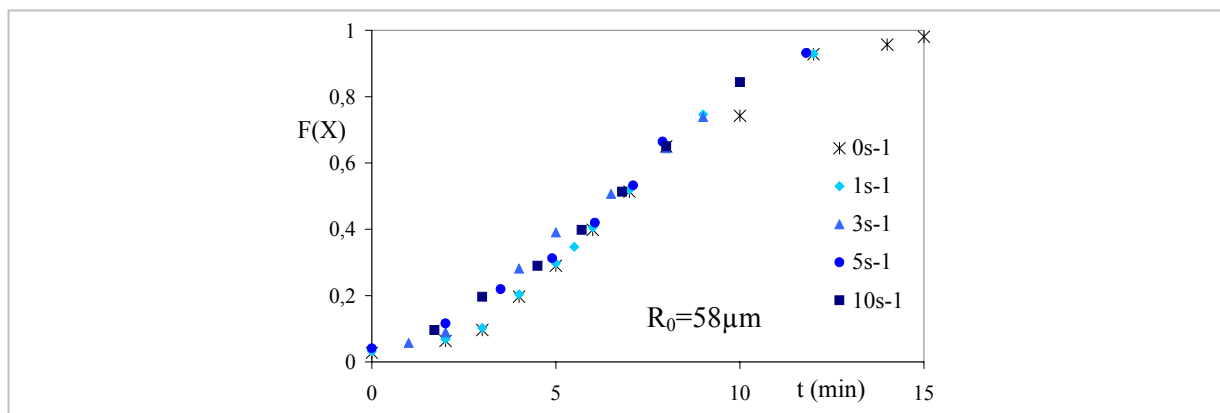


Figure 3.III- 1 : Cinétiques d'infiltration de la silice Z1115 par le PDMS (94 Pa.s) pour différents  $\dot{\gamma}$

Il est clair qu'augmenter le taux de cisaillement n'a aucun effet sur la cinétique d'infiltration. Si l'on trace l'évolution du temps d'infiltration  $t_{infiltr}$  en fonction du taux de cisaillement, on obtient une droite de pente nulle (cf. Figure 3.III-2). Le temps d'infiltration  $t_{infiltr}$  a été calculé à l'aide de la pente de  $F(X)$  (cf. Figure 3.III-1).

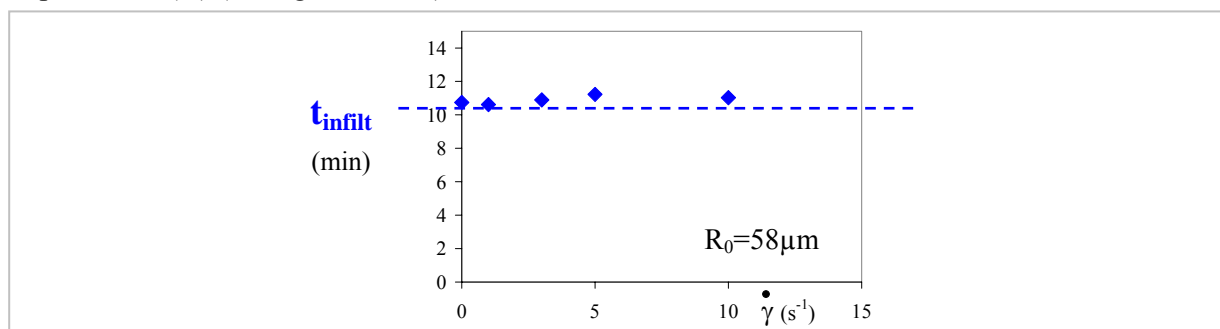


Figure 3.III- 2 : Effet du taux de cisaillement sur le temps d'infiltration  $t_{infiltr}$  {PDMS / Silice}

##### III.3.1.2 Cas de l'élastomère : EPDM à $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$

###### III.3.1.2.1 Effet du cisaillement sur la cinétique d'infiltration

La figure suivante montre les cinétiques d'infiltration obtenues sous écoulement dans l'EPDM pour un amas de taille  $R_0 = 58 \mu\text{m}$  pour des taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  compris entre  $0,5 \text{ s}^{-1}$  et  $13 \text{ s}^{-1}$ . On s'est efforcé de toujours partir (avant l'application du cisaillement) du même état initial d'infiltration ( $F(X)=0,05$ ). On a également ajouté, à titre de comparaison, en noir la cinétique pour le cas statique (sans écoulement). A la différence du PDMS, les cinétiques ici ne sont pas complètes car l'infiltration dans les élastomères est plus lente et le suivi de l'amas sous écoulement y est plus difficile (l'essai est donc limité dans le temps).

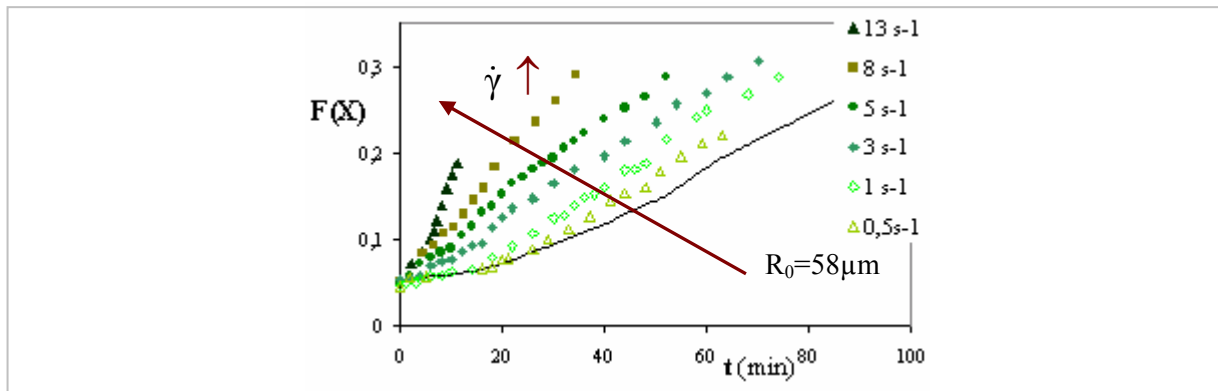


Figure 3.III- 3 : Cinétiques d'infiltration de la silice Z1115 par l'EPDM pour différents  $\dot{\gamma}$

Il est clair que pour l'EPDM, contrairement à l'infiltration dans le PDMS :

- l'infiltration est beaucoup plus rapide lorsqu'un écoulement est appliqué (la pente de  $F(X)$  est plus élevée et donc le temps d'infiltration  $t_{\text{infiltr}}$  est plus faible),
- plus le taux de cisaillement augmente et plus l'infiltration s'accélère.

### III.3.1.3 Effet du cisaillement sur les temps caractéristiques

Nous avons essayé de quantifier l'effet du taux de cisaillement en regardant comment variait  $t_{\text{infiltr}}$  avec celui-ci. (cf. Figure 3.III-4). Le temps d'infiltration  $t_{\text{infiltr}}$  diminue lorsque le taux de cisaillement augmente. De 0 à  $1 \text{ s}^{-1}$ , on diminue  $t_{\text{infiltr}}$  de 20% et de 0 à  $13 \text{ s}^{-1}$ , de 80%.

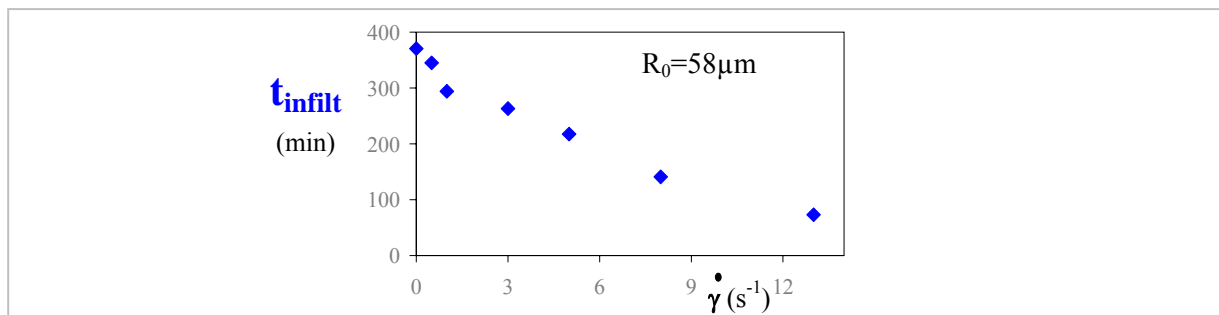


Figure 3.III- 4 : Effet du taux de cisaillement sur le temps d'infiltration  $t_{\text{infiltr}}$  {EPDM / Silice}

L'effet du cisaillement sur le temps de retard  $t_r$  a aussi été étudié. On a appliqué un cisaillement de  $1 \text{ s}^{-1}$  pendant 75 min à un amas de silice de rayon  $R_0=35 \text{ }\mu\text{m}$  dès sa mise en contact avec la matrice élastomère et suivi sa cinétique d'infiltration (courbe en bleu sur la Figure 3.III-5). Sur la figure, la cinétique d'infiltration pour un amas de même taille obtenue en statique a été ajoutée à titre de comparaison (courbe noire sur la Figure 3.III-5).

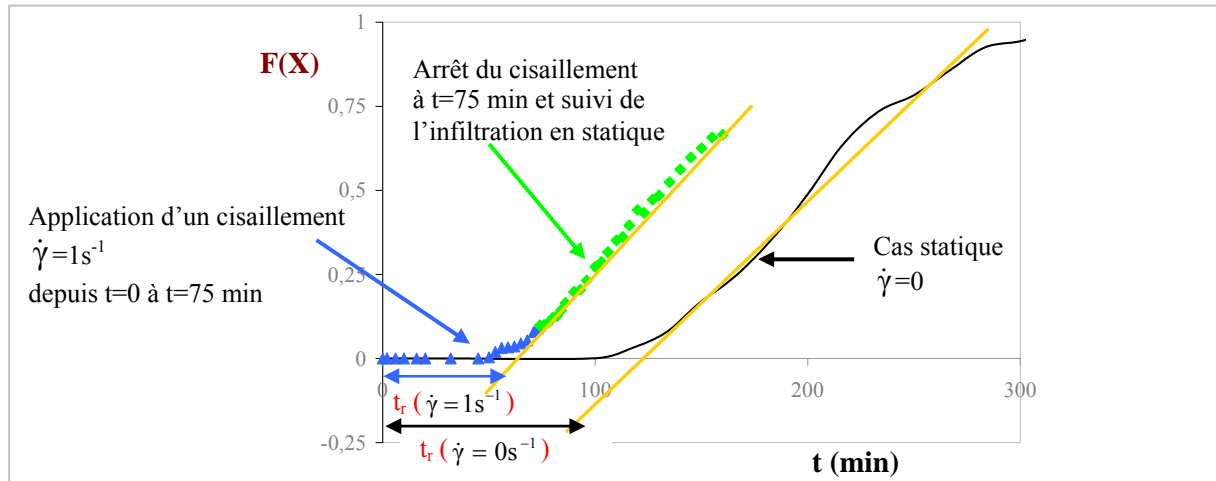


Figure 3.III- 5 : Effet du cisaillement sur le début de la cinétique d'infiltration {EPDM / Silice}

On constate que, comme pour le temps d'infiltration  $t_{\text{infiltr}}$ , le temps de retard  $t_r$  diminue lorsqu'on applique un cisaillement. De 0 à  $1 \text{ s}^{-1}$ , on passe de  $t_r=120$  min à 50 min, soit 58% de diminution. Après les 75 minutes de cisaillement, on a continué à enregistrer la cinétique d'infiltration en statique (courbe bleu clair sur la Figure 3.III-5). Si on compare cette cinétique avec la cinétique complète en statique, il est intéressant de noter que les deux pentes (statique après écoulement et statique sans écoulement) sont semblables. Il n'y a donc pas d'effet « mémoire » de l'écoulement dans les pores pendant l'infiltration.

#### III.3.1.4 Effet du cisaillement : Discussion et conclusion

L'application d'un cisaillement n'a aucun effet sur l'infiltration dans un fluide newtonien de faible viscosité (ici le PDMS) alors que, dans le cas d'un élastomère (ici l'EPDM), l'infiltration est d'autant plus accélérée que le taux de cisaillement est important :

$$\dot{\gamma} \uparrow \Rightarrow t_{\text{infiltr}} \downarrow \text{ et } t_r \downarrow$$

Dans le cas des élastomères où la viscosité suit une loi puissance, on peut se demander si la diminution de la viscosité de par l'application de l'écoulement n'est pas à l'origine de l'accélération de l'infiltration. Plus on cisaille et plus on rhéo-fluidifie le matériau et donc plus la viscosité diminue donc le temps total d'infiltration diminue, ce qui n'est pas le cas pour le PDMS qui a une viscosité constante quel que soit le taux de cisaillement.

Mais on pourrait aussi expliquer ce résultat par la présence de contraintes normales qui s'exerceraient sur la charge de part le caractère visco-élastique de l'élastomère.

Il est intéressant de noter que, quantitativement, l'effet du cisaillement sur  $t_r$  et  $t_{infiltr}$  n'est pas le même puisque lorsqu'on passe de 0 à  $1 \text{ s}^{-1}$ ,  $t_{infiltr}$  est diminué de 20% alors que  $t_r$  l'est de 58%. Là encore se pose la question de l'origine physique de ces deux temps.

### III.3.2 EFFET DE LA PRESSION

#### III.3.2.1 Cas d'un fluide newtonien : PDMS (170 Pa.s)

Afin de confirmer le résultat de Seyvet [SEY 99], nous avons effectué des cinétiques d'infiltration à différentes pressions ( $P_{\text{extérieure}}$  comprise entre 2 et 35 bar) pour des amas de silice dans un PDMS de faible viscosité 170 Pa.s. Les cinétiques se trouvent en **Annexe 3.III-1**.

L'application d'une pression extérieure accélère bien l'infiltration, ce qui est logique puisque la pression extérieure vient s'ajouter à la pression capillaire motrice de l'infiltration. Le même effet est observé sur le temps de retard.

L'effet de la pression sur le temps de retard  $t_r$  et sur le temps d'infiltration  $t_{infiltr}$  a été étudié. La figure suivante représente l'évolution de l'inverse du temps caractéristique ( $t_r$  ou  $t_{infiltr}$ ) en fonction de la pression pour un amas de taille  $R_0 = 60 \mu\text{m}$ .

On constate que :  $1/t_{infiltr} \propto P_{\text{extérieure}}$  et  $1/t_r \propto P_{\text{extérieure}}$ .

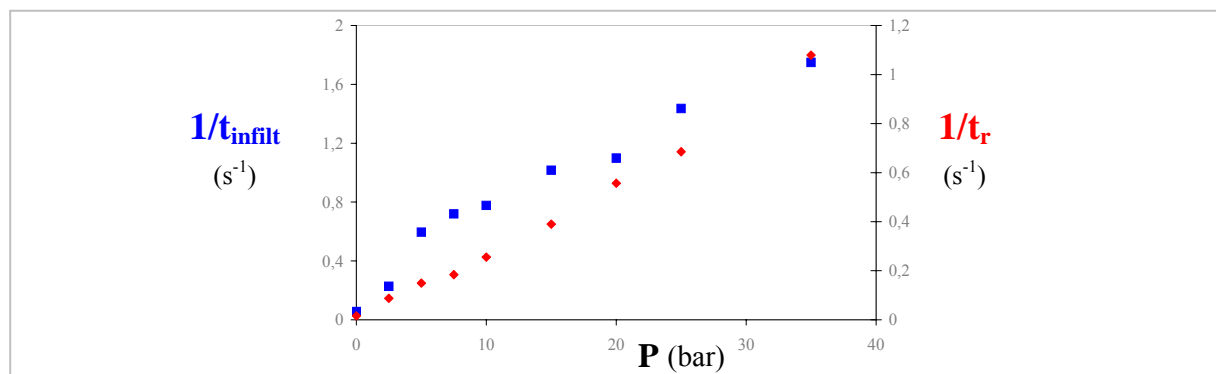


Figure 3.III- 6 : Effet de la pression sur les temps caractéristiques d'infiltration {amas de silice  $R_0 = 60 \mu\text{m}$  – PDMS 170 Pa.s)

#### III.3.2.2 Cas de l'élastomère : EPDM

Des essais similaires ont été réalisés dans l'EPDM entre 3 et 10 bar. L'ensemble des cinétiques se trouve en **Annexe 3.III-1**. Il s'avère que, comme dans le PDMS, l'infiltration dans un élastomère est accélérée par une pression extérieure.

L'effet de la pression sur le temps de retard  $t_r$  et sur le temps d'infiltration  $t_{infiltr}$  a aussi été étudié. La figure suivante représente l'évolution de l'inverse du temps caractéristique ( $t_r$  ou  $t_{infiltr}$ ) en fonction de la pression pour un amas de taille  $R_0 = 60 \mu\text{m}$ . On constate comme pour le fluide newtonien que :  $1/t_{infiltr} \propto P_{extérieure}$ . De même pour le temps de retard  $1/t_r \propto P_{extérieure}$  mais l'effet est moins prononcé et on atteint un plateau pour les fortes pressions.

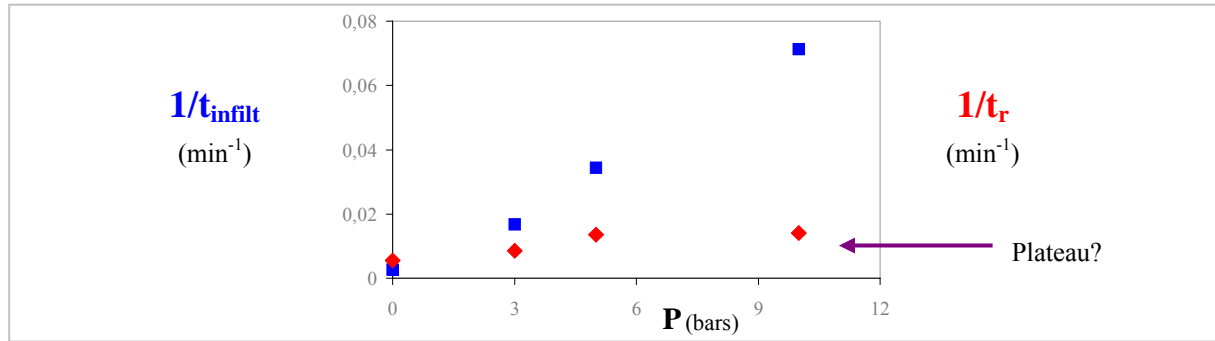


Figure 3.III- 7 : Effet de la pression sur les temps caractéristiques d'infiltration {amas de silice  $R_0=60 \mu\text{m}$  – EPDM}

### III.3.2.3 Effet de la pression : Conclusion et Discussion

L'application d'une pression extérieure accélère l'infiltration que ce soit dans un fluide newtonien de faible viscosité (ici le PDMS) ou dans le cas d'un élastomère (ici l'EPDM). L'infiltration est d'autant plus rapide que la pression extérieure est importante :

$$P_{extérieure} \uparrow \Rightarrow t_{infiltr} \downarrow$$

On a montré dans les deux cas que le temps d'infiltration  $t_{infiltr}$  est inversement proportionnel à la pression extérieure. L'effet est moins prononcé pour le temps de retard et dans l'élastomère, on atteint même un temps de retard maximum avant infiltration.

Le fait que le temps d'infiltration soit inversement proportionnel à la pression extérieure appliquée s'explique théoriquement.

Si l'on reprend le modèle de Bohin en intégrant en pression motrice la pression capillaire et la pression extérieure appliquée, le temps d'infiltration s'exprime selon [SEY 99] :

$$\frac{1}{t_{infiltr}} = f(P_{ext}) = a P_{ext} + b \quad \text{avec} \quad a = \frac{6D_p^2 \varepsilon^3}{150\eta_0(1-\varepsilon)^2 R_0^2} \quad \text{et} \quad b = \frac{36D_p \varepsilon^2 \gamma_{lv} \cos\theta}{150\eta_0(1-\varepsilon)R_0^2}$$

A partir de ces équations, on peut calculer le diamètre moyen des agrégats  $D_p$  en déterminant graphiquement les valeurs de a et b. Dans le cas du PDMS où la viscosité est constante, on obtient à partir de la Figure 3.III-8 un diamètre de 97 nm. Cette valeur est proche de la valeur réelle de 87 nm (cf. en Chapitre 2 §I.2.3 au Tableau 2-7).

Il est intéressant de noter que l'effet de la pression sur le temps de retard n'est pas le même pour le fluide et l'élastomère. Cela confirme à nouveau l'origine physique différente des deux temps.

## IV Conclusion sur l'infiltration et application

### IV.1 Résumé des résultats sur l'infiltration

Des cinétiques d'infiltration ont été réalisées pour des amas de silice Z1115 par des matrices fluides (PDMS) et des élastomères de forte viscosité (SBR, BR, EPDM). L'infiltration d'élastomères dans des amas poreux est lente mais elle existe. Les cinétiques ont été comparées au modèle théorique de Bohin *et al.* [BOH 94] qui prévoit la variation linéaire d'un paramètre  $F(X)$  en fonction du temps, dont la pente permet de remonter au mouillage  $\cos\theta$  de la charge. On note deux différences par rapport à cette théorie : l'existence d'un temps de retard  $t_r$  (qui existe aussi pour les fluides) avant l'infiltration et des valeurs aberrantes de  $\cos\theta$ . En faisant abstraction de  $t_r$ , on obtient effectivement une droite pour  $F(X)[t]$  dont la pente correspond au temps d'infiltration  $t_{infiltr}$  (temps total pour infiltrer la charge moins  $t_r$ ).

Les effets des caractéristiques de la charge et de la matrice sur  $t_r$  et  $t_{infiltr}$  ont été étudiés aussi bien dans des fluides de faible viscosité que dans des élastomères. Ces effets ont permis d'avancer dans la compréhension des paramètres physico-chimiques à la clé du processus d'infiltration. Ils mettent notamment en évidence des différences de comportement entre  $t_r$  et  $t_{infiltr}$  qui sont la preuve d'une origine physique différente (voir en Tableau 3.IV-1 le résumé des résultats).

La plupart des résultats tendent à montrer que  $t_r$  est lié à un phénomène de diffusion des chaînes pour former un ménisque et non à la pression capillaire :

- le fait que ce temps augmente avec la taille des porosités qui augmente (il y a plus de volume à remplir avant d'obtenir un ménisque de fluide à l'entrée du pore),
- le fait qu'il soit contrôlé par les petites masses qui diffusent plus vite,
- le fait qu'il existe une taille limite des chaînes au-dessus de laquelle les chaînes ne pourraient pas s'infiltrer.

En ce qui concerne l'effet de la viscosité et du diamètre des porosités sur  $t_r$ , le modèle de diffusion développé par Patlazhan [PAT 04] est qualitativement en accord avec nos résultats expérimentaux. Ce modèle considère d'abord la diffusion à une dimension des petites chaînes pour former un ménisque à l'entrée des porosités caractérisée par  $t_r$  puis une fois le ménisque formé une infiltration régie par la pression de Laplace, caractérisée par  $t_{infiltr}$ . Il prévoit que le temps de retard ou temps de diffusion augmente avec la taille moyenne des porosités et avec la masse des chaînes (et donc leur viscosité) :  $t_r \propto D_p^2/D_s$  et  $D_s \propto 1/M_s^2$ , avec  $D_s$  coefficient de diffusion et  $M_s$  masse moyenne des courtes chaînes.

Au contraire, tous les effets testés sur  $t_{infiltr}$  prouvent bien qu'il s'agit bien là du phénomène d'infiltration régi par la pression capillaire et auquel les forces visqueuses à l'intérieur des porosités s'opposent.



Matrices étudiées	Effet sur $t_r$	Effet sur $t_{infiltr}$
	De la taille de l'amas $R_0$	
Fluides et élastomères	$t_r \propto R_0^2$	$t_{infiltr} \propto R_0^2$ Conforme à la théorie de Bohin
→ Même effet dans les deux cas		
	De la taille moyenne des porosités dans l'amas $D_p$	
Fluides	$t_r \propto D_p$	$t_{infiltr} \propto 1/D_p$ Conforme à la théorie de Bohin
→ Effet inverse		
	De la viscosité : - via la température $\eta(T)$	
Élastomères	$t_r \approx \eta(T)$ Mais $\eta$ dans la matrice	$t_{infiltr} \propto \eta_p(T)$ Mais $\eta$ dans les porosités Conforme à la théorie de Bohin
→ Effet similaire mais $\eta$ dans la matrice pour $t_r$ et dans les porosités pour $t_{infiltr}$		
	De la distribution en taille des chaînes	
Fluides	$t_r$ contrôlé par les petites masses	$t_{infiltr}$ déterminé par les fortes masses
→ Pas le même effet		
	Du cisaillement	
Fluides	-	$t_{infiltr} \approx cte$
Élastomères	$t_r \approx 1/\dot{\gamma}$	$t_{infiltr} \propto 1/\dot{\gamma}$
→ Effet similaire mais relié à $\eta$ dans la matrice pour $t_r$ et dans les porosités pour $t_{infiltr}$		
	De la pression	
Fluides et élastomères	$t_r \approx 1/P_{extérieure}$	$t_{infiltr} \approx 1/P_{extérieure}$
→ Effet similaire mais atteinte d'un plateau pour $t_r$		

Tableau 3.IV- 1 : Bilan des résultats sur l'infiltration

## IV.2 Application à l'étude de la dispersion du noir de carbone

Nous sommes capables, à partir de nos résultats expérimentaux sur la silice et moyennant quelques hypothèses, d'estimer l'épaisseur infiltrée dans un amas de noir de carbone dans n'importe quelles conditions (taille d'amas, cisaillement ou pression appliqués) pour les différents élastomères utilisés, ce qui nous verrons s'avérera très utile pour interpréter la dispersion du noir de carbone (cf. Chapitre 4). Ainsi, il sera possible de dire si l'infiltration doit être prise en compte. Dans tous les cas, il est clair qu'il y a de l'infiltration dans le mélangeur. Elle est d'autant plus importante que l'amas est petit et que le cisaillement ou la pression sont importants.

# **CHAPITRE 4 :**

## **ÉTUDE RHÉO-OPTIQUE DES MÉCANISMES DE DISPERSION D'UN AMAS DE NOIR DE CARBONE DANS DES ÉLASTOMÈRES SOUS CISAILLEMENT SIMPLE**

**- IDENTIFICATION, QUANTIFICATION ET PARAMETRES CLES**

- I. Quantification in-situ des mécanismes de dispersion d'un amas de noir de carbone dans un élastomère dans un cisaillement simple..... 68**
  
- II. Effet de la nature de l'élastomère et des caractéristiques du noir de carbone sur les mécanismes de dispersion observés in-situ..... 93**



**CHAPITRE 4 :**  
**ÉTUDE RHÉO-OPTIQUE DES MÉCANISMES DE DISPERSION**  
**D'UN AMAS DE NOIR DE CARBONE**  
**DANS DES ÉLASTOMÈRES**  
**SOUS CISAILLEMENT SIMPLE**

**– IDENTIFICATION, QUANTIFICATION ET PARAMÈTRES CLÉS**

Ce chapitre est consacré à la quantification des principaux mécanismes de dispersion (rupture et érosion) d'un amas isolé de noir de carbone dans des élastomères en rhéo-optique, ce qui n'avait jamais été fait auparavant. La rhéo-optique permet d'observer ces mécanismes en direct dans un écoulement de cisaillement simple. Ce chapitre est divisé en deux parties :

- Une première partie traite des mécanismes de dispersion d'un amas de noir de carbone (N234) dans un élastomère donné (SBR). Les mécanismes de rupture et d'érosion ont pu être observés et quantifiés. L'effet de la taille et de la contrainte sur ces mécanismes a été étudié. A l'issue de cette étude, il est possible de tracer une courbe maîtresse d'érosion valable pour toute contrainte appliquée et toute taille d'amas. Cette courbe maîtresse est valable pour le couple noir de carbone/charge considéré {N234/SBR}.

- La seconde partie s'inscrit alors naturellement dans la logique de cette étude en posant la question suivante : les mécanismes et leur quantification sont-ils les mêmes pour d'autres couples élastomère-charge ?

Afin d'y répondre, les mécanismes ont été étudiés en changeant le type de noir de carbone (N347 et N326) dans le SBR puis l'élastomère (N234 dans l'EPDM et le BR). On verra notamment que l'infiltration s'est révélée être un paramètre qui contrôle le processus d'érosion.

Chacun des deux paragraphes comprendra un résumé, une introduction, puis une partie expérimentale suivie des résultats et de leur discussion et enfin une conclusion.

# I Quantification in-situ des mécanismes de dispersion d'un amas de noir de carbone dans un élastomère dans un cisaillement simple

## I.1 Résumé

Le travail présenté ici concerne la dispersion d'un noir de carbone, le N234, dans une matrice élastomère donnée, le SBR. Trois mécanismes de dispersion ont été observés, la rupture, l'érosion et la décohésion.

Pour la première fois, les mécanismes d'érosion et de rupture ont pu être quantifiés dans une matrice élastomère. Ainsi la contrainte critique pour avoir rupture d'un amas s'avère être inversement proportionnelle à la taille de celui-ci.

Des cinétiques d'érosion ont été déterminées en suivant la diminution du rayon de l'amas au cours du temps pour un taux de cisaillement donné. En traçant le volume de noir érodé en fonction de la quantité de déformation appliquée, on obtient une droite dont la pente (taux d'érosion) ne dépend pas de la taille initiale de l'amas considéré. Ce taux d'érosion dépend également de la contrainte appliquée, il est d'autant plus élevé que la contrainte est importante. Cette dépendance met en évidence l'existence d'une contrainte critique d'érosion.

Une courbe maîtresse d'érosion est ainsi construite en traçant le volume de noir érodé en fonction de la déformation multipliée par la différence entre la contrainte hydrodynamique appliquée et la contrainte critique d'érosion. Les paramètres de la courbe maîtresse caractérisent le couple élastomère / charge.

## I.2 Introduction

La compréhension des mécanismes de dispersion passe par leur quantification. Comme il est impossible de regarder ce qui se passe dans un mélangeur et que l'écoulement y est complexe, la méthode la plus adaptée est la rhéo-optique qui va permettre d'observer en direct les mécanismes dans un écoulement de cisaillement simple (cf. Chapitre 1).

La majorité des études rhéo-optiques réalisées jusqu'à présent sur les mécanismes de dispersion concernent des fluides newtoniens [RWE 90, BOH 96, YAM 97, SEY 01a, LEV 02]. Les mécanismes de dispersion identifiés sont la rupture, un processus brutal et rapide caractérisé par une cassure de l'amas parent en plusieurs fragments, et l'érosion, un phénomène graduel et lent qui se traduit par l'arrachement de petits fragments de la surface de l'amas parent. Des cinétiques d'érosion ont été mesurées dans des fluides newtoniens. Une étude récente dans des matrices élastomères a mis en évidence deux autres mécanismes de dispersion [AST 01, AST 04b], une érosion en rubans et une décohésion à l'interface charge/matrice pouvant induire la rupture des amas.

Le travail présenté concerne la dispersion d'un noir de carbone (N234) dans une matrice élastomère (SBR). Il a pour objectif non seulement d'identifier les mécanismes grâce à la rhéoptique mais aussi de les quantifier. Pour se faire, un rhéomètre contra-rotatif a été utilisé. Il permet d'immobiliser un amas dans le référentiel du laboratoire et d'observer ainsi in-situ sa dispersion dans la matrice soumise à un cisaillement simple.

### I.3 Littérature : Quantification des mécanismes dans les fluides newtoniens

#### I.3.1 MODELES DE RUPTURE

Bolen et Colwell [**BOL 58**] sont les premiers à avancer que les amas cassent quand la force hydrodynamique sur leur surface induit des contraintes excédant une valeur seuil. L'idée de contrainte critique est née.

MacKelvey [**McK 62**] adapte ce concept au mélangeage en modélisant le processus par une paire d'amas jointifs suspendue dans un fluide newtonien soumis à un cisaillement uniforme. L'auteur définit un paramètre de dispersibilité tel que  $K = 6\pi\eta\dot{\gamma}R_0/C$ , où  $R_0$  est le rayon de l'amas et  $C$  la force qui maintient en contact les deux sphères. Ce modèle prévoit que les gros amas se cassent plus facilement, ce qui correspond bien aux observations courantes [**LEB 96**, **WHI 69**].

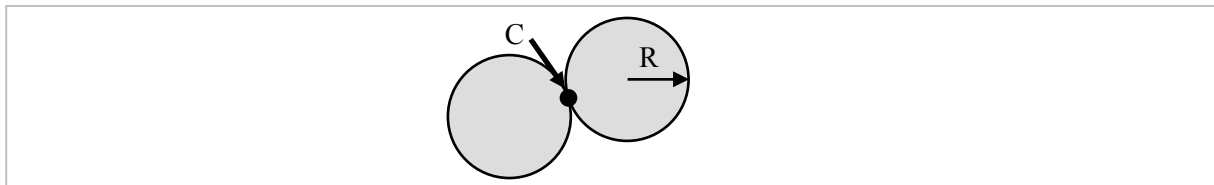


Figure 4.I- 1 : Modèle d'amas selon McKelvey

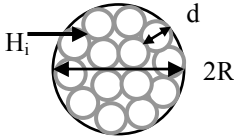
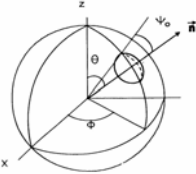
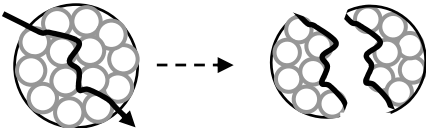
Bien qu'il ne donne aucune signification physique à la force de cohésion, ce modèle est repris par Dizon [**DIZ 76**] qui représente un amas par un modèle bi-sphérique, à tout moment du processus de mélangeage.

Ces modèles donnent des résultats intuitivement corrects mais ils sont trop simplificateurs car ils réduisent l'amas à un assemblage de deux sphères reliées entre elles par une force de cohésion. Il est plus raisonnable de considérer l'amas comme une sphère ayant une cohésion interne résultante des liens entre de nombreuses particules élémentaires ou agrégats.

Les modèles de rupture proposés reposent alors sur l'équilibre entre cette force de cohésion  $F_{COH}$  et la force hydrodynamique agissant sur l'amas  $F_H$ .

On définit un facteur de dispersibilité  $K$  tel qu'il y a dispersion si :  $K \geq 1$  ou  $\frac{F_H}{F_{COH}} \geq 1$ .

Le tableau ci-dessous résume les différents modèles de rupture exploitables. La différence entre les modèles proposés ci-après réside dans l'expression des forces de cohésion et hydrodynamique.

Modèle de fracture planaire : Bagster et Tomi [BAG 74] + Rumpf [RUM 62]		
Force	Hypothèses	Expression
De cohésion [RUM 62]	<p>Modèle d'amas : </p> <p>avec <math>\Phi</math> la fraction volumique de solides dans l'amas, <math>d</math> le diamètre des particules, et <math>H_i</math> la force interparticulaire moyenne.</p>	$\tau_{COH} \propto \Phi H_i / d^2$ $F_{COH} \propto R^2 H_i \Phi / d^2$
Hydrodynamique [BAG 74]	<p>Modèle d'amas : Sphère poreuse et uniforme</p>  <p>Chaque fragment à l'intérieur de l'amas est soumis à une force hydrodynamique qui dépend de la portion de surface représentant le fragment et son orientation <math>\psi_0</math>.</p> <p>Le maximum de la composante normale de cette force est obtenu à <math>45^\circ</math>, soit : <math>F_{Hfragment} = \frac{5}{2} \pi R^2 \eta \dot{\gamma} \sin^2 \psi_0</math>.</p>	$\tau_H \propto \eta \dot{\gamma}$ $F_H \propto \eta \dot{\gamma} R^2$
<p>La rupture a lieu dans un plan qui divise l'amas en deux parties égales quand : <math>F_H &gt; F_{COH}</math></p>  <p><math>\Rightarrow \eta \dot{\gamma} \geq \frac{cte}{d^2}</math> Soit : <math>\tau_C^{Rupture} = cte</math></p>		
Modèle de fracture irrégulière : Bagster et Tomi [BAG 74] + Horwatt et al. [HOR 92]		
Force	Hypothèses	Expression
De cohésion [HOR 92]	<p>Modèle d'amas <u>hétérogènes</u> :</p> <p>Il existe des <u>branchements</u> par lesquels la contrainte se transmet. La force de cohésion est alors <u>fonction du nombre de liaisons</u> <math>N_b</math> qui doivent être cassées pour que le fragment se détache de l'amas : <math>F_{COH} = H_i \times N_b</math>.</p> <p>Le nombre de liens s'écrit : <math>N_b \propto R^m</math> avec <math>0 \leq m \leq 2</math></p> <p>Pour les <u>amas denses</u>, le nombre de liens est proportionnel à la surface de fracture (<math>m=2</math>).</p> <p>Pour les <u>amas très poreux</u> avec de nombreuses ramifications, le nombre de liens ne dépend plus de cette surface, il est constant (<math>m=0</math>).</p>	$\tau_{COH} = \frac{cte N_b}{R^2}$ <p>et <math>N_b \propto R^m</math></p> <p>1- Amas denses (<math>m=2</math>) :</p> $\tau_{COH} = cte$ <p>2- Amas très poreux (<math>m=0</math>) :</p> $\tau_{COH} \propto R^{-2}$ <p>3- Amas où <math>m \in [0,2]</math> :</p> $\tau_{COH} \propto R^{m-2}$

Hydrodynamique [BAG 74]	Modèle d'amas : Sphère poreuse et uniforme	$\tau_H \propto \eta \dot{\gamma}$ $F_H \propto \eta \dot{\gamma} R^2$
<p>La rupture a lieu au niveau des irrégularités de l'amas quand : <math>F_H &gt; F_{COH}</math></p> <p><math>\Rightarrow \eta \dot{\gamma} \geq R^{m-2}</math>      Soit :</p> <p><math>\tau_C^{Rupture} = \frac{1}{R^{2-m}}</math>    pour <math>m \in [0,2]</math></p> <p><math>\tau_C^{Rupture} = cte</math>            pour <math>m=2</math></p> <p><math>\tau_C^{Rupture} = \frac{1}{R^2}</math>            pour <math>m=0</math></p>		

Tableau 4.I- 1 : Bilan sur les modèles de rupture

I.3.2 MODELES CINETIQUES POUR L'EROSION

Au contraire de la rupture, l'érosion est un phénomène cinétique. Le rayon de l'amas diminue au cours du temps. On a relevé dans la littérature cinq lois cinétiques différentes pour l'érosion dans des fluides newtoniens de faible viscosité. Ces lois sont validées expérimentalement dans chaque cas. Les modèles sont présentés et résumés dans le tableau suivant selon un ordre chronologique. On a pris soin dans chaque cas de rappeler les hypothèses du modèle et les résultats expérimentaux concernant l'effet de la taille de l'amas ou de la contrainte appliquée sur l'érosion.

Partie théorique		Partie expérimentale	
Hypothèses	Loi cinétique	Système étudié	Résultats : Effet de la taille et de la contrainte
<b>Modèle de Kao et Mason [KAO 75]</b>			
<p>Le taux d'augmentation du nombre de fragments détachés <math>N_t</math> est proportionnel à la contrainte de cisaillement : <math>dN_t/dt \propto \eta \dot{\gamma}</math></p> <p>Et <math>N_t</math> est proportionnel au volume de fragments : <math>N_t \propto V_t = R_0^3 - R_t^3</math></p>	<p><math>R_0^3 - R_t^3 = k_1 \dot{\gamma} t</math></p> <p>avec <math>R_0</math> le rayon de l'amas au temps <math>t=0</math> et <math>R_t</math> à l'instant <math>t</math></p>	<p>Amas :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- non cohésif de 3mm</li> <li>- composé de sphères de PMMA de 100µm</li> </ul> <p>Matrice :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- huile de viscosité 10 Pa.s</li> </ul>	<p>Étude dans une condition donnée, où on a bien une cinétique en volume érodé</p> <p>Pas d'étude sur l'effet du cisaillement ou de la taille sur la constante <math>k_1</math></p>
<b>Modèle de Powell et Mason [POW 82]</b>			
<p>Mêmes hypothèses que le modèle de Kao</p> <p>Mais en plus, <math>dN_t/dt</math> est proportionnel à la surface de l'amas : <math>dN_t/dt \propto \eta \dot{\gamma} \times (R_t/b)^2</math></p> <p><math>b</math> représente la taille du fragment érodé</p>	<p><math>\frac{R_0 - R_t}{R_0} = k_2 \times \frac{b}{R_0} \times \eta \dot{\gamma} t</math></p> <p>valable pour des temps très courts où l'amas est supposé conserver une forme sphérique</p>	<p>Amas :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- non cohésif de 1-2mm</li> <li>- composé de sphères de PS de 80µm</li> </ul> <p>Matrice :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- huile de viscosité 10 Pa.s</li> </ul>	<p>- Effet de la taille :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li><math>b/R_0 \uparrow \Rightarrow k_2 \uparrow</math></li> <li><math>b/R_0 = cte \Rightarrow k_2 = cte</math></li> </ul> <p>(si <math>b=cte</math>, <u>l'érosion est plus rapide pour les petis amas</u>)</p> <p>- Pas d'effet du cisaillement sur <math>k_2</math> (c'est logique car les amas sont non cohésifs)</p>



Modèle de <b>Rwei et al. [RWE 91]</b>			
<p>Reprise des hypothèses de Powell</p> $dN_t/dt \propto \eta \dot{\gamma} \times (R_t/b)^2$ $V_t = N_t \times b^3$ <p>Mais leurs observations tendent à prouver que la taille des fragments détachés b est proportionnelle à la taille de l'amas : <math>b \propto R_t</math></p>	$\frac{R_0 - R_t}{R_0} = 1 - \exp(k_3 \times \dot{\gamma} t)$ <p>soit</p> $\frac{R_0 - R_t}{R_0} = k_3 \times \dot{\gamma} t$ $t \rightarrow 0$	<p>Amas :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- de noir de carbone</li> <li>- <u>cohésifs</u> de 1-2mm</li> </ul> <p>Matrice :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- huile PDMS</li> <li>- viscosité <u>30-600 Pa.s</u></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pas d'effet de la taille de l'amas sur <math>k_3</math>: <math>\forall R_0, k_3 = cte</math></li> <li>- Effet de la contrainte appliquée : <math>\tau \uparrow \Rightarrow k_3 \uparrow</math> (c'est logique car les amas sont cette fois cohésifs)</li> </ul>
Modèle de <b>Bohin et al. [BOH 96]</b>			
<p>Postulat : le taux d'érosion est proportionnel à l'excédent de contrainte hydrodynamique par rapport à la contrainte de cohésion</p> $-\frac{dR_t}{dt} = K(\beta F_H - F_{COH})$ <p>avec <math>\beta</math> la fraction de force subie par le fragment, K une constante et <math>F_H = \frac{5}{2} \eta \dot{\gamma} R^2</math> et <math>F_{COH} = H \times N_b</math></p>	$\frac{R_0 - R_t}{R_0} = f(\Theta)$ $\Theta^2 = 5\pi \eta \dot{\gamma} \beta R_0^2 / 2F_{COH}$ <p>Quand <math>t \rightarrow +\infty</math>, on atteint un plateau</p> <p>Grâce à la valeur du rayon de l'amas au plateau <math>R_\infty = R_0 / \Theta</math>, on a la force de cohésion <math>F_{COH} / \beta</math></p>	<p>Amas :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- de <u>silice très poreuse</u></li> <li>- <math>\epsilon=97\%</math></li> <li>- <u>cohésif</u> de 1-2mm</li> </ul> <p>Matrice :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- huile PDMS</li> <li>- viscosité <u>10-60 Pa.s</u></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Effet sur la cohésion : <math>\forall (R_0, \tau), F_{COH}/\beta = cte</math> (ce qui <u>confirme</u> que le nombre de liens dans un amas poreux est fixe pour toute taille d'amas)</li> <li>- Effet sur l'érosion : <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>R_0 \uparrow \Rightarrow</math> érosion plus rapide</li> <li>• <math>\tau \uparrow \Rightarrow</math> quantité érodée <math>\uparrow</math></li> </ul> </li> </ul>
Modèle de <b>Scurati et al. [SCU 02]</b>			
<p>Reprise du modèle de Bohin mais l'excédent de contrainte est aussi proportionnel à la vitesse de rotation de l'amas :</p> $-\frac{dR_t}{dt} \propto (F_H - F_{COH}) \times \frac{\dot{\gamma}}{2}$	$\frac{R_0 - R_t}{R_t} = \frac{v \dot{\gamma} t}{2 + v \dot{\gamma} t}$ $v = \pi K R_0 \sin^2 \psi_0 \times (5/2 \eta \dot{\gamma} - \tau_{COH})$ <p><math>\psi_0</math> défini dans le modèle de Bagster et Tomi, K constante</p>	<p>Amas :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- de silice</li> <li>- <u>cohésif</u> de 1-2mm</li> </ul> <p>Matrice :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- huile PDMS</li> <li>- viscosité <u>10-30 Pa.s</u></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Les amas plus gros s'érodent plus vite</li> <li>• <math>\tau \uparrow \Rightarrow</math> quantité érodée <math>\uparrow</math></li> </ul>

Tableau 4.I- 2 : Bilan sur les modèles d'érosion

## I.4 Partie expérimentale

### I.4.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Une cellule développée en interne plan-plan contra-rotative transparente ( $T_{max} = 180 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\tau_{max} = 1\text{MPa}$ ) couplée à un microscope optique a été utilisée. La géométrie contra-rotative (Figure 4.I-2) permet l'observation in-situ pendant un cisaillement du comportement de l'amas en suspension dans une matrice élastomère. L'amas tourne sur lui-même autour de l'axe de vorticité mais est immobile dans le référentiel d'observation (le laboratoire). La description de cet appareil (principe, échantillonnage et incertitude de mesure) se trouve en Chapitre 2  II.1.1. Les observations sont faites dans le plan (Ecoulement, Vorticité).

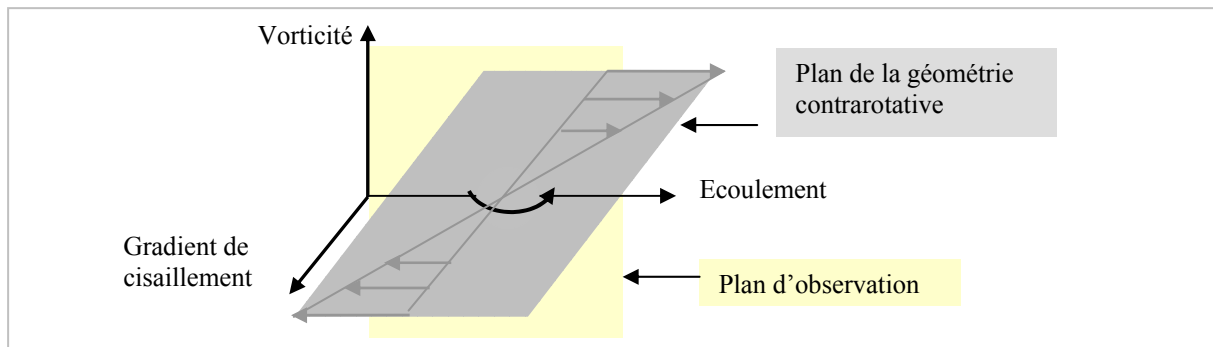


Figure 4.I- 2 : Principe de la géométrie contra-rotative.

## I.4.2 PRODUITS

Le couple charge/matrice choisi dans cette étude est :

- le noir de carbone N234 de chez Cabot pour la charge,
- le copolymère styrène-butadiène (SBR 25E) de chez Michelin pour la matrice élastomère.

L'ensemble de leurs caractéristiques est détaillé en Chapitre 2 §I.1.2 (SBR) et §I.2.1 (N234).

On a vérifié la stabilité en température du SBR à 140°C pendant la durée des expériences de rhéo-optique. Les amas de noir de carbone sont utilisés sans traitement préalable particulier mais conservé au sec.

## I.4.3 PROCEDURES EXPERIMENTALES

Les échantillons observés se présentent sous forme d'un sandwich avec quelques amas de noir de carbone introduits entre deux films d'élastomère (Chapitre 2 §II.1.1.2). Cet échantillon est ensuite introduit dans l'entrefer entre les plans en verre.

POUR DETERMINER LE COMPORTEMENT EN RUPTURE du noir de carbone, on soumet l'échantillon à des taux de cisaillement croissants jusqu'à observer la rupture de l'amas.

On s'est efforcé à chaque fois de choisir des amas de forme sphérique. Les taux de cisaillement appliqués vont de 2 à 23 s<sup>-1</sup>. La taille (diamètre) des amas considérés varie entre 50 et 150 µm.

POUR DETERMINER LE COMPORTEMENT EN EROSION du noir de carbone, on soumet l'amas à un taux de cisaillement fixe pour un temps donné.

Les taux de cisaillement ont été variés entre 2 et 13 s<sup>-1</sup>. La taille des amas considérés varie de 20 à 40 µm de diamètre. Observer l'érosion d'amas de taille supérieure à 50 µm n'est pas réalisable. En effet, leur érosion est trop lente et comme il nous est impossible de cisailier l'amas trop longtemps (migration des amas en dehors de la fenêtre de visualisation, instabilités d'écoulement), la diminution de taille de l'amas n'est pas quantitative.

Pour chaque taux de cisaillement appliqué, on peut CALCULER LA CONTRAINTE MACROSCOPIQUE correspondante exercée dans la matrice  $\tau = \eta(\dot{\gamma}) \times \dot{\gamma}$  en déterminant la viscosité  $\eta(\dot{\gamma})$  en appliquant la loi de Cox-Merz (cf. Chapitre 2 §I.1.2.2).

## I.5 Résultats et discussion

### I.5.1 IDENTIFICATION DES MÉCANISMES DE DISPERSION DU N234 DANS LE SBR

#### I.5.1.1 Rupture

La rupture observée est un processus brutal et rapide qui se traduit presque comme une explosion de l'amas en plusieurs parties. On donne l'exemple en Figure 4.I-3 d'une séquence de rupture d'un amas de diamètre 140  $\mu\text{m}$  à un taux de cisaillement de  $3 \text{ s}^{-1}$ .

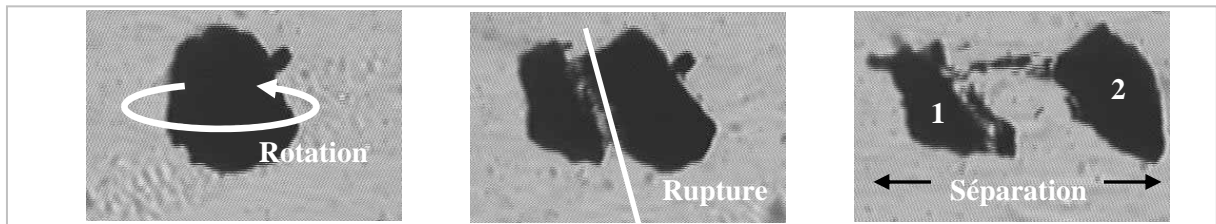


Figure 4.I- 3 : Séquence de rupture d'un amas de N234 dans le SBR ( $\dot{\gamma} = 3 \text{ s}^{-1}$ ,  $R_0 = 70 \mu\text{m}$ )

On constate pour cette séquence que la rupture produit deux fragments de tailles quasi identiques mais ce n'est pas le cas le plus fréquemment observé (Figure 4.I-4).

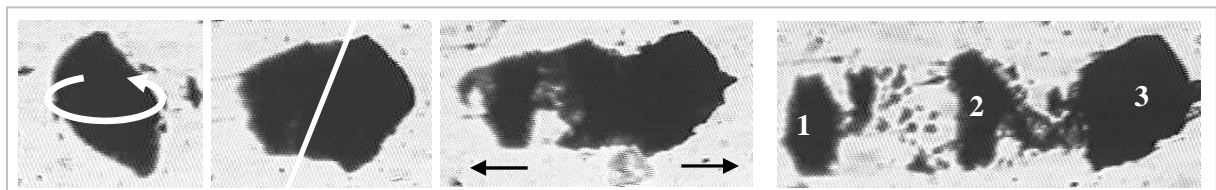


Figure 4.I- 4 : Séquence de rupture d'un amas de N234 dans le SBR ( $\dot{\gamma} = 4 \text{ s}^{-1}$ ,  $R_0 = 60 \mu\text{m}$ )

Il semble qu'il soit plus difficile de rompre un amas plus petit. En effet un amas de rayon 30  $\mu\text{m}$  se casse à  $13,5 \text{ s}^{-1}$  (Figure 4.I-5) alors qu'un amas de 70  $\mu\text{m}$  se casse à  $3 \text{ s}^{-1}$  (Figure 4.I-3).

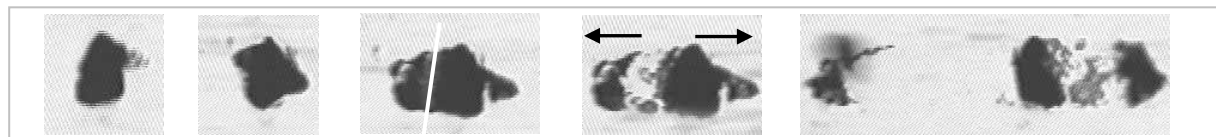


Figure 4.I- 5 : Séquence de rupture d'un amas dans le SBR ( $\dot{\gamma} = 13,5 \text{ s}^{-1}$ ,  $R_0 = 30 \mu\text{m}$ )

La possibilité qu'un artefact de manipulations soit à l'origine de cette dépendance a été envisagée. En effet, à entrefer constant, on s'est demandé si la présence des parois (d'autant plus proches que l'amas est gros) ne pouvait pas être à l'origine de ce résultat. La contrainte exercée sur la sphère serait plus forte pour les plus gros amas qui se casseraient donc à des taux de cisaillement plus faibles.

Une étude numérique [MEN 03] a donc été menée en interne pour déterminer l'effet du rapport entre la taille de l'amas et l'entrefer  $D_0/H$  sur les contraintes locales auxquelles est soumis l'amas. Le logiciel éléments finis REM3D® a été pour cela utilisé. Il s'agit de résoudre en 3D l'écoulement de cisaillement simple entre deux plaques parallèles (se déplaçant à la même vitesse en direction opposés) perturbé par une inclusion (l'amas) au milieu des deux plaques (Figure 4.I-6). Le fluide est pris newtonien, l'amas rigide et leur contact collant.

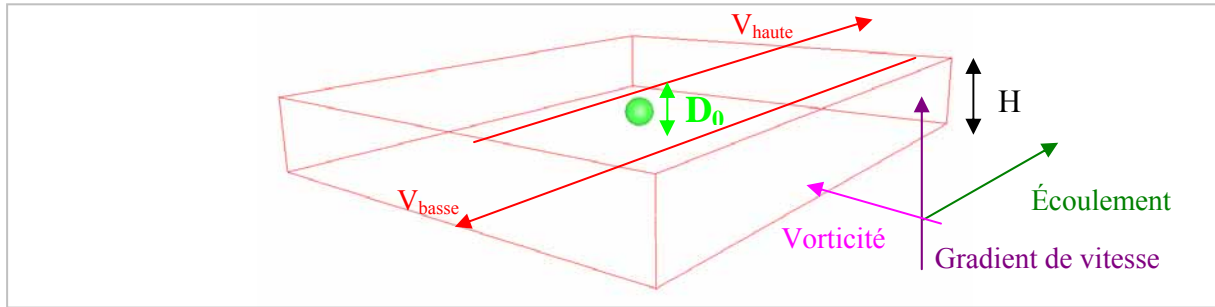


Figure 4.I- 6 : Schéma du système modélisé, [MEN 03]

Grâce à la simulation, on peut calculer les lignes de courant et en particulier la contrainte normale en tout point de la sphère pour différentes valeurs du rapport  $D_0/H$  dans le plan (Écoulement, Gradient de cisaillement) en Figure 4.I-7.

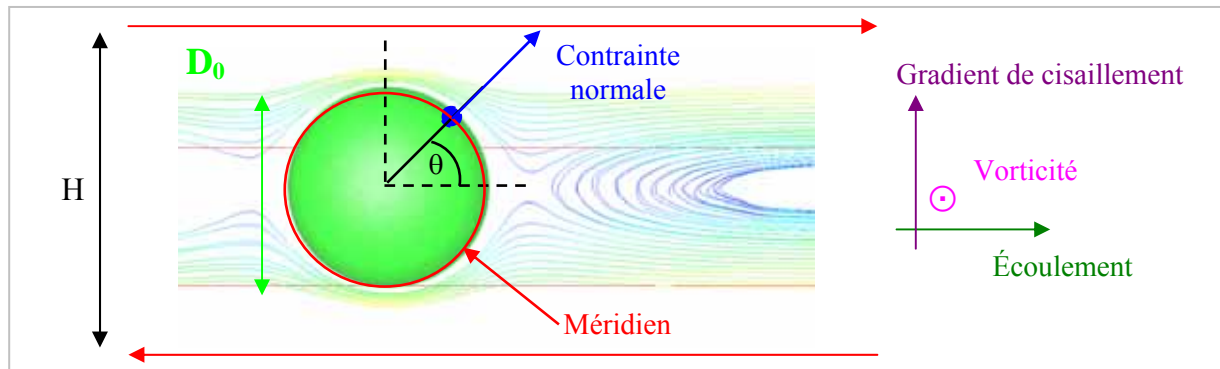


Figure 4.I- 7 : Lignes de courant autour de l'inclusion dans le plan (E, G), [MEN 03]

La contrainte normale varie en fonction de la position sur la sphère (angle  $\theta$  sur le méridien en Figure 4.I-7). La Figure 4.I-8 représente l'évolution de cette contrainte normale en fonction de l'angle  $\theta$  pour différentes valeurs du rapport  $D_0/H$ .

On constate bien que plus le rapport  $D_0/H$  augmente (plus l'amas est proche des bords), plus la contrainte normale est amplifiée en tout point de la sphère. Ainsi à même entrefer, plus l'amas est gros et plus la contrainte exercée sur sa surface est importante. Mais pour des rapports  $D_0/H < 0,5$ , la contrainte reste constante : il n'y a pas d'effet de bords. Un article récent [POM 03] a montré également que ces effets de bords apparaissent pour des rapports  $D_0/H > 0,5$ .

Nos essais ayant été réalisés à des rapports  $D_0/H < 0,3$ , on peut considérer que la contrainte exercée sur l'amas était la même quelle que soit leur taille. La dépendance du taux de cisaillement critique de rupture avec la taille de l'amas ne semble pas lié à un artefact.

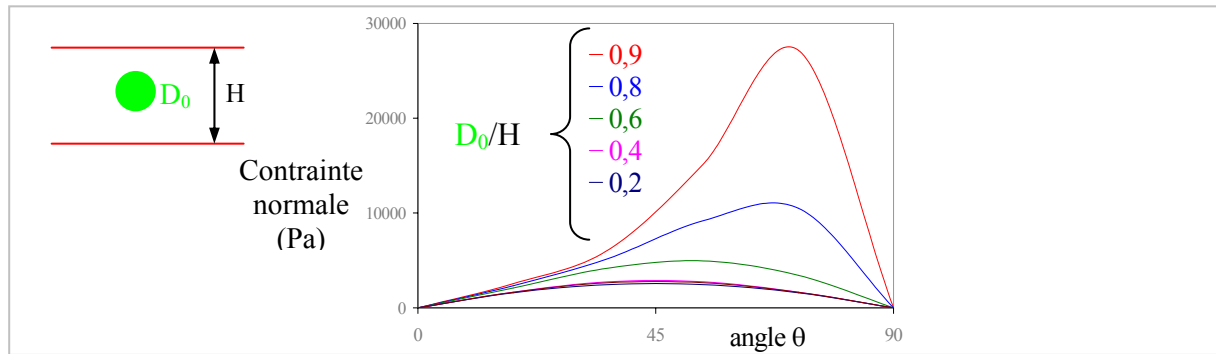


Figure 4.I- 8 : Evolution de la contrainte normale le long du méridien dans le plan (E, G) pour différents rapport  $D_0/H$ , [MEN 03]

I.5.1.2 Érosion

On a également observé de l'érosion qui se manifeste sous forme de nuages de petits fragments détachés de la surface de l'amas parent en rotation qui se séparent de l'amas aux pôles ou à l'équateur. C'est un processus lent et graduel. Il a lieu à des contraintes plus faibles que celles de la rupture. Un exemple est donné en Figure 4.I-9 avec un amas d'un diamètre de  $50 \mu\text{m}$  à un taux de cisaillement de  $5 \text{ s}^{-1}$ .

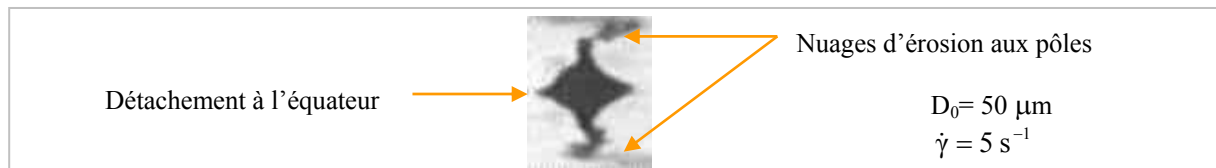


Figure 4.I- 9 : Image d'érosion {N234 dans le SBR}

I.5.1.3 Décohésion

Un troisième mécanisme a été mis en évidence, la « décohésion ». Ce mécanisme est le même que celui décrit par Astruc [AST 01, AST 04b]. Ce phénomène de décohésion à l'interface matrice-charge peut se manifester selon différents scénarios :

- D'abord la décohésion peut être induite par la forme de l'amas. On constate sur la séquence suivante (Figure 4.I-10), que l'amas ne possède pas d'axe de révolution selon l'axe de vorticité. Cette dissymétrie entraîne la formation de deux vacuoles qui entraînent la rupture.



Figure 4.I- 10 : Séquence de décohésion (à  $5 \text{ s}^{-1}$ ) (a) amas en rotation (b) formation de vacuoles (c) rupture

- La décohésion peut aussi intervenir de manière spontanée à de plus forts taux de cisaillement (Figure 4.I-11) lorsque l'amas, cette fois, possède un axe de révolution. Dans ce cas, il se forme une vacuole pulsante qui grandit et provoque la rupture de l'amas.

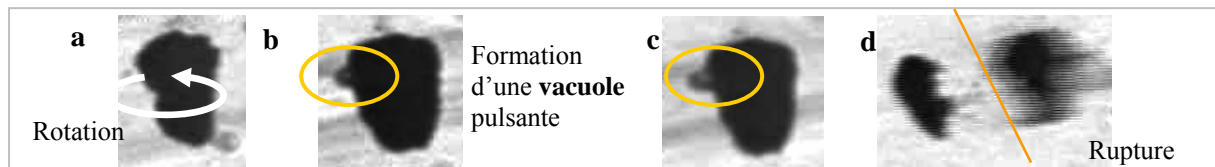


Figure 4.I- 11 : Séquence de décohésion (b-c) puis rupture (d), {N234 dans le SBR},  $\dot{\gamma}_C = 50 \text{ s}^{-1}$

Il est clair que dans les deux cas la décohésion provoque la rupture de l'amas. Ce mécanisme étant plus rare que l'érosion et la rupture et ayant déjà été quantifié par Astruc *et al.* [AST 04b], on a choisi d'étudier et de quantifier les deux mécanismes d'érosion et de rupture. C'est l'objet de ce qui suit.

### I.5.2 QUANTIFICATION DE LA RUPTURE

On a vu précédemment qu'il était possible de déterminer un taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_C^R$  à partir duquel se produit la rupture d'un amas de taille donnée en 2 ou plusieurs fragments. 12 essais de rupture ont pu être réalisés pour différentes tailles d'amas. Il est à noter que les amas ont été choisis aussi sphériques que possible mais en général ils ne le sont pas rigoureusement car les amas de noir de carbone sont très friables et leur surface est endommagée par frottement pendant leur transport et stockage. On donne néanmoins une taille d'amas en rayon de sphère équivalente au volume de l'amas calculé.

Ces essais sont très difficiles à effectuer car pour obtenir une rupture, il faut appliquer des taux de cisaillement importants. Au fur et à mesure que le taux de cisaillement est augmenté, l'amas est de plus en plus difficile à maintenir stable dans la fenêtre de visualisation, l'écoulement est fortement perturbé avec le décollement de la matrice des plateaux en verre ce qui rend impossible la mesure. Pour chacune de ces ruptures, on relève le taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_C^R$  auquel la rupture s'est produite, on calcule la contrainte macroscopique critique de rupture correspondante, puis on note le nombre de fragments et leur taille.

#### I.5.2.1 Nombre et taille des fragments résultants

Après observation des 12 ruptures, on constate que la rupture provoque rarement une division en deux fragments égaux comme le prévoit le modèle de fracture planaire mais en plusieurs fragments de tailles différentes et quelques traînées de noir très fin (cf. Figure 4.I-12).

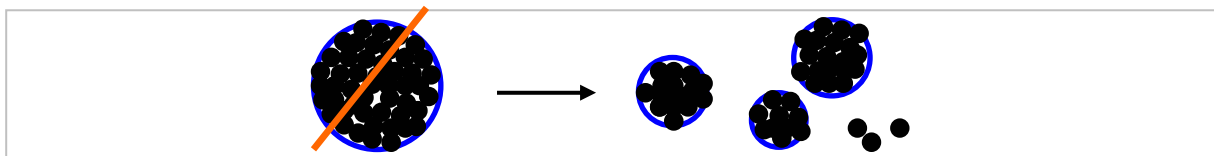


Figure 4.I- 12 : Schéma d'une rupture type d'un amas dans le système SBR /N234

Le comportement est assez aléatoire. On peut néanmoins noter que le comportement le plus souvent observé est une rupture en 3 fragments. L'un d'entre eux correspond à la moitié du volume de l'amas initial, les deux autres se répartissant l'autre moitié. Cela suggère que, pour un amas de forme presque sphérique, la fracture s'initie dans un plan médian de la sphère et que l'explosion résultante génère des petits fragments et fragilise un des deux fragments résultants.

En **Annexe 4.I-1**, on trouvera dans un tableau les images correspondant à ces 12 ruptures ainsi que le nombre et la taille des fragments résultants.

### I.5.2.2 Effet de la taille de l'amas sur la contrainte critique de rupture

La Figure 4.I-13 représente l'évolution de la contrainte critique de rupture  $\tau_C^R$  en fonction de l'inverse du rayon de l'amas pour les 12 ruptures observées.

Il est intéressant de noter que l'on obtient quasiment une droite, ce qui signifie que la contrainte critique de rupture est inversement proportionnelle à la taille de l'amas :

$$\tau_C^{\text{rupture}} \propto \frac{1}{R_0}$$

La dispersion des mesures effectuées à même taille d'amas suggère :

- soit une différence dans la forme initiale des amas,
- soit une distribution de friabilité des amas [NAK 02].

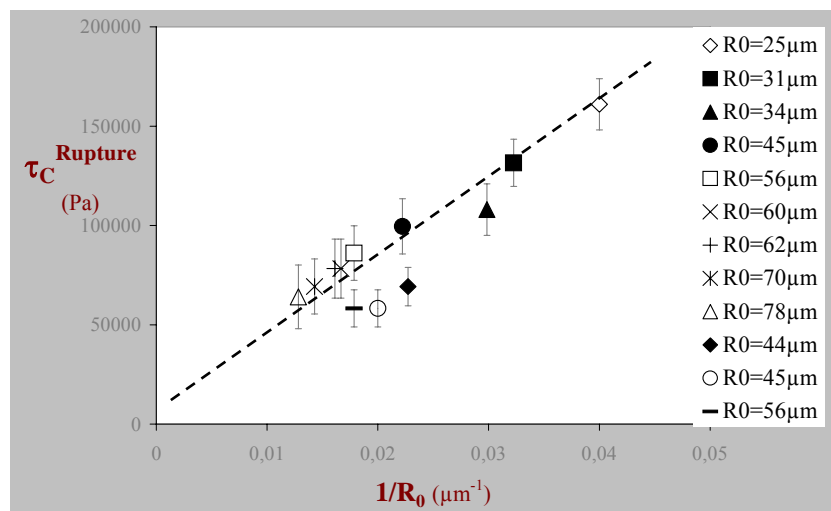


Figure 4.I-13 : Evolution de la contrainte critique de rupture en fonction du rayon de l'amas

### I.5.2.3 Discussion à propos de l'effet de la taille sur la contrainte critique de rupture

Nos essais prouvent que la contrainte critique de rupture d'un amas est inversement proportionnelle à sa taille initiale. En d'autres termes, les amas sont d'autant plus difficiles à casser que leur taille est petite. Ces résultats sont en désaccord avec la littérature concernant les amas de noir de carbone [MAN 82, RWE 90].

On a déjà mentionné plus haut qu'il ne pouvait s'agir d'un artefact de manipulations ( $D_0/H < 0,3$ ). On va tenter d'expliquer ce résultat, en discutant les différents modèles de la littérature puis en donnant des résultats trouvés dans la littérature dans d'autres systèmes où la rupture dépend aussi de la taille des amas.

#### *1.5.2.3.1 Littérature : Modèles de rupture*

En ce qui concerne les RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX, les travaux de Manas-Zloczower effectués en mélangeur d'une part [MAN 82, MAN 85] et en rhéo-optique d'autre part [RWE 90] montrent que la rupture des amas est indépendante de leur taille (cf. Chapitre 1 §III.3.1 et IV.1.2). Si l'on suppose que la contrainte de rupture est bien indépendante de la taille, cela signifie que pendant le mélangeage qui s'opère à contrainte fixée, si cette contrainte est supérieure à la contrainte critique de rupture, on aura simultanément la rupture des petits et des gros amas. Or dans l'industrie du mélangeage, ce n'est pas ce qui est observé puisque les petits résistent mieux à la casse [SHI 85, LEB 96].

En ce qui concerne les MODÈLES THÉORIQUES pour la rupture que l'on a détaillés précédemment (cf. §I.3.1), plusieurs points sont à rappeler :

- le modèle de fracture planaire prévoit que la contrainte de rupture est indépendante de la taille,
- le modèle de fracture irrégulière prévoit une dépendance avec la taille de l'amas qui est fonction de sa structure :
  - si l'amas est dense, il n'y a pas d'effet de la taille ( $\tau_c^{\text{Rupture}} = \text{cte}$ ),
  - et s'il est très poreux, la contrainte critique est inversement proportionnelle au carré de la taille de l'amas ( $\tau_c^{\text{Rupture}} = R^{-2}$ ).

Dans nos essais, la fracture observée ne divise jamais l'amas en deux parties égales, le premier modèle de fracture planaire est donc improbable. Au contraire, le modèle de fracture irrégulière est réaliste. Comme notre amas de noir de carbone n'est ni dense, ni très poreux, il semble logique, selon ce modèle, que  $\tau_c^{\text{Rupture}} = R^{m-2}$  avec  $m \in [0,2]$ .

Ainsi, ce modèle est valable si on prend  $m=1$ , soit un nombre de liens dans l'amas qui est proportionnel à la taille de l'amas:  $N_b \propto R^m = R$ .

#### *1.5.2.3.2 Pourquoi la rupture dépend-elle de la taille de l'amas?*

Si on prend le modèle de McKelvey [McK 62], on conclut que plus l'amas est gros plus il est facile à casser. Mais la représentation de l'amas donnée (deux sphères accrochées entre elles avec un contact ponctuel) n'est pas réaliste.



La représentation de Rumpf [RUM 62] est plus appropriée : l'amas est uniformément constitué de multiples sphères individuelles reliées entre elles, ces liaisons lui donnant une contrainte de cohésion indépendante de sa taille :  $\tau_{\text{COH}} \propto \Phi H/d^2$ .

Si on considère maintenant que la contrainte hydrodynamique exercée sur l'amas ne dépend pas de la taille (modèle de Bagster et Tomi [BAG 74]), pour expliquer notre résultat, il faut admettre que la résistance des amas diminue avec leur taille.

L'hypothèse de structure uniforme précédente n'est donc pas valable. On peut ainsi supposer que plus l'amas est petit et plus sa structure est uniforme et donc plus il est difficile à casser. En d'autres termes, plus l'amas est gros, plus il comporte de défauts structuraux qui sont à l'origine de sa rupture. La question est de savoir si c'est le nombre de défauts ou leur taille qui augmente avec la taille de l'amas.

Mais QUELLE PEUT ÊTRE L'ORIGINE DE CES DÉFAUTS?

Kendall [KEN 88] est le seul à proposer une origine à ces défauts. Pour lui ils ne résultent ni de corps étrangers ni de l'air (porosités plus importantes à l'intérieur de l'amas) générés lors de la fabrication du noir de carbone, mais de la matière elle-même (du noir de carbone) plus dense!

En effet, les granulés contiennent de plus petits amas qui limitent leur résistance. Lors de la fabrication du noir de carbone, les poudres ou petits amas obtenus sont compactés afin d'obtenir des gros granulés, les amas les plus fragiles sont alors cassés, il ne reste plus que les amas les plus résistants présents à l'intérieur du granulé et de la poudre fine. Ces amas constituent des « défauts » dans le granulé considéré (Figure 4.I-14). Cette explication est tout à fait plausible dans notre cas puisque des granulés commerciaux ont été utilisés.

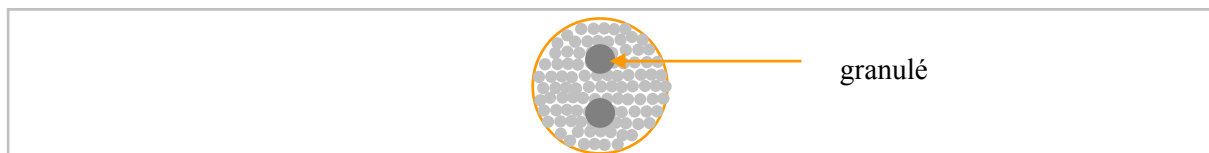


Figure 4.I- 14 : Schématisation d'un défaut structural dans un granulé de noir de carbone

#### 1.5.2.3.3 Littérature dans des systèmes différents du noir de carbone : Modèles de rupture dépendants de la taille

La rupture est un phénomène qui a lieu pour d'autres systèmes comme par exemple :

- la rupture de floccs ou assemblage de particules coagulées dans le milieu environnant,
- et la rupture de gouttes liquides dans un fluide immiscible.

On a cherché dans la littérature correspondante l'effet de la taille des sphères considérées sur la contrainte de rupture. Il se trouve que la contrainte de rupture est chaque fois d'autant plus grande que la sphère à rompre est petite. C'est qualitativement le même résultat que celui obtenu pour des amas de noir de carbone.

En effet, en ce qui concerne LA RUPTURE DE FLOCS :

- Sonntag *et al.* [**SON 87a**, **SON 87b**] ont étudié la rupture de sphères de particules de latex coagulées. Ils trouvent une relation entre la taille maximale des flocs et le taux de cisaillement appliqué.

Pour expliquer ce résultat, ils s'inspirent du modèle d'Adler et Mills [**ADL 79**]. Dans ce modèle, la sphère est supposée perméable (perméabilité  $p$ ), l'écoulement à l'extérieur de l'amas suit l'équation de Stokes tandis que celui à l'intérieur suit l'équation de Brinkman et les forces de cohésion qui empêchent la désagrégation sont introduites via un critère de Misès. Le taux de cisaillement à appliquer pour casser la sphère poreuse est alors une fonction décroissante du rapport adimensionnel  $\zeta = R/\sqrt{p}$ . Ainsi plus l'amas est gros et plus il est facile à casser.

- Plus récemment, les expériences de Boller et Blaser [**BOL 98**] montrent que les amas plus gros sont plus faciles à casser.
- Enfin, Pandya et Spielmann [**PAN 82**] postulent que la probabilité de rupture  $P$  de flocs dépend de leur volume. Leur partie expérimentale confirme que  $P \propto (\text{volume}_{\text{amas}})^{\frac{1}{n}}$  avec  $n = 3$ , soit  $P \propto R$ . Ainsi plus l'amas est gros et plus on a de chance de le casser.

En ce qui concerne LA RUPTURE DE GOUTTES :

- les études de Taylor [**TAY 32**] définissent un paramètre de stabilité d'une goutte liquide, le nombre capillaire qui est le rapport entre les forces visqueuses qui déstabilisent la goutte et la tension de surface qui la stabilise :  $Ca = \eta\dot{\gamma}R/\gamma_s$ .

Ainsi, plus la taille des gouttes est importante et plus la contrainte à atteindre  $\eta\dot{\gamma}$  pour rompre cette goutte est petite.

- Valentas *et al.* [**VAL 66a**, **VAL 66b**] proposent un modèle pour la rupture des gouttes en suspension. Ils trouvent que la probabilité de casse des gouttes  $P$  est fonction du rayon :  $P \propto R$ .

Tous les résultats précédents, obtenus pour d'autres amas que le noir de carbone, montrent que plus l'amas est gros et plus il est facile à rompre.

Il est aisé d'effectuer UN PARALLÈLE ENTRE UN AMAS DE NOIR DE CARBONE ET UN FLOC car ce sont tous deux des amas poreux avec des défauts constitués d'objets liés entre eux (des agrégats pour le noir de carbone et des particules coagulées pour le floc). Dans les deux cas, il est donc normal d'obtenir le même résultat concernant l'effet de la taille sur la contrainte de rupture.

On peut également faire UN PARALLÈLE ENTRE L'AMAS DE NOIR DE CARBONE ET LA GOUTTE même s'il est moins aisé. On peut supposer que les interactions agrégats-agrégats dans l'amas, responsables de la force structurale à l'intérieur de l'amas sensée s'opposer à la rupture, jouent un rôle similaire à la tension de surface dans le cas de gouttes. Dans les deux cas, la contrainte de rupture (Tableau 4.I-3) de l'objet (amas de noir de carbone ou goutte liquide) est inversement proportionnelle à sa taille.

Dans ce rapprochement, la force de cohésion de l'amas de noir de carbone  $\tau_{\text{COH}}$  est analogue à la tension de surface de la goutte ( $\gamma_s/R$ ) [BOR 71]. Pourtant à la différence de la tension de surface, la cohésion de l'amas dépend de la structure interne et de la densité. Évidemment il existe des différences fondamentales entre les forces attractives opérant pour les amas et la tension de surface pour les gouttes et une telle relation peut être mise en doute [THO 64].

Paramètre	Cas de la goutte	Cas du noir de carbone
Force de cohésion	Tension interfaciale	Interactions agrégats-agrégats
Paramètre de stabilité	Nombre capillaire Ca	Facteur de dispersibilité K
	$Ca = \frac{\eta\dot{\gamma}}{\gamma_s/R}$	$K = \frac{\tau_H}{\tau_{\text{COH}}} \approx \frac{\eta\dot{\gamma}}{R^{m-2}} \quad m=1 \Rightarrow K \approx \frac{\eta\dot{\gamma}}{1/R}$
Contrainte de rupture	$\tau_c = \eta\dot{\gamma} = \frac{\text{cte}}{R}$	$\tau_c = \eta\dot{\gamma} = \frac{\text{cte}}{R}$

Tableau 4.I- 3 : Parallèle entre goutte liquide et amas de noir de carbone pour la rupture

#### I.5.2.3.4 Conclusion

Lors du mélangeage, les gros fragments formés initialement proviennent de la rupture qui émane de défauts structuraux à l'intérieur de l'amas parent. La contrainte de rupture est proportionnelle à l'inverse de la taille de l'amas parent. Comme la contrainte critique augmente avec la taille des amas, au cours d'un mélangeage s'effectuant à contrainte fixée (et même décroissante puisque la température du mélange s'élève), il doit arriver un moment où la taille des fragments est telle que la contrainte critique pour les rompre n'est plus atteinte et il n'y a plus de rupture. C'est l'érosion qui prend alors le relais dans le procédé.

### I.5.3 CINÉTIQUES D'ÉROSION

L'érosion est un phénomène cinétique. Sa quantification a été effectuée en suivant l'évolution au cours du temps de la taille  $R_t$  de l'amas parent pour différentes conditions (taille d'amas et taux de cisaillement). On note b la taille des fragments qui se détachent. Il nous est impossible de déterminer cette taille puisqu'en microscopie optique, on ne voit pas au dessous du micron. Les amas dont on a suivi la cinétique d'érosion sont des fragments résultant de ruptures antérieures de granulés. Ils ont été choisis aussi sphériques que possible.

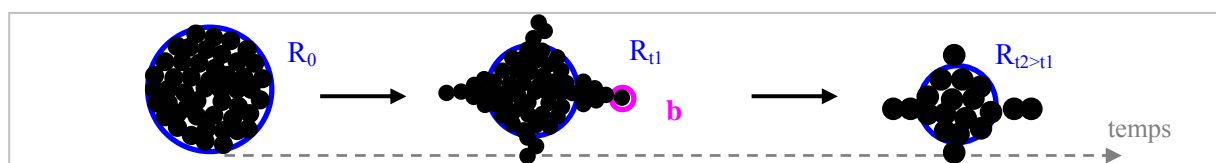


Figure 4.I- 15 : Schéma d'une érosion type d'un amas de noir de carbone pour le système SBR/N234

La Figure 4.I-16 représente une séquence d'érosion d'un amas de rayon initial  $22\ \mu\text{m}$  à un taux de cisaillement de  $6\ \text{s}^{-1}$  et montre clairement que la taille de l'amas parent diminue au cours de son érosion. Précisons que l'on détermine le rayon de l'amas par analyse d'images en calculant l'aire de l'amas après avoir ôté les traînées de noir gravitant autour de cet amas. Cette séquence d'images illustre la difficulté pour déterminer les dimensions de l'amas (cf. Chapitre 2 §II.3.1).

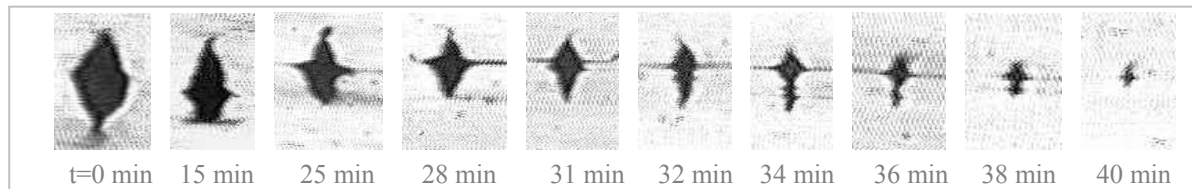


Figure 4.I- 16 : Séquence d'érosion d'un amas de noir de carbone {SBR/N234},  $\dot{\gamma} = 6\ \text{s}^{-1}$ ,  $R_0 = 22\ \mu\text{m}$

La Figure 4.I-17 donne la variation du rayon de l'amas en fonction de la déformation  $\gamma (= \dot{\gamma} \times t)$ .

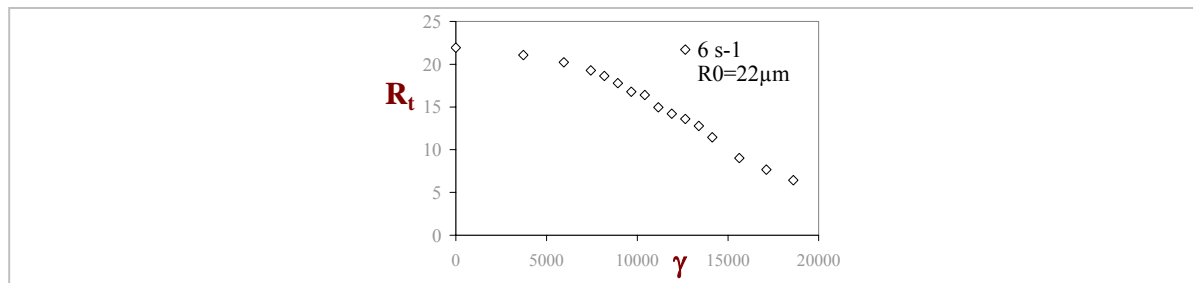


Figure 4.I- 17 : Evolution du rayon de l'amas au cours de son érosion,  $\dot{\gamma} = 6\ \text{s}^{-1}$ ,  $R_0 = 22\ \mu\text{m}$

### I.5.3.1 Choix d'une loi cinétique d'érosion – Effet de la taille initiale de l'amas

Des cinétiques d'érosion (Figure 4.I-18) ont été réalisées au même taux de cisaillement que précédemment pour d'autres tailles initiales d'amas ( $R_0 = 10, 13$  et  $21\ \mu\text{m}$ ).

On peut déjà noter que nos cinétiques sont reproductibles puisque les deux essais réalisés à  $21\ \mu\text{m}$  et  $22\ \mu\text{m}$  sont quasi –superposés.

Il est clair que les courbes avec différentes tailles d'amas ne sont pas superposées. Les petits amas s'érodent plus vite.

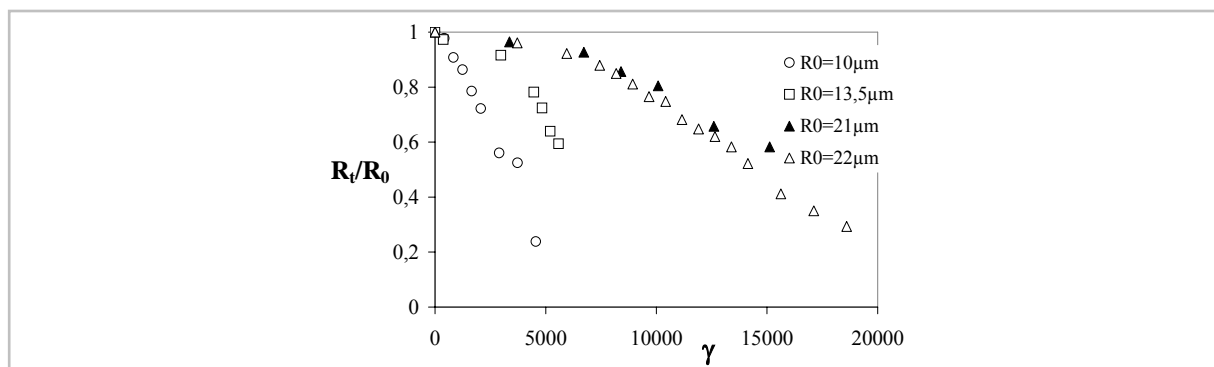


Figure 4.I- 18 : Effet de la taille de l'amas sur son érosion à  $\dot{\gamma} = 6\ \text{s}^{-1}$ , {SBR/N234}

Pour modéliser l'érosion de manière simple, on a cherché à représenter nos données à l'aide des différentes lois proposées dans la littérature afin de déterminer si l'une de ces lois était indépendante de la taille initiale de l'amas. Les différents tracés sont montrés dans le tableau suivant.

Représentations des courbes d'érosion- Effet de la taille initiale de l'amas		
<p>Modèle linéaire [POW 82]</p>	<p>1-R<sub>t</sub>/R<sub>0</sub></p> <p>○ R0=10μm    □ R0=13,5μm △ R0=22μm    ▲ R0=21μm</p> <p>γ</p>	<p>Tracé de <math>1-R_t/R_0=f(\gamma)</math></p> $\left(\frac{R_0 - R_t}{R_0}\right) = k_1 \dot{\gamma} t$ <p>R<sub>t</sub> rayon de l'amas au temps t R<sub>0</sub> rayon initial de l'amas k<sub>1</sub> constante <math>\dot{\gamma}</math> taux de cisaillement γ déformation (= <math>\dot{\gamma} \times t</math>)</p>
<p>Modèle exponentiel [RWEI 91]</p>	<p>ln R<sub>t</sub>/R<sub>0</sub></p> <p>○ R0=10μm    □ R0=13,5μm △ R0=22μm    ▲ R0=21μm</p> <p>γ</p>	<p>Tracé de <math>\ln(R_t/R_0)=f(\gamma)</math></p> $\ln\left(\frac{R_t}{R_0}\right) = -k_2 \dot{\gamma} t$ <p>k<sub>2</sub> constante</p>
<p>Modèle volumique [KAO 75]</p>	<p>R<sub>0</sub><sup>3</sup>-R<sub>t</sub><sup>3</sup></p> <p>○ R0=10μm    □ R0=13,5μm △ R0=22μm    ▲ R0=21μm</p> <p>γ</p>	<p>Tracé de <math>R_t^3 - R_0^3 = f(\gamma)</math></p> $(R_0^3 - R_t^3) = k_3 \dot{\gamma} t$ <p>k<sub>3</sub> constante</p>

Figure 4.I- 19 : Effet de la taille sur la cinétique d'érosion {SBR / N234}

On constate qu'en traçant l'épaisseur érodée pour différentes tailles d'amas, le taux d'érosion dépend de celle-ci. Plus la taille initiale est petite et plus le taux d'érosion est grand.

Seule la loi volumique (troisième graphique du tableau) donne un taux d'érosion indépendant de la taille initiale. Toutes les courbes sont superposées.

Ainsi, en traçant le volume érodé en fonction de la quantité de déformation appliquée, on obtient une droite dont la pente k<sub>1</sub> (taux d'érosion) ne dépend pas de la taille de l'amas.

La loi volumique a donc été choisie pour représenter les cinétique d'érosion du N234 dans le SBR car elle est la seule à donner une indépendance avec la taille initiale des amas.

$$R_0^3 - R_t^3 = k \dot{\gamma} t \quad \text{avec } k \neq f(R_0) \text{ et } \dot{\gamma} \text{ fixe}$$

### I.5.3.2 Effet de la contrainte appliquée

#### I.5.3.2.1 Préliminaires

Nous avons voulu quantifier l'effet de la contrainte de cisaillement sur la cinétique d'érosion. Il y a deux possibilités pour varier la contrainte appliquée  $\tau_a = \eta\dot{\gamma}$  :

- soit modifier le taux de cisaillement,
- soit changer la viscosité de la matrice, en jouant sur la température.

Il nous a été impossible de travailler à une autre température que celle de 140 °C qui est pour nous la température optimale pour cisailier les élastomères (cf. les difficultés expérimentales dans le Chapitre 2 §II). On a donc choisi de modifier la contrainte en jouant sur le taux de cisaillement.

Le fait de jouer sur le taux de cisaillement est moins rigoureux que celui de modifier la viscosité car on change dans ce cas la vitesse de rotation de l'amas, ce qui a priori pourrait altérer la cinétique d'érosion.

Pour pouvoir répondre à cette question, il est nécessaire de travailler à contrainte constante en effectuant deux cinétiques à  $\tau_{a1} = \eta_1\dot{\gamma}_1$  et  $\tau_{a2} = \tau_{a1} = \eta_2\dot{\gamma}_2$  avec  $\dot{\gamma}_1 \geq \dot{\gamma}_2$  et  $\eta_1 \leq \eta_2$ . Si les cinétiques sont superposées en fonction de la déformation ou en nombre de tours effectués par l'amas, cela signifie que le taux d'érosion est indépendant du taux de cisaillement ou de la vitesse à laquelle tourne l'amas à même nombre de tours effectué.

Rwei *et al.* [RWE 91] et Scurati *et al.* [SCU 02] ont effectué ce type d'étude sur des amas de noir de carbone de même taille dans des fluides newtoniens et ont montré qu'effectivement, à même contrainte, la même cinétique est obtenue pour différents taux de cisaillement (Figure 4.I-20).

Il nous a donc tout à fait semblé légitime de faire varier la contrainte en variant le taux de cisaillement.

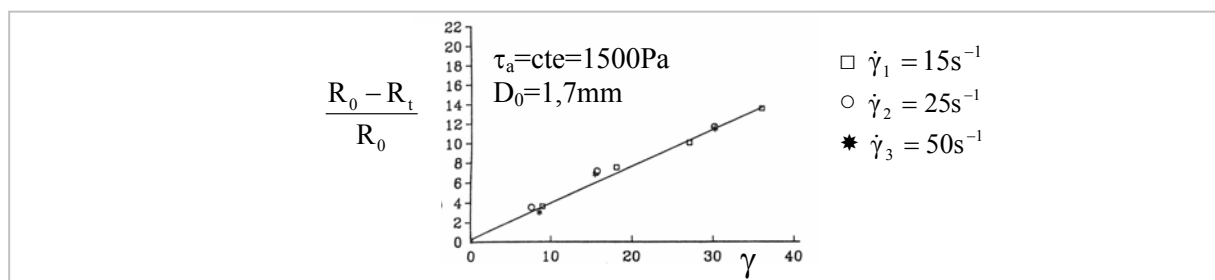


Figure 4.I- 20 : Effet du taux de cisaillement à même contrainte, d'après [RWE 91]

#### I.5.3.2.2 Effet de la contrainte via l'effet du taux de cisaillement appliqué

L'effet de la contrainte de cisaillement a donc été étudié en jouant sur le taux de cisaillement appliqué. Des cinétiques ont été réalisées à 5 taux de cisaillement différents :  $\dot{\gamma} = 3, 5, 7, 10$  et  $13 \text{ s}^{-1}$  pour des amas de rayon dont le rayon varie de 14 à 24  $\mu\text{m}$ . Les cinétiques obtenues en fonction du temps d'érosion sont représentées en Figure 4.I-21.

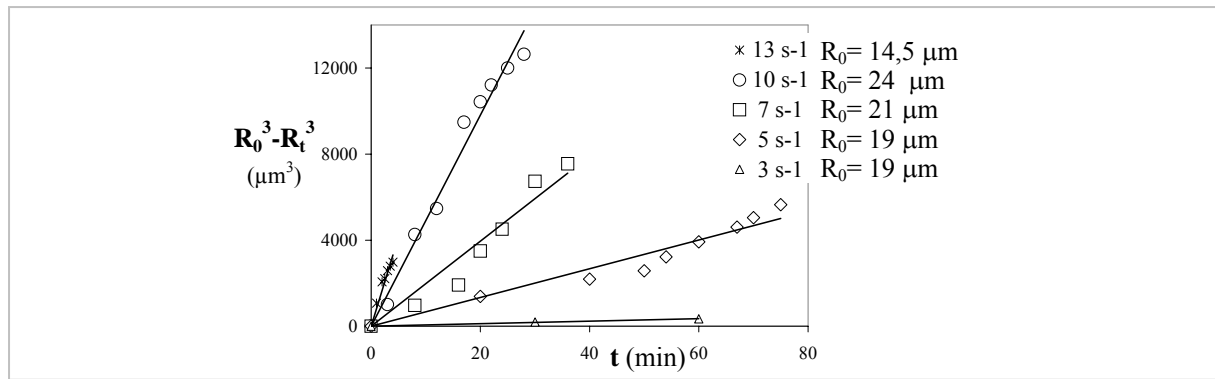


Figure 4.I- 21 : Effet du taux de cisaillement sur la cinétique d'érosion en fonction du temps

On constate que plus le taux de cisaillement augmente et plus l'érosion se fait rapidement, ce qui est logique.

A ce stade, il est impossible de conclure quant à la cohésion de l'amas. En effet, si l'amas n'était pas cohésif, on aurait un résultat identique puisque à même temps d'érosion, l'amas ayant subi le plus grand taux de cisaillement aurait effectué le plus grand nombre de tours et donc subi la plus grande déformation donc sa cinétique d'érosion aurait également accéléré (cf. §I.3.2.1-2).

Si l'évolution du volume érodé est maintenant tracée en fonction de la déformation (Figure 4.I-22), on constate qu'à même déformation, plus le taux de cisaillement ou la contrainte est importante, plus l'amas s'érode (le taux d'érosion ou pente  $k$  est élevé). Cela montre que les amas de noir de carbone N234 étudiés sont cohésifs. Dans le cas contraire, les courbes d'érosion seraient superposées (cf. §I.3.2.2).

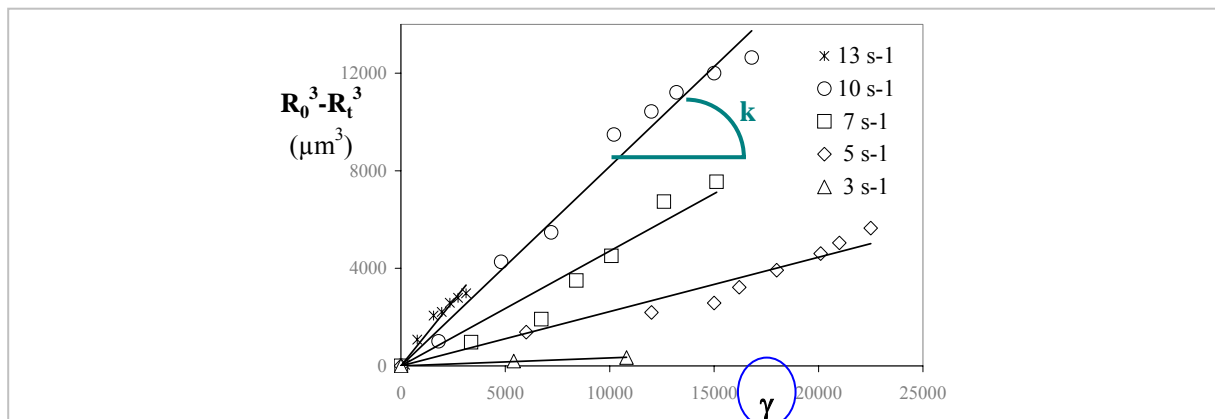


Figure 4.I- 22 : Effet du taux de cisaillement sur la cinétique d'érosion en fonction de la déformation

Il est possible de donner une représentation différente des résultats précédents en traçant le volume érodé de l'amas en fonction de la contrainte appliquée à même quantité de déformation (Figure 4.I-23). Cette représentation permet de montrer que :

- pour une déformation donnée, le volume érodé varie linéairement avec la contrainte (on obtient une droite pour chaque valeur de la déformation),

- ces différentes droites se croisent en un même point. Il correspond à la contrainte limite au dessous de laquelle il n'y a pas d'érosion. On a donc pu déterminer graphiquement une contrainte critique d'érosion  $\tau_c^{Erosion}$ .

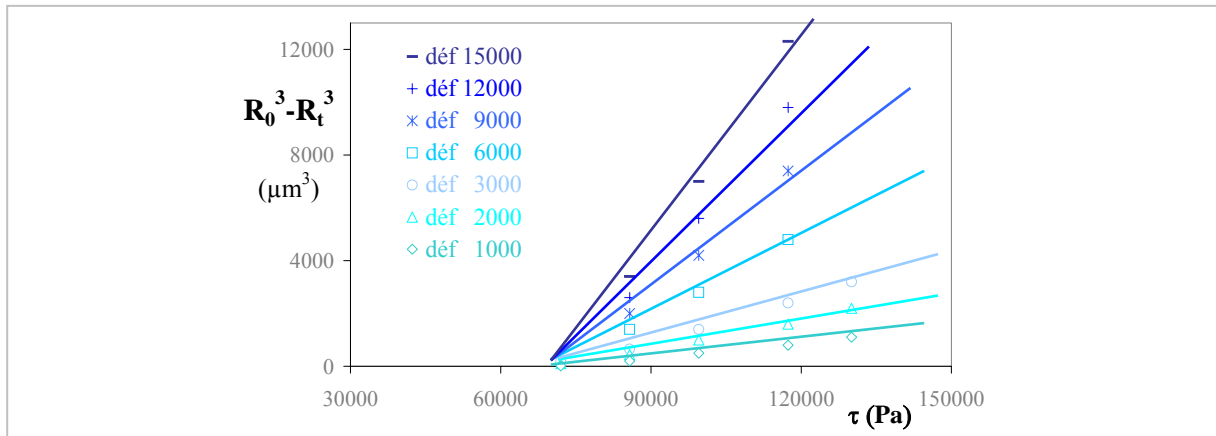


Figure 4.I- 23 : Effet de la contrainte sur la cinétique d'érosion

Si l'on trace l'évolution du taux d'érosion  $k$  (ou pente du volume érodé) en fonction de la contrainte appliquée, une droite est obtenue (Figure 4.I-24) telle que :  $k = \alpha (\tau - \tau_c^{erosion})$  où  $\alpha$  donne la variation du taux d'érosion avec la contrainte appliquée et  $\tau_c^{erosion}$  est la contrainte minimale pour avoir de l'érosion. Cette représentation met en évidence l'existence d'une contrainte critique d'érosion à relier à la cohésion du noir. En outre, plus la contrainte est élevée et plus la cinétique est rapide.

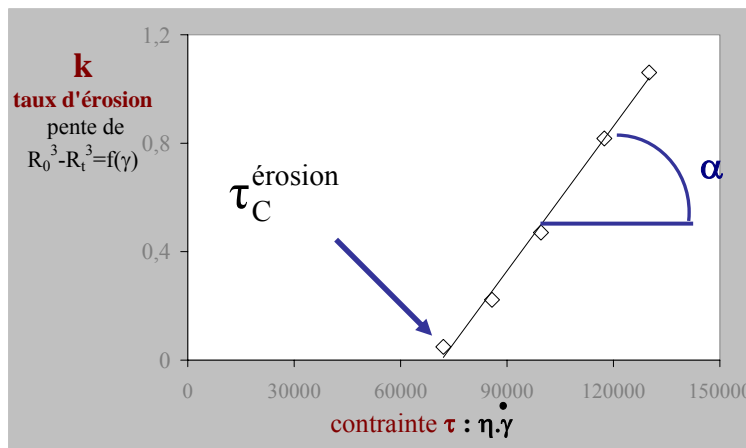


Figure 4.I- 24 : Variation du taux d'érosion en fonction de la contrainte

### I.5.3.3 Obtention d'une courbe maîtresse

Une courbe maîtresse d'érosion (Figure 4.I-25) peut donc être obtenue en traçant, pour l'ensemble des cinétiques obtenues à différentes contraintes, le volume érodé en fonction des paramètres  $\alpha$ ,  $\tau_c^{Erosion}$  selon :



$$R_0^3 - R_t^3 = \alpha (\tau - \tau_c^{\text{erosion}}) \dot{\gamma} t$$

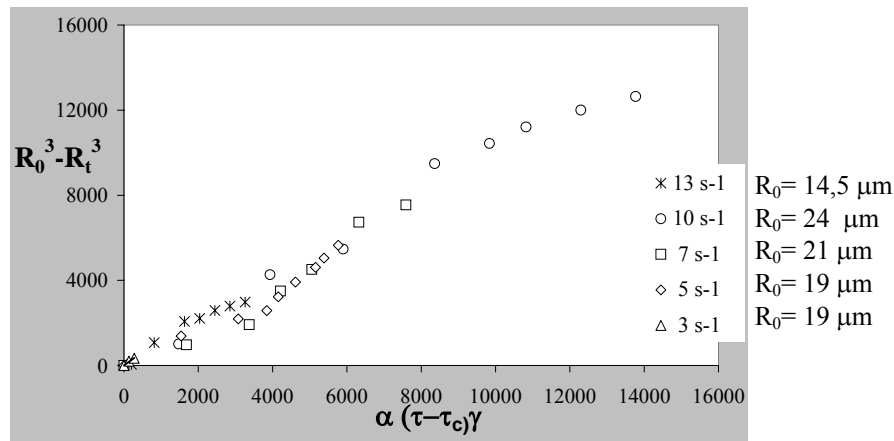


Figure 4.I- 25 : Courbe maîtresse d'érosion

On constate que toutes les courbes sont superposées. On a bien une courbe maîtresse, pour toute taille d'amas et contrainte appliquée. On donne dans le tableau suivant les paramètres de cette loi.

Paramètre	$\alpha$ ( $\mu\text{m}^3\text{Pa}^{-1}$ )	$\tau_c^{\text{Erosion}}$ (Pa)
Valeur	1,78 E-5	71400

Tableau 4.I- 4 : Paramètres de la courbe maîtresse d'érosion du couple SBR/N234

En d'autres termes, concernant l'érosion :

- pour éroder un amas, la contrainte appliquée doit dépasser une contrainte critique,
- les petits amas s'érodent plus vite que les gros,
- l'érosion est d'autant plus importante que la contrainte est élevée,
- la courbe maîtresse obtenue permet de déterminer le volume érodé d'un amas à chaque instant  $t$  (ou déformation) pour toute taille d'amas et quelle que soit la contrainte appliquée pour un couple élastomère-charge donné (ici le couple SBR-N234).

#### I.5.3.4 Discussion des résultats relatifs à l'érosion

##### I.5.3.4.1 Incertitude sur la mesure - difficultés expérimentales

Les cinétiques d'érosion sont très lentes donc comme le temps d'observation est limité par les difficultés liées au cisaillement continu d'un élastomère (décohésion entre la matrice et les plateaux en verre), l'étude ne peut être réalisée que sur des amas de petite taille. Ces amas de petite taille sont repérés au cours du cisaillement et leur histoire thermo-mécanique avant le suivi de leur érosion est inconnue. De plus comme ils sont petits, l'incertitude sur la mesure de leur taille est plus grande. Par ailleurs, l'incertitude sur le taux de cisaillement est d'autant plus

importante que le taux de cisaillement est petit. Ainsi, pour avoir des mesures fiables, il faut se placer à des taux de cisaillement importants. Or comme les phénomènes perturbateurs sont d'autant plus importants que le taux de cisaillement est grand, un compromis a du être trouvé. Autant de points qui soulignent que suivre des cinétiques de dispersion au cours du temps s'avère être une opération délicate.

#### I.5.3.4.2 *Obtention d'une loi d'érosion en volume: confrontation avec la littérature*

Nos résultats démontrent que l'érosion d'amas cohésifs de noir de carbone dans un élastomère est un processus qui détache toujours le même volume par unité de déformation. Pourtant la littérature dans les fluides newtoniens (§I.3.2) privilégie dans la plupart des cas des lois d'érosion en épaisseur érodée [RWE 91, BOH 96, SCU 02]. Seuls Seyvet et Navard [SEY 01a] trouvent également qu'une loi volumique rend compte au mieux de ses expériences. On va voir que ces choix donnent des interprétations physiques différentes du processus d'érosion.

Selon Rwei *et al.* [RWE 91], la taille n'a aucun effet sur la cinétique d'érosion et selon Bohin *et al.* [BOH 96] et Scurati *et al.* [SCU 02], plus un amas est gros plus il s'érode. Donc nos résultats expérimentaux sont en contradiction avec les leurs puisqu'on montre que plus la taille initiale des amas est petite et plus le taux d'érosion est grand.

Regardons de plus près le MODELE DE RWEL :

En traçant l'épaisseur érodée relative  $(R_0 - R_t)/R_0$  en fonction de la déformation pour différentes tailles d'amas, toutes les courbes sont superposées ce qui signifie concrètement que pour éroder complètement un amas de 100  $\mu\text{m}$ , il faut le même temps que pour éroder un amas de 10  $\mu\text{m}$ . Cela n'est possible que si les fragments détachés sont d'autant plus gros que l'amas est gros ( $b/R_0 = \text{cte}$ ).

Cela ne correspond pas aux essais que l'on a pu effectuer. Les fragments détachés semblent toujours avoir la même taille (à l'échelle d'observation du micron), soit  $b/R_0 \neq \text{cte}$  et même  $b = \text{cte} \forall R_0$ . C'est pourquoi lorsqu'on trace l'épaisseur érodée relative en fonction de la déformation pour nos résultats expérimentaux à différentes tailles d'amas, on n'obtient pas une unique droite.

Ces différences peuvent s'expliquer par le fait que :

- les amas sont des objets recomposés après broyage. Cette reconstitution peut-elle être à l'origine de la dépendance entre la taille du fragment détaché et celle de l'amas?
- D'autre part, la dimension des amas par rapport à l'entrefer nous fait nous interroger sur la contrainte appliquée. Leur étude concerne de gros amas (1 à 2 mm) dans une géométrie cône-plan avec un entrefer maximum de 4 mm. Ainsi les effets de bord sont non négligeables [POM 03, MEN 03]. Cela implique pour les amas de grande taille une contrainte supplémentaire liée à

l'effet de bords. Cette remarque reste vraie pour l'ensemble de la cinétique puisque l'amas n'est érodé que de 10 %. Cette contrainte supplémentaire joue sur la cinétique d'érosion en l'accélération mais est-elle à l'origine de la dépendance de la taille du fragment détaché avec celle de l'amas?

#### *I.5.3.4.3 Obtention d'une loi d'érosion en volume : interprétation*

La loi volumique signifie que c'est toujours le même volume qui s'érode quelle que soit la taille initiale de l'amas et le fait que la loi linéaire ne s'applique pas suggère que ce qui se détache a toujours la même taille (b=cte).

Comme :  $\text{volume}_{\text{érodé}} = \text{nombre}_{\text{de fragments}} \times \text{volume}_{\text{d'un fragment}}$ , on peut dire que l'érosion est un processus où le nombre d'agrégats détachés par unité de temps à contrainte fixée est constant.

Ce modèle fait que les petits amas s'érodent plus vite que les gros. Il permet mieux que ceux de la littérature d'expliquer ce qui se passe en mélangeur. En effet à la fin du mélange où c'est l'érosion qui devient le mode de dispersion principal, il reste de gros amas non dispersés. Il est logique de penser que ces gros amas n'ont pas eu assez de temps pour s'éroder et donc que les plus gros amas sont plus difficiles ou plus longs à éroder, alors que les plus petits s'érodent plus facilement. Nos résultats sont en accord avec ce fait. Cette hypothèse est également évoquée par Shiga [SHI 85] qui explique que s'il reste beaucoup plus de gros amas que de petits en fin de mélange, c'est que c'est l'érosion qui prévaut en fin de mélangeage et que les gros n'ont pas eu le temps de s'éroder.

#### *I.5.3.4.4 Effet de la contrainte sur l'érosion : interprétation*

L'érosion est d'autant plus rapide que la contrainte est importante ce qui signifie que les amas ont une cohésion puisque pour des amas sans cohésion on ne devrait pas avoir d'effet de la contrainte. On a mis en évidence l'existence d'une contrainte critique d'érosion. Dépend-elle seulement de la charge? Correspond-elle à la contrainte de cohésion de la charge? C'est probable mais on ne peut pas remonter à la cohésion de la charge car c'est une contrainte macroscopique et non locale que l'on mesure.

L'effet qualitatif de la contrainte sur la dispersion du noir de carbone est cette fois cohérent avec les résultats des autres auteurs concernant l'érosion du noir de carbone ou de la silice (voir §I.3.2). En effet Rwei *et al.* [RWE 91], Bohin *et al.* [BOH 96] et Scurati *et al.* [SCU 02] montrent que plus la contrainte appliquée est élevée, plus le taux d'érosion est important. Notons également qu'on retrouve ce même effet dans la dispersion d'amas de dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> [LEE 93].

On a montré précédemment que l'érosion est un processus où le nombre d'agrégats détaché par unité de temps à contrainte fixée est constant. Si on ajoute l'effet de la contrainte, on obtient une loi empirique telle que :  $\frac{dN_t}{dt} \propto (\sigma_H - \sigma_{COH}) \dot{\gamma}$ .

Le modèle théorique développé par Scurati *et al.* [SCU 02] est le plus proche de cette loi empirique. On a vu (I.3.2.5) qu'ils postulent que le taux d'érosion est proportionnel à l'excès de force hydrodynamique par rapport à la force de cohésion tel que :  $-\frac{dR}{dt} \propto (F_H - F_{COH}) \frac{\dot{\gamma}}{2}$ .

Cette loi empirique permet d'avancer dans la compréhension physique du processus d'érosion :

- Si on considère qu'un agrégat se détache à la surface de l'amas là où la contrainte normale est maximale autour de 45° en fonction de l'élasticité de la matrice (cf. I.5.1.1), on peut supposer que pour une contrainte critique  $\tau_0$ , on atteint cette contrainte maximale en un point seulement à 45° et qu'un agrégat se détache. Si on augmente la contrainte appliquée, cela veut dire que la contrainte critique qu'il faut pour détacher un amas est atteinte, pas seulement à 45° mais aussi autour de ce point. Plus on augmente la contrainte plus ce cône fictif où la contrainte critique est atteinte s'élargit. Cela peut expliquer que plus la contrainte augmente, plus le volume érodé est important.
- La question est de savoir si on détache plus de fragments car le cône est plus grand ou/et parce qu'on détache toujours à 45° mais plus profondément?

#### I.5.3.4.5 *Obtention et intérêt de la courbe maîtresse*

On a pu obtenir la courbe maîtresse suivante :  $R_0^3 - R_t^3 = \alpha (\tau - \tau_C^{erosion}) \dot{\gamma} t$

Elle est très intéressante car elle est valable pour toute contrainte et toute taille d'amas pour un couple élastomère-charge donné. Elle a deux paramètres,  $\alpha$  qui donne la variation du taux d'érosion avec la contrainte appliquée et  $\tau_C^{erosion}$  qui représente la contrainte minimale pour avoir érosion. Pour déterminer ces deux paramètres, il suffit de connaître deux cinétiques à deux contraintes différentes. Et seulement deux points de la courbe d'érosion pour chaque cinétique sont nécessaires.

On peut noter que la contrainte critique d'érosion est du même ordre de grandeur que celle pour la rupture. Ainsi à une même contrainte, rupture et érosion peuvent avoir lieu.

#### I.5.3.4.6 *Effet de l'énergie de mélange sur l'érosion*

On a montré que :  $dN_t/dt \propto (\sigma_H - \sigma_{COH}) \dot{\gamma}$ . Pour des contraintes importantes, on peut négliger la cohésion et ainsi obtenir :  $dN_t/dt \approx \sigma_H \times \dot{\gamma} \propto \eta \dot{\gamma}^2$ . Pour des contraintes importantes, le taux d'augmentation du nombre de fragments érodés ou taux d'érosion est donc proportionnel à l'énergie apportée au système par unité de volume.

## I.6 Conclusion

On a non seulement identifié mais aussi quantifié les mécanismes de rupture et d'érosion d'un noir de carbone commercial N234 dans un élastomère, ce qui n'avait jamais été fait auparavant. Cette étude a permis de montrer que :

- La rupture est un processus brutal et rapide caractérisé par une cassure de l'amas parent en plusieurs fragments. Une contrainte critique a été déterminée en augmentant la contrainte jusqu'à la rupture de l'amas. Cette contrainte critique est inversement proportionnelle à la taille de l'amas.

$$\tau_c^{\text{rupture}} \propto 1/R_0$$

Il semble que des défauts internes soient à l'origine du processus de rupture, défauts dont la taille ou le nombre augmenterait avec la taille de l'amas.

- L'érosion est un phénomène graduel et lent qui se traduit par un arrachement de petits fragments de la surface de l'amas parent. L'évolution du rayon de l'amas  $R_t$  au cours de l'érosion a pu être suivie. On constate qu'en traçant le volume érodé en fonction de la déformation, on obtient une droite dont la pente  $k$  (taux d'érosion) ne dépend pas de la taille de l'amas.

$$R_0^3 - R_t^3 = k \dot{\gamma} t \quad \text{avec } k \neq f(R_0) \text{ et } \dot{\gamma} \text{ fixe}$$

Le taux d'érosion  $k$  varie linéairement avec la contrainte tel que :  $k = \alpha (\tau - \tau_c^{\text{erosion}})$ .

L'existence d'une contrainte critique  $\tau_c^{\text{erosion}}$  reliée à la cohésion a été mise en évidence.

Il semble que l'érosion soit un processus qui détache toujours le même nombre de fragments de même taille par nombre de tours à contrainte fixée. Quand la contrainte augmente, le taux d'érosion augmenterait soit parce qu'on détache des fragments plus nombreux, soit parce qu'ils sont plus gros.

- Une courbe maîtresse d'érosion est construite en traçant le volume de noir érodé en fonction de la déformation multipliée par la différence entre la contrainte hydrodynamique appliquée et la contrainte critique d'érosion :  $R_0^3 - R^3 = \alpha (\tau - \tau_c^{\text{erosion}}) \dot{\gamma} t$

Cette courbe maîtresse est valable pour toute contrainte et toute taille d'amas pour un couple élastomère-charge donné. Il suffit simplement de déterminer les deux paramètres  $\alpha$  et  $\tau_c^{\text{erosion}}$ .

Nos résultats trouvent leur application au niveau du mélangeage industriel. La rupture a lieu surtout en début de mélangeage lorsque la taille des amas est grande alors que l'érosion prédomine en fin de mélangeage. En outre, leurs contraintes critiques étant proches, érosion et rupture peuvent avoir lieu simultanément. C'est la rupture qui contrôle le processus de dispersion puisque les amas qui ne se sont pas rompus suffisamment n'ont pas le temps de s'éroder du fait de leur grande taille et du temps limité de mélangeage. Enfin, la quantité érodée est proportionnelle à l'énergie de mélange.

Mais les paramètres de la courbe maîtresse caractérisent seulement le couple élastomère / charge. Qu'en est-il lorsqu'on travaille avec d'autres couples élastomère-charge? La partie suivante va tenter de répondre à ces questions.

## II Effet de la nature de l'élastomère et des caractéristiques du noir de carbone sur les mécanismes de dispersion observés in-situ

### II.1 Résumé

Le travail présenté ici concerne l'étude rhéo-optique quantitative de l'effet des caractéristiques du noir de carbone et de la nature de l'élastomère sur la dispersion. Les mécanismes ont été identifiés pour différents types de noirs de carbone et d'élastomères. La dispersion (rupture et érosion) dans le même élastomère SBR a été ainsi quantifiée pour différents noirs de carbone de surface et structure différentes (N234, N326 et N347). Puis l'érosion du même noir de carbone N234 a été quantifiée dans trois élastomères différents (SBR, BR et EPDM).

Les mécanismes dans un même élastomère sont qualitativement les mêmes pour les trois noirs de carbone. Au contraire pour un même noir de carbone, les mécanismes de dispersion sont très différents d'un élastomère à l'autre. La rupture et la décohésion par exemple sont deux mécanismes qui n'ont pas lieu dans toutes les matrices. L'érosion a lieu dans tous les cas mais pas de la même manière selon l'élastomère. On suppose que l'infiltration et l'élasticité sont à l'origine de ces différences.

En ce qui concerne l'érosion du noir de carbone :

- Plus la surface développée est grande à même structure, et plus l'érosion est lente.
- Plus la structure est grande à même surface, et plus l'érosion est rapide.

Au contraire pour la rupture, caractérisée par la contrainte critique à partir de laquelle le granulé se rompt, cette contrainte ne semble pas dépendre des caractéristiques du noir de carbone.

En ce qui concerne l'érosion dans différentes matrices :

- une courbe maîtresse d'érosion du noir N234 a pu être obtenue dans le SBR, le BR et l'EPDM,
- les paramètres de cette courbe maîtresse varient selon l'élastomère,
- la contrainte critique pour avoir érosion est plus faible dans le BR que dans le SBR,
- et la quantité érodée dans l'EPDM est semblable à celle dans le BR à même contrainte.

Ces différences sont interprétées en terme d'infiltration et élasticité différentes.

- En effet dans les conditions expérimentales choisies, il n'y a pas d'infiltration du SBR alors que le noir possède une couche infiltrée par le BR. Une faible imprégnation est donc à l'origine d'une érosion plus facile. Au contraire une infiltration totale ralentit l'érosion.

Des cinétiques ont été effectuées dans le BR pour différents temps d'infiltration initiaux. Le taux d'érosion augmente avec le temps d'infiltration.

L'infiltration s'est donc révélée être un paramètre qui contrôle le processus de dispersion pour les élastomères, ce qui n'avait jamais été quantifié auparavant.

- Enfin l'érosion est la même dans l'EPDM et le BR car ils ont la même infiltration. Leur élasticité est différente mais ce paramètre ne semble pas jouer sur la cinétique d'érosion.

## II.2 Introduction

Le chapitre précédent a montré que les données d'érosion obtenues pour le couple {N234/SBR} pouvaient être représentées sous la forme d'une courbe maîtresse d'érosion valable pour toute contrainte appliquée et quelle que soit la taille de la charge. Mais cette courbe maîtresse est seulement valable pour le couple considéré. La question est de savoir si les mécanismes et leur quantification sont les mêmes pour les autres couples élastomère-charge?

En ce qui concerne l'effet du type de noir de carbone, des études réalisées en mélangeur à posteriori [DIZ 76, COT 84, COR 92b] prouvent qu'il est d'autant plus difficile de disperser un noir de carbone que la surface développée par ses agrégats le constituant est grande et que leur structure est faible. Mais ces études reposent sur des méthodes indirectes.

En ce qui concerne l'effet de l'élastomère, il n'y a que très peu d'études. L'une d'elle indirecte [COT 85a, COT 87] semble dire que les élastomères avec des chaînes de plus forte masse molaire favorisent la dispersion. Une étude récente dans des fluides modèles montre que l'élasticité du polymère ralentit l'érosion [AST 03]. Enfin de nombreuses études dans les fluides newtoniens démontrent que la capacité du fluide à infiltrer les pores du granulé contrôle la dispersion [YAM 97, YAM 98a, YAM 98b, LI 95].

Ainsi les résultats de la littérature sont :

- soit seulement pour des fluides newtoniens et modèles,
- soit bien pour des élastomères mais déterminés de manière indirecte dans des géométries complexes.

Pour tenter donc de répondre à la question soulevée ci-dessus, on propose dans ce qui suit une étude rhéo-optique des mécanismes avec deux autres noirs de carbone (N347 et N326) puis dans deux autres élastomères (EPDM et BR). L'outil rhéo-optique que l'on utilise permet une visualisation et une quantification en temps réel du granulé dans un champ de cisaillement simple.

## II.3 Partie bibliographique

### II.3.1 EFFET DU NOIR SUR LA DISPERSION

#### II.3.1.1 Études en mélangeur

Les caractéristiques du noir de carbone (surface spécifique développée et structure des agrégats) déterminent non seulement la capacité à renforcer mais aussi les moyens à mettre en œuvre pour disperser ce noir, ce qui pose un problème significatif dans le monde du mélangeage. Pour dire les choses simplement, plus un noir de carbone va renforcer un pneu, plus il sera difficile à disperser. En effet, un noir avec une grande surface développée entraîne un fort renforcement mais présente aussi une plus forte cohésion entre les agrégats ce qui représente aussi un obstacle à sa dispersion. C'est pourquoi certains auteurs ont tenté de quantifier l'effet des caractéristiques du noir de carbone sur sa dispersion [BOL 60]. Certains auteurs ont particulièrement étudié cet effet : Dizon [DIZ 76], Cotten [COT 84] et Coran et Donnet [COR 92b]. Leurs études en mélangeur de laboratoire consistent en des mesures indirectes ou a posteriori de la dispersion en fonction du temps de mélangeage pour différents types de noir de carbone dans un élastomère (SBR, BR ou NR selon le cas).

Ces mesures indirectes reposent soit :

- Sur la forme de la courbe de puissance développée au cours du mélange enregistrée en fonction du temps. Dizon [DIZ 76] inspiré des travaux de Pliskin [PLI 73] relie le temps pour atteindre le maximum de gonflement en sortie de filière au temps requis pour atteindre le second pic du couple. Ainsi l'énergie cumulée au second pic ou au maximum de gonflement correspond à la dispersion optimale. Plus cette énergie est importante, plus il est difficile de disperser.
- Sur le calcul du taux de dispersion  $k$  résultant de la décroissance exponentielle du couple après le second pic de puissance [COT 84] (détails dans le Chapitre 1 §III.2). Plus la constante  $k$  est élevée et plus le noir se disperse facilement.
- Sur la détermination du taux de dispersion après un temps de mélangeage donné par la comparaison du mélange extrait obtenu à des images standards de dispersion notées de DR=1 à 10 (DR : Dispersion Rate) en microscopie optique [COR 92b]. Plus DR est proche de 10, et plus le mélange est dispersé.

Quelque soit leur méthode pour déterminer l'état de dispersion final, les trois auteurs s'entendent qualitativement sur le fait que :

- à même surface développée, plus la structure est importante, et plus le noir de carbone est facile à disperser,
- et à même structure, plus la surface est importante, et plus le noir est difficile à disperser.

Si on reprend le modèle de Dizon [DIZ 76] pour le mélangeage, la dispersion a lieu quand  $K = 6\pi \eta \dot{\gamma} R_0 / C \geq 1$ , avec  $R_0$  le rayon de l'amas et  $C$  la force de cohésion.

- Ainsi quand la surface est élevée, le nombre de contacts entre les agrégats augmente et par conséquent la force de cohésion. Le rapport  $K$  diminue et donc il est plus difficile de disperser [DIZ 76].
- Quand la structure augmente, cette fois c'est le rayon effectif des amas qui augmente [COT 87] et donc la force hydrodynamique. Le rapport  $K$  augmente, il est donc plus facile de disperser.



Cotten interprète cette augmentation de rayon effectif par le fait que les amas forment des liaisons avec le caoutchouc (Bound Rubber) et que cette couche immobilisée est d'autant plus épaisse que la structure de l'amas est grande ce qui fait croître le rayon effectif de l'amas et par la même occasion la force hydrodynamique subit par l'amas.

Les résultats expérimentaux quantitatifs obtenus par les trois auteurs précédents (Dizon, Cotten et Coran) sont résumés dans le tableau suivant.

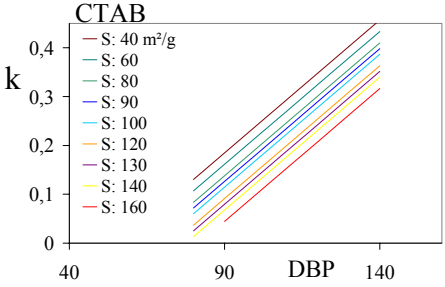
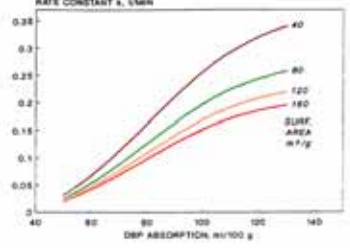
Systemes étudiés	Quantification de la dispersion	Effet de la surface et de la structure
<b>Dizon [DIZ 76]</b>		
Noirs de carbone : N347 N765 N327 N762 Matrice : SBR-BR Mélangeur de labo	Indirecte par corrélation entre l'énergie maximale dépensée au second pic de puissance et l'état de dispersion corrélé au gonflement maximal en sortie de filière	- Surface ↑ ⇒ dispersion ↓ - Structure ↑ ⇒ dispersion ↑
<b>Cotten [COT 84]</b>		
Noirs de carbone : N550 N539 N351 N330 N347 N339 N375 N220 N231 N234 N472 N299  Matrice : BR  Mélangeur de labo	Indirecte en reliant la décroissance exponentielle après le second pic de puissance à l'état de dispersion. Plus le coefficient k de l'exponentielle est élevé et plus le noir se disperse facilement. Il propose une loi empirique : $k = a \times CDBPA(ml/100g) - b \times CTAB(m^2/g) - c$	- Surface ↑ ⇒ k ↓ ⇒ dispersion ↓ - Structure ↑ ⇒ k ↑ ⇒ dispersion ↑    Résultat aberrant pour une structure <80 car on obtient une valeur négative de la constante k
<b>Coran et Donnet [COR 92b]</b>		
Noirs de carbone : N110 N220 N231 N242 N326 N327 N330 N351  Matrice : NR  Mélangeur de labo	A posteriori en mesurant l'état de dispersion après extraction, microscopie et attribution d'une note DR par comparaison à des images standards. Postulat pour la variation de DR : $DR = 10 - \exp\left[\frac{(a - k' t)}{n}\right]$ k' ↑ ⇒ dispersion ↑ (DR ∈ [1,10]) Le taux de dispersion suit une loi cinétique d'ordre 1.	- Surface ↑ ⇒ k' ↓ ⇒ dispersion ↓ - Structure ↑ ⇒ k' ↑ ⇒ dispersion ↑    Cette fois-ci, cette représentation ne donne pas de résultats aberrants pour des structures <80 Les iso-surfaces se coupent en un même point aux faibles structures

Tableau 4.II- 1 : Bilan sur l'effet des caractéristiques du noir de carbone sur la dispersion

### II.3.1.2 Étude en rhéo-optique

Enfin nous devons mentionner la seule étude rhéo-optique qui a été effectuée sur l'effet des caractéristiques du noir de carbone sur l'érosion de celui-ci dans des fluides newtoniens. Li *et al.* [LI 95] présentent des résultats qui semblent contradictoires avec les résultats des trois auteurs précédents car ils concluent que les fortes structures forment un réseau plus cohésif et sont plus difficiles à disperser! Mais comme nous l'avons déjà signalé en Chapitre 1 §V.2, ce résultat n'est qu'en apparence contradictoire car cette équipe travaille avec des amas d'agrégats qu'ils reconstruisent eux-mêmes pour obtenir des densités de charge identiques malgré des structures différentes. Leurs travaux ne sont donc pas comparables.

Comme nous utilisons des noirs de carbone commerciaux, nous comparerons nos résultats à ceux des trois auteurs précédents, en mélangeur.

### II.3.2 EFFET DE L'INFILTRATION SUR LA DISPERSION DANS LES FLUIDES NEWTONIENS

La dispersion en mélangeur ou en rhéo-optique est gouvernée par la cohésion de l'amas aussi bien que par la force et la géométrie de l'écoulement. On sait que la cohésion de l'amas est influencée par ses caractéristiques morphologiques comme l'arrangement interne des agrégats (structure), la taille des particules les constituant et la force qui les relie. En outre, il a été montré au Chapitre 3 que les chaînes d'élastomère pouvaient pénétrer à l'intérieur des pores de l'amas. Aussi cette infiltration de la matrice dans la structure de l'amas poreux altère non seulement la force des interactions entre les solides et par conséquent sa cohésion mais elle modifie aussi la manière avec laquelle la force hydrodynamique est transmise à l'intérieur de l'amas. L'infiltration joue donc sur les deux paramètres clés liés à la dispersion: la force de cohésion inhibitrice et la force hydrodynamique motrice. C'est donc un paramètre à considérer lorsqu'on étudie la dispersion.

Les auteurs ont surtout étudié l'effet de l'infiltration d'amas par des huiles newtoniennes de faible viscosité sur la dispersion.

Hess *et al.* [HES 84] furent les premiers à mentionner que l'addition d'huile lors du mélangeage d'un EPDM avec du noir de carbone dégrade l'état de dispersion final. Apparemment l'addition d'huile produit des amas bien plus résistants qui sont plus difficiles à disperser.

Des études rhéo-optiques de dispersion [LEE 93, BOH 94, LI 95] ont ensuite considéré ce paramètre et montrent que quelle que soit la charge considérée respectivement le dioxyde de titane, la silice ou le noir de carbone, son infiltration par une huile silicone de faible viscosité (10-60 Pa.s) modifie son mode de dispersion. Les auteurs suivent l'érosion d'un amas au cours du temps  $t$  après l'avoir laissé s'infiltrer en statique pendant la durée  $t_i$  (temps de préinfiltration).

Leurs conclusions sont les suivantes :

- une faible infiltration fragilise l'amas et il s'érode plus vite qu'un amas sec,
- au contraire une infiltration complète rend l'amas beaucoup plus résistant.

La figure suivante [LI 95] montre bien qu'un amas de noir de carbone partiellement infiltré par du PDMS s'érode plus vite qu'un amas sec.  $R'_{ti}$  est le rayon de la partie de l'amas non infiltrée au temps de préinfiltration  $t_i$ .  $R_t$  est le rayon de l'amas au cours de son érosion à l'instant  $t$ .

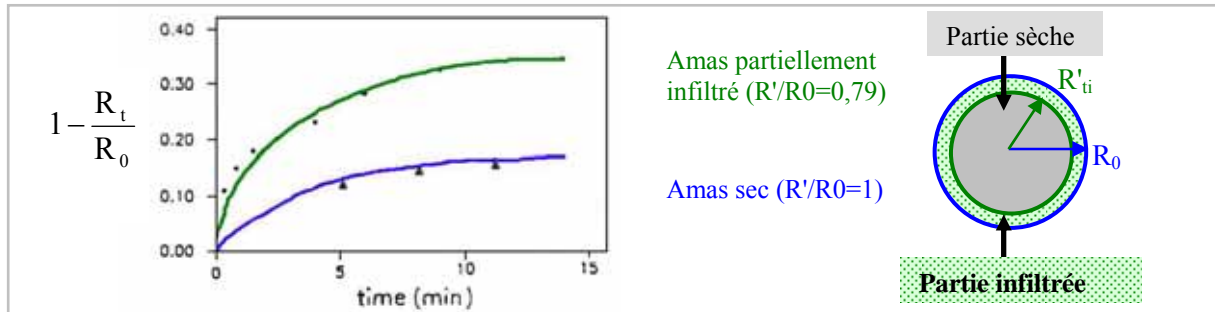


Figure 4.II- 1 : Comparaison de l'érosion entre amas partiellement infiltré et sec {NC/PDMS} [LI 95]

Li *et al.* [LI 95] suggèrent que le passage du fluide dans les pores cause des réarrangements structuraux à cause des effets de tension de surface. Quand l'infiltration est faible, ces réarrangements sont à l'origine d'inhomogénéités à la périphérie de l'amas qui la fragilisent et accélèrent donc l'érosion. Au contraire lorsque l'infiltration est importante, l'effet de tension de surface n'affecte plus la périphérie et la transmission de contrainte est altérée par le fluide changeant les conditions de dispersion.

Ces derniers résultats restant somme toute très qualitatifs, d'autres auteurs ont tenté par la suite de réaliser des études plus systématiques pour quantifier l'effet de l'infiltration sur la dispersion et fournir des explications plus étoffées au phénomène.

D'autres auteurs ont quantifié l'effet de l'épaisseur infiltrée sur la cinétique d'érosion. L'essentiel des résultats se trouve dans le tableau suivant.

Systèmes étudiés	Méthode	Effet de l'infiltration sur la dispersion
<b>Lee <i>et al.</i> [LEE 93], Bohin <i>et al.</i> [BOH 94] et Li <i>et al.</i> [LI 95]</b>		
PDMS/TiO <sub>2</sub> ou Silice ou Noir de carbone	Étude rhéo-optique qualitative de l'effet de l'infiltration sur la dispersion	- Une infiltration <b>partielle</b> accélère l'érosion - Une infiltration <b>totale</b> ralentit l'érosion
<b>Bohin <i>et al.</i> [BOH 96]</b>		
PDMS / Silice	Étude rhéo-optique quantitative de l'effet de l'infiltration sur la cinétique de dispersion	- Plus le temps d'infiltration initiale est grand et plus le taux d'érosion initial est grand - Si l'infiltration est totale, le taux d'érosion est divisé par 100
<b>Yamada <i>et al.</i> [YAM 97, YAM 98a] Figure 4.II-2</b>		
PDMS / Noir	Modèle théorique avec deux grandeurs caractéristiques $L_p$ et $\delta$ et deux modes	- $\delta/L_p < 1$ (infiltration faible), l'érosion est <b>accélérée</b> (gros fragments)

	d'érosion distincts I et II selon le rapport $\delta/L_p$	- $\delta/L_p > 1$ (infiltration forte), l'érosion est <b>ralentie</b> (petits fragments)
<b>Boyle <i>et al.</i> [BOY 01]</b>		
PDMS / Silice	Cinétiques d'érosion pour différents temps d'infiltration initiale $t_i$	- Pour de faibles $t_i$ , $t_i \uparrow \Rightarrow$ taux d'érosion initial $\uparrow$ - Si $t_i > t_i^{\text{critique}}$ , l'érosion est supprimée - L'érosion détache des fragments qui ont la taille de la couche infiltrée

Tableau 4.II- 2 : Bilan sur l'effet de l'infiltration de la charge sur la dispersion

Yamada *et al.* [YAM 97, YAM 98a] proposent un modèle (cf. Chapitre 1 §IV.1.4.) expliquant pourquoi une infiltration partielle favorise l'érosion alors qu'une totale l'inhibe. Ce modèle est construit à partir de deux longueurs caractéristiques :  $L_p$  et  $\delta$  (Figure 4.II-2) :

- $L_p$  mesure la facilité avec laquelle le fluide s'écoule à travers les pores de l'amas. En fait elle est reliée à la perméabilité. C'est la profondeur à laquelle le champ de cisaillement appliqué au fluide externe peut se transmettre à l'intérieur des pores via la circulation du fluide.
- $\delta$  mesure l'épaisseur infiltrée due aux forces capillaires.

Comme  $L_p$  est fixe pour un amas et que  $\delta$  croît avec le temps, il s'ensuit 2 régimes d'érosion :

- au départ  $\delta < L_p$ , toute la contrainte de cisaillement est donc transmise jusqu'à l'interface zone sèche-zone infiltrée. On détache rapidement des fragments de taille  $\delta$ . C'est le mécanisme **I**.
- puis comme  $\delta$  augmente au cours du temps,  $\delta > L_p$ , l'interface zone sèche-zone infiltrée n'est plus affectée par le cisaillement et les régions saturées sont renforcées par les forces capillaires. Ainsi l'érosion est lente et les fragments détachés sont plus petits. C'est le mécanisme **II**.

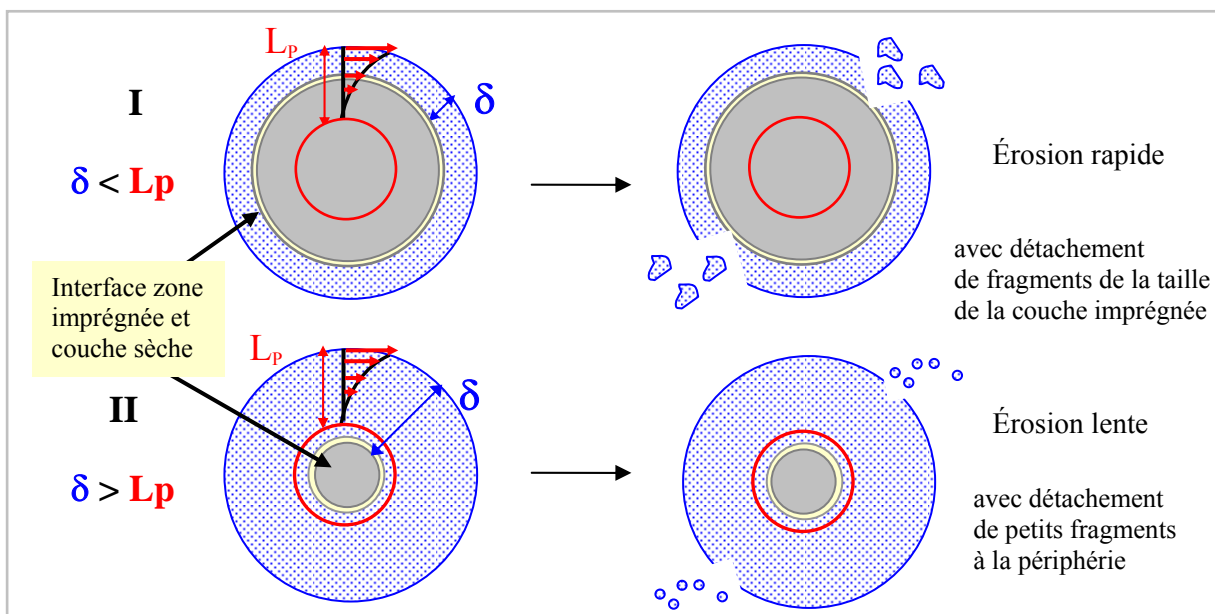


Figure 4.II- 2 : Modèle de Yamada pour l'effet de l'infiltration- Mécanismes I et II, d'après [YAM 98a]

### II.3.3 EFFET DE LA NATURE DE LA MATRICE SUR LA DISPERSION

#### II.3.3.1 Études rhéo-optiques

Très peu d'études permettent de conclure quant à l'effet de la nature du polymère sur la dispersion de la charge, si l'on ne considère pas l'effet de l'infiltration (paragraphe précédent). Les deux seules études qui n'impliquent pas l'effet de l'infiltration ont été réalisées dans des polymères fondus et comparées aux résultats dans des fluides newtoniens (PDMS).

Lee *et al.* [LEE 95] comparent la cinétique d'érosion d'amas de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  dans un polyéthylène linéaire fondu à celle du PDMS. Ils tracent le taux d'érosion de l'amas en fonction de la contrainte appliquée pour chaque polymère. Comme les points sont tous alignés, ils concluent que le taux d'érosion dépend seulement de la contrainte appliquée mais pas de la nature du polymère.

Les résultats de Rwei *et al.* [RWE 92] avec des cinétiques d'érosion de noir de carbone dans un polystyrène fondu comparées à celles dans du PDMS donnent le même résultat (Figure 4.II-3).

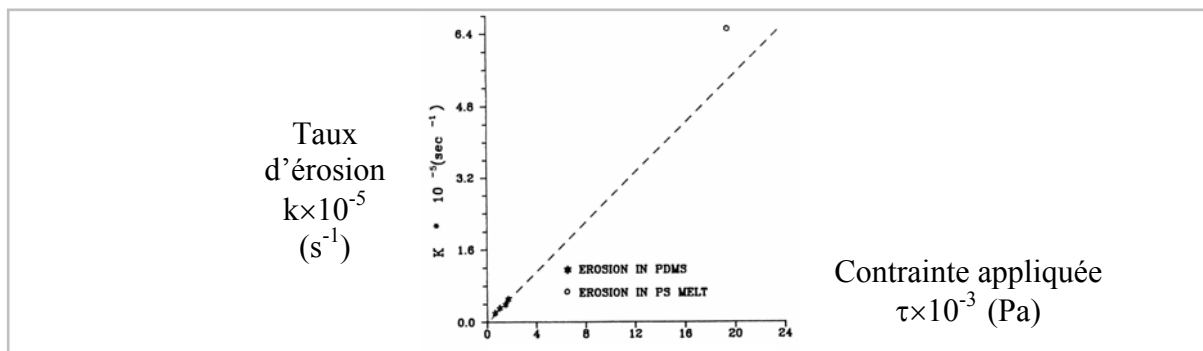


Figure 4.II- 3 : Effet de la contrainte sur le taux d'érosion pour deux fluides différents [RWE 92]

#### II.3.3.2 Études en mélangeur

Les études sont rares. Une importante étude effectuée par Coran et Ignatz-Hoover [COR 94] pour différents types d'élastomères montre que le taux de dispersion dépend surtout de leurs caractéristiques macromoléculaires. Il diminue si la masse molaire moyenne en poids augmente et si le nombre d'enchevêtrements augmente car ils retardent le mouillage de la charge.

Cotten [COT 85a, COT 87] prouve également que pour un élastomère donné (SBR), le taux d'érosion diminue quand on augmente la masse molaire moyenne en poids.

Il est difficile de conclure quant à l'effet de la nature de la matrice sur l'érosion indépendamment de l'effet de l'infiltration. Les études rhéo-optiques tendent à prouver que le taux de dispersion dépend de la contrainte (donc de la viscosité) alors que celles en mélangeur trouvent une dépendance avec la masse molaire et non la viscosité.

## II.4 Partie expérimentale

Le dispositif expérimental (contra-rotatif) et les méthodes déployées sont les mêmes qu'au Chapitre 4.I.

Les différents couples charge / matrice choisis dans cette étude sont :

- les noirs de carbone N234, N326, N347 pour la charge,
- les copolymère styrène-butadiène (SBR), terpolymère éthylène-propylène-diène (EPDM) et polybutadiène (BR) pour la matrice élastomère.

Les caractéristiques détaillées de ces produits figurent en Chapitre 2 §I.2.1 (Tableau II-5) et §I.1.2 (Tableau II-4 et Figure 4.II-3).

En changeant le noir de carbone ou la matrice, nous espérons pouvoir déterminer l'effet sur la dispersion (voir en Tableau 4.II-3) :

- d'une part, pour un même élastomère, de la surface développée et de la structure du noir de carbone,
- d'autre part, pour un même noir, l'effet de l'infiltration à même rhéologie de l'élastomère et l'effet de l'élasticité à même infiltration.

Le tableau suivant donne un récapitulatif des produits utilisés et de l'effet étudié sur la dispersion en jouant soit sur le noir de carbone soit sur la matrice.

Effet de la nature du noir de carbone				
N234	N347	Même structure	Surfaces différentes	Surface(N347) < Surface(N234)
N326	N347	Même surface	Structures différentes	Structure(N326) < Structure(N347)
Effet de la nature de l'élastomère				
SBR	BR	Même rhéologie	Imprégnations différentes	$t_{\max}(\text{BR}) < t_{\max}(\text{SBR})$
EPDM	BR	Même imprégnation	Élasticités différentes	$G'(\text{EPDM}) < G'(\text{BR})$

Tableau 4.II- 3 : Résumé des effets étudiés selon les produits utilisés

## II.5 Résultats et discussion

### II.5.1 IDENTIFICATION DES MÉCANISMES POUR UN MÊME NOIR N234

#### II.5.1.1 Les mécanismes dans le SBR : Rupture et érosion

Différents mécanismes ont pu être observés dans le SBR. Les deux mécanismes principaux sont la rupture et l'érosion. Ces deux mécanismes ont été largement décrits dans le Chapitre 4.I.

## II.5.1.2 Les mécanismes dans le BR : Érosion

On n'a pas observé de rupture pour les taux de cisaillement appliqués ( $<50 \text{ s}^{-1}$ ) mais essentiellement deux types d'érosion :

- une érosion comme celle dans le SBR avec formation autour de l'amas de traînées noires constituées de petits fragments détachés de sa surface (Figure 4.II-4),
- une érosion avec détachements de gros rubans de noir de carbone (Figure 4.II-5).

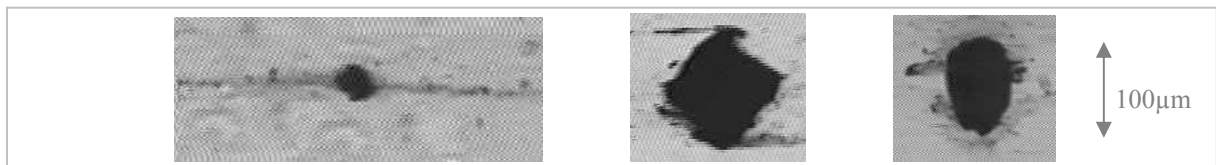


Figure 4.II- 4 : Images d'érosion classique {N234 dans le BR} de trois amas différents

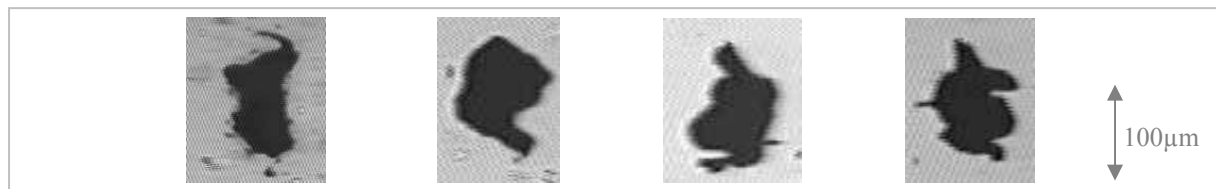


Figure 4.II- 5 : Images d'érosion « ruban » {N234 dans le BR} de quatre amas différents

## II.5.1.3 Les mécanismes dans l'EPDM : Érosion

Comme dans le BR, le mécanisme d'érosion a été principalement observé. Cette érosion est spectaculaire, elle se traduit par le détachement de poussières de noir (telles que vues en optique, appelées « fumées » par la suite) qui prennent une forme hélicoïdale en tournant autour de l'axe de vorticité (Figure 4.II-6).

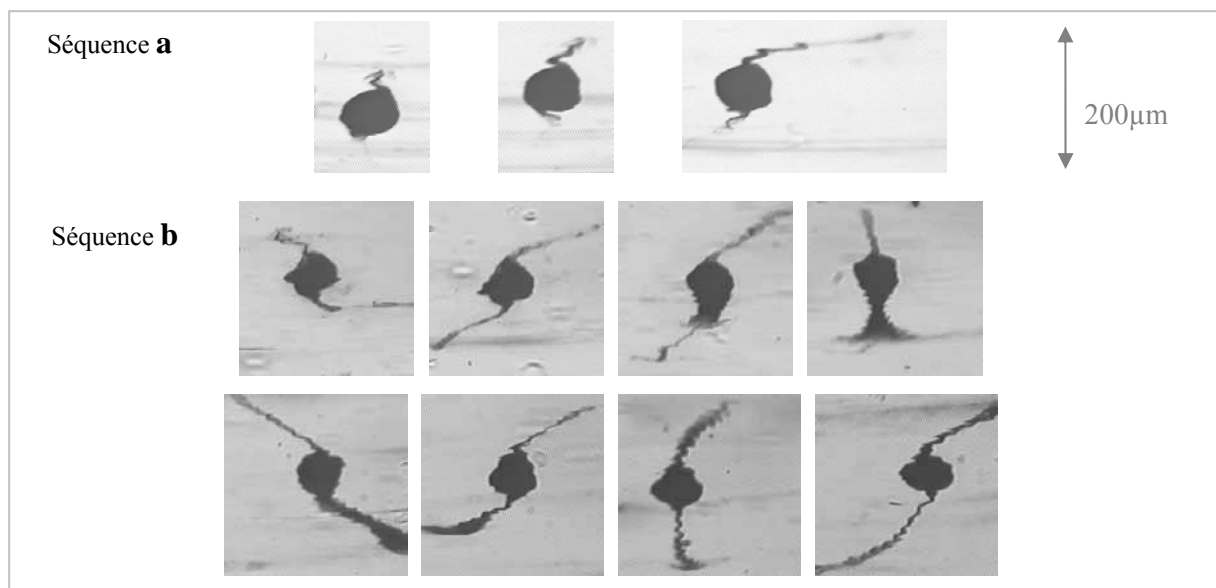


Figure 4.II- 6 : Deux séquences d'érosion dans le système EPDM / N234

### II.5.1.4 Conclusion sur les mécanismes dans les trois élastomères (SBR, BR, EPDM)

Nous avons essentiellement identifié des mécanismes de rupture et d'érosion.

Les mécanismes de dispersion sont très différents d'un élastomère à l'autre et notamment le mécanisme d'érosion qui se traduit :

- soit par le détachement de petits fragments de la surface de l'amas puis leur séparation quasi immédiate du granulé parent,
- soit par le détachement de petits fragments encore liés entre eux et formant un ruban qui se séparera par la suite,
- enfin soit par le détachement de « fumées » qui tournent autour de l'amas en formant une hélicoïde.

On va voir par la suite que ces différentes érosions s'expliquent si on considère les différences de propriétés en infiltration et élasticité d'un élastomère par rapport à l'autre.

## II.5.2 EFFET DU NOIR DE CARBONE SUR LA RUPTURE ET L'ÉROSION DANS LE SBR

### II.5.2.1 Effet sur la rupture

La contrainte de rupture d'un amas de noir de carbone N234 a été déterminée pour différentes tailles d'amas. La même étude a été réalisée pour le N347 dans la même matrice SBR sur quatre tailles différentes d'amas et pour le noir N326 pour une taille. La figure suivante regroupe l'ensemble des résultats.

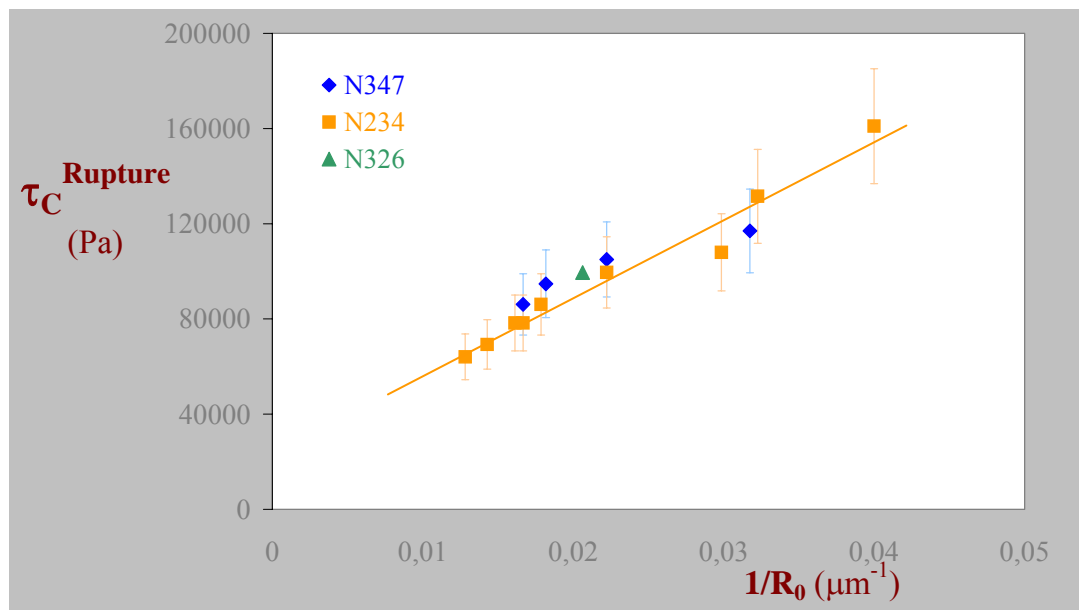


Figure 4.II- 7 : Effet des caractéristiques du noir de carbone sur la rupture d'un amas



On constate que comme pour le noir N234, plus la taille de l'amas de N347 diminue et plus la contrainte critique pour le casser est importante. Soit :  $\tau_c^{\text{Rupture}} = \text{cte}/R_0$

En outre, les résultats pour les trois noirs sont quasiment superposés ce qui nous laisse penser que la structure ou la surface développée n'ont pas d'effet (ou alors un très faible effet pour la gamme de noirs utilisés) sur la contrainte de rupture de l'amas de noir de carbone. C'est la taille initiale de l'amas qui semble régir la rupture et non la taille des particules élémentaires (surface développée) ou leur empilement (structure).

Ainsi le critère de rupture est  $\tau_c^{\text{Rupture}} = \text{cte}/R_0$  avec une constante indépendante des caractéristiques du noir de carbone. La contrainte à la rupture ne dépend que de la taille de l'amas.

### II.5.2.2 Effet sur l'érosion

Dans la première partie de ce chapitre (Chapitre 4 §I), une étude complète de la cinétique d'érosion du noir de carbone N234 dans la matrice SBR a été présentée. Une courbe maîtresse a pu être obtenue  $R_0^3 - R_t^3 = \alpha (\tau - \tau_c^{\text{erosion}}) \dot{\gamma} t$  valable quelles que soient la contrainte appliquée et la taille de l'amas. Ses deux paramètres  $\tau_c^{\text{erosion}}$  et  $\alpha$  ont été déterminés pour le système N234/SBR.

On a effectué la même étude dans le SBR pour les noirs N347 et N326 (Figure 4.II-8). Pour chaque système, des cinétiques d'érosion ont été mesurées pour deux contraintes différentes, condition nécessaire pour obtenir les paramètres de la courbe maîtresse (cf. Chapitre 4 §I).

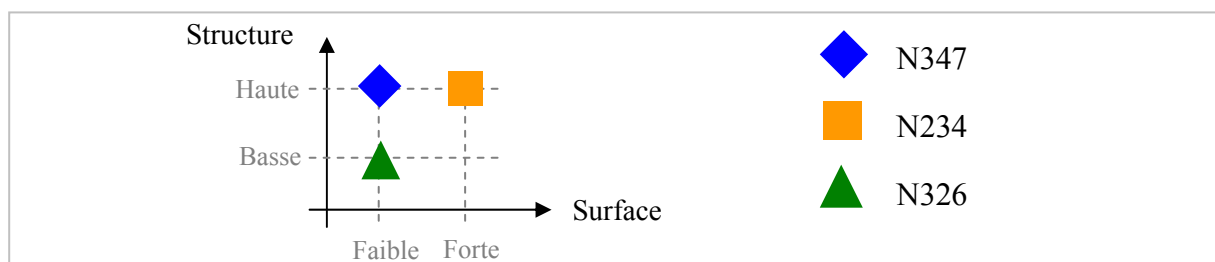


Figure 4.II- 8 : Résumé des caractéristiques des noirs de carbone étudiés

La figure suivante représente et compare les cinétiques d'érosion des trois noirs de carbone obtenues dans le SBR pour les deux taux de cisaillement choisis de  $5 \text{ s}^{-1}$  et  $10 \text{ s}^{-1}$ .

On constate que pour chaque contrainte appliquée :

- le noir N347 s'érode plus vite que le noir N234, en effet sa surface développée est la plus grande,
- le noir N347 s'érode plus vite que le noir N326, en effet sa structure est plus faible.

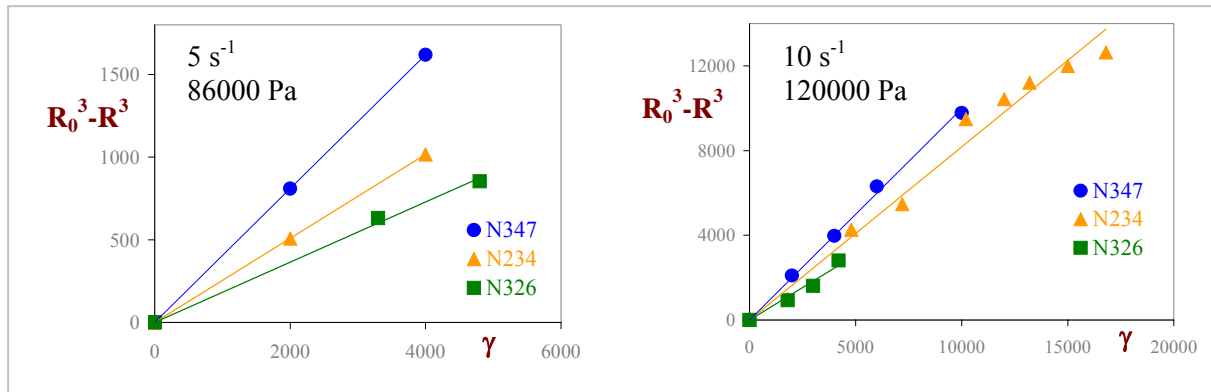


Figure 4.II- 9 : Cinétiques d'érosion des 3 noirs de carbone dans le SBR  
 (a)  $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$   $\tau = 86000 \text{ Pa}$  (b)  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$   $\tau = 120000 \text{ Pa}$

Pour chacun des noirs, il a été possible de tracer une courbe maîtresse d'érosion dont les paramètres  $\tau_{Ci}^{\text{Erosion}}$  et  $\alpha_i$  ont pu être déterminés en traçant la variation de la pente de la cinétique (taux d'érosion  $k$ ) en fonction de la contrainte appliquée (Figure 4.II-10).

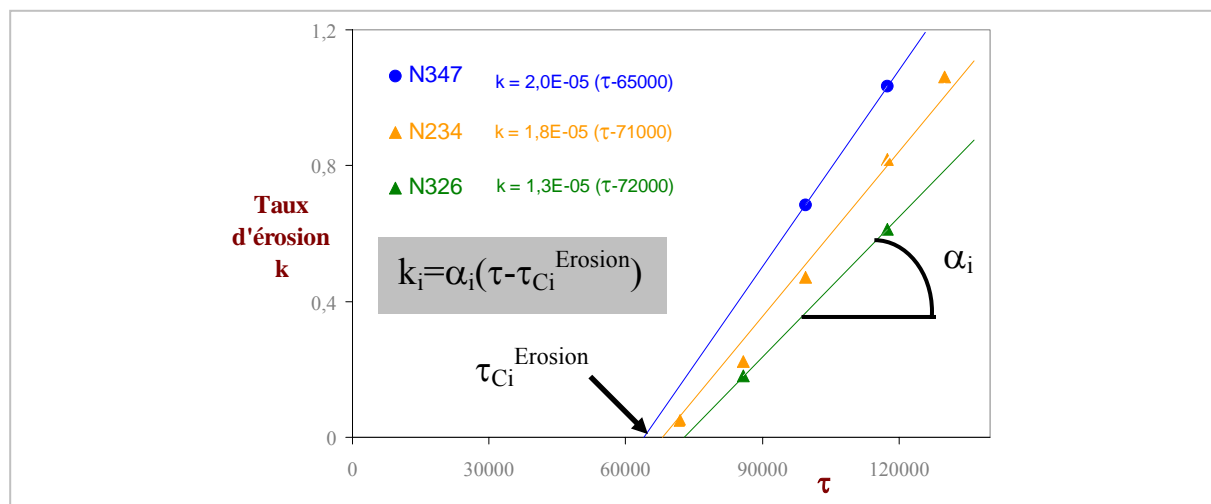


Figure 4.II- 10 : Détermination des paramètres de la courbe maîtresse pour les trois noirs de carbone

Les paramètres des courbes maîtresses caractérisant les trois noirs de carbone sont donnés ci-après :

	$\alpha_i$ ( $\mu\text{m}^3 \text{Pa}^{-1}$ )	$\tau_{Ci}^{\text{Erosion}}$ (Pa)
N234	1,8 E-5 +/- 5 %	71000 +/- 5 %
N347	2,0 E-5	65000
N326	1,3 E-5	72000

Tableau 4.II- 4 : Paramètres des courbes maîtresses pour les 3 noirs de carbone

On peut considérer que les différences de valeurs pour le paramètre  $\alpha_i$  sont significatives alors que pour la contrainte critique d'érosion, on peut considérer qu'elle est la même pour les trois noirs de carbone, étant donnée l'incertitude sur les mesures.

Ainsi, on obtient une courbe maîtresse d'érosion dans le SBR valable pour toutes contraintes et taille initiale d'amas et pour tout noir de carbone  $i$  :  $R_0^3 - R_t^3 = \alpha_i (\tau - \tau_c^{\text{erosion}}) \dot{\gamma} t$

Avec  $(\alpha_i) = f(\text{structure, surface})$

- Plus la surface développée du noir de carbone est élevée, plus la dispersion est ralentie ( $\alpha$  faible).
- Plus la structure du noir de carbone est élevée, plus la dispersion est rapide ( $\alpha$  élevé).

En ce qui concerne la contrainte critique d'érosion  $\tau_c^{\text{erosion}}$ , en première approximation, elle peut être considérée constante pour la famille de noir de carbone utilisé.

### II.5.2.3 Discussion sur l'effet de structure et de surface du noir de carbone sur l'érosion

Nos résultats sont compatibles avec ceux de la littérature effectués en mélangeur.

Le fait que la rupture semble être indépendante des caractéristiques du noir de carbone alors que l'érosion elle en dépend, nous permet d'affirmer que, si l'on compare la dispersion de différents noirs de carbone dans une même matrice élastomère, c'est l'érosion qui doit conditionner l'état de dispersion final, la séquence de rupture étant identique.

#### II.5.2.3.1 Détermination d'une loi empirique pour l'effet des caractéristiques sur le paramètre $\alpha$

On a cherché à quantifier plus précisément l'effet de la structure et de la surface développée sur le paramètre  $\alpha$  de la courbe maîtresse. Le but est d'obtenir une expression empirique telle celle de Cotten [COT 84] en fonction de la surface et de la structure du noir de carbone.

Comme  $\alpha$  augmente avec la structure (DBP), on pose :  $\alpha = C \times \text{DBP} + D$  avec  $(C, D) = f(\text{surface})$ .

Comme  $\alpha$  diminue avec la surface (CTAB), une loi du type  $C = \text{cte} / \text{CTAB}^\lambda$  est proposée.

L'effet de la structure étant plus important que celui de la surface, une valeur de  $\lambda$  entre 0 et 1 est suggérée.

On a choisi de faire varier également la constante D avec la surface pour obtenir des courbes qui se rejoindront pour des faibles structures comme pour la loi de Coran et Donnet [COR 92b].

Ainsi,  $D = \text{cte} \times \text{CTAB}^\lambda$ .

La loi que l'on propose s'écrit alors :  $\alpha = A \times CTAB^\lambda + B \times \frac{DBP}{CTAB^\lambda}$ .

Si on teste cette loi sur nos données expérimentales, on obtient  $\lambda=0,5$ .

On donne alors une expression du paramètre  $\alpha$  telle que :

$$\alpha = A \times \sqrt{CTAB} + B \times \frac{DBP}{\sqrt{CTAB}} \quad \text{avec } A=2,7E-7 \quad B=1,3E-6$$

Nous avons vérifié que cette relation s'applique à d'autres noirs de carbone pour la valider. Des cinétiques d'érosion dans le SBR ont donc été réalisées pour un noir N134 et un N772 (cf. **Annexe 4.II-1** pour l'étude détaillée de leur érosion dans le SBR). Le tableau suivant donne les résultats fournis par l'expérience et par la loi empirique.

	Structure DBP	Surface CTAB	$\alpha$ expérimental ( $\mu\text{m}^3\text{Pa}^{-1}$ )	$\alpha$ calculé
N134	126	132	1,71 E-5	1,73 E-5
N772	70	29	1,78 E-5	1,83 E-5

Tableau 4.II- 5 : Comparaison modèle / expérience pour la détermination du taux d'érosion  $\alpha$  dans le SBR

Il est intéressant de noter que notre loi empirique fournit des valeurs cohérentes pour le paramètre  $\alpha$  avec les valeurs déterminées expérimentalement à partir des cinétiques d'érosion pour les deux noirs N772 et N134.

Fort de ce résultat, il est possible de construire des faisceaux de courbes iso-surfaces pour la variation de  $\alpha$  avec la structure (Figure 4.II-11) comme celles tracées par Cotten et Coran [**COR 92b**]. Nos points expérimentaux ont aussi été ajoutés sur ces courbes.

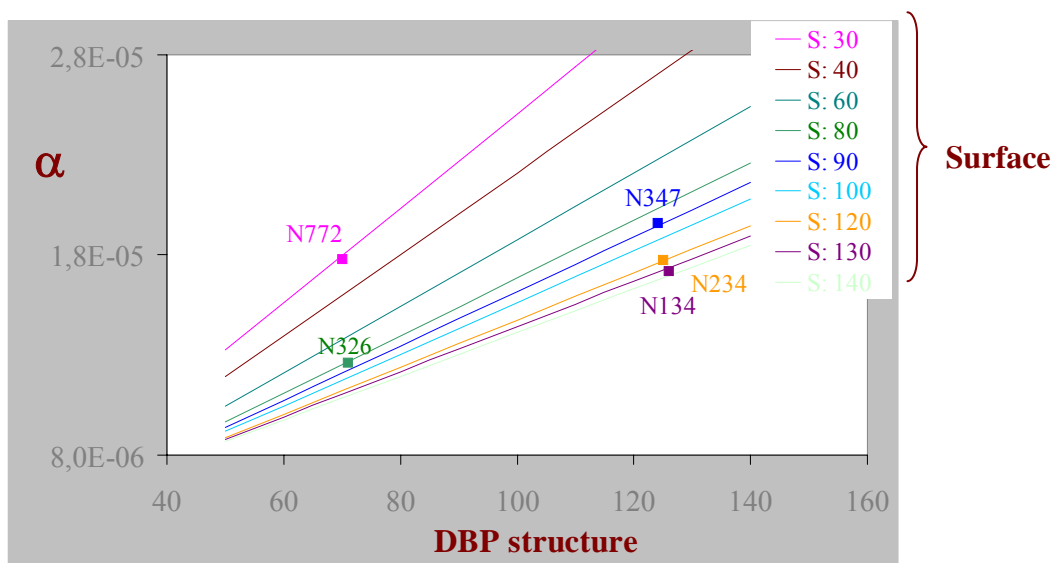


Figure 4.II- 11 : Effet de la structure et de la surface sur la constante d'érosion  $\alpha$

### II.5.3 EFFET DE L'ÉLASTOMÈRE SUR LA DISPERSION

On vient de voir que les mécanismes dans un même élastomère (SBR) sont qualitativement les mêmes pour les trois noirs de carbone. Au contraire pour un même noir de carbone, les mécanismes d'érosion sont très **différents** d'un élastomère à l'autre (cf. §II.5.1). Pour mieux comprendre pourquoi ces mécanismes sont différents, il faut pouvoir les quantifier. Même si les modes d'érosion dans le BR et l'EPDM semblent différents de celui du SBR, il est possible de les quantifier de la même façon qu'au §I.5.3 en suivant la diminution de rayon au cours de l'érosion. Dans le paragraphe I, une courbe maîtresse a été obtenue pour la cinétique d'érosion du noir de carbone N234 dans la matrice SBR.

On veut savoir s'il est possible d'obtenir une courbe maîtresse d'érosion :

- dans le BR qui possède les mêmes propriétés rhéologiques que le SBR,
  - puis dans l'EPDM qui possède les mêmes propriétés d'infiltration que le SBR,
- et le cas échéant :
- déterminer les paramètres de la courbe maîtresse,
  - et les comparer à ceux du SBR.

#### II.5.3.1 Comparaison des cinétiques d'érosion dans le **BR** et le **SBR**

##### *II.5.3.1.1 Cinétiques d'érosion dans le BR*

On a effectué la même étude que dans le paragraphe I mais cette fois pour le couple N234/BR. Des cinétiques d'érosion pour différentes contraintes ont donc été réalisées pour déterminer l'effet de la contrainte appliquée sur le taux d'érosion et ainsi établir une courbe maîtresse. L'étude détaillée figure en **Annexe 4.II-2**.

Ces cinétiques ont été réalisées dans des conditions similaires à celles réalisées dans le SBR, à savoir que l'on commence à cisailer après 1 heure de contact entre la matrice et le noir de carbone (c'est le temps nécessaire pour approcher les plateaux, régler le gap sans casser les verres et trouver un amas à étudier d'une taille adéquate).

Comme pour le SBR, on constate que plus la contrainte est importante et plus le taux d'érosion augmente (la pente de la cinétique d'érosion augmente). On peut donc tracer la variation de cette pente avec la contrainte appliquée et déterminer les paramètres de la courbe maîtresse  $\tau_c^{\text{erosion}}$  et  $\alpha$ .

II.5.3.1.2 Comparaison des cinétiques dans le SBR et le BR

La figure suivante représente l'effet de la contrainte sur le taux d'érosion pour le BR et le SBR. Il est clair qu'à contrainte fixée, l'érosion est beaucoup plus efficace dans le BR que dans le SBR.

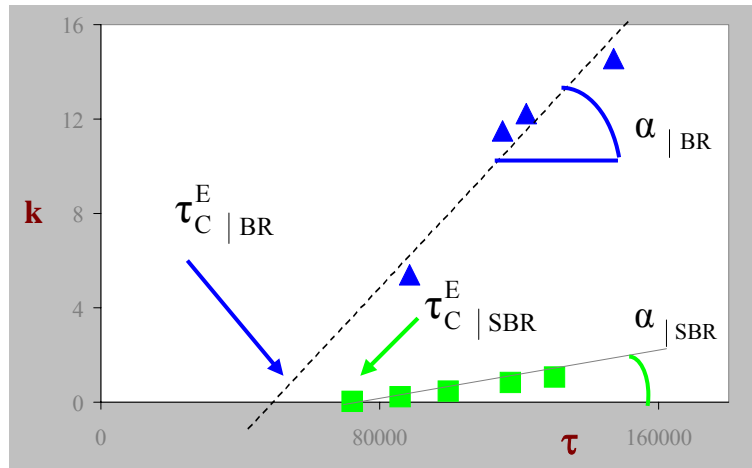


Figure 4.II- 12 : Effet de la contrainte  $\tau$  sur le taux d'érosion  $k$  dans le BR et le SBR

On donne dans le tableau suivant les valeurs des paramètres de la courbe maîtresse pour les deux élastomères.

Paramètre	$\alpha$ ( $\mu\text{m}^3\text{Pa}^{-1}$ )	$\tau_C^{\text{Erosion}}$ (Pa)
BR	1,57 E-4 +- 5%	49000 +- 5%
SBR	1,78 E-5 +- 5%	71400 +-5%

Tableau 4.II- 6 : Paramètres de la courbe maîtresse d'érosion des couples BR/N234 et SBR/ N234

Si on trace les deux courbes maîtresses pour les deux élastomères en fonction de leurs paramètres respectifs, elles sont superposées (Figure 4.II-13).

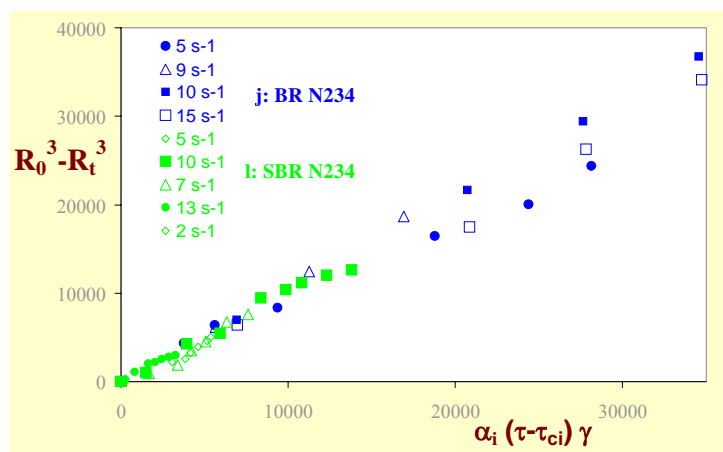


Figure 4.II- 13 : Superposition des courbes maîtresses pour les systèmes {N234/SBR} et {N234/BR}

Ainsi pour tout élastomère, on a la même courbe maîtresse. **Les paramètres de cette courbe maîtresse diffèrent** cependant d'un élastomère à l'autre :

$$\tau_C^{\text{Erosion}} |_{\text{BR}} \leq \tau_C^{\text{Erosion}} |_{\text{SBR}}$$

$$\alpha |_{\text{BR}} \geq \alpha |_{\text{SBR}}$$

Il semble que pour les conditions dans lesquelles les cinétiques ont été effectuées (1h de contact entre l'élastomère et le noir de carbone avant érosion), le noir de carbone se disperse plus vite dans le BR que dans le SBR puisque la pente de la cinétique  $\alpha$  représentant le taux d'érosion est plus forte et que la contrainte critique à atteindre pour initier l'érosion est plus faible.

### II.5.3.1.3 Discussion

Comme les élastomères SBR et BR ont la même rhéologie, la force hydrodynamique exercée sur les amas au cours de leur érosion est semblable. De plus comme il s'agit de l'érosion du même noir de carbone N234, on s'attend, si aucun autre paramètre ne vient la modifier, à ce que la force de cohésion des amas soit la même. Ainsi puisque l'érosion n'est pas quantitativement la même dans les deux élastomères, seules deux explications peuvent être données :

- l'interface entre la charge et l'élastomère intervient dans l'érosion et celle-ci est différente dans les deux cas puisque la nature chimique des élastomères n'est pas la même,
- les chaînes d'élastomère s'infiltrèrent à l'intérieur de l'amas et changent sa cohésion. Cette modification dépend de la quantité infiltrée qui varie d'un élastomère à l'autre (cf. Chapitre 3).

Les cinétiques ayant été effectuées après 1h de contact entre l'élastomère et la charge, cela a laissé le temps à l'amas de noir de carbone de s'imprégner. Ainsi, la deuxième explication semble la plus probable puisqu'on sait que le BR pénètre 4 fois plus vite que le SBR à l'intérieur des pores.

Pour les tailles d'amas considérées ( $R_0 = 30 \mu\text{m}$ ), au bout d'1 heure d'immersion de l'amas dans l'élastomère, on peut estimer la quantité imprégnée pour les deux élastomères d'après le Chapitre 3. L'amas dans le SBR n'est pas infiltré alors que celui dans le BR l'est « faiblement ». Ainsi, la différence d'imprégnation entre BR et SBR peut expliquer leurs érosions différentes si on admet qu'une infiltration « faible » accélère l'érosion. Ce résultat confirme les travaux de Yamada *et al.* dans les fluides newtoniens [YAM 97].

A mêmes conditions initiales (même temps de contact avant cisaillement), l'érosion dans le BR est plus facile que dans le SBR. Cette érosion semble être liée à l'infiltration du BR dans l'amas, infiltration inexistante dans le SBR.

On s'attend donc à ce que les paramètres de la courbe maîtresse pour le BR dépendent de la quantité infiltrée. C'est pourquoi on a tenté dans le paragraphe suivant de déterminer comment le taux d'érosion varie avec la quantité d'élastomère infiltrée.

## II.5.3.2 Effet de l'infiltration sur la cinétique d'érosion dans le BR

Des cinétiques d'érosion ont été réalisées à même contrainte (ou taux de cisaillement) sur des amas de noir de carbone N234 même taille laissés en contact préalable statique avec la matrice BR pendant un temps variable  $t_i$  (Figure 4.II-14).

Plus ce temps de préinfiltration  $t_i$  est important, plus l'épaisseur infiltrée  $\delta_i = R_0 - R'_{t_i}$  est grande.  $R'_{t_i}$  est le rayon non pénétré de l'amas au temps  $t_i$ .

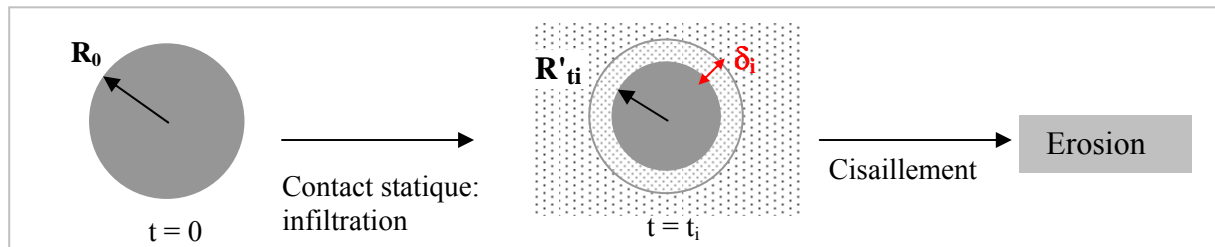


Figure 4.II- 14 : Schématisation du prémouillage avant cisaillement

On rappelle que pour le noir de carbone, il est impossible d'observer directement l'infiltration comme on peut le faire pour la silice. Mais on sait que l'infiltration dans le noir de carbone se fait de la même façon que pour la silice [BOH 95]. C'est pourquoi les niveaux infiltrés dans le noir de carbone par le BR sont estimés à partir des données d'infiltration du BR dans la silice (cf. Chapitre 3.IV et Annexe 4.II-3).

II.5.3.2.1 Effet du temps de préinfiltration  $t_i$  sur l'érosion

La figure suivante (Figure 4.II-15) représente les cinétiques d'érosion d'amas de noir de carbone de rayon  $R_0 = 34 \mu\text{m}$  effectuées à  $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$  pour les différents temps de préinfiltration  $t_i = 15 \text{ min}$ ,  $30 \text{ min}$ ,  $45 \text{ min}$  et  $1 \text{ h}$ . Ces temps d'infiltration correspondent pour la silice à de faibles niveaux d'infiltration.

Précisons que les érosions quantifiées ne sont pas totales. Sur cette figure on a ajouté en rouge le volume érodé qui correspondrait à une érosion complète de l'amas de  $34 \mu\text{m}$ .

On constate que plus le temps de préinfiltration augmente et plus le taux d'érosion est grand. Ainsi, il est clair que plus le temps d'infiltration initiale est grand et plus l'érosion est rapide pour de faibles niveaux d'infiltration. On retrouve donc le même résultat qualitatif que les études effectuées dans des fluides newtoniens.



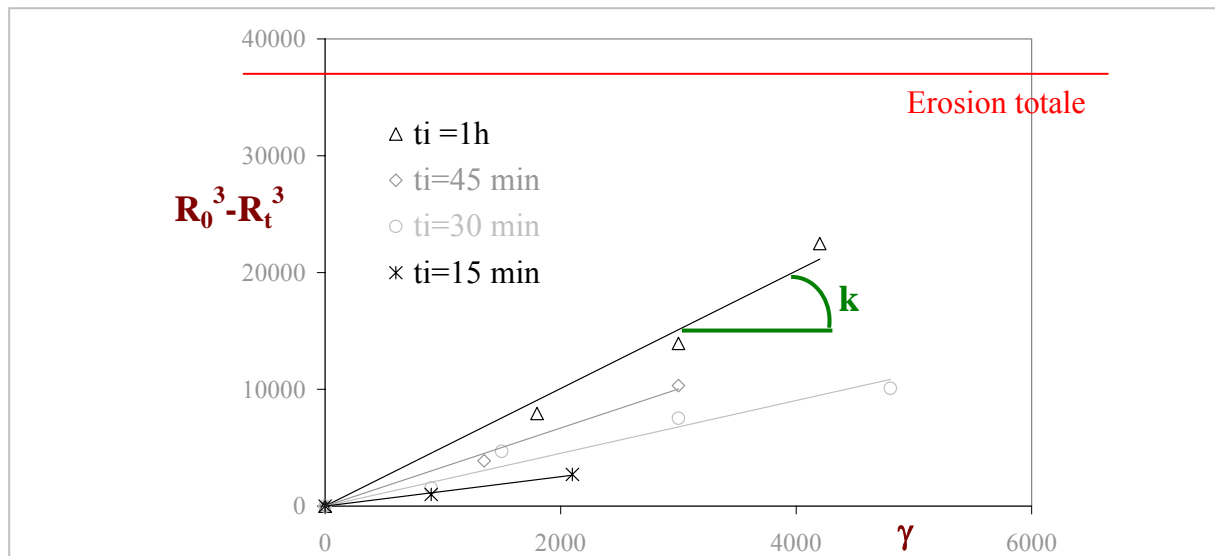


Figure 4.II- 15 : Effet du temps de pré-imprégnation sur la cinétique d'érosion {BR/N234} à  $\dot{\gamma} = 5\text{s}^{-1}$

La figure suivante représente l'évolution du taux d'érosion en fonction du temps de préinfiltration  $t_i$ . Il semble qu'elle soit linéaire.

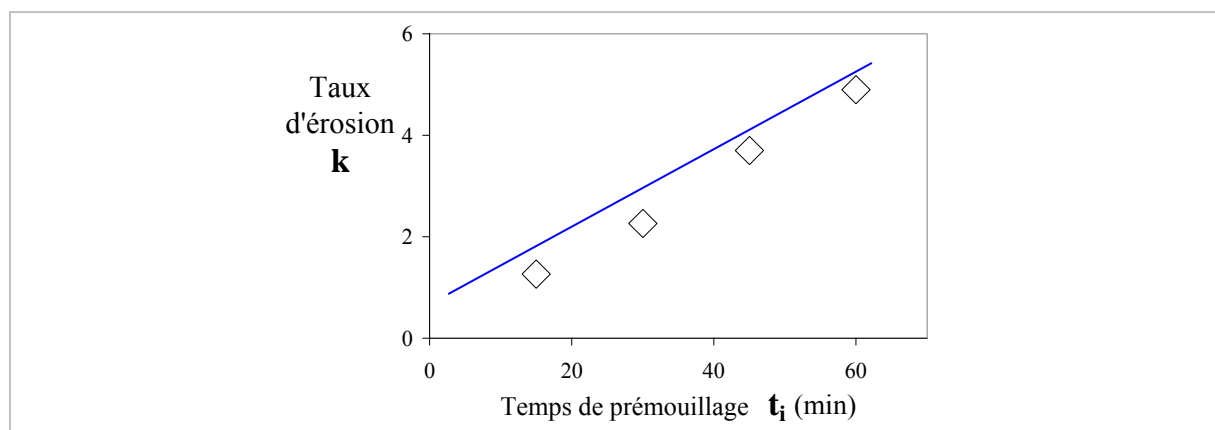


Figure 4.II- 16 : Variation du taux d'érosion  $k$  avec le temps de préinfiltration  $t_i$  {BR/N234}

#### II.5.3.2.2 Effet d'une infiltration totale

Lorsqu'on laisse une nuit entière le noir de carbone s'infiltrer, il devient presque impossible à éroder. Une infiltration totale par l'élastomère supprime donc l'érosion. Ce résultat est semblable à ceux de la littérature pour l'infiltration par des fluides de faibles viscosités.

On peut conclure de manière qualitative que, dans le cas de l'infiltration d'un amas de noir de carbone par un élastomère, une infiltration totale ralentit l'érosion alors qu'une infiltration partielle l'accélère.

## II.5.3.2.3 Discussion

On a vu que pour une taille donnée d'amas, on obtient une courbe maîtresse d'érosion, telle que :  $R_0^3 - R_t^3 = k \dot{\gamma} t$  avec un taux d'érosion qui varie linéairement avec le temps de préinfiltration ( $k \propto t_i$ ).

Néanmoins cette loi n'est pas universelle puisque le temps d'infiltration initiale donne des niveaux d'infiltration différents en fonction de la taille de l'amas.

Sachant que c'est l'épaisseur infiltrée qui est le paramètre clé pour l'érosion et non le temps d'infiltration, il est préférable de donner une loi de variation du taux d'érosion avec l'épaisseur infiltrée relative ( $\delta_i/R_0$ ) pour toute taille d'amas.

Par exemple on peut imaginer que pour un temps d'infiltration  $t_1$ , les amas de 10  $\mu\text{m}$  et de 1 mm aient un niveau d'infiltration faible. Comme l'amas de 10  $\mu\text{m}$  est plus petit, il aura quand même une épaisseur infiltrée plus grande que l'amas de 1mm et donc il devrait s'éroder plus vite. Au contraire il est possible qu'à un temps  $t_2 > t_1$ , le niveau d'infiltration est tel qu'il reste faible pour l'amas de 1 mm mais total pour l'amas de 10  $\mu\text{m}$ . L'amas de 10  $\mu\text{m}$  devrait cette fois être plus difficile à éroder que celui de 1 mm.

## (a) Effet de l'épaisseur infiltrée sur le taux d'érosion

Il faut estimer les niveaux d'infiltration correspondant aux temps de préinfiltration imposés aux amas et relier ensuite l'épaisseur infiltrée à la pente de la cinétique.

On a vu dans le Chapitre 3 §II que selon les résultats de Bohin *et al.* [BOH 95], le noir de carbone N234 devrait s'infiltrer deux fois plus vite que la silice Z1115. On a donc pris une cinétique d'infiltration de la silice Z1115 dans l'EPDM pour une taille  $R_0 = 34 \mu\text{m}$  et on a divisé le temps par 2. Les niveaux d'infiltration obtenus ainsi que la pente de la cinétique d'érosion  $k$  correspondante sont donnés dans le tableau suivant (cf. Chapitre 3 §IV et **Annexe 4.II-3** pour le détail du calcul).

$t_i$ (min)	0	15	30	45	60
$R'_{t_i}$ ( $\mu\text{m}$ )	34	31,2	29,5	26,5	20,5
$R'_{t_i}/R_0$	1	0,92	0,87	0,77	0,6
$\delta_i = R_0 - R'_{t_i}$ ( $\mu\text{m}$ )	0	2,8	4,5	7,5	13,5
$\delta_i/R_0$	0	0,08	0,13	0,23	0,4
$k$	?	1,3	2,3	3,7	4,9

Tableau 4.II- 7 : Estimation de l'épaisseur infiltrée  $\delta_i$  pour chaque temps de préinfiltration  $t_i$  et taux d'érosion  $k$  correspondant

La figure suivante (Figure 4.II-17) représente donc la variation du taux d'érosion avec l'épaisseur infiltrée initiale adimensionnalisée par la taille initiale  $\delta_i/R_0$ .

On constate que le taux d'érosion augmente avec l'épaisseur infiltrée mais la loi n'est pas linéaire. On pourrait même atteindre un plateau pour des  $\delta_i/R_0 > 0,5$ . En fait notre résultat confirme qu'une faible infiltration accélère l'érosion mais que l'incrément d'accélération  $a_i$  diminue quand l'épaisseur infiltrée relative augmente.

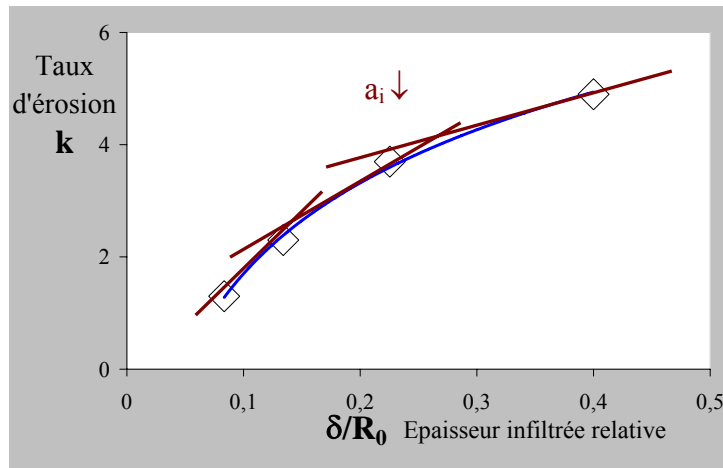


Figure 4.II- 17 : Variation du taux d'érosion  $k$  avec l'épaisseur infiltrée adimensionnelle  $\delta_i/R_0$ , {BR/N234}

Récemment, Levresse *et al.* [LEV 01] ont proposé un modèle pour calculer la force hydrodynamique exercée sur un fragment de la couronne infiltrée (voir schéma de la Figure 4.II-18). Ils calculent la composante normale de traction  $F_{HN}$  de la force hydrodynamique appliquée sur la portion de calotte et montrent qu'elle augmente avec l'épaisseur infiltrée  $\delta$  (voir le graphique de la Figure 4.II-18) et que l'incrément (ou augmentation de  $F_{HN}$  avec l'épaisseur infiltrée) se ralentit quand l'épaisseur infiltrée augmente. Ceci explique notre résultat (l'incrément d'accélération d'érosion diminue avec une augmentation de l'épaisseur infiltrée) et confirme notre hypothèse que l'érosion dépend de l'épaisseur infiltrée.

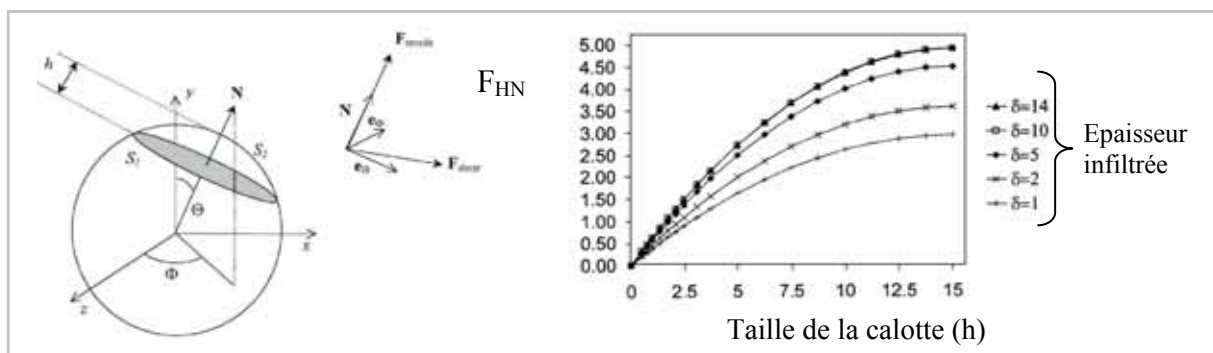
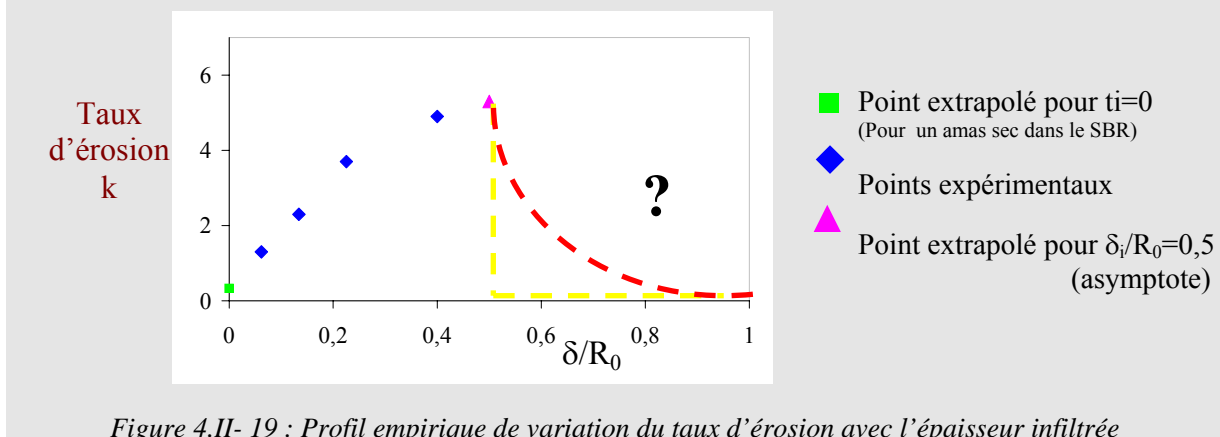


Figure 4.II- 18 : Effet de l'épaisseur infiltrée sur la contrainte hydrodynamique transmise, [LEV 01]

On propose donc une loi empirique d'érosion :  $R_0^3 - R_t^3 = k \dot{\gamma} t$  avec  $k=f(\delta_i/R_0)$  tel que :



La zone de  $\delta_i/R_0$  au delà de 0,4 reste inconnue (comportement rouge ou jaune?). Mais on sait que pour  $\delta_i/R_0=1$ , il n'y a plus d'érosion.

Nous n'avons pas réussi à étendre l'étude dans cette zone car pour des temps d'infiltration supérieurs à une heure, nous avons des problèmes pour cisailer le BR car le maintien en température le dégrade. On pouvait s'affranchir de ce problème en travaillant sur des amas plus petits s'infiltrant plus vite mais le résultat n'est plus quantifiable car la taille minimale visible en microscopie optique est de l'ordre du micron.

(b) Comparaison entre le BR et le SBR pour  $t_i=0$

Si on suppose bien que la loi  $k = f(t_i)$  est linéaire, en extrapolant la courbe de la Figure 4.II-16 pour  $t_i = 0$ , on obtient un taux d'érosion de 0,3 que l'on a également ajouté dans la figure ci-dessus (carré vert). On ne peut pas vérifier si ce point est correct. En effet, il nous est impossible de travailler dans le BR sans infiltration car les conditions expérimentales sont telles que 15 minutes de contact entre l'élastomère et la charge au minimum sont nécessaires dans le BR avant de pouvoir commencer les observations, temps pendant lequel il y a infiltration.

Il est intéressant de constater que ce taux d'érosion dans le BR extrapolé pour une infiltration nulle est très proche de celui que l'on a obtenu pour le SBR où il n'y a pas d'infiltration.

On peut alors penser que l'érosion due à la force hydrodynamique appliquée sur l'amas n'est pas au premier ordre fonction de la nature chimique de l'élastomère. En fait, elle est fonction surtout de la taille moyenne et de la distribution en taille des chaînes de l'élastomère qui vont entraîner des niveaux d'infiltration différents et donc jouer sur la cohésion et sur la transmission des contraintes et par conséquent résulter en des des taux d'érosion différents.

Ainsi même si le SBR et le BR ont la même rhéologie (viscosité macroscopique notamment) et que la même force hydrodynamique est exercée sur la surface de l'amas, et si la dispersion ne dépend pas de la nature chimique de l'élastomère, l'érosion du noir dans ces deux élastomères

n'est pas la même car leur infiltration dans l'amas est différente. En effet, la taille moyenne et la distribution en taille des chaînes ne sont pas les mêmes pour ces deux élastomères.

Ainsi à même rhéologie, la taille des chaînes d'élastomère joue sur l'érosion à cause des propriétés en infiltration différentes. La nature chimique de l'élastomère ne joue que très peu sur l'érosion à même infiltration.

(c) Comparaison des cinétiques d'érosion obtenues à celles de la littérature

Nous montrons dans les élastomères comme Boyle *et al.* [BOY 01] ou Bohin *et al.* [BOH 96] dans les fluides newtoniens que plus l'amas est préinfiltré et plus il s'érode. Comme eux nous trouvons qu'au-delà d'une certaine valeur d'épaisseur infiltrée  $\delta_i/R_0$  proche de 0,5, il n'y a plus érosion. Par contre, nos cinétiques d'érosion ne présentent pas de plateau à la différence de celles des auteurs précédents.

Il semble que cela soit dû à la compétition entre la vitesse d'érosion et celle d'infiltration. En effet dans les essais de Boyle *et al.* [BOY 01] ou de Bohin *et al.* [BOH 96], la matrice utilisée est une matrice de faible viscosité où l'infiltration est beaucoup plus rapide que l'érosion. Ainsi, au fur et à mesure qu'on érode la partie préinfiltrée, le cœur de l'amas continue de s'infiltrer et ceci plus vite que n'opère l'érosion. C'est pourquoi l'érosion s'auto-ralentit et qu'on atteint un plateau (on est dans le régime II de la Figure 4.II-2).

Au contraire dans nos cinétiques d'érosion, la vitesse d'infiltration est restée plus faible que la vitesse d'érosion pendant la durée d'observation de l'érosion (cf. Tableau 4.II-8). On est toujours dans le régime I de la Figure 4.II-2). Une observation de l'érosion pour une durée plus importante aurait dû permettre d'atteindre également un plateau car plus l'érosion s'opère, plus la taille de l'amas parent diminue et donc plus la vitesse d'infiltration augmente ( $v_i \propto R_0^2$ ).

$t_i$ (min)	15	30	45	60
Vitesse d'érosion ( $\mu\text{m}^3/\text{tour}$ )	2	3	4	5
Vitesse d'infiltration ( $\mu\text{m}^3/\text{tour}$ )	1,5	1,5	1,5	1,5

Tableau 4.II- 8 : Estimation pour chaque temps de prémouillage  $t_i$  des vitesses d'infiltration et d'érosion pour nos cinétiques dans le BR, amas de taille initiale  $34 \mu\text{m}$

Ainsi nos résultats dans les élastomères sur l'effet de l'infiltration sur l'érosion sont qualitativement semblables à ceux de la littérature dans les fluides newtoniens mais on a prouvé que le rapport entre la vitesse d'infiltration et la vitesse d'érosion est un paramètre clé de cet effet.

On peut se demander alors si on détache ce qui est infiltré comme le suggère Boyle *et al.* ou Bohin *et al.* Mais la réponse à cette question est délicate puisque dans notre cas :

- l'estimation de l'épaisseur infiltrée résulte de fortes hypothèses et donc peut être remise en question,
  - les images d'érosion que l'on a dans le BR prouvent qu'on a parfois l'impression que l'amas « grossit » car ce qui est érodé gravite autour de lui et se déforme (Figure 4.II-5). Donc même si l'amas est effectivement fragilisé à l'interface zone sèche-zone humide comme suggéré par les autres auteurs, les fragments détachés gravitent autour de l'amas et libèrent un filet de noir de carbone dans la matrice. Donc estimer l'épaisseur qui s'est détachée est difficile.
- Néanmoins, on ne voit pas la plupart du temps de fragments ou rubans détachés de la taille de l'épaisseur infiltrée.

On vient de voir que l'effet de l'élastomère sur la cinétique d'érosion semble principalement être dominé par l'effet de l'infiltration sur celle-ci. Dans la logique des choses, on a cherché à quantifier les cinétiques d'érosion de deux élastomères différents mais ayant une infiltration similaire pour exacerber d'autres paramètres clés, le cas échéant.

### II.5.3.3 Comparaison des cinétiques d'érosion entre BR et EPDM

Des cinétiques d'érosion dans l'EPDM ont été réalisées dans les mêmes conditions que pour le SBR ou le BR. Les comportements en érosion des EPDM et BR ont alors été comparés. En effet l'infiltration dans ces deux élastomères est la même (cf. Chapitre 3) :

$$\begin{aligned} t_{\max} |_{BR} &\approx t_{\max} |_{EPDM} \\ t_r |_{BR} &\approx t_r |_{EPDM} \end{aligned}$$

Mais l'élasticité de ces deux derniers est différente (l'EPDM est moins élastique).

#### II.5.3.3.1 Cinétiques d'érosion dans l'EPDM

L'érosion d'un amas de noir de carbone N234 a été quantifiée pour trois taux de cisaillement différents (10, 15 et 30 s<sup>-1</sup>) pour une même taille d'amas que dans le BR ( $R_0 = 30\mu\text{m}$ ) (pour avoir la même quantité infiltrée à l'intérieur de l'amas :  $\delta_i/R_0 = 0,4$ ). Signalons que les cinétiques d'érosion dans l'EPDM sont très difficiles à obtenir car les traînées d'érosion qui gravitent autour de l'amas parent donnent l'impression que l'amas gonfle et donc la diminution du rayon de l'amas parent est difficile à quantifier. Le passage ponctuel à proximité de cet amas d'autres objets perturbe le champ d'écoulement autour de l'amas et permet d'oter le « nuage » d'érosion et ainsi d'obtenir le rayon de l'amas parent érodé. Cela rend l'incertitude sur la cinétique plus importante. L'étude détaillée figure en **Annexe 4.II-4**.

Comme pour le SBR et le BR, on constate que plus la contrainte est importante et plus le taux d'érosion augmente (la pente de la cinétique augmente). On peut donc tracer la variation de cette pente avec la contrainte appliquée et déterminer les paramètres de la courbe maîtresse  $\tau_c^{\text{erosion}}$  et  $\alpha$ .

II.5.3.3.2 Comparaison des cinétiques d'érosion dans l'EPDM et le BR

La figure suivante représente l'effet de la contrainte sur le taux d'érosion pour le BR et l'EPDM.

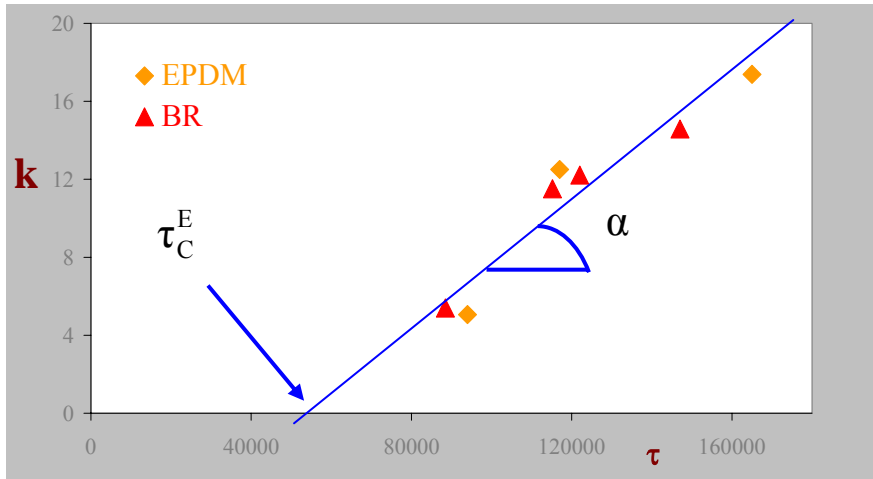


Figure 4.II- 20 : Effet de la contrainte  $\tau$  sur le taux d'érosion  $k$  dans le BR et l'EPDM

Les points sont presque alignés sur une même droite. Ainsi, à contrainte fixée, l'érosion semble être similaire dans le BR et dans l'EPDM. Les paramètres des courbes maîtresses pour ces deux élastomères sont donc quasi semblables :

$$\tau_C^{Erosion} |_{BR} \approx \tau_C^{Erosion} |_{EPDM}$$

$$\alpha |_{BR} \approx \alpha |_{EPDM}$$

Si on trace les deux courbes maîtresses pour les deux élastomères BR et EPDM en fonction de leurs paramètres respectifs, elles sont superposées (Figure 4.II-21). On a également ajouté le SBR.

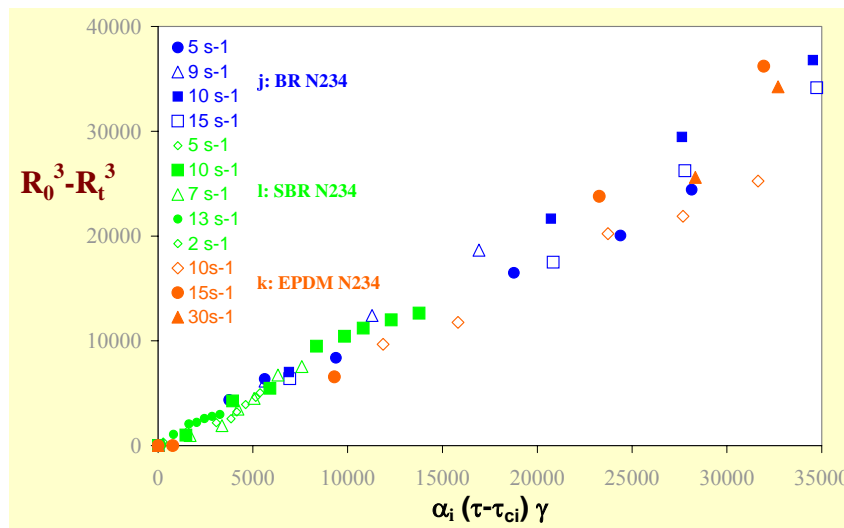


Figure 4.II- 21 : Superposition des courbes maîtresses pour les systèmes {N234/EPDM} {N234/BR} {N234/SBR}

Cela signifie que pour tout élastomère, on a la même courbe maîtresse qui permet de connaître toute cinétique pour toutes taille et contrainte. Il s'avère que **les paramètres de cette courbe maîtresse sont quasi semblables** pour l'EPDM et le BR.

Il semble que, pour les conditions dans lesquelles les cinétiques ont été effectuées à niveau d'infiltration identique, le noir de carbone se disperse aussi vite dans le BR que dans l'EPDM.

Deux élastomères différents mais ayant des propriétés en infiltration identiques ont des cinétiques d'érosion similaires à même contrainte.

#### II.5.3.3.3 Discussion- Effet de l'élasticité

##### (a) Comparaison avec la littérature

Les résultats précédents confirment que l'infiltration est un paramètre clé puisque le BR et l'EPDM qui ont quasiment les mêmes cinétiques d'infiltration ont aussi la même cinétique d'érosion à même contrainte imposée. Cela signifie aussi qu'au premier ordre, les caractéristiques rhéologiques macroscopiques (notamment ici l'élasticité) ne jouent pas sur l'érosion. Pourtant une étude récente [AST 03] effectuée dans des fluides modèles d'élasticités différentes a montré que l'élasticité ralentissait l'érosion. Notre résultat ne confirme pas cette hypothèse. Nous allons voir pourquoi.

##### (b) Effet de l'élasticité sur le mouvement de l'amas

Considérons la rotation d'un amas de noir de carbone dans les deux matrices EPDM et BR. On sait que l'élasticité ralentit la rotation de l'amas [BAR 75, GAU 71, ISO 96, LEA 75, AST 03]. On l'a vérifié en mesurant les périodes de rotation des amas dans les différentes matrices. L'élasticité est estimée à l'aide du nombre de Weissenberg pour un fluide de Maxwell qui est le rapport entre le module élastique et le module visqueux. Plus il est grand, plus la matrice est élastique. Expérimentalement, la période de rotation de la charge peut être mesurée en suivant sa rotation grâce à de petites imperfections à sa surface. Le tableau suivant rappelle l'élasticité des deux élastomères.

	BR	EPDM
$G'/G''$ ( $5s^{-1}$ )	1,23	0,88

Tableau 4.II- 8 : Estimation de l'élasticité de l'EPDM et du BR



La Figure 4.II-22 montre les périodes de rotation mesurées dans les différentes matrices élastomères. La période de rotation dans un fluide newtonien (PDMS) a été ajoutée à titre de comparaison. Cette période selon Jeffery [JEF 22] est inversement proportionnelle au taux de cisaillement appliqué pour un fluide newtonien :  $T_r = 4\pi/\dot{\gamma}$ . Les mesures ont été effectuées au même taux de cisaillement.

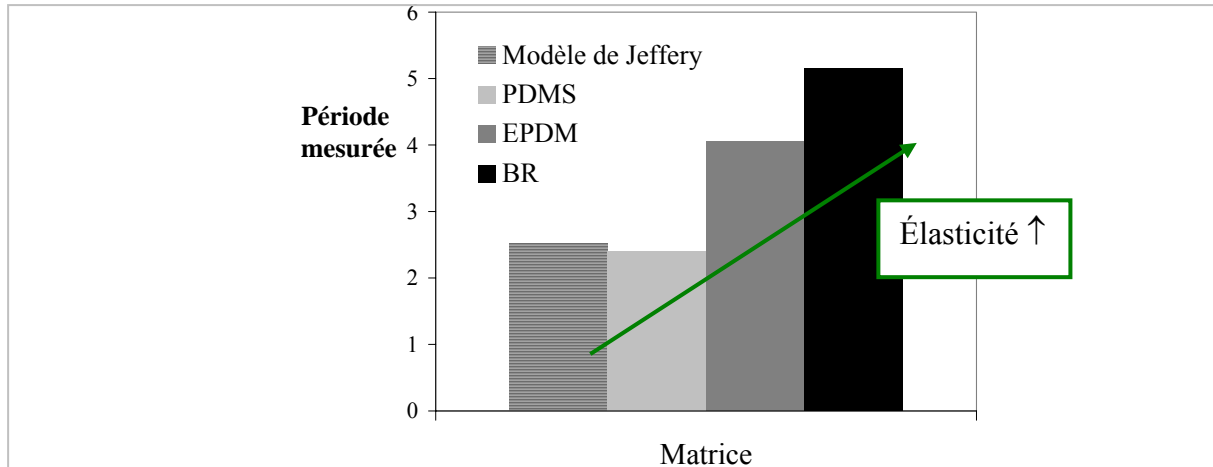


Figure 4.II- 22 : Périodes de rotation mesurées dans les différentes matrices à  $\dot{\gamma} = 5\text{s}^{-1}$

On constate que le PDMS suit bien la loi de Jeffery comme les liquides newtoniens. En outre pour les élastomères, plus l'élasticité est importante, plus la période de rotation augmente : le mouvement est ralenti.

Ainsi, l'élasticité ralentit bien le mouvement de la charge.

Comme l'EPDM est moins élastique que le BR, l'amas de noir de carbone tourne plus vite dans l'EPDM que dans le BR à même contrainte et déformation imposée. C'est d'ailleurs pour cela qu'à même taux de cisaillement, on a « l'impression » que l'érosion se fait plus vite et même différemment dans les deux élastomères car les traînées de noir sont convectées plus vite dans la direction de l'axe de vorticité (Figure 4.II-6). Comme l'amas tourne plus vite à même déformation impos e, il fait plus de tours et « voit » donc plus souvent une contrainte maximale à 45  par rapport à l'amas qui tourne dans le BR. On s'attend alors à ce que son érosion soit acc l r e et qu'ainsi l'élasticité ralentisse l'érosion.

(c) Effet de l'élasticité sur la contrainte normale exercée sur l'amas

Mais l'étude d'Astruc a également montré par une simulation numérique par éléments finis que la contrainte hydrodynamique maximale à 45  qui cause le détachement des agrégats et donc

l'érosion dépend elle aussi de l'élasticité de la matrice. En fait cette fois-ci la contrainte augmente avec l'élasticité.

Ainsi, l'élasticité a pour effet d'accélérer l'érosion puisque la contrainte appliquée est supérieure.

(d) Effet de l'élasticité sur l'érosion

On conclut que comme l'élasticité :

- d'un côté ralentit la rotation et donc diminue la déformation subie,
- mais d'un autre côté augmente la contrainte appliquée,

globalement l'élasticité peut ne pas avoir d'effet sur l'érosion, si la rotation et la contrainte sont les seuls paramètres qui entrent en jeu et se compensent.

En fait, dans l'EPDM, qui est moins élastique, l'amas est soumis plus souvent à la contrainte maximale (car il effectue plus de tours) mais cette contrainte maximale est moins élevée. Dans le BR, à même quantité de déformation appliquée, l'amas voit moins souvent la contrainte maximale mais elle est plus élevée. C'est pourquoi les mêmes cinétiques d'érosion sont obtenues pour le BR et l'EPDM.

Cela est possible car :

- la variation de la quantité érodée avec la contrainte ou la quantité de déformation est identique ( $R_0^3 - R_t^3 \propto \gamma \times \tau$ ),
- et l'effet de l'élasticité sur la période et sur la contrainte sont les mêmes (c'est à peu près le cas d'après les données d'Astruc).

Astruc *et al.* [AST 03] ont observé qualitativement que l'érosion était diminuée quand l'élasticité est plus forte. Ces observations étant réalisées à mêmes déformation et contrainte, le fait que l'érosion soit ralentie n'est qu'une impression à cause de la rotation de l'amas qui est moins rapide. C'est le même phénomène qui se produit dans notre étude lorsqu'on observe l'érosion dans le BR et l'EPDM.

## II.6 Conclusion et perspectives

L'effet de la structure et de la surface développée du noir de carbone sur son érosion dans un même élastomère SBR a pu être quantifié :

- Les résultats obtenus in-situ en érosion sont semblables à ceux de la littérature obtenus de manière indirecte ou a posteriori dans un mélangeur.
- La rupture semble être indépendante des caractéristiques du noir de carbone, alors que l'érosion elle en dépend. On peut affirmer que, à même rupture, c'est l'érosion qui conditionne l'état de dispersion final.
- Une courbe maîtresse d'érosion est obtenue valable pour toute contrainte et taille initiale d'amas et pour tout noir de carbone :  $R_0^3 - R_t^3 = \alpha (\tau - \tau_c^{\text{Erosion}}) \dot{\gamma} t$ , avec  $\alpha = f(\text{structure, surface})$
- Plus la surface développée du noir de carbone est élevée, plus l'érosion est ralentie. Plus la structure du noir de carbone est élevée, plus l'érosion est rapide.
- Une loi empirique est proposée pour l'expression du coefficient  $\alpha$  en fonction des caractéristiques du noir de carbone.

L'effet de l'élastomère sur l'érosion a été qualitativement déterminé :

Que ce soit dans le SBR, le BR ou l'EPDM, on obtient la même courbe maîtresse d'érosion mais avec des paramètres ( $\tau_c^{\text{erosion}}, \alpha$ ) qui dépendent de l'infiltration. En comparant l'érosion entre un BR et un SBR ayant la même rhéologie, il semble que l'érosion ne dépende pas de la nature chimique de l'élastomère mais de la taille des chaînes qui le composent, paramètre qui modifie la capacité à infiltrer la charge. En effet le BR s'érode plus vite que le SBR car ses chaînes ont pénétré à l'intérieur de l'amas alors que celles du SBR non.

- L'effet de l'infiltration a pu alors être quantifié pour le BR. 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.

Nos résultats sont qualitativement semblables à ceux de la littérature obtenus pour des fluides newtoniens, à savoir que plus la quantité infiltrée est importante et plus le taux d'érosion est élevé.

On propose une loi d'érosion empirique  $R_0^3 - R_t^3 = k \dot{\gamma} t$  avec  $k=f(\delta_i/R_0)$ .

- L'effet de l'élasticité a été étudié en comparant l'érosion dans le BR et l'EPDM à même degré d'infiltration. Il semble que l'élasticité augmente la contrainte maximale appliquée ce qui accélère l'érosion mais que l'amas subit cette contrainte maximale moins souvent (période de rotation plus longue), ce qui fait que globalement ces deux effets semblent se compenser, et que l'élasticité n'a pas d'effet sur l'érosion.

Ainsi la dispersion dépend de la force de cohésion et de la manière dont est transmise la force hydrodynamique dans l'amas. Et l'infiltration joue sur ces deux facteurs. L'infiltration menée par les forces capillaires change les caractéristiques de l'amas. La cohésion est renforcée par les ponts liquides. Enfin, le rapport entre la vitesse d'infiltration et la vitesse d'érosion est un paramètre essentiel contrôlant l'effet de l'infiltration sur la cinétique d'érosion.

# CHAPITRE 5 :

## ÉTUDE DES MÉCANISMES DE DISPERSION

### EN MILIEU CONCENTRÉ

#### – COMPARAISON RHEO-OPTIQUE / MÉLANGEURS

- I.** Étude rhéo-optique qualitative et quantitative des mécanismes de dispersion en milieu concentré d'un amas de noir de carbone dans un polymère..... 125
- II.** Étude de la dispersion de manière indirecte dans un viscosimètre Mooney dans un élastomère concentré en noir de carbone..... 139
- III.** Simulation de la dispersion dans un mélangeur industriel..... 149

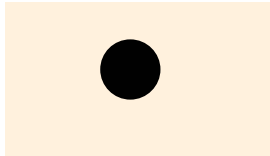


## CHAPITRE 5 :

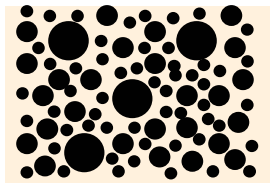
### ÉTUDE DES MÉCANISMES DE DISPERSION

#### EN MILIEU CONCENTRÉ

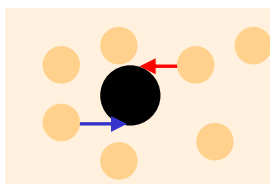
#### – COMPARAISON RHÉO-OPTIQUE / MÉLANGEURS



Le chapitre précédent était dédié à la dispersion d'un amas isolé de noir de carbone. Les mécanismes d'érosion et de rupture ont pu être quantifiés pour différents noirs et élastomères.

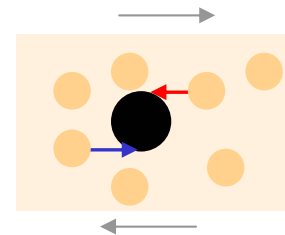


Or dans le mélangeur, le noir de carbone est présent à près de 20% et plus en volume. Pour mieux faire le lien entre la rhéo-optique et ce qui se passe en mélangeur, il fallait réussir à observer la dispersion du noir de carbone en milieu concentré. Il s'agit là de notre troisième axe de recherche.



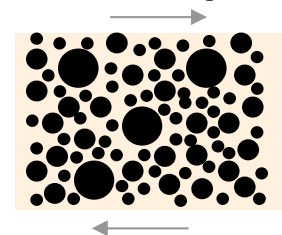
Il est traité dans ce chapitre en utilisant des billes de verre transparentes qui permettent de visualiser l'amas de noir de carbone sous cisaillement même si la matrice est fortement chargée. Cela n'avait jamais été réalisé auparavant.

Un premier paragraphe montre les résultats concernant la dispersion d'un amas de noir de carbone dans une matrice polymère chargée de billes de verre. Les mécanismes de rupture et érosion par collision deviennent prépondérants. L'effet de la fréquence de collision sur le taux d'érosion a été mis en évidence dans un fluide de faible viscosité.



A l'issue de cette étude, on connaît l'effet de la concentration sur la cinétique de dispersion pour un cisaillement simple. Le second paragraphe s'inscrit alors naturellement dans la logique de cette étude en posant la question suivante : l'étude rhéo-optique peut-elle rendre compte des mêmes phénomènes que ceux ayant lieu en mélangeur?

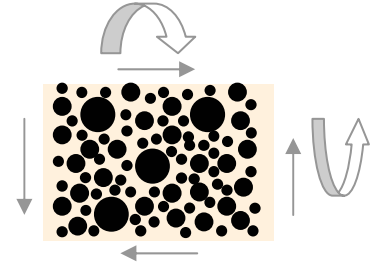
Pour y répondre, une étude de dispersion a été réalisée à posteriori dans un viscosimètre Mooney où l'écoulement est, comme en rhéo-optique, simple mais où le noir de carbone est présent en forte concentration.



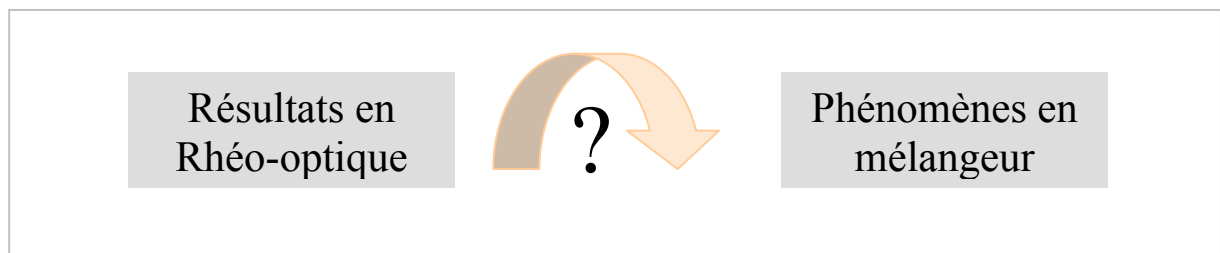
Cette étude permet de comparer les cinétiques de dispersion obtenues de manière indirecte en concentré à celles en rhéo-optique pour un amas isolé mais toutes deux dans un écoulement de cisaillement comparable.

Il restait alors à nous assurer qu'une étude en cisaillement simple rend bien compte de ce qui se passe en mélangeur où l'écoulement est bien plus complexe...

La rhéo-optique peut-elle rendre compte de ce qui se passe dans le mélangeur ou tout au plus aider à la compréhension des phénomènes? Voilà l'objet du dernier paragraphe. Dans une troisième étape, on a ainsi développé un modèle de mélangeage à partir des lois cinétiques obtenues en rhéo-optique. Ce modèle permet de prévoir la dispersion dans un mélangeur. Cette prévision est comparée à une cinétique réelle de dispersion en mélangeur industriel.



On verra que grâce à nos résultats en rhéo-optique, il est possible de simuler la dispersion au cours d'une opération de mélangeage et ainsi répondre au problème industriel posé en début de thèse.



# I Étude rhéo-optique qualitative et quantitative des mécanismes de dispersion en milieu concentré d'un amas de noir de carbone dans un polymère

## I.1 Résumé

Le travail présenté ici concerne l'étude rhéo-optique qualitative des mécanismes de dispersion d'un amas de noir de carbone en milieu concentré. Les essais consistent à observer le comportement d'un amas de noir de carbone parmi des billes de verres dans une matrice polymère. La collision devient le mode de dispersion dominant. De nouveaux mécanismes de dispersion tels l'érosion par friction entre les particules ainsi que la rupture par compression d'un amas entre deux autres ont pu être identifiés. Des cinétiques d'érosion par friction ont pu être quantifiées : l'érosion est accélérée et cette accélération est proportionnelle à la fréquence de collision de l'amas de noir de carbone cible avec les particules projectiles.

## I.2 Introduction

Atteindre une bonne dispersion pour mieux renforcer le matériau dépend du comportement de l'élastomère, de la charge, de leurs interactions et de la procédure de mélangeage. Comprendre le processus de mélangeage requiert la considération de tous ces aspects et notamment :

- 1- des contraintes et déformations appliquées sur la charge transmises par la matrice environnante,
- 2- un noir de carbone avec des caractéristiques spécifiques,
- 3- un comportement particulier de l'élastomère,
- 4- l'addition d'une huile,
- 5- un écoulement complexe dans le mélangeur,
- 6- une forte concentration en charge.

Le premier point 1- a été abordé au Chapitre 4.1, en étudiant la cinétique de dispersion pour un couple donné {noir de carbone / élastomère}. L'effet de la déformation et de la contrainte appliquées a pu être quantifié. A l'issue de cette étude, une courbe maîtresse d'érosion a été donnée pour le couple {N234/SBR}.

Le second point 2- a été abordé dans le Chapitre 4.2 avec l'étude de l'effet de la surface et de la structure du noir de carbone sur la cinétique d'érosion et les paramètres de sa courbe maîtresse en variant le noir de carbone dans un même élastomère.

Le troisième point a aussi été traité au Chapitre 4.2 avec l'étude de la nature de l'élastomère sur la cinétique d'érosion et les paramètres de la courbe maîtresse pour un même noir de carbone. Des cinétiques ont été obtenues dans 3 élastomères différents : SBR, BR, EPDM. L'infiltration de l'élastomère dans la charge se révèle alors être un paramètre clé mais pas l'élasticité.



Le point 4- a fait l'objet de nombreuses études et nous l'avons traité au Chapitre 3. Les huiles de faibles viscosités pénètrent rapidement dans les porosités et empêchent l'érosion des amas.

Ainsi les points 5- et 6- restent encore à étudier car les courbes maîtresses d'érosion obtenues sont valables pour toute contrainte, déformation, noir de carbone, élastomère mais pour un amas isolé et un cisaillement simple. Pourtant en mélangeur, le noir de carbone est présent en grand nombre. Les mécanismes sont-ils toujours les mêmes lorsque les amas de noir de carbone sont susceptibles cette fois d'entrer en collision ?

Pour tenter de répondre à la question soulevée par le point 6-, on propose dans ce qui suit d'observer en direct le comportement d'un amas de carbone en milieu concentré avec des billes de verre, ce qui n'avait jamais été fait auparavant.

### I.3 Littérature : Dispersion en milieu concentré

Seyvet et Navard [**SEY 01b**] sont les seuls à avoir étudié avec la rhéo-optique les mécanismes de dispersion en milieu semi-concentré avec de la silice dans un fluide newtonien. Un nouveau mécanisme de détachement de petits fragments après collision a pu être mis en évidence. Ces détachements apparaissent lors de l'impact entre l'amas cible et l'amas projectile (Figure 5.I-1) et à des contraintes inférieures à celles normalement nécessaires pour disperser un amas isolé dans un fluide.

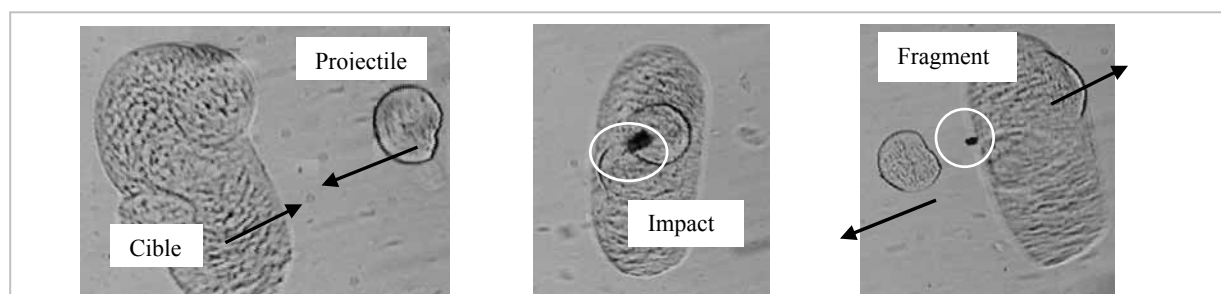


Figure 5.I- 1 : Mécanisme de détachement par collision, d'après [**SEY 01b**]

Des mesures de turbidité ont été effectuées pour mesurer la concentration en fragments pour différents taux de cisaillement appliqués importants car il n'est alors plus possible d'observer ce qui se passe dans la matrice. Ce sont des mesures « indirectes » mais elles ont le mérite d'être quantitatives :

- Plus le taux de cisaillement est important, plus l'intensité transmise par l'échantillon est faible et donc plus la concentration en fragments est importante.
- Les auteurs trouvent une relation linéaire entre la concentration en fragments ou la turbidité et le carré du taux de cisaillement (Figure 5.I-2).

Cette relation est justifiée par le fait que la quantité de fragments détachés dépend de la fréquence de collision et de la contrainte appliquée. Les deux étant fonctions du taux de cisaillement, on obtient : Concentration en fragments  $\propto \dot{\gamma}^2$ .

- Enfin des photos prises en microscopie à transmission prouvent que les fragments détachés après impact ne sont pas des agrégats mais des morceaux d'amas.

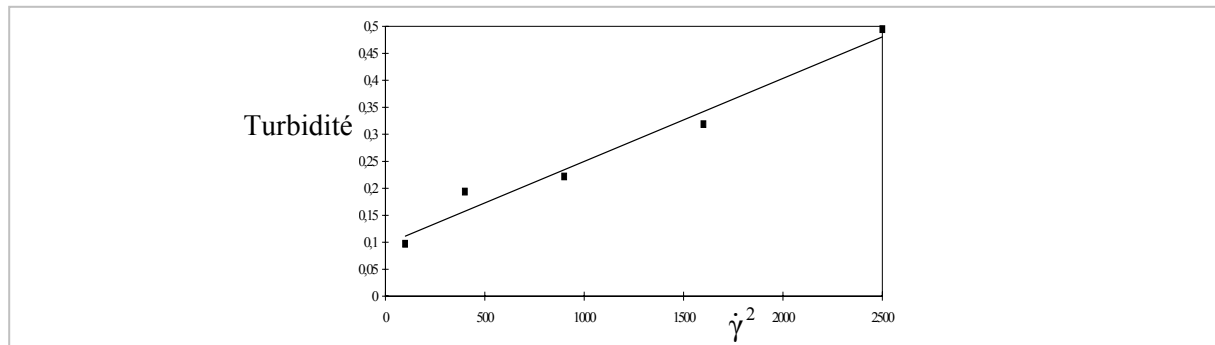


Figure 5.I- 2 : Relation entre la turbidité et le taux de cisaillement au carré [SEY 01b]

Des études indirectes en mélangeur indiquent quant à elles que la dispersion augmente avec le taux de noir [COT 84]. Des observations en microscopie optique des mélanges après extraction confirment que les noirs se dispersent mieux et plus rapidement dans les mélanges à forts taux de charges. Les auteurs expliquent ce phénomène par l'augmentation de la viscosité moyenne due aux charges en plus grande quantité et donc à l'augmentation de la contrainte de cisaillement qui en résulte.

On est aussi en droit de se demander si cet effet de la concentration sur la dispersion n'est pas dû aux collisions plus fréquentes lorsque les charges sont nombreuses, collisions qui provoqueraient plus de détachements de fragments.

Il faut alors déterminer les mécanismes de dispersion par collision en milieu concentré en rhéoptique et les quantifier pour différentes concentrations de charge.

Au contraire, la littérature regorge d'études sur la collision de bulles, gouttes ou colloïdes. Des taux de collision ont pu être quantifiés. Mais ces études ont surtout pour but de quantifier la réagglomération des objets qui entrent en collision comme la floculation plutôt que leur rupture. Il n'y a rien sur l'effet du taux de collision sur la dispersion d'amas.

Smoluchowski [SMO 17] le premier donne l'expression de la fréquence de collision  $v_{\text{collision}}$  pour un écoulement de cisaillement simple :  $v_{\text{collision}} = \frac{32}{3} \dot{\gamma} R^3 n$ ,

avec  $\dot{\gamma}$  le taux de cisaillement, R le rayon des projectiles et n le nombre de projectiles par unité de volume. Cette expression a été de nombreuses fois validée et reprise dans la littérature.

#### I.4 Partie expérimentale

Le dispositif expérimental (contra-rotatif) est le même qu'au Chapitre 4.

Il est impossible d'étudier la dispersion d'un amas de noir de carbone en rhéo-optique en milieu concentré en mettant de nombreux amas dans la matrice puisque l'on ne voit plus rien (tout est noir). Nous voulions un milieu concentré en charges de taille uniforme et transparentes, c'est pourquoi nous avons utilisé des billes de verre calibrées pour remplacer les amas de noir de carbone projectiles. La description de ces billes figure dans le Chapitre 2 §I.2.4.

Enfin un fluide Newtonien (PDMS 47V1000000) et un élastomère (SBR) ont été employés comme matrice. Leurs propriétés sont données dans le Chapitre 2 §I.1.

#### I.4.1 PROCEDURES EXPERIMENTALES

Les échantillons observés se présentent sous forme de sandwich avec un seul amas de noir de carbone introduit entre deux films d'élastomère chargé avec des billes de verre en grande quantité (Figure 5.I-3). Cet échantillon est ensuite introduit dans l'entrefer entre les deux plans en verre. Les observations sont effectuées à 140 °C pour l'élastomère SBR et à température ambiante pour le PDMS.

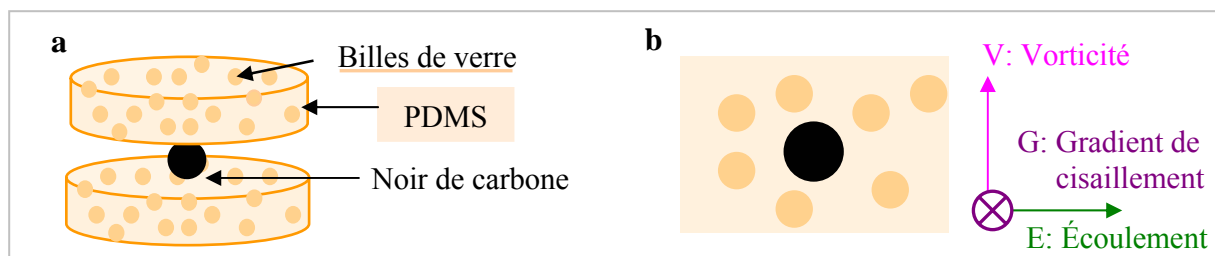


Figure 5.I- 3 : Schéma de l'échantillon pour la rhéo-optique en concentré  
(a) sandwich (b) ce qu'on visualise à l'écran

En ce qui concerne les mélanges billes-polymères :

- pour le mélange PDMS (à faible viscosité)-billes, on a utilisé une spatule pour remuer le tout,
- alors que pour le mélange SBR-billes, le mélangeur Rheomix (cf. Chapitre 2 §II.2.1) a été employé à 100 °C et 10 rpm.

Les différents mélanges effectués sont détaillés dans le tableau suivant. On précise la notation des essais :

$M_{\text{Diamètre des billes en } \mu\text{m}}^{\text{Concentration volumique des billes en \%}}$  avec M pour la matrice fluide et N pour l'élastomère.

Mélanges	Billes		Polymères
	Diamètre des billes D ( $\mu\text{m}$ )	Concentration volumique c (%)	
$M_{50}^{10}$	50	10	PDMS
$M_{50}^{30}$	50	30	PDMS
$M_{80}^{10}$	80	10	PDMS
$N_{50}^{10}$	50	10	SBR

Tableau 5.1- 1 : Caractéristiques des différents mélanges de l'étude en concentré

En comparant les cinétiques d'érosion obtenues pour  $M_{50}^{10}$  et  $M_{50}^{30}$ , on peut étudier l'effet de la concentration volumique à même taille de billes. Puis en comparant les cinétiques d'érosion obtenues pour  $M_{50}^{10}$  et  $M_{80}^{10}$ , on peut étudier l'effet de la taille des billes à même concentration volumique de billes.

La taille de l'amas de noir de carbone est de 100  $\mu\text{m}$ . Signalons que les concentrations volumiques de 10 à 30 % en volume correspondent aux concentrations volumiques de noir de carbone dans un mélange industriel. 20 % en volume de charges dans un mélange correspond à un mélange de 50 pce (50 g de charge pour 100 g d'élastomère) et 10 % correspond à 30 pce en noir de carbone.

## I.5 Résultats et discussion

### I.5.1 MÉCANISMES EN MILIEU CONCENTRÉ DANS UN FLUIDE NEWTONIEN

De part les difficultés expérimentales dans les élastomères (cf. Chapitre 4 §I.5.3.4), les mécanismes ont d'abord été étudiés dans le fluide newtonien (PDMS).

#### I.5.1.1 Identification des mécanismes de collision

Malgré les collisions entre le noir de carbone et les billes de verre, on n'observe pas de rupture de l'amas mais des détachements de fragments de différents ordres :

- l'érosion-contact (Figure 5.I-4) : la surface de l'amas de noir de carbone est endommagée suite à la friction résultant de l'impact avec un amas projectile, il s'ensuit le détachement d'un fragment, l'amas projectile, lui, reste tâché par le noir.

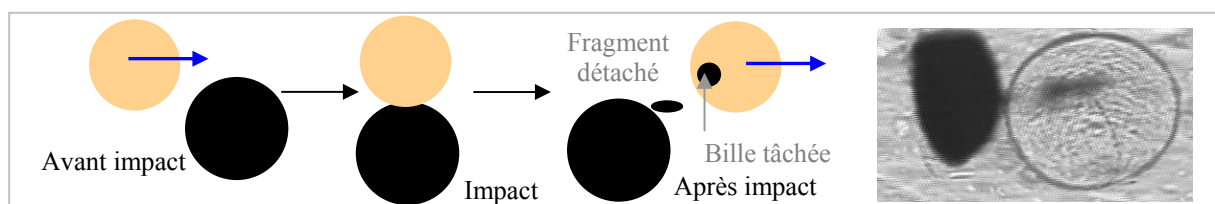


Figure 5.I- 4 : Schéma de l'érosion-friction ou érosion-contact

- l'érosion-sandwich (Figure 5.I-5) : cette fois, deux amas projectiles entrent en contact simultanément avec le noir de carbone, le prennent en sandwich et provoquent le détachement de fragments. Ce mécanisme est beaucoup plus rare.

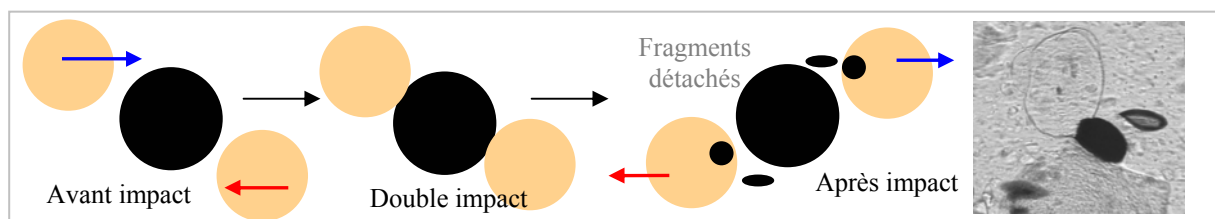


Figure 5.I- 5 : Schéma de l'érosion-sandwich

## I.5.1.2 Quantification de l'érosion –contact

Dans le PDMS 47V1000000, il est impossible de mesurer l'érosion d'un amas de noir de carbone isolé, car la contrainte appliquée est trop faible pour provoquer une érosion significative. Au contraire, grâce aux collisions, un amas en milieu concentré avec des billes de verre s'érode de manière significative (cf. Figure 5.I-6).

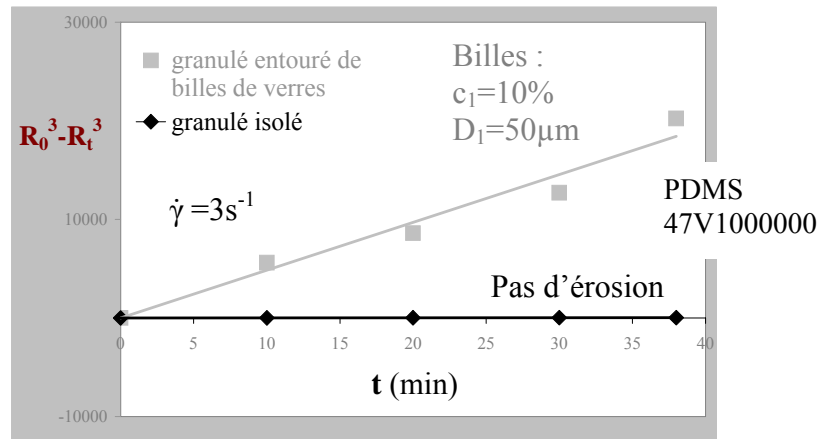


Figure 5.I- 6 : Comparaison de l'érosion entre un amas de noir de carbone seul et en milieu concentré

En ajoutant des billes de verre, on augmente certes la viscosité de la matrice mais de peu (cf. **Annexe 5.I-1**). On peut au maximum doubler la contrainte, mais même à cette valeur, on n'a pas observé d'érosion sur un amas isolé de noir de carbone dans le PDMS. Donc l'érosion qui se produit ici en milieu concentré est le seul résultat des collisions ou frictions car l'érosion générée par la force hydrodynamique est négligeable. Cette érosion-contact est quantifiable lorsque l'amas subit plusieurs de ces collisions successivement.

Ces collisions étant nombreuses, il est impossible de les compter expérimentalement et donc de relier le nombre de collisions à la quantité érodée.

Par contre, il est intéressant et réalisable d'étudier l'effet de la fréquence des collisions et donc de leur nombre [SMO 17] sur la quantité érodée en jouant sur le taux de cisaillement, la taille des projectiles et leur nombre. C'est l'objet de ce qui suit.

## I.5.1.2.1 Effet du taux de cisaillement sur la cinétique d'érosion

Des cinétiques d'érosion ont été effectuées pour différents taux de cisaillement  $\dot{\gamma} = 3, 6, 10$  et  $16 \text{ s}^{-1}$  à concentration et diamètre de billes fixés (mélange  $M_{50}^{10}$ ,  $c_1 = 10 \%$ ,  $D_1 = 50 \mu\text{m}$ ). La Figure 5.I-7 représente donc la variation du volume érodé en fonction du temps pour ces différents taux de cisaillement. Notons bien que l'on a tracé la cinétique en volume érodé car c'est la loi d'érosion qui a été trouvée précédemment (cf. Chapitre 4.I).

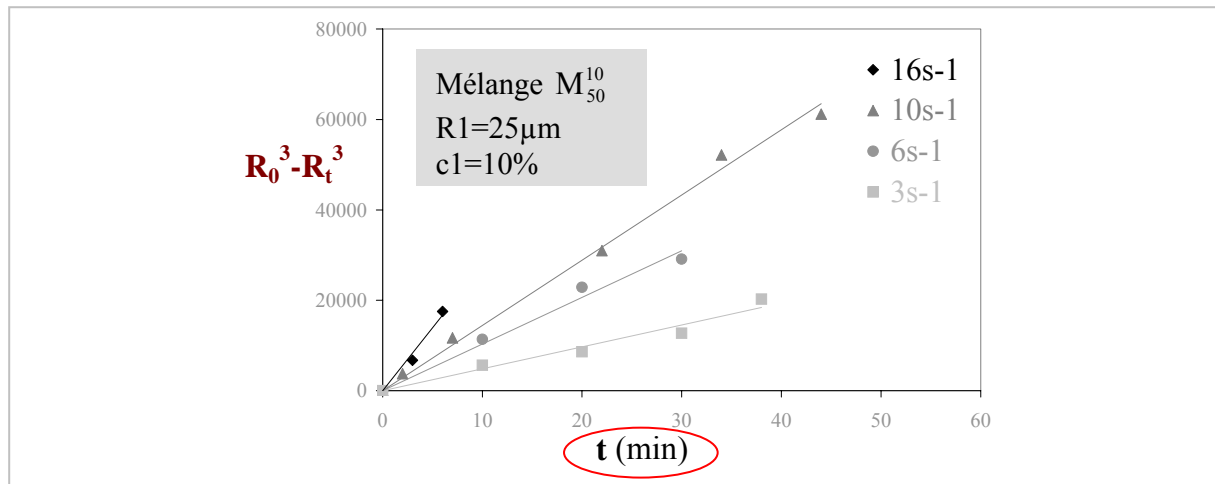


Figure 5.I- 7 : Effet de  $\dot{\gamma}$  sur la cinétique d'érosion du noir de carbone dans le PDMS à taille et nombre de billes fixés

On constate que plus le taux de cisaillement est important et plus le volume érodé augmente. La variation du taux d'érosion en fonction du taux de cisaillement se trouve en Figure 5.I-8.

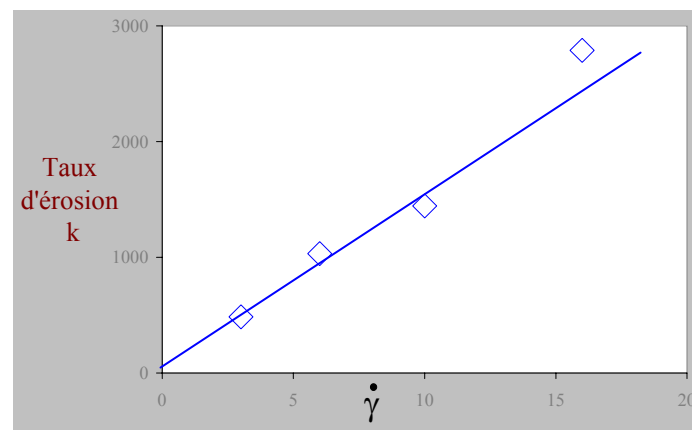


Figure 5.I- 8 : Effet du taux de cisaillement sur le taux d'érosion du noir de carbone en milieu concentré

Ainsi le taux d'érosion est proportionnel au taux de cisaillement : Taux d'érosion  $k \propto \dot{\gamma}$ .

Dans le cas présent, le taux d'érosion augmente avec le taux de cisaillement car le nombre de collisions est plus grand quand le taux de cisaillement augmente (cf. § I.5.1.2). Le fluide étant quasi-newtonien, la viscosité et donc la contrainte hydrodynamique ne change pas beaucoup avec le taux de cisaillement.

Il est intéressant de noter que si l'on trace les cinétiques précédentes en fonction de la déformation (Figure 5.I-9), celles-ci sont superposées. C'est logique puisque à même déformation, l'amas de noir de carbone voit passer près de lui la même quantité de matière et donc le même nombre de projectiles.

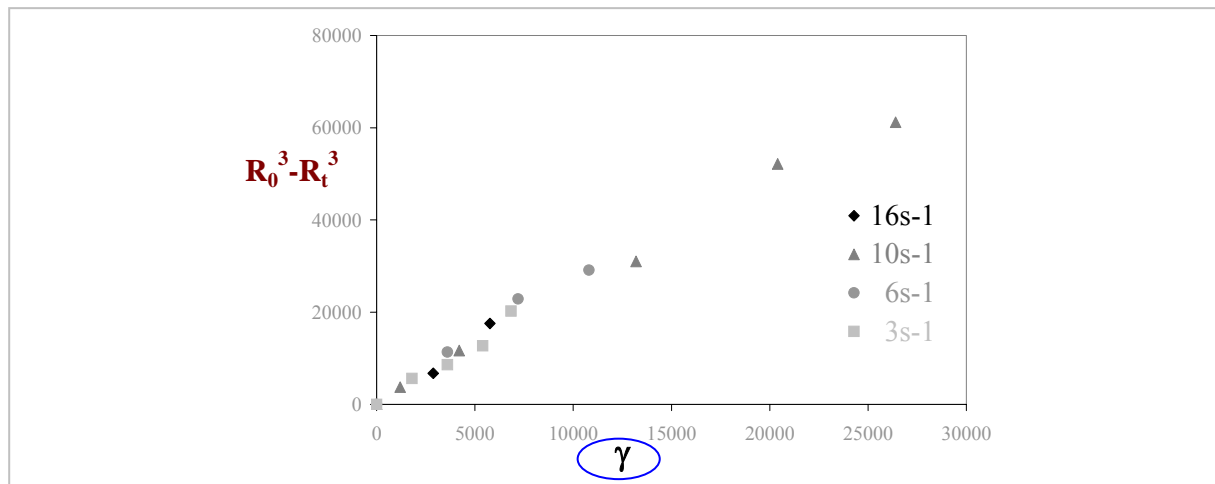


Figure 5.I- 9 : Effet de  $\dot{\gamma}$  sur la cinétique d'érosion du noir de carbone en fonction de la quantité de déformation dans le PDMS à taille et nombre de billes fixés

#### I.5.1.2.2 Effet de la concentration

Des cinétiques d'érosion ont été effectuées pour deux concentrations différentes en billes, mais à même taille de billes ( $c_1 = 10\%$  et  $c_2 = 30\%$ ,  $D_1 = 50\ \mu\text{m}$ ). La Figure 5.I-10 montre des images illustrant les deux concentrations.

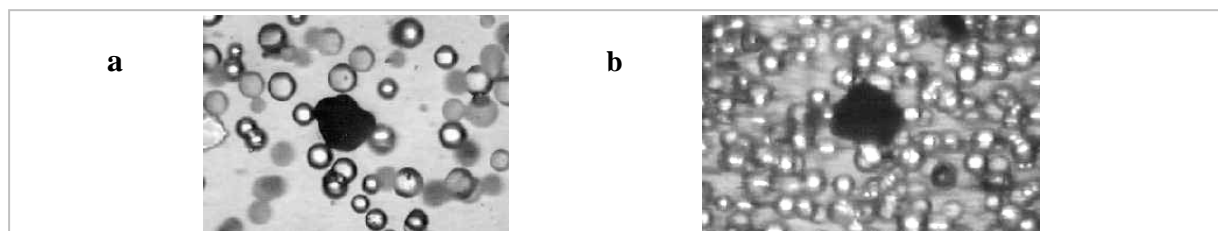


Figure 5.I- 10 : Effet de la concentration en billes sur l'érosion (a)  $c_1=10\%$  (b)  $c_2=30\%$

Comme :  $c = \frac{\text{volume des billes}}{\text{volume total du mélange}} = \frac{\text{nombre de billes} \times \text{volume d'une bille}}{\text{volume total du mélange}}$ , on a :  $c \propto n$ .

Étudier l'effet de la concentration volumique revient donc à étudier l'effet du nombre de billes par unité de volume sur la cinétique d'érosion.

La Figure 5.I-11 présente les différentes cinétiques obtenues. On constate que plus la concentration est importante et plus le volume érodé est important.

Pour chaque concentration, on a travaillé à trois taux de cisaillement différents :  $\dot{\gamma} = 3, 6$  et  $10\ \text{s}^{-1}$ .

En traçant les données en fonction de la déformation, on constate bien que pour chaque concentration, les courbes d'érosion sont superposées quel que soit le taux de cisaillement ce qui confirme les résultats du paragraphe précédent.

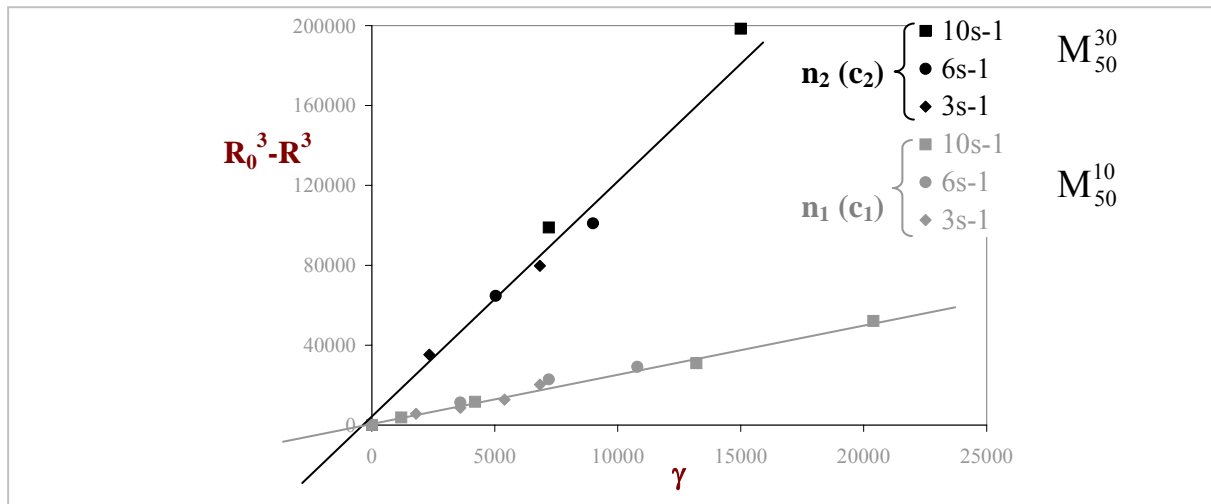


Figure 5.I- 11 : Effet de la concentration ou nombre de billes sur la cinétique d'érosion du noir de carbone dans le PDMS à taille et taux de cisaillement fixés

La Figure 5.I-12 représente la variation du taux d'érosion en fonction de la concentration. On constate que le taux d'érosion est proportionnel à la concentration et donc au nombre de billes. C'est normal puisque plus la concentration volumique est élevée, plus le nombre de billes augmente et donc plus le noir de carbone a de chance d'entrer en collision avec les billes.

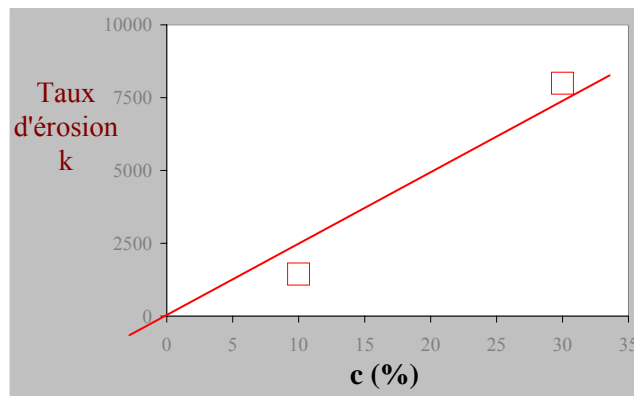


Figure 5.I- 12 : Effet de la concentration sur le taux d'érosion du noir de carbone en milieu concentré

Ainsi : Taux d'érosion  $k \propto c \propto n$ .

### 1.5.1.2.3 Effet de la taille des billes

(a) Effet de la taille de la bille à même concentration en billes

Des cinétiques d'érosion ont été mesurées pour deux tailles de billes différentes ( $D_1 = 50 \mu\text{m}$  et  $D_2 = 80 \mu\text{m}$ ) à même concentration. La Figure 5.I-13 montre des images illustrant les deux tailles de billes.



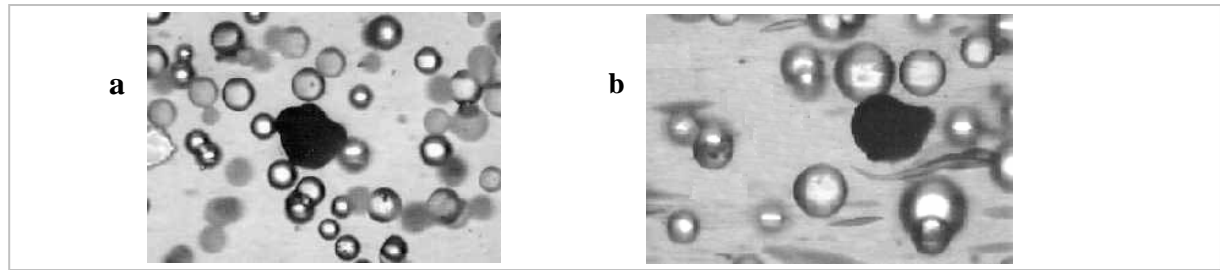


Figure 5.I- 13 : Effet de la taille des billes projectiles sur l'érosion (a)  $R_1=50 \mu m$  (b)  $R_2=80 \mu m$

Le graphique suivant (Figure 5.I-14) présente les cinétiques obtenues pour les deux tailles de billes. Comme précédemment, des mesures ont été faites à différents taux de cisaillement et les cinétiques d'érosion se superposent bien pour chaque taille de bille.

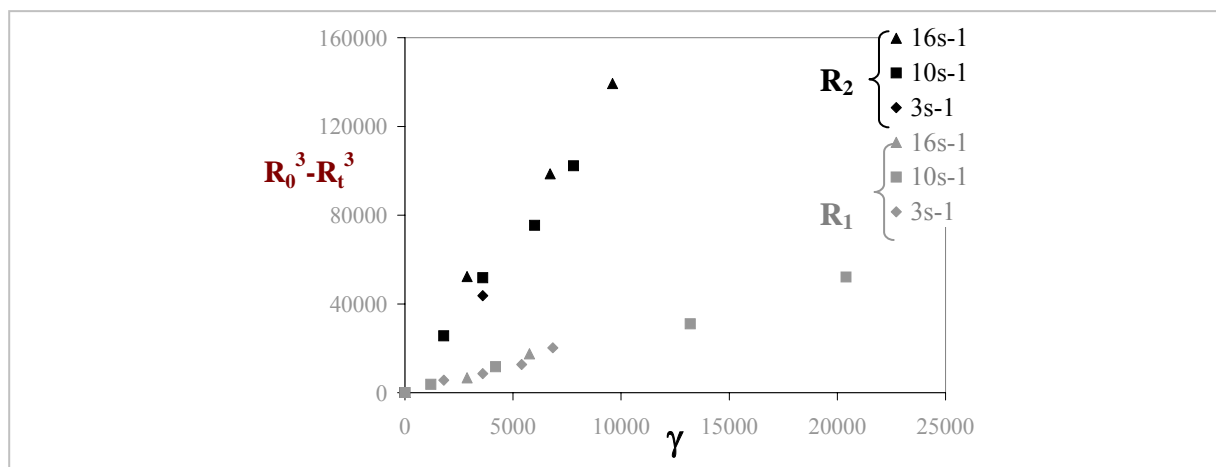


Figure 5.I- 14 : Effet de la taille sur la cinétique d'érosion du noir de carbone en déformation dans le PDMS 1000 à concentration en billes fixée

On constate que plus la taille de la bille est importante et plus le volume érodé est grand. En Figure 5.I-15 est représentée la variation du taux d'érosion en fonction de la taille des billes à même concentration.

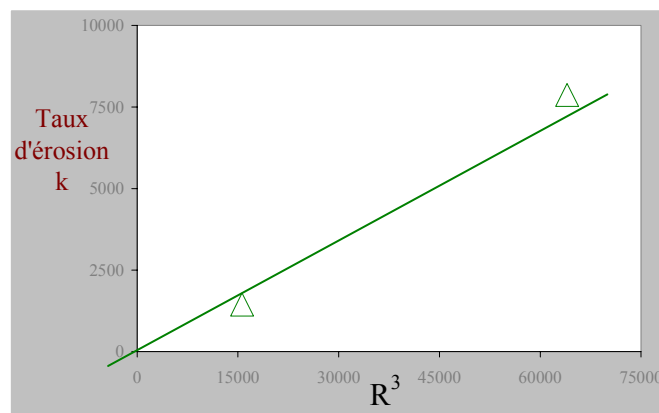


Figure 5.I- 15 : Effet de la taille sur le taux d'érosion du noir de carbone à même concentration en billes

On constate que le taux d'érosion est proportionnel à la taille au cube de billes à même concentration.

**Taux d'érosion  $k \propto R^3$  à même concentration**

Ce résultat est difficile à interpréter car on a réalisé les essais à même concentration et non à même nombre de billes. On peut néanmoins déduire ce qui se passe à même nombre de billes grâce au calcul suivant.

(b) Effet de la taille de la bille à même nombre de billes

La concentration  $c$  se définit comme :  $c = \frac{\text{volume occupé par les billes}}{\text{volume de l'échantillon}} = \frac{V_{bt}}{V_e}$ .

Le volume total de billes s'écrit :  $V_{bt} = \text{Volume d'une bille} \times \text{nombre de billes} = V_b \times n_{be}$ .

Dans nos deux essais, nous nous sommes placés à même concentration  $c_1=c_2$  donc  $n_1 R_1^3 = n_2 R_2^3$ .

D'après l'expression de la fréquence de collision, on aurait dû avoir le même taux d'érosion dans les deux cas car  $v_1 = v_2$ .

Or cela ne correspond pas à nos résultats puisque le taux d'érosion est proportionnel au volume des billes.

Néanmoins ce résultat s'explique si l'énergie de collision est considérée. Celle-ci est proportionnelle à la masse des projectiles. A même nombre de collisions, si les projectiles sont plus gros, leur masse est plus importante et donc l'énergie de collision résultante sera plus forte. Comme la masse du projectile est proportionnelle au volume de ce dernier, il est ainsi normal de trouver un taux d'érosion proportionnel au volume des billes.

Par conséquent, on peut déduire que : **Taux d'érosion  $k \propto R^6$  à même nombre de billes**

Parce qu'ils sont plus gros, les projectiles de grande taille ont plus de chance de rencontrer le noir de carbone et donc de l'éroder. En outre l'énergie résultante du choc étant proportionnelle à la masse, l'érosion est plus importante. Ainsi le taux d'érosion est « doublement » affecté par le volume des projectiles :  $(R^3)^2=R^6$ .

I.5.1.3 Effet de la fréquence de collision sur la cinétique

D'après les résultats expérimentaux précédents, le taux d'érosion 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.

**Taux d'érosion  $k \propto \dot{\gamma} \times R^6 \times n$**

Cette expression peut également se mettre sous la forme : Taux d'érosion  $k \propto \dot{\gamma} \times R^3 \times n \times R^3$ ,

soit : **Taux d'érosion  $k \propto v_{\text{collision}} \times \text{masse des projectiles}$**

#### I.5.1.4 Discussion et conclusion

L'érosion d'un amas de noir de carbone dans le PDMS fortement chargé en billes de verre est due aux chocs avec les autres projectiles et non à la force hydrodynamique car elle est trop faible pour provoquer l'érosion dans les conditions dans lesquels on a travaillé même si le fait de charger le polymère augmente un peu sa viscosité.

Le taux d'érosion par collision est proportionnel à la fréquence de collisions que multiplie la masse des projectiles.

L'érosion étant due aux chocs, il est normal de trouver un taux d'érosion proportionnel au taux de collision. A chaque fois qu'un projectile entre en contact avec l'amas de noir de carbone, il use sa surface et des fragments se détachent. De plus si les projectiles sont gros, l'énergie du choc est plus importante et donc la quantité érodée aussi.

Cette étude est sûrement applicable dans les autres polymères puisque le taux d'érosion est seulement fonction des billes et de leur fréquence de collision avec le noir de carbone. Cependant dans un élastomère comme le SBR, les forces hydrodynamiques développées sont assez fortes pour éroder le noir de carbone. Donc l'érosion devrait être à la fois due aux collisions et à l'hydrodynamique. C'est ce qu'on a tenté de vérifier dans ce qui suit.

### I.5.2 MÉCANISMES EN MILIEU CONCENTRÉ DANS UN ELASTOMÈRE

L'étude est beaucoup plus difficile dans un élastomère. Néanmoins quelques essais ont été réalisés.

#### I.5.2.1 Identification des mécanismes de collision dans le SBR

Les essais effectués mettent en évidence principalement deux mécanismes :

- le même mécanisme d'érosion contact que pour les fluides newtoniens (Figure 5.I-16),
- et un mécanisme de rupture si l'amas est pris en sandwich entre deux billes (Figure 5.I-17).

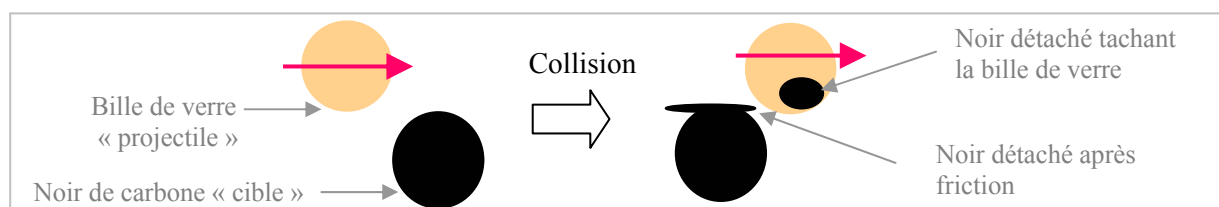


Figure 5.I- 16 : Schéma d'une séquence d'érosion par friction ou contact

Le second mécanisme est évidemment plus efficace. Il est surtout observé en début d'essai lorsque l'amas est gros. Par la suite, c'est l'érosion qui devient prédominante tout en fournissant des fragments beaucoup plus petits.

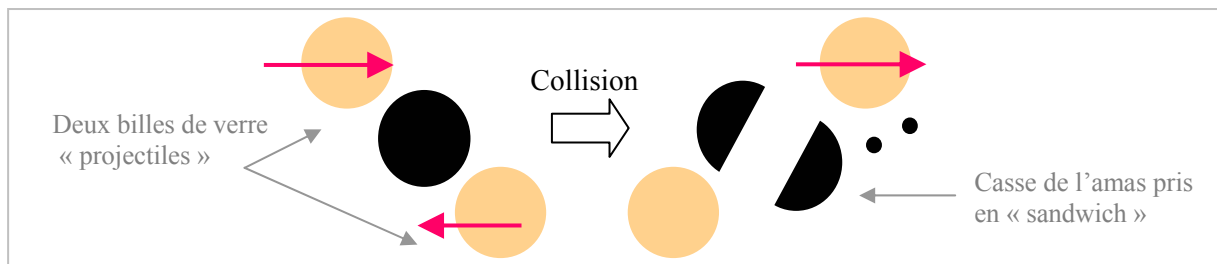


Figure 5.I- 17 : Schéma d'une séquence d'érosion par effet sandwich

### I.5.2.2 Quantification de l'érosion –contact

Une cinétique d'érosion d'un amas de noir de carbone a pu être quantifiée à  $12 \text{ s}^{-1}$  avec 10 % en volume de billes de verre de diamètre  $50 \mu\text{m}$ . Cette cinétique est représentée sur la Figure 5.I-18. A titre de comparaison, on a également tracé la cinétique obtenue en l'absence de billes de verre dans l'élastomère SBR à la même contrainte appliquée.

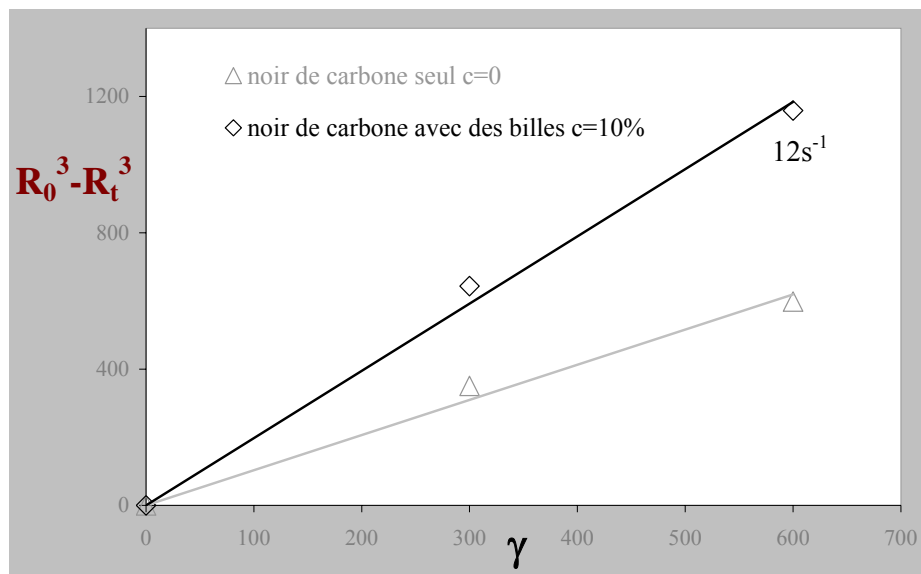


Figure 5.I- 18 : Cinétique d'érosion du noir de carbone dans le SBR chargé de billes de verre

L'essai est limité dans le temps car il est difficile de cisailer l'élastomère chargé (les difficultés expérimentales déjà rencontrées lors de l'étude sur un amas isolée sont décuplées). Ainsi la cinétique obtenue n'est pas une érosion complète et concerne un faible volume érodé. Néanmoins cet essai nous permet de dire que les collisions contribuent elles aussi à éroder l'amas de noir de carbone en plus de la force hydrodynamique. On a donc un taux d'érosion supérieur au taux d'érosion pour un amas seul qui est la combinaison des deux mécanismes.

Ainsi pour un élastomère, le taux d'érosion d'un amas en concentré est la superposition du taux d'érosion d'un amas isolé et du taux d'érosion dû aux collisions.

Si on arrive à déterminer le nombre de collisions subies par un amas de noir de carbone, il devrait être possible de connaître, pour une déformation donnée, la quantité érodée due aux collisions en milieu concentré et de la comparer à la quantité érodée pour un amas isolé dans le SBR. Ainsi, on pourrait peut-être déterminer si la collision est plus efficace ou non par rapport à l'hydrodynamique pour l'érosion.

## I.6 Conclusions

On a non seulement identifié les mécanismes de dispersion en milieu concentré d'un noir de carbone commercial N234 dans l'élastomère SBR mais aussi quantifié l'érosion en milieu concentré dans un fluide newtonien, ce qui n'avait jamais été réalisé auparavant. L'astuce est d'utiliser des billes de verre comme projectiles car elles sont transparentes et calibrées en taille.

Dans un fluide newtonien de faible viscosité, l'érosion est seulement due aux collisions qui ont lieu entre l'amas de noir de carbone et les divers projectiles car la force hydrodynamique appliquée est trop faible. Cette érosion-contact a pu être quantifiée en terme de volume érodé en fonction du temps pour différents tailles de billes, nombres de billes et taux de cisaillement.

On trouve que le taux d'érosion  $k$  est tel que :  $k \propto \dot{\gamma} \times R^6 \times n$

Or selon Smoluchowski [SMO 17], la fréquence de collision en cisaillement simple s'écrit :

$$v_{\text{collision}} \propto \dot{\gamma} R^3 n$$

et comme le volume d'une bille est proportionnel à sa masse, on obtient :

$$k \propto v_{\text{collision}} \times \text{masse}$$

Dans l'élastomère SBR, il y a érosion contact mais aussi rupture quand l'amas de noir de carbone est pris en sandwich entre deux billes. Les contraintes hydrodynamiques dans l'élastomère sont assez importantes pour éroder l'amas donc l'érosion de l'amas est à la fois due à l'hydrodynamique et aux collisions.

Ainsi pour un élastomère, le taux d'érosion d'un amas en concentré doit être proportionnel au taux d'érosion d'un amas isolé multiplié par la fréquence de collisions.

On retiendra comme on pouvait s'y attendre que la concentration est un paramètre à prendre en compte lorsqu'on étudie la dispersion d'un amas de noir de carbone. En effet les collisions résultantes augmentent le taux d'érosion.

## II Étude de la dispersion de manière indirecte dans un viscosimètre Mooney dans un élastomère concentré en noir de carbone

### II.1 Résumé

Le travail présenté ici concerne l'étude indirecte qualitative de la dispersion d'amas de noir de carbone en milieu concentré dans un élastomère SBR dans un écoulement de cisaillement simple.

Les essais consistent à cisailier et donc disperser un prémélange contenant 20% de noir de carbone mal dispersé dans un élastomère à l'aide d'un viscosimètre Mooney, d'extraire le mélange résultant et de quantifier son état de dispersion à l'aide d'un appareil commercial Dispergrader.

Dans un premier temps, des cinétiques de dispersion ont pu être établies en variant la durée du cisaillement. L'effet de la contrainte sur ces cinétiques a ainsi été étudié.

Dans un deuxième temps, ces cinétiques sont comparées à celles obtenues en rhéo-optique en milieu non concentré et en milieu concentré en billes de verre.

Cette comparaison permet de conclure que nos résultats en rhéo-optique pour un amas isolé peuvent rendre compte de ce qui se passe en concentré dans une même géométrie d'écoulement.

### II.2 Introduction

La partie précédente a été consacrée à la quantification en rhéo-optique des mécanismes d'érosion par collision in-situ du noir de carbone dans un cisaillement simple en milieu concentré avec des billes de verre. Il a été montré que la concentration est un paramètre à prendre en compte lorsqu'on étudie la dispersion du noir de carbone dans un élastomère.

Cependant ces résultats ont été obtenus en étudiant la collision d'un amas de noir de carbone avec des billes de verre projectiles, charges qui n'ont pas la même dureté. C'est pourquoi nous avons voulu vérifier si les lois de dispersion étaient les mêmes lors de la collision entre deux amas de noir de carbone cette fois.

Une étude rhéo-optique étant impossible puisque tout est noir, une étude indirecte de la dispersion a été réalisée dans un écoulement identique à celui utilisé dans la partie précédente pour pouvoir comparer, soit un cisaillement simple. Comme dans les études en mélangeur [DIZ 76, COT 84, COR 92a], l'état de dispersion est caractérisé après différents temps de cisaillement et extraction de l'échantillon.

Les objectifs de ce travail sont :

- d'établir des cinétiques de dispersion en milieu concentré en variant le temps d'application du cisaillement,
- d'étudier l'effet de la contrainte sur ces cinétiques en variant le taux de cisaillement,
- et de comparer ces cinétiques avec celles obtenues en rhéo-optique pour des histoires thermo-mécaniques semblables.

## II.3 Partie expérimentale

### II.3.1 PRINCIPE DES ESSAIS

Un prémélange du même élastomère SBR et du même noir de carbone N234 présent à 20 % en volume, utilisés dans les chapitres précédents, a été réalisé par Michelin. C'est un mauvais mélange mal dispersé mais bien distribué dans l'espace.

Comme chaque mesure effectuée est un test destructif, il fallait déterminer l'homogénéité de l'état initial du prémélange. On a vérifié que l'état de dispersion de ce prémélange était homogène à 15% (voir en **Annexe 5.II-1**).

Un viscosimètre Mooney biconique a été employé pour appliquer un taux de cisaillement homogène et disperser le mélange noir de carbone / SBR. Le Dispergrader a quant à lui été utilisé pour estimer l'état de dispersion du mélange résultant. Ces deux appareils, le protocole expérimental et les paramètres mesurés par le Dispergrader sont décrits dans le Chapitre 2 §II.2.2 et §III.3.2. Ce viscosimètre Mooney est différent des viscosimètres Mooney standards [**PIP 45**, **LEB 96**] où les tests sont effectués à la seule vitesse de 2 rpm. Celui-ci est muni d'une motorisation modifiée donnant accès à des vitesses comprises entre 0,01 rpm et 15 rpm [**COG 02**].

Ainsi le cisaillement que l'on va appliquer ultérieurement avec le Mooney va permettre d'appliquer une histoire thermo-mécanique à ce prémélange qui va le disperser.

### II.3.2 ESSAIS REALISES

L'objectif est de travailler à température et taux de cisaillement fixés et de faire varier la durée du cisaillement pour avoir l'état de dispersion à différents temps ou quantités de déformation. On obtient ainsi une cinétique de dispersion pour une contrainte donnée. Les différents essais effectués pour l'obtenir sont résumés dans le tableau suivant. La notation des essais est la suivante :

$$E_{\text{Température de l'essai en } ^\circ\text{C}}^{\text{Vitesse de l'essai en rpm - Durée de l'essai en min}}$$

Le taux de cisaillement correspondant à la vitesse du rotor, les déformations  $\gamma$  correspondant aux nombres de tours et enfin la contrainte appliquée correspondante sont indiqués dans le tableau suivant. Cette conversion est nécessaire pour pouvoir comparer ensuite les données aux cinétiques

en rhéo-optique exprimées en fonction de la déformation. Ces conversions sont détaillées dans l'Annexe 5.II-2.

V	2 rpm		$\dot{\gamma}$	1 s <sup>-1</sup>		T	100 °C		$\tau$	126000 Pa	
Essai	E <sub>2-0</sub> <sup>100</sup>	E <sub>2-2,5</sub> <sup>100</sup>	E <sub>2-5</sub> <sup>100</sup>	E <sub>2-10</sub> <sup>100</sup>	E <sub>2-20</sub> <sup>100</sup>	E <sub>2-30</sub> <sup>100</sup>	E <sub>2-40</sub> <sup>100</sup>	E <sub>2-50</sub> <sup>100</sup>	E <sub>2-60</sub> <sup>100</sup>	E <sub>2-180</sub> <sup>100</sup>	E <sub>2-720</sub> <sup>100</sup>
Temps (min)	0	2,5	5	10	20	30	40	50	60	180	720
Nb de tours N	0	5	10	20	40	60	80	100	120	360	1440
$\gamma$	0	150	300	600	1200	1800	2400	3000	3600	10800	44400

Tableau 5.II- 1 : Effet du temps ou de la déformation pour les essais réalisés à T = 100 °C, V = 2 rpm,  $\tau$  = 126000 Pa

D'autres cinétiques ont été effectuées à d'autres vitesses de rotation V= 0,5-5 et 10 rpm ou taux de cisaillement pour la même température de 100 °C. Ces essais sont récapitulés dans le tableau suivant. Il est à noter que les mesures ont été réalisées à même quantité de déformation (N=10, 40 et 120) pour chaque vitesse.

V	0,5 rpm	$\dot{\gamma}$	0,25 s <sup>-1</sup>	T	100 °C	$\tau$	65000 Pa
Essai	E <sub>0,5-0</sub> <sup>100</sup>	E <sub>0,5-20</sub> <sup>100</sup>		E <sub>0,5-80</sub> <sup>100</sup>		E <sub>0,5-240</sub> <sup>100</sup>	
Temps (min)	0	20		80		240	
Nombre de tours N	0	10		40		120	
$\gamma$	0	300		1200		3600	
V	5 rpm	$\dot{\gamma}$	2,5 s <sup>-1</sup>	T	100 °C	$\tau$	178000 Pa
Essai	E <sub>5-0</sub> <sup>100</sup>	E <sub>5-2</sub> <sup>100</sup>		E <sub>5-8</sub> <sup>100</sup>		E <sub>5-24</sub> <sup>100</sup>	
Temps (min)	0	2		8		24	
Nombre de tours N	0	10		40		120	
$\gamma$	0	300		1200		3600	
V	10 rpm	$\dot{\gamma}$	5 s <sup>-1</sup>	T	100 °C	$\tau$	234000 Pa
Essai	E <sub>10-0</sub> <sup>100</sup>	E <sub>10-1</sub> <sup>100</sup>		E <sub>10-4</sub> <sup>100</sup>		E <sub>10-12</sub> <sup>100</sup>	
Temps (min)	0	1		4		12	
Nombre de tours N	0	10		40		120	
$\gamma$	0	300		1200		3600	

Tableau 5.II- 2 : Essais réalisés à T=100°C, V=0,5-5 et 10 rpm

En comparant les cinétiques d'érosion obtenues pour les essais E<sub>0,5</sub><sup>100</sup>, E<sub>2</sub><sup>100</sup>, E<sub>5</sub><sup>100</sup> et E<sub>10</sub><sup>100</sup>, on peut étudier l'effet de la contrainte via celui du taux de cisaillement.

Pour chaque cinétique, on a vérifié en suivant l'évolution du couple Mooney en fonction du temps que l'histoire thermomécanique appliquée était bien la même pour une condition donnée (V, T) d'essai (cf. Annexe 5.II-3).



## II.4 Résultats

### II.4.1 CINÉTIQUE DE DISPERSION POUR $V=2$ RPM ( $\dot{\gamma} = 1\text{s}^{-1}$ )

#### II.4.1.1 Données « brutes » fournies par le Dispergrader

Les photos ci-dessous (Figure 5.I-1) provenant du Dispergrader illustrent l'évolution de l'état de dispersion en fonction de la déformation à 2 rpm et 100 °C. Les points noirs représentent les amas.

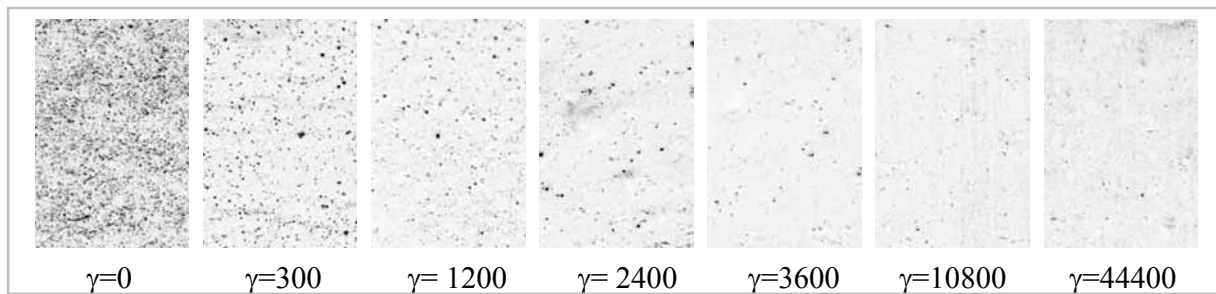


Figure 5.II- 1 : Images inversées du Dispergrader pour différentes déformations à {2rpm, 100°C}

Les histogrammes en surface et en nombre d'amas déterminés par le Dispergrader à partir de ces photos pour toutes les déformations testées à 2 rpm et 100 °C sont représentés sur le même graphe respectivement en Figure 5.I-2 et Figure 5.I-3.

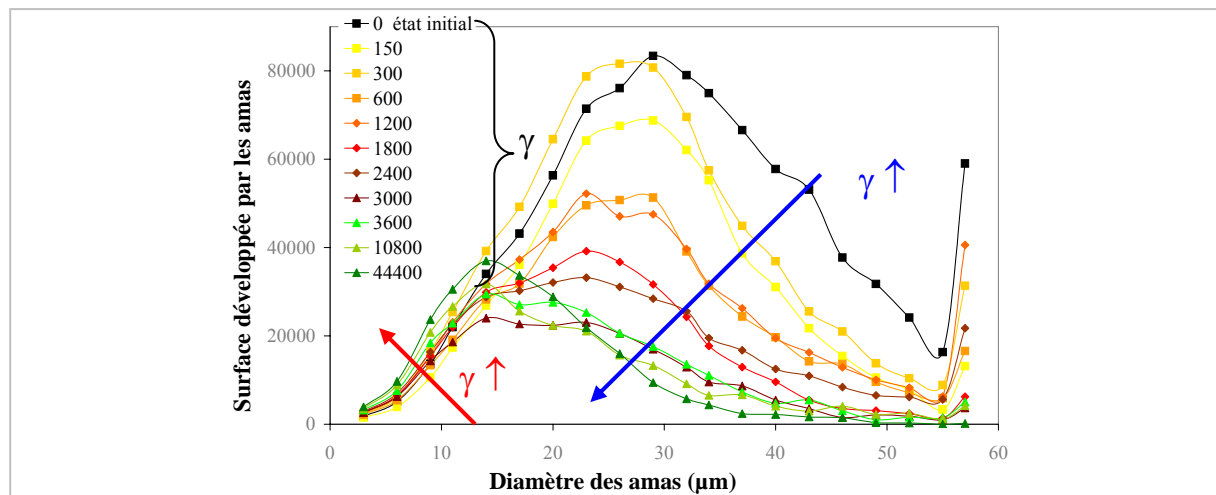


Figure 5.II- 2 : Ensemble des histogrammes de surface obtenus pour {2rpm, 100°C}

On constate que plus la quantité de déformation appliquée est importante et plus l'état de dispersion s'améliore :

- sur les courbes de surface, la surface cumulée des gros amas diminue,
- sur les courbes en nombre d'amas, la quantité de petits augmente et celle des gros amas diminue.

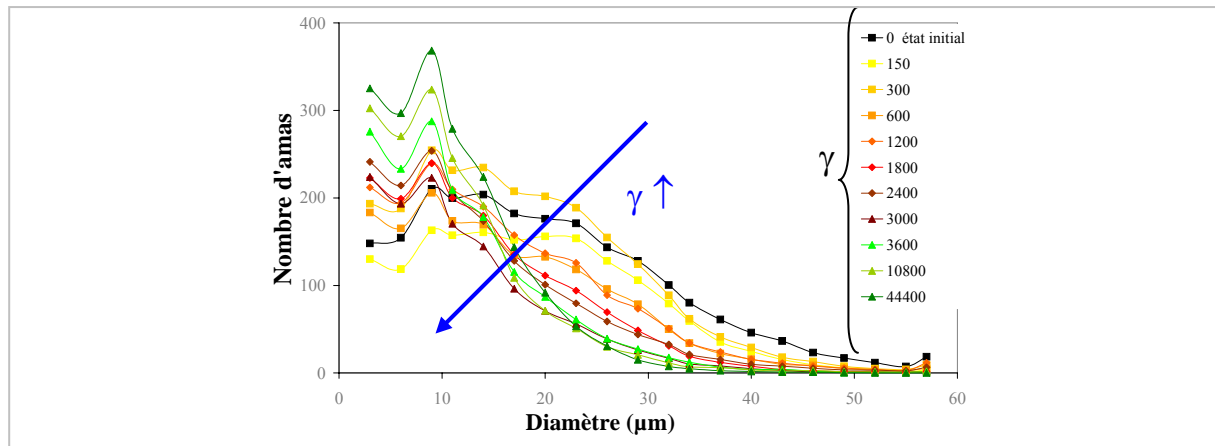


Figure 5.II- 3 : Ensemble des histogrammes en nombre d'amas obtenus pour {2rpm, 100°C}

Les résultats « bruts » fournis par le Dispergrader sont intéressants mais pour pouvoir les comparer à nos cinétiques d'érosion en rhéo-optique, il faut pouvoir en extraire des cinétiques exprimées de la même façon. Et notamment il faut pouvoir extraire de ces données, un diamètre moyen d'amas et suivre son évolution au cours du temps (ou de la déformation).

#### II.4.1.2 Calcul du diamètre moyen des amas à partir des données Dispergrader

A partir des données Dispergrader pour les classes de tailles entre 3 et 57 µm que l'appareil est capable de détecter, on a calculé le diamètre moyen des amas (cf. Chapitre 2 §II.2.1) tel que :

$$D_m = \frac{\sum_i n_i D_i}{\sum_i n_i} \text{ pour } D_i \in [3\mu\text{m}, 57\mu\text{m}].$$

Il est alors possible de tracer la variation du diamètre moyen des amas  $D_m$  en fonction de la déformation (Figure 5.I-4).

On constate que le diamètre moyen des amas dans le mélange diminue avec la déformation, ce qui est logique puisque le mélange est mieux dispersé. Cette décroissance semble linéaire pour les déformations  $\gamma < 1200$  puis un plateau est atteint pour les valeurs de déformation supérieures.

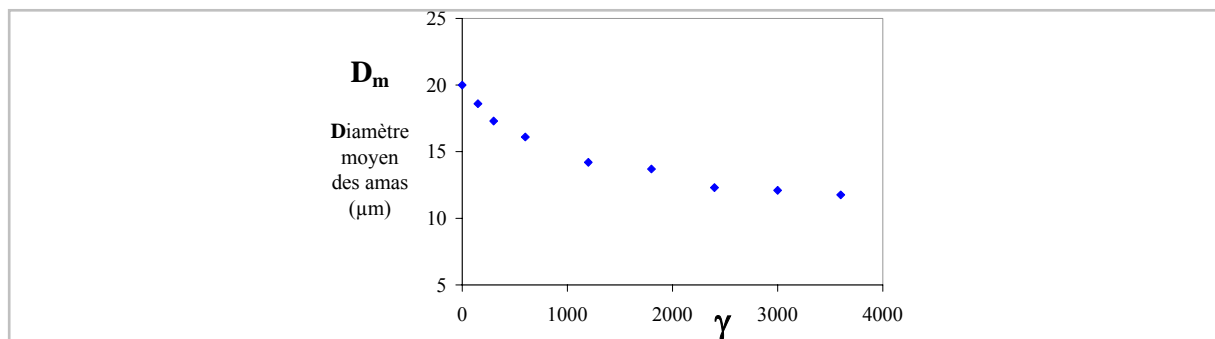


Figure 5.II- 4 : Évolution du diamètre moyen des amas en fonction de la déformation {2 rpm, 100°C}

Il est important de noter que le Dispergrader ne tient pas compte des amas de taille inférieure à 3 µm générés par la dispersion car il ne les « voit » pas.

Ainsi, il n'y a pas conservation du volume de noir de carbone. La Figure 5.I-5 montre que l'aire sous la courbe de surface (en noir) correspondant à l'état initial et celle correspondant à 150 unités de déformation (en orange) ne sont pas les mêmes.

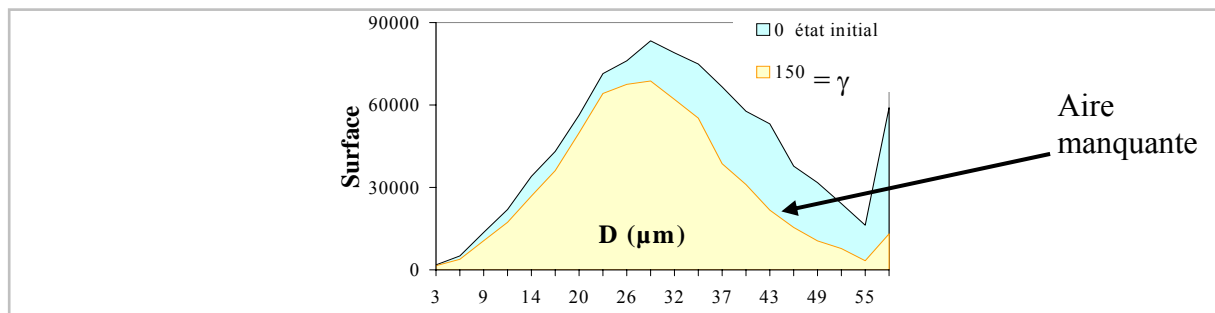


Figure 5.II- 5 : Illustration de la non-conservation du volume de noir de carbone avec le Dispergrader en comparant deux cinétiques à 2rpm et 100°C à deux déformations différentes ( $\gamma=0$  et  $\gamma=150$ )

Il est donc possible d'obtenir des cinétiques de dispersion via la diminution du diamètre moyen en fonction du temps. Ces cinétiques donnent des résultats quantitatifs intéressants. Cependant si on veut les comparer avec nos cinétiques en rhéo-optique, il faut raisonner en volume érodé puisqu'on a montré au Chapitre 4 que l'érosion du noir présentait une courbe maîtresse indépendante de la taille de l'amas lorsqu'on traçait le volume érodé de l'amas en fonction de la déformation.

Précisons dès lors qu'on suppose ainsi que seul le mécanisme d'érosion a lieu dans notre essai en Mooney et non la rupture. Ceci est vrai puisque l'essai à 2 rpm et 100°C correspond à une contrainte appliquée de 126000 Pa, contrainte à laquelle on peut casser les amas seulement de taille  $>60 \mu\text{m}$  (d'après Chapitre 4.I §5.2.2). Or ici, dans l'état initial, la taille moyenne de l'amas est de  $20 \mu\text{m}$ . Donc la contrainte n'est pas assez élevée pour avoir de la rupture. Mais c'est une moyenne et les amas supérieurs à  $57 \mu\text{m}$  peuvent se casser au moins pour les temps faibles. Donc il se peut qu'il y ait un peu de rupture au début.

#### II.4.1.3 Calcul du volume érodé par amas à partir des données Dispergrader

L'aire sous les courbes de surface ne se conserve pas d'une déformation appliquée à l'autre (cf. en Figure 5.I-5, l'aire en bleu de  $\gamma=0$  à 150). C'est grâce à cette aire manquante que le volume érodé par amas va être estimé. En effet à partir de cette aire manquante, on peut calculer le volume d'amas manquant après chaque déformation appliquée. Ce volume manquant correspond alors à tous les petits amas que ne « voit » pas l'appareil ( $<3 \mu\text{m}$ ) et qui proviennent de l'érosion d'amas parents. Ainsi il correspond au volume érodé de tous les amas présents dans l'échantillon avant l'application de la déformation. Pour obtenir le volume érodé par amas comme en rhéo-optique, il faut diviser ce volume par le nombre d'amas parents présents au temps initial, quelle que soit leur taille, puisqu'on sait que le volume érodé ne dépend pas de la taille (cf. Chapitre 4.I).

Ainsi à chaque étape  $i$  où on applique la déformation  $\gamma_i$ , on a : Volume érodé par amas =  $V_0 - V_i/n_0$ , avec  $V_i$  le volume total des amas à la déformation  $\gamma_i$ ,  $n_0$  le nombre total des amas au temps  $t_0$  et  $V_0$  le volume des amas à l'état initial. Il est alors possible d'extraire des données Dispergrader des cinétiques de dispersion en volume érodé par amas en fonction de la déformation appliquée. C'est cette représentation qui a été choisie pour la suite des résultats rapportés.

La figure suivante représente la variation du volume érodé pour la cinétique à 2 rpm et 100 °C.

On constate que plus la déformation est importante et plus le volume érodé par amas augmente, ce qui est logique.

On va pouvoir comparer cette cinétique à celles obtenues pour un amas seul en rhéo-optique et à un amas entouré de billes de verre. Cela fera l'objet du paragraphe §II.5.1.

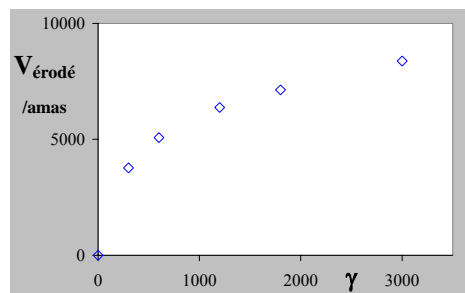


Figure 5.II- 6 : Cinétique de dispersion {2 rpm, 100 °C} ou {1 s<sup>-1</sup>, 126000 Pa}

#### II.4.2 EFFET DE LA CONTRAINTE

L'étude détaillée se trouve en **Annexe 5.II-4**. On a comparé les cinétiques aux différentes vitesses de rotation ( $V=0,5-2-5-10$  rpm) et donc taux de cisaillement ( $\dot{\gamma}=0,25-1-2,5-5$  s<sup>-1</sup>). Seuls les essais à la déformation de 1200 sont exploitables pour regarder l'effet de la contrainte. Il est en effet difficile de conclure pour les faibles déformations où l'on n'« efface » pas assez l'hétérogénéité de l'état initial ainsi que pour les fortes déformations où l'on est proche de l'état stationnaire. Les mesures effectuées à 1200 unités de déformation permettent de déterminer la variation du volume érodé par amas en fonction de la contrainte correspondant au taux de cisaillement appliqué (Figure 5.I-7).

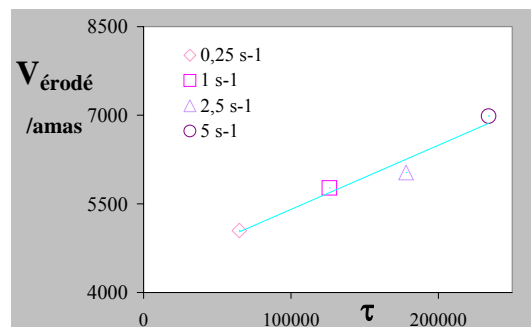


Figure 5.II- 7 : Effet de la contrainte sur le volume érodé par amas à  $\gamma=1200$

Il est clair que plus la contrainte est élevée à même déformation et plus le volume érodé par amas augmente.

## II.5 Comparaison rhéo-optique / Mooney

### II.5.1 CINÉTIQUE DE DISPERSION

On a vu que plus la déformation est importante et plus le volume érodé par amas augmente, ce qui est logique. Ce résultat est le même qu'en rhéo-optique pour un amas isolé.

La cinétique précédente obtenue en Mooney (Figure 5.I-6) à un taux de cisaillement de  $1 \text{ s}^{-1}$  et  $T = 100 \text{ °C}$  va maintenant être comparée à celle obtenue en rhéo-optique pour une contrainte appliquée équivalente de 126000 Pa. Les cinétiques en rhéo-optique étant effectuée à  $140 \text{ °C}$  et non à  $100 \text{ °C}$ , la contrainte de 126000 Pa est obtenue pour un taux de cisaillement de  $12 \text{ s}^{-1}$ . Il est alors possible de tracer en Figure 5.I-8 les deux cinétiques.

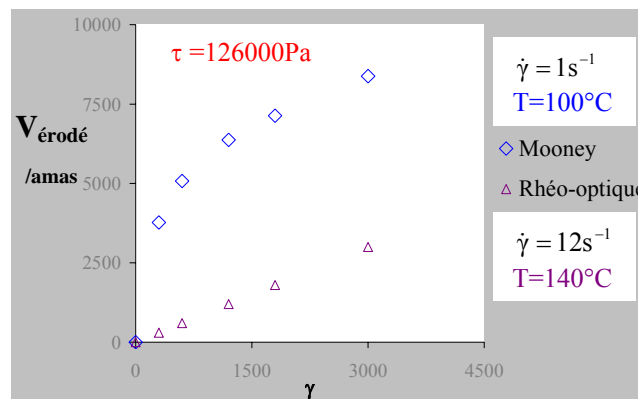


Figure 5.II- 8 : Comparaison des cinétiques de dispersion à même contrainte en Mooney {2 rpm, 100 °C} et en rhéo-optique sur un amas isolé {1 s<sup>-1</sup>, 126000 Pa}

On constate que le volume érodé par amas est plus important pour l'essai en Mooney qu'en rhéo-optique. La différence entre ces deux cas est la concentration en noir de carbone. On peut donc conclure que comme pour les billes de verre, les collisions entre amas de noir de carbone augmentent le taux d'érosion. Dans les premiers instants de dispersion en mélangeur, la concentration est donc bien un paramètre clé à prendre en compte car elle accélère l'érosion.

On a tenté également de comparer la cinétique d'érosion Mooney d'un amas entouré d'amas de noir de carbone à la concentration volumique de 20 % à la cinétique obtenue en Chapitre 5 §I.5.2.2 pour un amas de noir de carbone entouré de billes de verre à la concentration volumique de 10 % cette fois. Ces deux cinétiques ont été réalisées à même contrainte. Cette comparaison se trouve sur la figure suivante.

On constate (Figure 5.II-9) que la cinétique avec les billes de verre se trouve logiquement entre les deux autres puisque la plus faible concerne un amas isolé et la plus forte concerne un amas entouré à 20 % d'autres amas où les collisions sont donc plus nombreuses qu'avec les billes de

verre à 10 % en volume. Ainsi, quelque soit le système considéré (billes de verre ou amas de noir de carbone), plus la concentration est importante et plus le taux d'érosion augmente.

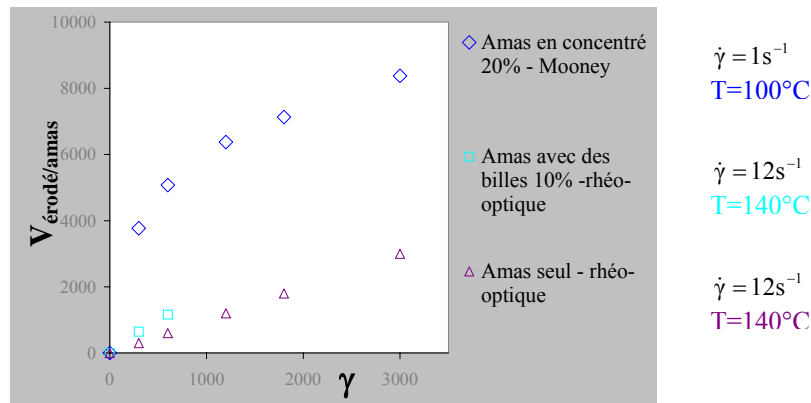


Figure 5.II- 9 : Comparaison des cinétiques en rhéo-optique / Mooney

Cependant on peut remarquer que pour les fortes déformations, les pentes de la cinétique (ou taux d'érosion) entre un amas isolé et un amas en concentré sont proches. Cela signifie que l'effet de la concentration s'estompe au fur et à mesure de l'érosion. Ceci s'explique par le fait que plus la taille de l'amas diminue au cours de son érosion et plus la fréquence de collision diminue elle aussi.

Ainsi les résultats obtenus en rhéo-optique pour les cinétiques de dispersion d'un amas isolé et d'un amas entouré de billes de verre sont compatibles avec les résultats de dispersion obtenus d'un noir de carbone en milieu concentré pour une contrainte donnée.

La concentration a pour effet d'augmenter le taux d'érosion mais cet effet s'estompe au fur et à mesure de l'érosion car la fréquence de collisions diminue.

Cette comparaison permet de conclure que nos résultats en rhéo-optique pour un amas isolé peuvent rendre compte de ce qui se passe en concentré dans une même géométrie d'écoulement.

## II.5.2 EFFET DE LA CONTRAINTE

Il est clair (cf. Figure 5.I-7) que plus la contrainte est élevée à même déformation et plus le volume érodé par amas augmente. Ce résultat est qualitativement semblable à celui obtenu en rhéo-optique pour un amas isolé.

La variation du taux d'érosion avec la contrainte peut être approximée par une droite tout comme pour un amas isolé à forte contrainte. Il est alors également possible, comme en rhéo-optique, de construire une courbe maîtresse (Figure 5.I-10) pour le volume érodé telle que :

$$V_{\text{érodé/amas}} = k \times \tau \times \gamma$$

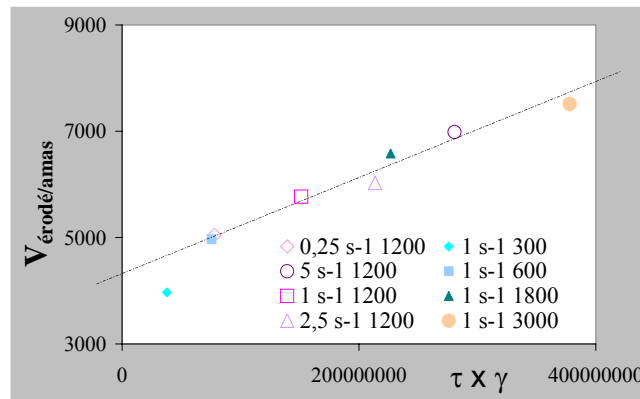


Figure 5.II- 10 : Courbe maîtresse de dispersion pour le Mooney

Tout comme en rhéo-optique, pour des fortes contraintes, on trouve que le volume érodé est proportionnel à la contrainte multipliée par la déformation, ce qui est homogène à une énergie volumique :  $V_{\text{érodé/amas}} \approx \eta \dot{\gamma}^2 t$ .

Ce résultat est très intéressant car il confirme que la cinétique de dispersion en milieu concentré est seule fonction de l'énergie apportée au système, un résultat que la rhéo-optique a été capable de prédire sur un amas isolé.

## II.6 Conclusion et perspectives

On a montré que les résultats en rhéo-optique de la dispersion d'un amas de noir de carbone isolé dans le SBR et ceux obtenus avec des billes de verre en concentré permettent d'expliquer ceux obtenus de manière indirecte pour un vrai mélange de SBR concentré en noir de carbone.

- En effet, on trouve que les cinétiques de dispersion en terme de volume érodé montrent les mêmes tendances et confirment que la concentration augmente le taux d'érosion.
- Enfin l'étude de l'effet de la contrainte sur la cinétique à même concentration permet de conclure dans tous les cas que la cinétique de dispersion est fonction de l'énergie apportée.

Ainsi les études rhéo-optiques que l'on a effectuées rendent compte des phénomènes ayant lieu pendant la dispersion pour un écoulement de cisaillement simple. Remplacer les amas de noir de carbone par des billes de verre semble donc être un bon compromis pour l'étude de l'effet de la concentration sur la cinétique de dispersion en milieu concentré.

Nous avons évoqué au Chapitre 5 §I.2 les 6 paramètres essentiels dans un mélangeur. Dans cette dernière partie, le point 5- sur la concentration a pu être étudié. Les mécanismes sont toujours les mêmes (érosion et rupture) mais provoqués en partie par les collisions. Ainsi plus la concentration est importante, plus le taux de dispersion augmente. Cependant l'effet s'estompe au fur et à mesure de l'érosion puisque la taille de l'amas diminue et donc la fréquence de collision diminue elle aussi.

### III Simulation de la dispersion dans un mélangeur industriel

Les parties précédentes de ce chapitre 5 ont prouvé que la rhéo-optique peut rendre compte de ce qui se passe en milieu concentré dans un écoulement de cisaillement simple. Mais qu'en est-il en mélangeur où l'écoulement est complexe (gradient de température et de cisaillement)?

On a décidé de construire un modèle de dispersion à partir des lois de rupture et d'érosion extraites des données en rhéo-optique pour un couple noir de carbone-élastomère. Il est alors possible de simuler l'évolution du rayon moyen de l'amas au cours du mélangeage pour toute histoire thermo-mécanique donnée et de le comparer à une cinétique réelle en mélangeur. On verra que ce modèle permet d'avancer dans la compréhension des phénomènes de dispersion en mélangeur.

On présente d'abord le modèle de dispersion. Ensuite on montre le résultat de la simulation pour le couple SBR / N234 et on le compare à une véritable cinétique en mélangeur. Puis on donne différentes applications de ce modèle pour le mélangeage. Il nous est alors possible de répondre au problème industriel posé en début de thèse : peut-on simuler la dispersion dans un mélangeur pour une histoire thermo-mécanique donnée à l'aide des lois de dispersion déterminée en rhéo-optique?

#### III.1 Modèle de dispersion pour le couple SBR / N234

##### III.1.1 MODELE DE RUPTURE

A partir de nos observations de rupture (cf. Chapitre 4.I), il est possible d'estimer la taille critique de l'amas en dessous de laquelle l'amas ne subit plus de rupture. Ainsi :

$$R_C \propto 1/\tau_C^{\text{rupture}}$$

Nous faisons l'hypothèse simplificatrice que l'amas est rompu en deux parties égales. Soit  $R_n$  le rayon de l'amas après la  $n$ -ième rupture. On a :

$$\frac{4}{3}\pi R_{n-1}^3 = \frac{4}{3}\pi R_n^3 + \frac{4}{3}\pi R_n^3 \quad \text{or} \quad R_n = R_{n-1}/2^{1/3}$$

Ainsi, après  $n$  ruptures, on obtient :  $R_n = R_0 / 2^{n/3}$

Si on considère un granulé de noir de carbone de taille initiale  $R_0 = 1,5$  mm soumis à une contrainte donnée  $\tau$ , il est donc possible de calculer la taille critique correspondante  $R_C$  en dessous de laquelle plus aucune rupture ne se produit. Le nombre de ruptures  $n$  ayant eu lieu avant que le mécanisme ne s'arrête peut être estimé :

$$n = 3 \times \frac{\log\left(\frac{R_0}{R_C(\tau)}\right)}{\log(2)}$$



Le modèle de rupture que l'on propose est schématisé dans la figure suivante.

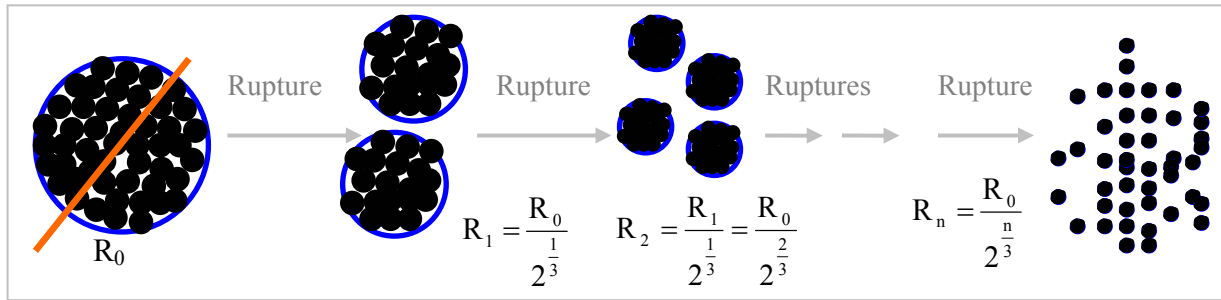


Figure 5.III- 1 : Modèle de rupture

### III.1.2 MODELE D'EROSION

Concernant l'érosion, il est possible (cf. Chapitre 4.I) de déterminer le volume érodé de l'amas quelles que soient sa taille et la contrainte appliquée grâce à la courbe maîtresse :

$$R_0^3 - R_t^3 = \alpha (\tau - \tau_c^{erosion}) \dot{\gamma} t$$

Les paramètres de cette courbe pour le couple SBR/N234 sont :

$$\alpha = 1,8 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^3\text{Pa}^{-1} \text{ et } \tau_c^E = 71400 \text{ Pa}$$

Le modèle d'érosion que l'on propose est schématisé dans la figure suivante.

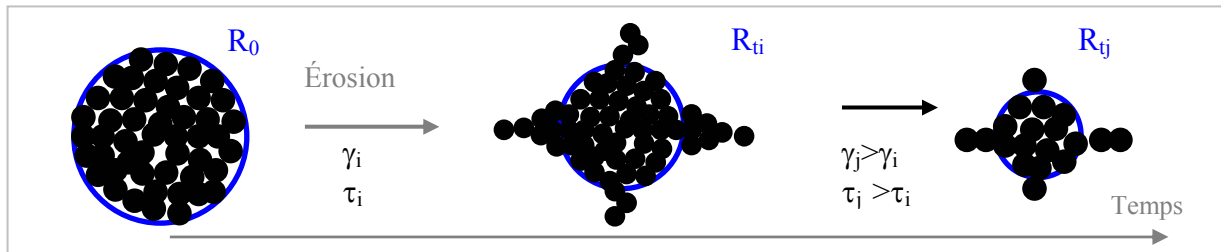


Figure 5.III- 2 : Modèle d'érosion

Ainsi, si on considère un granulé de taille initiale  $R_0 = 1,5 \text{ mm}$ , soumis à une contrainte donnée, il est possible de calculer la réduction de taille de l'amas en fonction du temps ou de la déformation

(ou du nombre de tours effectués en mélangeur) :

$$R_t = \left( R_0^3 - \alpha (\tau - \tau_c^{erosion}) \dot{\gamma} t \right)^{\frac{1}{3}}$$

### III.1.3 MODELE DE MELANGEAGE

Il a été rappelé de nombreuses fois que ce qui se passe dans le mélangeur est complexe. Cependant les deux modèles précédents définissant des critères et des lois de dispersion valables pour toute contrainte peuvent être combinés pour modéliser ce qui se passe pendant le mélangeur si on suppose que :

- à chaque tour de pâle ou de rotor, l'amas est soumis à un taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_{\text{moyen}}$ ,
- seulement 10 % du mélange passe dans la zone de passage au fin à chaque tour ce qui signifie que l'amas est soumis au taux de cisaillement maximal  $\dot{\gamma}_{\text{max}}$  tous les 10 tours.

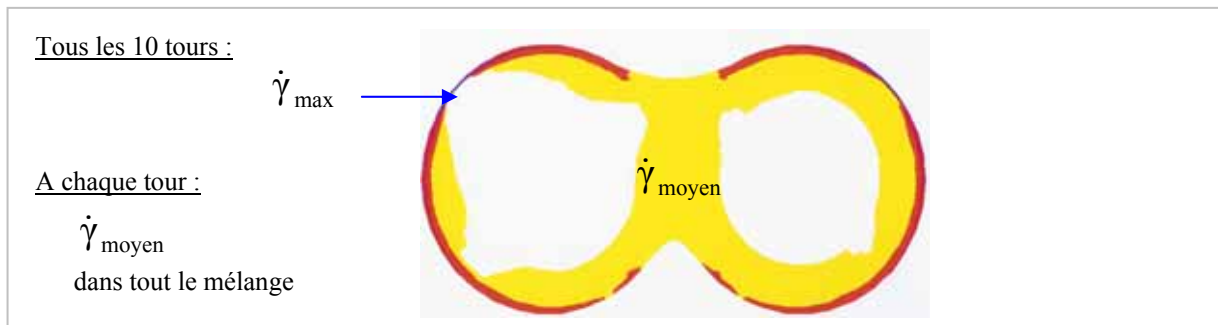


Figure 5.III- 3 : Modèle de mélangeage

Si l'histoire mécanique ( $\dot{\gamma}_{\text{moyen}}$  et  $\dot{\gamma}_{\text{max}}$ ) ainsi que l'histoire thermique pendant le mélangeage sont connues, il est alors possible de prédire la réduction de taille du granulé initial en fonction du nombre de tours effectués (ou de la quantité de déformation appliquée calculée à partir du taux de cisaillement moyen).

La figure suivante rappelle l'histoire mécanique supposée subie par le mélange dans des conditions de mélangeage ( $\dot{\gamma}_{\text{moyen}}$  et  $\dot{\gamma}_{\text{max}}$ ). La rupture ayant lieu à des contraintes supérieures à celles de l'érosion, on suppose que la rupture a lieu aux  $\dot{\gamma}_{\text{max}}$  et l'érosion aux  $\dot{\gamma}_{\text{moyen}}$ .

L'histoire thermique n'est pas la même pour les différents temps de mélangeage car il y a échauffement au cours du mélangeage. Ainsi la cinétique en mélangeage ne s'effectue pas à contrainte moyenne. Connaissant l'histoire thermique (échauffement), il faut calculer la contrainte maximale et moyenne correspondant à chaque température au cours du mélangeage pour pouvoir appliquer nos modèles d'érosion et de rupture. Ces conditions sont définies dans le paragraphe suivant.

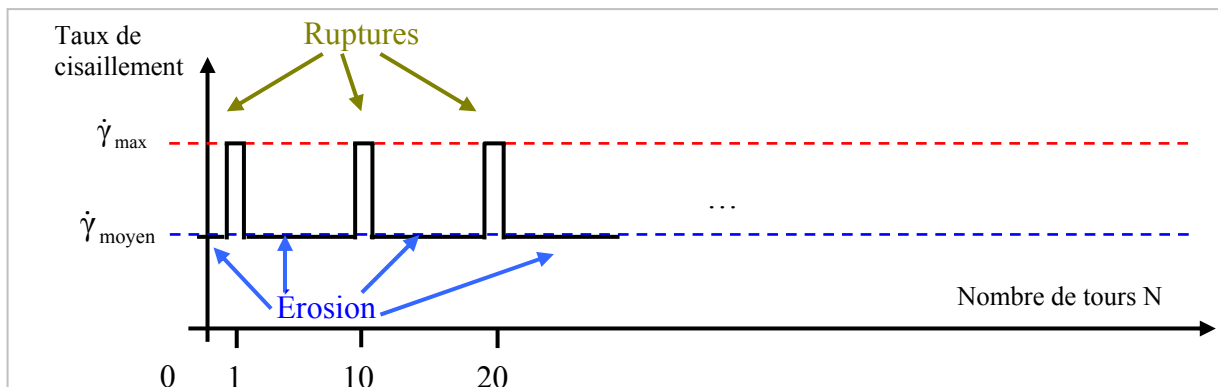


Figure 5.III- 4 : Schéma de l'histoire mécanique subie par l'amas pendant le mélangeage

## III.2 Validation du modèle de mélangeage : Comparaison à une cinétique réelle

### III.2.1 CINÉTIQUE EN MÉLANGEUR EFFECTUÉE ET FOURNIE PAR MICHELIN

#### III.2.1.1 Principe de l'essai en mélangeur industriel

Il s'agissait d'une formulation classique pneumatique à 20 % en volume de noir de carbone N234 avec l'élastomère SBR (les mêmes produits que ceux utilisés en rhéo-optique). Différents mélanges ont été effectués dans le mélangeur industriel de chez Michelin pour différents temps de mélangeage  $t_m$ . Chaque mélange correspondant à un temps de mélangeage  $t_m$  est extrait puis analysé comme dans la partie précédente (Chapitre 5.II) au Dispergrader pour connaître son état de dispersion. Il est alors possible d'obtenir une cinétique de dispersion du mélange en fonction du temps de mélangeage  $t_m$ . Le mélangeage s'est opéré dans chaque cas à la vitesse de rotation des rotors de  $V = 30$  rpm et à une température initiale de  $50$  °C. 6 temps de mélangeage ont été testés ( $t_m = 50-769$  s). Le tableau suivant résume les conditions expérimentales.

Conditions	$T_{\text{initiale}}$ (°C)	50	V (rpm)	30	CR (%)	75
Temps de mélangeage $t_m$ (s)	107	168	228	288	529	769
Nombre de tours N	56	86	117	147	270	393
Quantité de déformation $\gamma$	1070	1680	2280	2880	5290	7690

V : vitesse de rotation des rotors CR : coefficient de remplissage de la chambre

Tableau 5.III- 1 : Conditions expérimentales pour les essais en mélangeur

Une simulation numérique de l'écoulement dans le mélangeur permet de déterminer les valeurs de  $\dot{\gamma}_{\text{moyen}}$  et  $\dot{\gamma}_{\text{max}}$ . Ces données sont reportées dans le tableau suivant. Si on utilise le taux de cisaillement moyen dans le mélangeur  $\dot{\gamma}_{\text{moyen}}$ , on peut alors estimer la quantité de déformation moyenne  $\gamma = t_m \times \dot{\gamma}(V)$  pour chaque essai (cf. Tableau 5.II-1).

$\dot{\gamma}_{\text{moyen}}$ ( $s^{-1}$ )	10
$\dot{\gamma}_{\text{max}}$ ( $s^{-1}$ )	150

Tableau 5.III- 2 : Détermination des conditions de cisaillement dans le mélangeur

#### III.2.1.2 Cinétique de dispersion en mélangeur : Analyse Dispergrader

Les histogrammes de surface pour tous les temps de mélangeage (ou déformation équivalente) sont représentés sur le même graphe en Figure 5.III-5. L'ensemble des données permet d'avoir

une cinétique de dispersion complète pour l'histoire thermo-mécanique  $\{V=30 \text{ rpm}, T_{\text{initiale}}=50^{\circ}\text{C}\}$ . Il semble que plus la déformation est importante, et plus l'état de dispersion s'améliore puisque la surface des gros amas diminue.

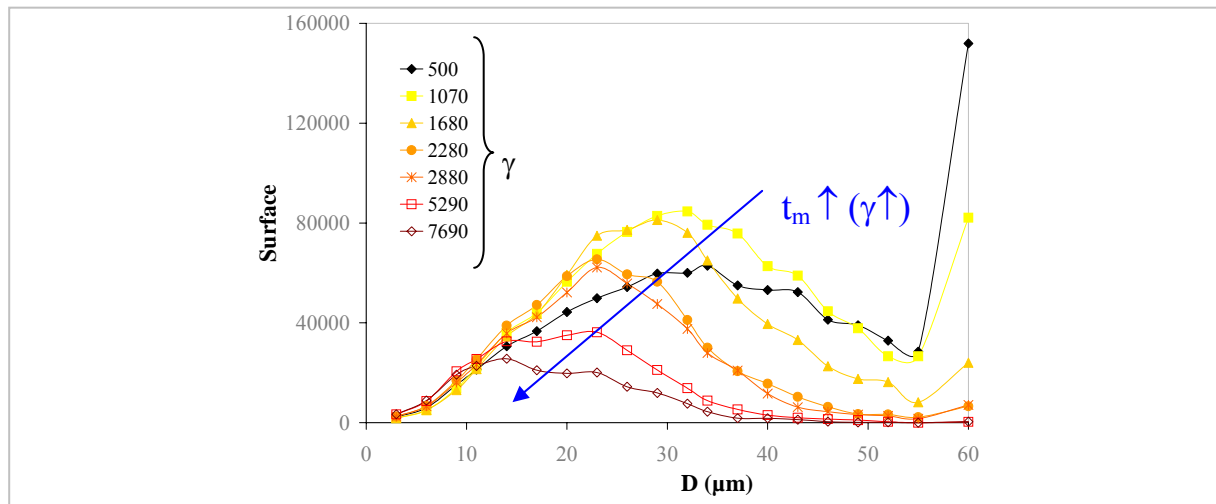


Figure 5.III- 5 : Histogrammes de surface pour les différents temps de mélangeage à  $\dot{\gamma}_{\text{moyen}} = 10s^{-1}$

Il est possible comme dans le paragraphe précédent (Chapitre 5.II) d'extraire des données brutes du Dispergrader la taille moyenne des amas pour chaque temps de mélangeage  $t_m$  ou nombre de tours  $N$  (ou quantité de déformation  $\gamma$ ). La figure suivante représente la cinétique obtenue en fonction du nombre de tours  $N$ .

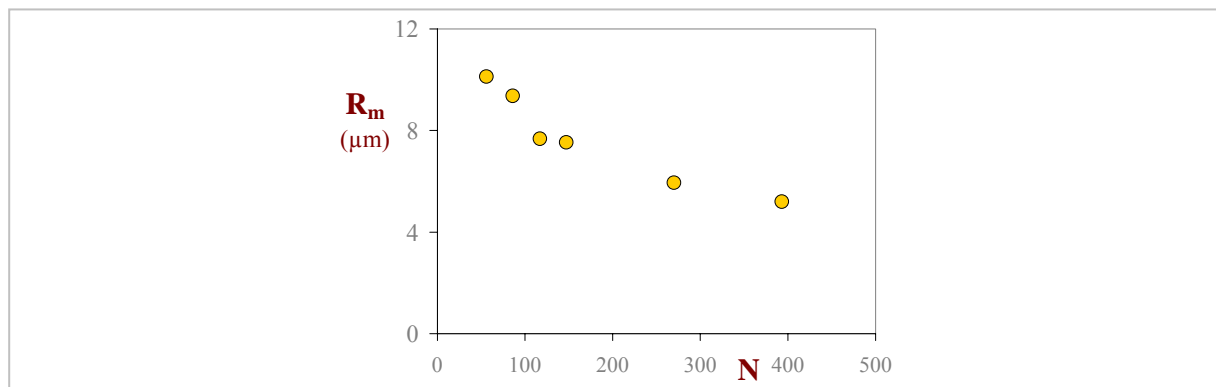


Figure 5.III- 6 : Evolution du rayon moyen de l'amas en fonction du nombre de tours  $N$

Comme dans la partie précédente (Chapitre 5.II), il est possible d'extraire de ces données le volume érodé par amas et de le comparer à une cinétique en rhéo-optique. Mais l'histoire thermique n'est pas la même pour les différents temps de mélangeage car il y a échauffement au cours du mélangeage. L'histoire thermique réelle ayant lieu dans le mélangeur se trouve en Figure 5.III- 7. Ainsi la cinétique ne s'est pas effectuée à contrainte moyenne constante (puisque la viscosité n'est pas constante :  $\eta(T_i)$ ) pour les différents temps de mélangeage, donc a priori on ne

peut pas comparer cette cinétique à celles obtenues dans les paragraphes précédents de rhéoptique qui se sont déroulées à contrainte constante.

Par contre, notre modèle de mélangeage permet de simuler pour toutes les contraintes moyennes et maximales ayant été appliquées au cours du mélangeage l'évolution du rayon moyen de l'amas en fonction du nombre de tours effectués. En effet pour chaque palier de température  $T_i$  ( $T_i=60-170^\circ\text{C}$ ), on peut calculer les contraintes correspondantes :

$$\tau_{\text{moyen } i} = \dot{\gamma}_{\text{moyen}} \times \eta(T_i) \text{ et } \tau_{\text{max } i} = \dot{\gamma}_{\text{max}} \times \eta(T_i)$$

On peut alors pour chaque série de  $\tau_{\text{moyen } i}$  et  $\tau_{\text{max } i}$  appliquer notre modèle de mélangeage d'érosion et de rupture.

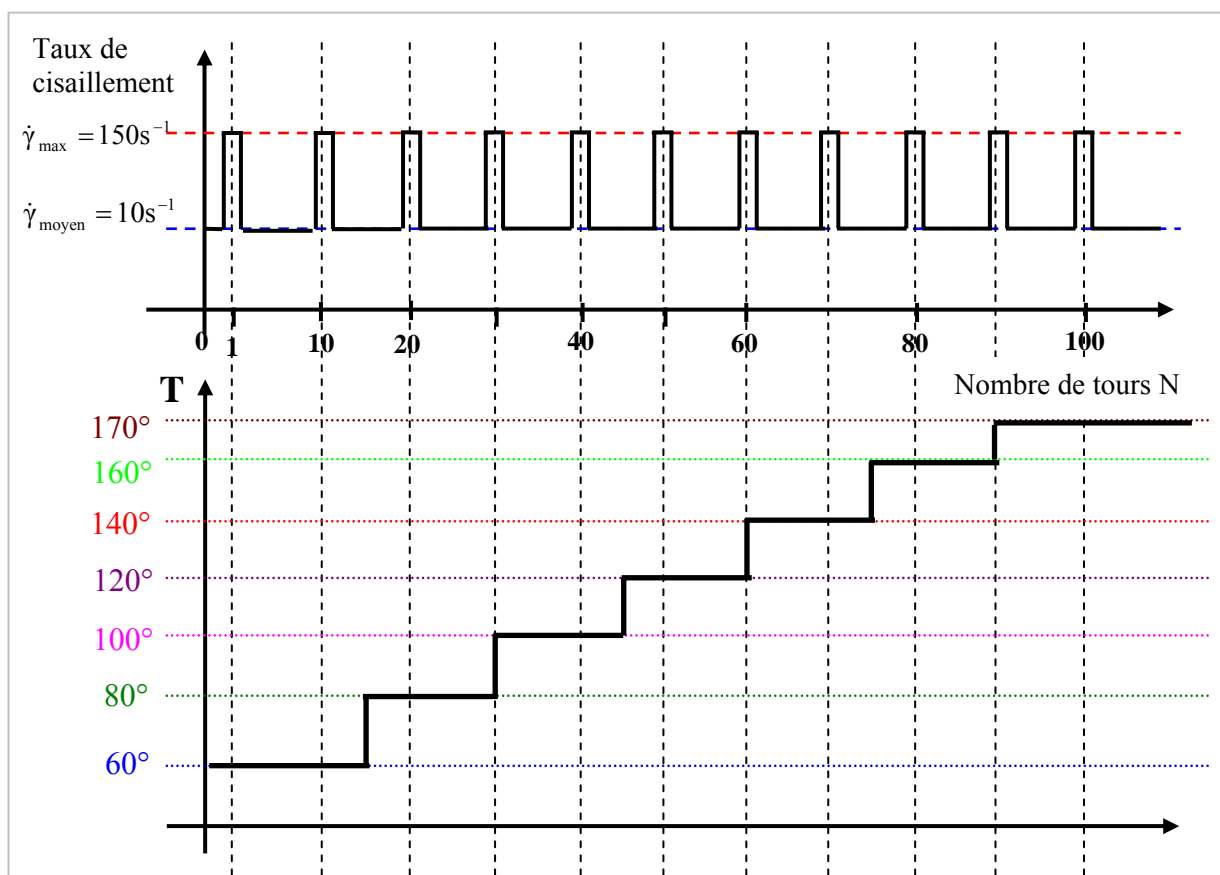


Figure 5.III- 7 : Histoire thermique lors du mélange réel en fonction du nombre de tours

### III.2.2 COMPARAISON ENTRE CINÉTIQUE RÉELLE EN MÉLANGEUR ET SIMULATION

On a reporté sur la figure suivante l'évolution du rayon moyen en fonction du nombre de tours. Les points oranges correspondent à la cinétique réelle mesurée par Dispergrader et la courbe bleue correspond à la simulation que l'on a obtenue.

Nous faisons l'hypothèse forte qu'au bout de 15 tours (temps de mouillage par la matrice selon la courbe réelle enregistrée du couple en fonction du temps de mélangeage), il reste des

amas de 1,5 mm de diamètre. Et nous nous intéressons au comportement de ces grands amas qui va déterminer le temps de dispersion maximal.

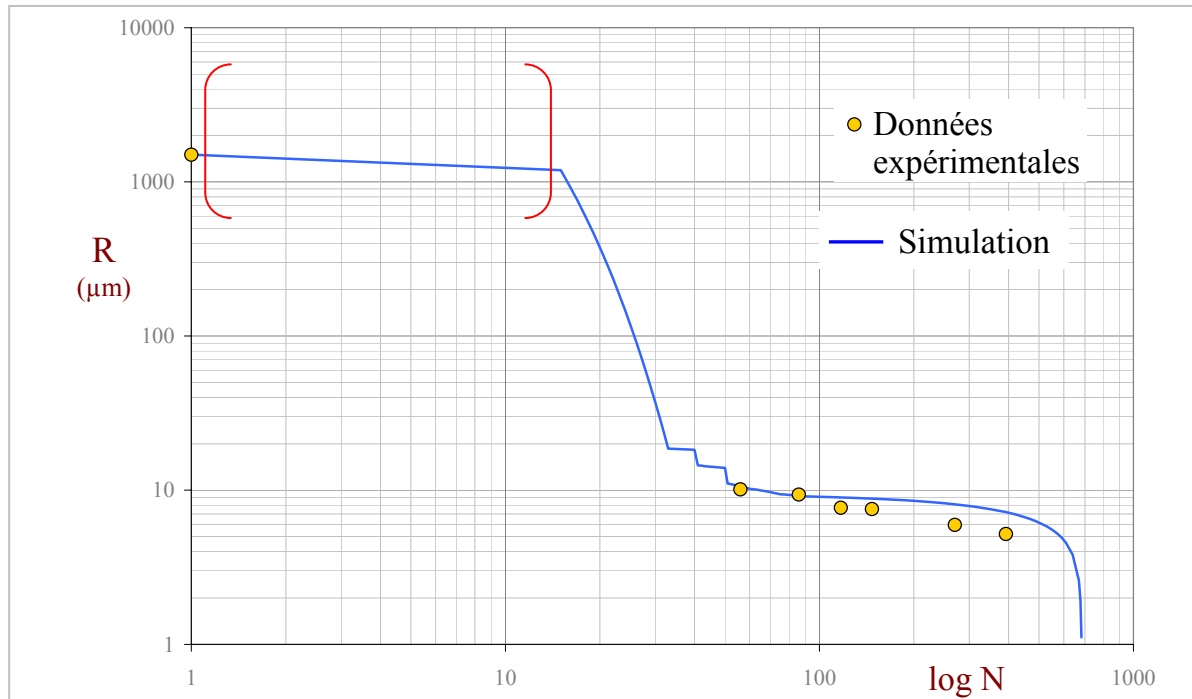


Figure 5.III- 8 : Cinétique de dispersion en mélangeur : Comparaison entre simulation et données expérimentales

Il est intéressant de constater que notre simulation se superpose bien avec les points expérimentaux, ce qui nous permet de dire que le modèle de mélangeage développé à partir de nos résultats de rhéo-optique en écoulement simple permet bien de rendre compte de ce qui se passe en mélangeur où l'écoulement y est complexe.

On va donc pouvoir utiliser le modèle pour prédire et comprendre les phénomènes de dispersion en mélangeur. C'est l'objet de ce qui suit.

### III.3 Applications

#### III.3.1 DETERMINATION D'UNE TEMPERATURE MOYENNE DE MELANGEAGE

##### III.3.1.1 Intérêt

Grâce à notre modèle, il est possible de simuler l'évolution du rayon de l'amas pendant le mélangeage pour une histoire thermo-mécanique donnée. Les paramètres caractérisant l'histoire mécanique sont les taux de cisaillement mais le paramètre essentiel pour la dispersion est la contrainte qui dépend de la température à l'intérieur du mélangeur. Les conditions réelles en

mélangeur sont bien évidemment anisothermes. Mais la plupart des simulations numériques dans la littérature supposent pour des raisons évidentes de temps de calcul trop longs que le comportement dans le mélangeur est isotherme.

On a donc simulé grâce à notre modèle l'évolution du rayon de l'amas pour différentes conditions isothermes (cas 2 à 6 en Figure 5.III-9). Ces simulations ont ensuite été comparées au cas 1 réel anisotherme (Figure 5.III-7) pour déterminer quelle est la température dans les conditions isothermes qu'il faut prendre pour simuler au mieux la dispersion.

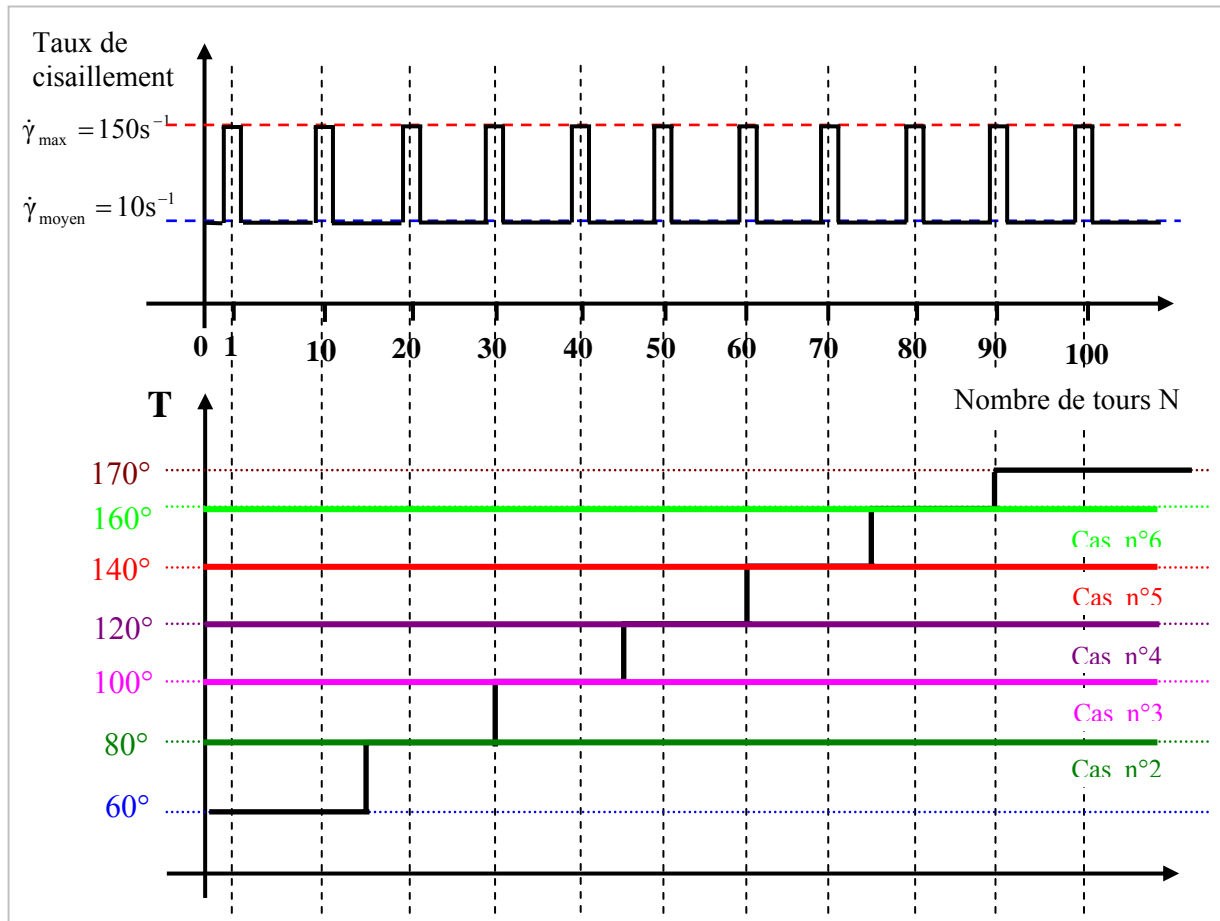


Figure 5.III- 9 : Histoires thermiques testées avec le modèle de dispersion pour le mélangeage

### III.3.1.2 Résultat

La figure suivante montre l'évolution du rayon de l'amas en fonction du nombre de tours N simulée pour la condition thermique réelle (cas 1 anisotherme) et pour les différentes conditions isothermes testées (cas n°2 à 6).

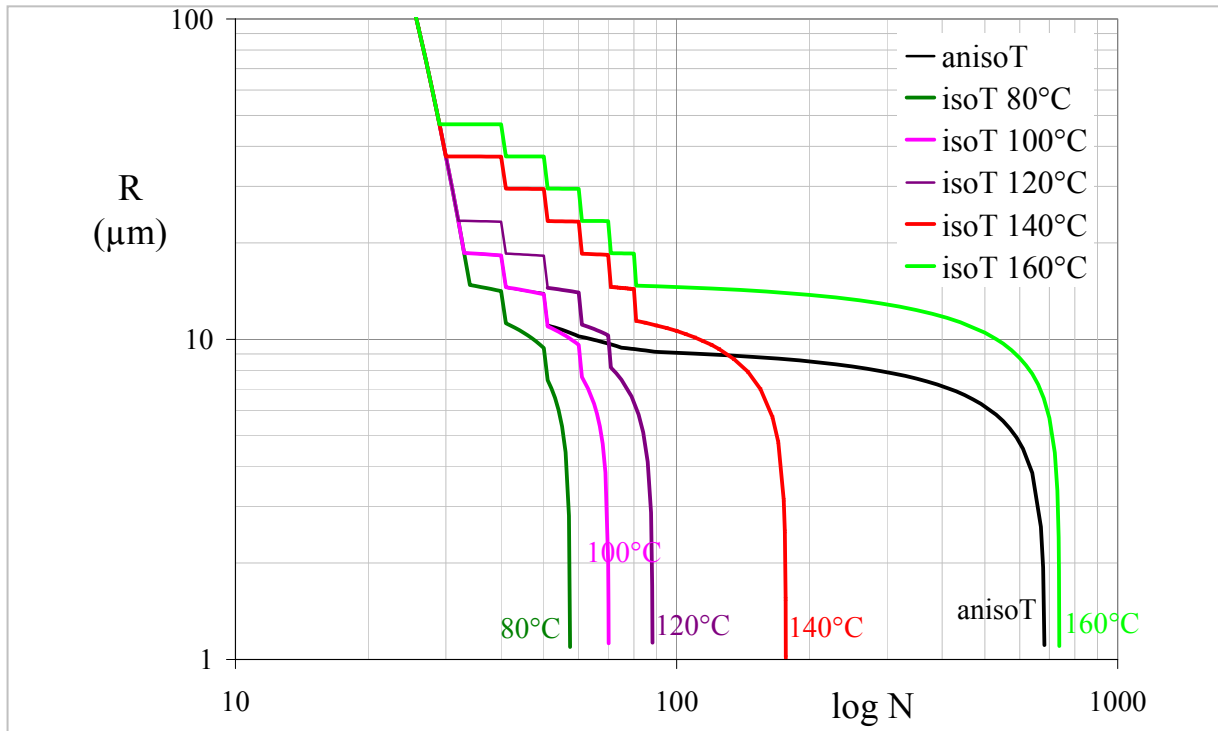


Figure 5.III- 10 : Simulation de dispersion pour différentes conditions thermiques dans le mélangeur

Il est intéressant de noter que les courbes de dispersion sont très différentes d'une condition thermique à l'autre. L'érosion est plus efficace à de faibles températures où la contrainte appliquée est forte. Si on regarde l'état final de dispersion (temps de mélangeage long), on peut dire, selon notre modèle de mélangeage que la condition isotherme à 160°C donne le même résultat que le cas anisotherme réel. Alors que pour les temps courts, la séquence de rupture est mieux reproduite par un mélange à 100°C.

Ce résultat est intéressant puisqu'il permet d'optimiser le choix de la température du mélange pour une simulation numérique pertinente de l'écoulement dans un mélangeur, si on a opté pour des conditions isothermes.

### III.3.2 SIMULATION DE LA DISPERSION EN FONCTION DE LA GENERATION D'AGGLOMERATS DANS LE MELANGE

#### III.3.2.1 Intérêt

Dans le paragraphe précédent, la cinétique de dispersion qui a été simulée concernait le cas idéal où à chaque passage au fin (à  $\tau_{\max i}$ ), l'amas se casse en deux parties égales à chaque fois et que seuls 10 % des amas présents passent au fin à chaque tour. Mais il se peut qu'un amas « échappe » à cette rupture pour une raison ou pour une autre mais qu'il continue néanmoins à



être dispersé par la suite. On a simulé ces différents cas avec notre modèle pour des amas qui « échappent » à la rupture à différents moments du mélangeage. Le but est d'estimer combien de tours supplémentaires il faut donner au mélange pour obtenir le même état de dispersion que dans le cas idéal.

### III.3.2.2 Résultat

La figure suivante montre en gris l'évolution du rayon de l'amas pour le cas idéal où l'amas n'échappe à aucune rupture et en couleur trois cas différents où l'amas échappe à la rupture :

- en bleu, le cas où l'amas échappe une fois à la rupture à  $N=50$  tours,
- en violet, le cas où l'amas échappe plus tôt à la rupture à  $N=40$  tours,
- et en orange, le cas où l'amas échappe bien plus tôt encore à la rupture à  $N=30$  tours.

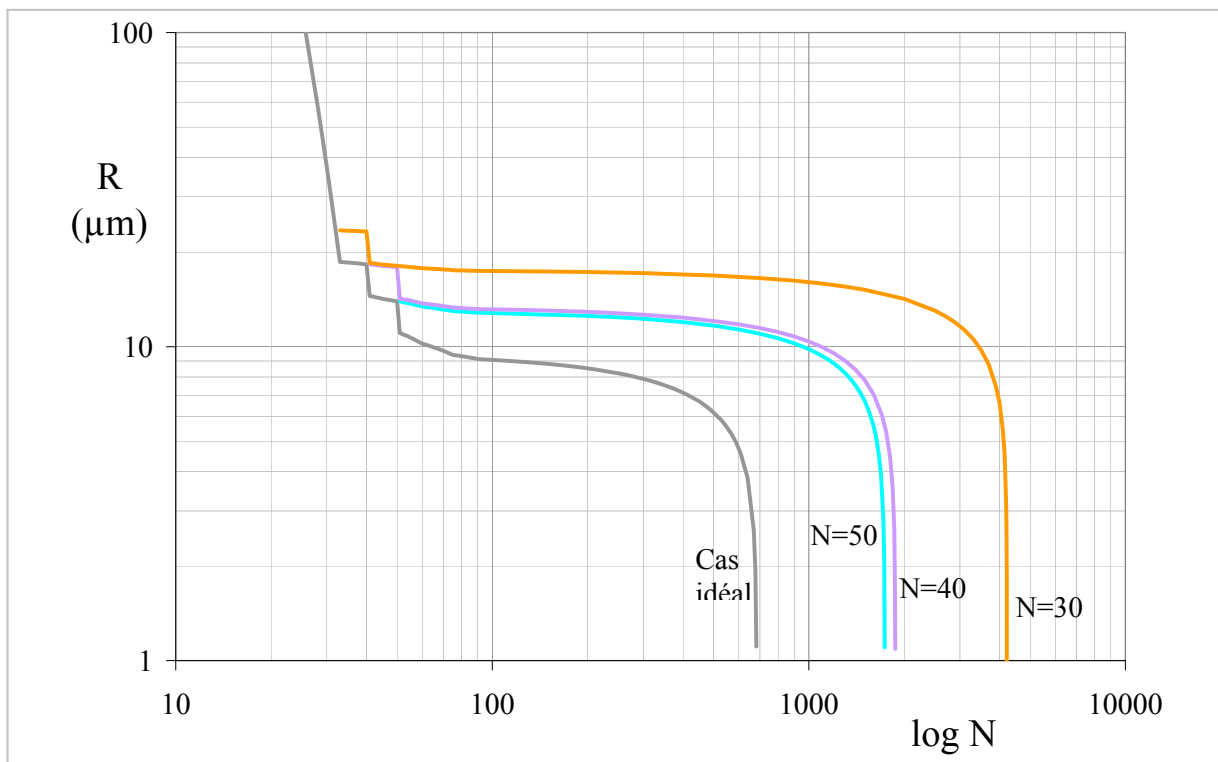


Figure 5.III- 11 : Simulation de dispersion pour différents amas

Si aucun amas n'échappe à la rupture pendant le procédé, 700 tours sont nécessaires pour disperser la charge de manière optimale. Cependant, si l'amas échappe à une rupture même une seule fois, le nombre de tours requis supplémentaire est d'autant plus grand que l'amas a échappé tôt à la rupture. En effet :

- à  $N=50$ , 1000 tours de plus sont nécessaires pour disperser la charge au mieux (ce qui correspond à 30 minutes de plus de mélangeage),
- à  $N=40$ , 1200 tours de plus sont requis (soit 40 minutes de mélangeage),

- et à  $N=30$ , 3500 tours supplémentaires (environ 2h de mélangeage additionnel).

Il est clair que plus l'amas échappe tôt à la rupture et plus le nombre de tours supplémentaires nécessaires pour atteindre une dispersion optimale est élevé. Ce résultat peut expliquer et donner une origine possible des agglomérats présents en fin de mélangeage. Pour les amas qui ont échappé à la rupture à  $N = 30, 40$  et  $50$  tours, on obtient à la fin du mélangeage idéal (700 tours) des tailles d'amas respectivement de  $17 \mu\text{m}$ ,  $13 \mu\text{m}$  et  $11 \mu\text{m}$ . Ces amas sont des agglomérats. Et comme le montre la figure précédente, ils sont par la suite dispersés très lentement puisqu'ils ne sont plus soumis en fin de mélangeage où la température est élevée (et donc la contrainte faible) qu'à de l'érosion. Plus de 1000 tours soit 30 minutes supplémentaires sont nécessaires pour les disperser ce qui n'est pas réalisable en industrie. Ainsi, si les amas ne sont pas cassés au moment prévu (c'est-à-dire au tout début du mélangeage), il sera impossible de ne pas obtenir d'agglomérats.

### III.3.3 SIMULATION DE LA DISPERSION EN FONCTION DE LA NATURE DU NOIR DE CARBONE

#### III.3.3.1 Intérêt

On a vu au chapitre 4.II que la nature du noir de carbone affectait l'érosion mais pas la rupture. Il a de plus été constaté que les différences de comportement en érosion entre les noirs N234, N326 et N347 ne paraissaient pas si importantes. On va voir ce que cela donne si on simule la dispersion pour ces trois noirs à l'aide des paramètres  $\alpha$  et  $\tau_C^E$  pour chacun des noirs de carbone déterminés en Chapitre 4.II pour le modèle d'érosion.

#### III.3.3.2 Résultat

La figure suivante montre le résultat de la simulation de l'évolution du rayon de l'amas :

- en noir pour le noir de carbone N234,
- en violet pour le noir de carbone N347 qui a une surface plus faible que le N234,
- et en bleu pour le noir de carbone N326, qui est moins structuré que le N347.

Il est intéressant de noter que pour disperser de manière optimale le noir de carbone, il faut effectuer :

- 700 tours pour le N234 (soit 20 minutes de mélangeage),
- 200 tours pour le N347 (soit 7 minutes de mélangeage),
- et 1400 tours pour le N326 (soit 46 minutes de mélangeage).

Ainsi des différences de comportement qui « paraissent » faibles a priori entre les noirs de carbone se révèlent importantes si on compare les nombres de tours à effectuer pour atteindre une dispersion optimale. La dispersion est bien contrôlée par l'érosion.

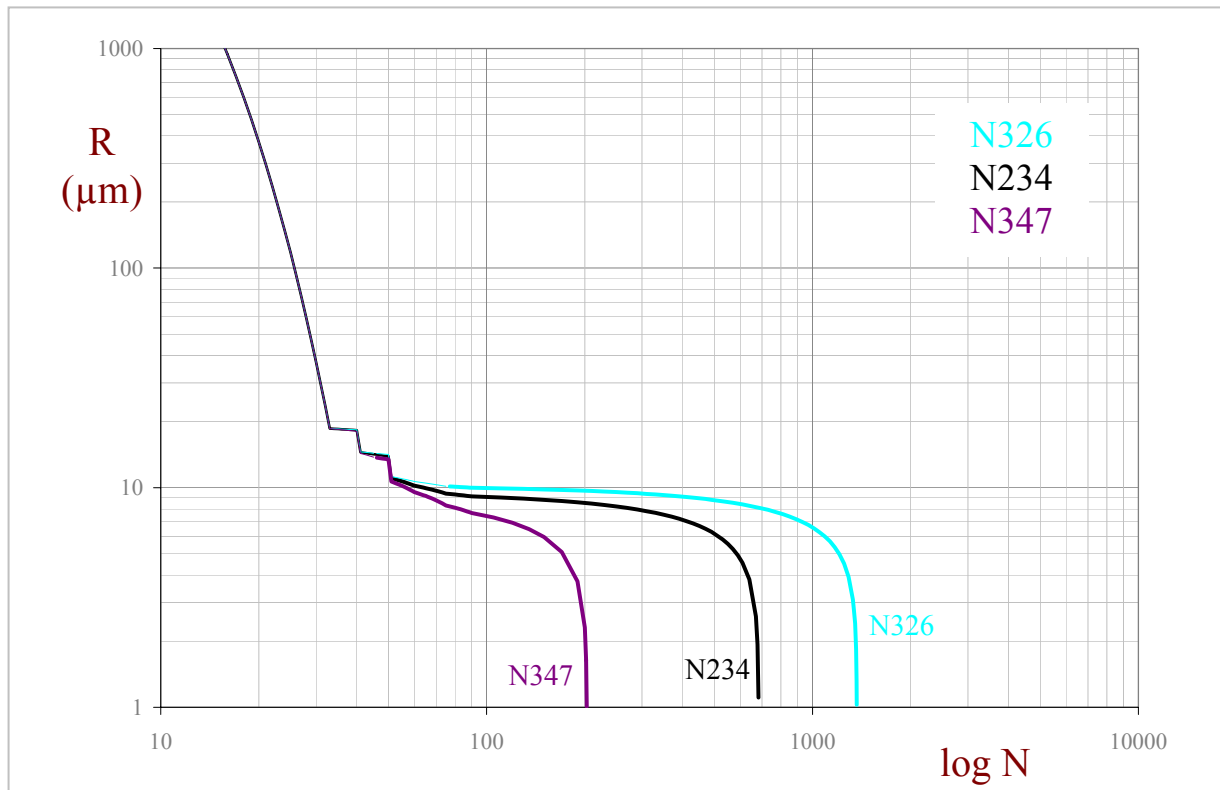


Figure 5.III- 12 : Simulation de dispersion pour différents noirs de carbone

### III.4 Conclusions

Notre modèle de mélangeage construit à partir des résultats (lois cinétiques et critères de dispersion) obtenus en rhéo-optique sur un amas de noir de carbone isolé dans un élastomère (SBR), bien que simple et possédant un certain nombre d'hypothèses plus ou moins fortes selon les cas, permet de simuler la dispersion dans un mélangeur industriel en donnant une prévision de l'évolution du rayon moyen de l'amas en fonction du nombre de tours effectués, quelque soit l'histoire thermo-mécanique dans le mélangeur.

Ce modèle peut être utilisé notamment pour :

- déterminer si le mélangeage est efficace (dispersion optimale) pour une énergie de mélangeage donnée,
- optimiser la température moyenne du mélange à utiliser pour simuler numériquement le mélangeage dans des conditions isothermes,
- mieux comprendre l'origine des agglomérats en fin de mélangeage.

Ainsi nos résultats en rhéo-optique permettent de rendre compte de ce qui se passe en mélangeur industriel.



# **CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES**

..... 161

## CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse reposait sur l'étude quantitative, grâce à la rhéo-optique, des mécanismes de dispersion d'un noir de carbone dans des élastomères afin d'optimiser l'étape de dispersion en mélangeur. Nous avons donc visualisé en temps réel le comportement d'amas de noir de carbone sous l'effet d'un cisaillement appliqué à la matrice élastomère, ce qui est impossible à effectuer dans un mélangeur interne.

Les résultats de cette étude permettent de répondre aux questions initiales qui ont motivées nos recherches. Les conclusions fondamentales sont résumées ci-après :

- La dispersion du noir de carbone dans les élastomères résulte de deux mécanismes prépondérants et complémentaires, la rupture brutale et l'érosion progressive des amas.
- Ces mécanismes une fois quantifiés ont été interprétés et modélisés :
  - l'érosion en un processus lent et graduel qui détache toujours le même nombre de fragments par nombre de tours effectués par l'amas. Une courbe maîtresse d'érosion (représentant le volume érodé en fonction de la déformation) peut être tracée quelles que soient la taille initiale de l'amas et la contrainte appliquée,
  - la rupture en un processus brutal et rapide dont la contrainte critique dépend de la taille de l'amas et qui doit avoir lieu au niveau des défauts internes.
- Les paramètres clés de la dispersion sont l'infiltration de la matrice élastomère dans les porosités de l'amas et la concentration en charge. Il y a effectivement infiltration de la charge dans le mélangeur non seulement par les plastifiants de faible viscosité ajoutés (infiltration totale dans ce cas) mais aussi par l'élastomère (infiltration partielle). L'infiltration partielle est motrice alors que l'infiltration totale, elle, ralentit la dispersion. La concentration accélère l'érosion du fait du nombre de collisions entre les charges.
- Il est possible de corréler ce qu'on observe en rhéo-optique à ce qui se passe effectivement dans un mélangeur interne (cinétiques en volume érodé, effet de l'énergie de mélange, de la concentration). Un modèle de mélangeage construit à partir des résultats obtenus en rhéo-optique, bien que simple et possédant un certain nombre d'hypothèses, est capable de simuler la dispersion du noir de carbone dans un mélangeur industriel en donnant une prévision de l'évolution du rayon moyen de l'amas en fonction du temps de mélangeage.

Notre étude des mécanismes de dispersion d'un noir de carbone se révèle ainsi riche d'enseignements. Elle permet :

- au plan académique, d'identifier les différents mécanismes complémentaires mis en jeu puis de comprendre chacune de leur contribution,
- au plan industriel, d'aider à l'optimisation de l'étape de dispersion pendant le mélangeage.

Ainsi, l'utilisation des lois quantitatives de dispersion dans un modèle simple permet de confronter certaines hypothèses quant à l'origine des agglomérats non dispersés en fin de mélangeage et de proposer des voies pour réduire leur concentration dans le cas d'une dispersion

optimisée. L'intégration de ce modèle dans une simulation numérique complète de l'écoulement dans la chambre du mélangeur permettra à terme d'optimiser la géométrie des rotors et de construire de nouveaux mélangeurs susceptibles de mieux disperser la charge et donc d'améliorer les propriétés du produit vulcanisé final.

Même si ce travail a permis d'amener un certain nombre de réponses concernant les mécanismes de dispersion, les phénomènes physiques qui les gouvernent ne sont pas encore totalement compris, les perspectives et développements de recherche complémentaires restent nombreux.

Les points essentiels qui restent à approfondir sont les suivants :

- L'infiltration de la matrice élastomère dans le noir de carbone doit être quantifiée par sédimentation. En effet, au cours de nos travaux, nous avons extrapolé les résultats de la silice au noir de carbone en formulant de fortes hypothèses qu'il faudra valider.
- Le calcul des contraintes locales à partir des contraintes macroscopiques appliquées doit être effectué (par simulation numérique de l'écoulement autour d'une sphère dans un fluide visco-élastique) pour connaître les valeurs réelles de contraintes exercées sur les fragments et peut-être remonter à des contraintes de cohésion de l'amas et mieux caractériser les mécanismes de rupture et d'érosion.
- Il faut pouvoir comprendre pourquoi une infiltration partielle accélère l'érosion alors qu'une infiltration totale la ralentit.
- Nous avons proposé une origine plausible des agglomérats résiduels en fin de mélange mais d'autres scénarii sont possibles. La détermination analytique de la composition d'un agglomérat reste un domaine de recherche totalement ouvert.

Nous proposons d'étudier d'autres points que nous n'avons pas abordés mais néanmoins essentiels pour optimiser le mélangeage :

- l'étape d'introduction en mélangeur. Elle détermine l'état initial des amas. Comment s'y dispersent-ils puisque la charge n'est pas mouillée par la matrice?
- le rôle de l'élongation. Est-il plus efficace qu'un cisaillement? Et, si sa contribution n'est pas prépondérante, elle est certainement complémentaire à celle du cisaillement,
- l'effet des autres ingrédients du mélange sur la dispersion (poudres diverses),
- les interactions entre la charge et la matrice. Quel rôle jouent-elles sur les mécanismes de dispersion? L'idéal serait d'étudier l'érosion du noir de carbone dans d'autres matrices élastomères ayant des caractéristiques moléculaires bien contrôlées voire identiques mais de nature chimique différente pour approfondir l'effet de la matrice sur la dispersion en dehors de l'effet d'infiltration.
- la dispersion d'une charge dans l'association de plusieurs élastomères. Dans quelle phase la charge se disperse-t-elle le mieux? Quelle est l'affinité de chaque phase avec la charge pour l'infiltration puis l'érosion?

# RÉFÉRENCES

..... 163





## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [ADL 79] ADLER, P.M., MILLS, P.M.,  
*Motion and rupture of a porous sphere in a linear flow field*, J. Rheology, **25** (1), pp. 25-37 (1979)
- [AST 01] ASTRUC, M.,  
*Etude rhéo-optique de la morphologie de mélanges concentrés de polymères immiscibles et de polymères chargés en noir de carbone*, Thèse de Doctorat de sciences et génie des matériaux, Sophia Antipolis : Ecole des Mines de Paris (2001)
- [AST 03] ASTRUC, M., VERVOORT, S., COUPEZ, T., NAVARD, P., DE PUYDT, Y., PEUVREL-DISDIER, E.,  
*Experimental and numerical study of the motion and the erosion of fillers suspended in viscoelastic fluids under shear flow*, Rheol. Acta, **42**, pp. 421-431 (2003)
- [AST 04a] ASTRUC, M., COLLIN, V., RUSCH, S., NAVARD, P., PEUVREL-DISDIER, E.,  
*Penetration of uncured elastomers into silica agglomerates*, J. app. Polym. Sci., accepté (2004)
- [AST 04b] ASTRUC, M., DE PUYDT, Y., PEUVREL-DISDIER, E.,  
*Rheo-optical study on dispersion mechanisms of carbon black agglomerates in uncured elastomers*, en préparation (2004)
- [BAG 74] BAGSTER, D. F., TOMI, D.,  
*The stresses within a sphere in simple flow fields*, Chem. Engng Sci., **29**, pp. 1773-1783 (1974)
- [BAR 75] BARTRAM, E., GOLDSMITH, H.L., MASON, S. G.,  
*Particle motions in non-Newtonian media. III. Further observations in elasticoviscous fluids*, Rheol. Acta, **14**, pp. 776-782 (1975)
- [BIR 60] BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N.,  
*Transport Phenomena*, John Wiley ed., NY (1960)
- [BLO 87] BLOW, C. M., HEPBURN, C.,  
*Rubber technology and manufacture*, 2<sup>nd</sup> ed., BUTTERWORTHS, London (1987)
- [BOH 94] BOHIN, F., FEKE D. L. and MANAS-ZLOCZOWER, I.,  
*Penetration of silicone polymers into silica agglomerates and its influence on dispersion mechanism*, Rubber Chem. Technol., **67**, pp. 602-609 (1994)
- [BOH 95] BOHIN, F., MANAS-ZLOCZOWER, I.,  
*Determination of the infiltration kinetics of polymers into filler agglomerates using transient buoyancy measurements*, Powder Technology, **83**, pp. 159-165 (1995)
- [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. Engng Sci., **51**(23), pp. 5193-5204 (1996)
- [BOL 58] BOLEN, W. R., COLWELL, R. E.,  
*Intensive mixing*, Soc. Plast. Engng J., August, pp. 24-28 (1958)
- [BOL 60] BOLT, T. D., DANNENBERG, E. M., DOBBIN, R. E., ROSSMAN, R. P.,  
*Carbon black structure effects in synthetic rubbers*, Rubber and Plastics, **41**, pp. 1520-1526 (1960)
- [BOL 98] BOLLER, M., BLASER, S.,  
*Particles under stress*, Wat. Sci. Tech., **37**(10), pp. 9-29 (1998)

- [BOR 71] BORTS, M. A., GUPALO, Yu. P.,  
*Mechanism of the breakdown of floccules in the flow inside the rotor of a centrifuge*, Theoretical Foundations of Chemical Engineering, **5**, pp. 383-387 (1971)
- [BOY 01] BOYLE, J., MANAS-ZLOCZOWER, I., FEKE, D. L.,  
*Effect of fluid infiltration on the dispersion behaviour of powder agglomerates*, PPS 17, 17<sup>th</sup> Annual Meeting, May 21-24, Montreal (2001)
- [BRE 58] BRENNER, H.,  
*Dissipation of energy due to solid particles suspended in a viscous liquid*, The Physics of Fluids, **1**(4), pp. 338-346 (1958)
- [CAN 96] CANTALOUBE, B.,  
*Mélanger un élastomère et une charge dans un mélangeur interne : description cinétique et problèmes rencontrés*, 4<sup>ème</sup> Journée franco-allemande du caoutchouc, Paris, pp. 1-9 (1996)
- [CAN 00] CANTALOUBE, B.,  
*Les élastomères*, Cours du DESS de transformation des matières plastiques, Université de Saint-Etienne (2000)
- [CHR 65] CHRISTOPHER, R. H., MIDDLEMAN, S.,  
*Power law through a packed tube*, Ind. Engng Chem. Fund., **4**, pp. 422-426 (1965)
- [COC 02] COCARD, S., CANTALOUBE, B., AUGER, J. L.,  
*Les limites du test Mooney standard pour la caractérisation des élastomères : intérêt d'une sollicitation à faible vitesse*, 37<sup>e</sup> colloque annuel du GFR, 9-11 oct 2002, Saint-Etienne (2002)
- [COR 92a] CORAN, A. Y., DONNET, J. -B.,  
*The dispersion of carbon black in rubber part I. Rapid method for assessing quality of dispersion*, Rubber Chem. Technol., **65**, pp. 973-998 (1992)
- [COR 92b] CORAN, A. Y., DONNET, J. -B.,  
*The dispersion of carbon black in rubber part II. The kinetics of dispersion in natural rubber*, Rubber Chem. Technol., **65**, pp. 999-1015 (1992)
- [COR 92c] CORAN, A. Y., DONNET, J. -B.,  
*The dispersion of carbon black in rubber, Part III, The effect of dispersion quality on the dynamic mechanical properties of filled natural rubber*, Rubber Chem. Technol., **65**, pp. 1016-1041 (1992)
- [COR 94] CORAN, A. Y., IGNATZ-HOOVER, F.,  
*The dispersion of carbon black in rubber part IV. The kinetics of carbon black dispersion in various polymers*, Rubber Chem. Technol., **67**, pp. 237-251 (1994)
- [COT 84] COTTEN, G. R.,  
*Mixing of carbon black with rubber I. Measurements of dispersion rate by changes in mixing torque*, Rubber Chem. Technol., **57**, pp. 118-133 (1984)
- [COT 85a] COTTEN, G. R.,  
*Mixing of carbon black with rubber II. Mechanism of carbon black incorporation*, Rubber Chem. Technol., **58**, pp. 774-784 (1985)
- [COT 85b] COTTEN, G. R.,  
*Mixing of carbon black with rubber III. Analysis of mixing torque curve*, Kautchuk Gummi Kunststoffe, **38**(8), pp. 705-709 (1985)
- [COT 87] COTTEN, G. R.,  
*Mixing of carbon black with rubber IV. Effect of carbon black characteristics*, Plastics and Rubber Processing and Applications, **7**(3), pp. 173-178 (1987)
- [COX 58] COX, W. P., MERZ, E. H.,  
*Correlation of dynamic and steady flow viscosities*, J. Polym. Sci., **28**, 619-622 (1958)

- [CUR 84] CURCHOD, J.,  
*Synthèse, propriétés et technologies des élastomères*, Institut National de Formation et d'Enseignements Professionnel du Caoutchouc, Groupe Français d'études et d'applications des polymères (1984)
- [DIZ 76] DIZON, E. S.,  
*Processing in an internal mixer as affected by carbon black properties*, Rubber Chem. Technol., **49**, p. 12-27 (1976)
- [DON 93] DONNET, J.-B., BANSAL, R.-C., WANG, M.-J.,  
*Carbon black : Science and technology*, MARCEL DEKKER, Inc, New York (1993)
- [FRE 79] FREAKLEY, P. K., WAN IDRIS, M. Y.,  
*Visualisation of flow during the processing of rubber in an internal mixer*, Rubber Chem. Technol., **52**(1), pp. 134-145 (1979)
- [FRE 94] FREAKLEY, P. K., GHAFOURI, S. N.,  
*A new method of flow visualisation for rubber mixing*, Polymer Testing, **13**, pp. 171-179 (1994)
- [GAU 71] GAUTHIER, F., GOLDSMITH, H. L., MASON, S. G.,  
*Particle motions in non-Newtonian media. I. Couette flow*, Rheol. Acta, **10**, pp. 344-364 (1971)
- [GRE 83] GREENKORN, R. A.,  
*Flow phenomena in porous media*, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel (1983)
- [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., **57**, pp. 959-1000 (1984)
- [HOR 92] HORWATT, S. W., MANAS-ZLOCZOWER, I., FEKE, D. L.,  
*The influence of structural heterogeneities on the cohesivity and break-up of agglomerates in simple shear flows*, Powder Technol., **72**(1), pp. 113-119 (1992)
- [ILE 79] ILER, R. K.,  
*The chemistry of silica*, JOHN WILEY & SONS, Inc. (1979)
- [ISO 96] ISO, Y., RAHNAMA, M., KOCH, D. L., COHEN, C.,  
*Effect of elasticity on the orientation distribution of fiber suspensions in shear and extensional flows*, Proc. XIIth Int. Congr. on Rheology, pp. 590-591 (1996)
- [JEFF 22] JEFFERY, G. B.,  
*The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid*, Proc. Roy. Soc. London, A **102**, pp. 161-178 (1922)
- [KAO 75] KAO, S. V., MASON, S. G.,  
*Dispersion of particles by shear*, Nature, **253**, pp. 619-621 (1975)
- [KAR 66] KARNIS, O., MASON, S. G.,  
*Particle motions in sheared suspensions. XIX. Viscoelastic media*, Trans. Soc. Rheol., **10**, pp. 571-592 (1966)
- [KEN 88] KENDALL, K.,  
*Agglomerate strength*, Powder Metallurgy, **31**(1), pp. 28-31 (1988)
- [KRE 90] KREVELEN, D. W. Van,  
*Properties of polymers*, 3<sup>rd</sup> ed., Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam (1990)
- [LEA 75] LEAL, L. G.,  
*The slow motion of slender rod-like particles in a second-order fluid*, J. Fluid Mech., **69**, pp. 305-337 (1975)
- [LEB 96] LEBLANC, J.,  
*Rhéologie des élastomères et leur mise en forme*, ARTEL, Namur (1996)

- [LEE 93] LEE, Y. -J., MANAS-ZLOCZOWER, I., FEKE, D. L.,  
*Dispersion of titanium dioxide agglomerates in viscous media*, Chem. Engng Sci., **48**, pp. 3363-3372 (1993)
- [LEE 95] LEE, Y. -J., MANAS-ZLOCZOWER, I., FEKE, D. L.,  
*Analysis of titanium dioxide agglomerate dispersion in linear low density polyethylene and resulting properties of compounds*, Polym. Engng Sci., **35**(12), pp. 1037-1045 (1995)
- [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., **62**, pp. 62-70 (1999)
- [LEV 01] LEVRESSE, P., FEKE, D. L., MANAS-ZLOCZOWER, I.,  
*Hydrodynamic analysis of porous spheres with infiltrated peripheral shells in linear flow fields*, Chem. Engng Sci., **56**, pp. 3211-3220 (2001)
- [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., **75**, pp. 119-132 (2002)
- [LI 95] LI, QI, MANAS-ZLOCZOWER, I., FEKE, D. L.,  
*Influence of aggregate structure and matrix infiltration on the dispersion behavior of carbon black agglomerates*, Rubber Chem. Technol., **68**, pp. 836-841 (1995)
- [MAN 02] MANAS-ZLOCZOWER, I.,  
*Model and analysis of kinetics erosion in simple shear flows*, ACS Rubber Division Meeting, Savannah, Georgia, April 28<sup>th</sup>–may 1<sup>st</sup> (2002)
- [MAN 82] MANAS-ZLOCZOWER, I., NIR, A., TADMOR, Z.,  
*Dispersive mixing in internal mixers – A theoretical model based on agglomerate rupture*, Rubber Chem. Technol., **55**, pp. 1250-1285 (1982)
- [MAN 85] MANAS-ZLOCZOWER, I., NIR, A., TADMOR, Z.,  
*Dispersive mixing in roll-mills*, Polym. Compos., **6**, pp. 222-231 (1985)
- [MAN 89] MANAS-ZLOCZOWER, I., FEKE, D. L.,  
*Analysis of agglomerate rupture in linear flow fields*, Intern. Polym. Processing, **4**, pp. 3-8 (1989)
- [MAN 92] MANAS-ZLOCZOWER, I., HORWATT, S. W., FEKE, D. L.,  
*Dispersion behavior of heterogeneous agglomerates at supercritical stresses*, Chem. Engng Sci., **47**, pp. 1849-1855 (1992)
- [MAN 97] MANAS-ZLOCZOWER, I.,  
*Analysis of mixing in polymer processing equipment*, Rheology Bulletin, **66**(1), pp. 5-8 (1997)
- [MAR 94] MARTINON, P.,  
*Elastomères solides : mise en œuvre*, Techniques de l'ingénieur (1994)
- [MEN 03] MENARD, P., Rapport de stage, Sophia Antipolis : Ecole des Mines de Paris (2003)
- [McK 62] McKELVEY, J. M.,  
*Mixing, chapt. 12*, Polymer Processing, John Wiley & Son, Inc, NY, pp. 299-339 (1962)
- [NAK 84] NAKAJIMA, N., HARRELL, E. R.,  
*Contributions of elastomer behavior to mechanisms of carbon black dispersion*, Rubber Chem. Technol., **57**, pp. 153-167 (1984)
- [NAK 02] NAKAJIMA, N.,  
*Knowledge gap in characterization of reinforcing fillers, structure-processability relation of agglomerates*, J. Elastomers and Plastics, **34**, pp. 323-334 (2002)

- [OPT 03] [http : //www.optigrade.com](http://www.optigrade.com)
- [PAN 82] PANDYA, J. D., SPIELMANN, L. A.,  
*Floc breakage in agitated suspensions : Theory and data processing strategy*, J. Colloid Interface Sci., **90**, pp. 517-531 (1982)
- [PAT 04] PATLAZHAN, S.,  
Communication personnelle
- [PIP45] PIP, G. H., SCOTT, J. R., SCOTT, B. Sc.,  
*Rubber Plastimeter with uniform rate of shear shearing cone rheometer*, J. Scientific instruments, **22**, pp. 206-210 (1945)
- [PLI 73] PLISKIN, I.,  
*Observations of the die swell behavior of filled elastomers measured automatically with a new die swell tester*, Rubber Chem. Technol., **46**, pp. 1218-1233 (1973)
- [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. Engng Sci., **58**, pp. 1859-1865 (2003)
- [POW 82] POWELL, R. L., MASON, S. G.,  
*Dispersion by laminar flows*, A.I.Ch.E. J., **28**(2), pp. 286-293 (1982)
- [RUM 62] RUMPF, H.,  
*Agglomeration*, W. A. Knepper ed., New York, pp. 379-417 (1962)
- [RWE 90] RWEI, S. P., FEKE, D. L., MANAS-ZLOCZOWER I.,  
*Observation of carbon black agglomerate dispersion in simple shear flows*, Polym. Engng Sci., **30**, pp. 701-706 (1990)
- [RWE 91] RWEI, S. P., FEKE, D. L., MANAS-ZLOCZOWER, I.,  
*Characterization of agglomerate dispersion by erosion in simple shear flows*, Polym. Engng Sci., **31**, pp. 558-562 (1991)
- [RWE 92] RWEI, S. P., FEKE, D. L., MANAS-ZLOCZOWER, I.,  
*Analysis of carbon black in polymeric melts and its effect agglomerates*, Polym. Engng Sci., **32**, pp. 130-135 5 (1992)
- [SAD 65] SADOWSKI, T. J., BIRD, R. G.,  
*Non newtonian flow through porous media*, Theory, Trans. Soc. Rheol., **9**, pp. 243-250 (1965)
- [SCU 02] MANAS-ZLOCZOWER, I.,  
*Model and analysis of kinetics erosion in simple shear flows*, Rubber Division Meeting, Savannah, Georgia, april 28<sup>th</sup> –may 1<sup>st</sup> , (2002)
- [SEY 99] SEYVET, O.,  
*Etude rhéoptique de l'imprégnation et de la dispersion d'agglomérats de silice en suspension dans des polymères*, Thèse de Doctorat de sciences et génie des matériaux, Sophia Antipolis : Ecole des Mines de Paris (1999)
- [SEY 01a] SEYVET, O., NAVARD, P.,  
*In situ study of the dynamics of erosion of carbon black agglomerates*, J. appl. Polym. Sci., **80**, pp. 1627-1629 (2001)
- [SEY 01b] SEYVET, O., NAVARD, P.,  
*Collision-induced dispersion of agglomerate suspensions in a shear flow*, J. Appl. Polym. Sci., **78**(5), pp. 1130-1133 (2001)
- [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., **58**, pp. 1-22 (1985)

- [SMO 17] SMOLUCHOWSKI, M.,  
*Versuch einer mathematischen theorie des koagulationskinetics kolloiduer lösungen*, Z. Phys. Chem., pp. 129-168 (1917)
- [SON 87a] SONNTAG, R. C., RUSSEL, W. B.,  
*Structure and breakup of flocs subjected to fluid stresses I. Shear experiments*, J. Colloid Interface Sci., **113**(2), pp. 399-413 (1987)
- [SON 87b] SONNTAG, R. C., RUSSEL, W. B.,  
*Structure and breakup of flocs subjected to fluid stresses II. Theory*, J. Colloid Interface Sci., **115**(2), pp. 378-389 (1987)
- [TAD 76] TADMOR, Z.,  
*Forces in dispersive mixing*, Ind. Engng Chem. Fundam., **15**, pp. 346-348 (1976)
- [TAY 32] TAYLOR, G.I.  
*The viscosity of a fluid containing a small drops of another fluid*, Proc. R. Soc., A138, pp. 41-48 (1932)
- [THO 64] THOMAS, D. G.,  
*Turbulent disruption of flocs in small particle size suspensions*, A.I.Ch.E. J., **10**(4), pp. 517-523 (1964)
- [VAL 66a] VALENTAS, K. J., BILOUS, O., AMUNDSON, N. R.,  
*Analysis of breakage in dispersed phase systems*, I. & E. C. Fund., **5**, pp. 271-279 (1966)
- [VAL 66b] VALENTAS, K. J., BILOUS, O., AMUNDSON, N. R.,  
*Breakage and coalescence in dispersed phase systems*, I. & E. C. Fund., **5**, pp. 533-542 (1966)
- [WHI 69] WHITE, J. L.,  
*Elastomer rheology and processing*, Rubber Chem. Technol., **42**, pp. 257-338 (1969)
- [WHI 86] WHITE, J. L., MIN, K., MA, C. Y., BRZOSKOWSKI, R.,  
*Basic studies of flow visualisation of processing of elastomers and their compounds: internal mixer and extrusion*, J. Polym. Engng, **6**(1-4), pp. 79-93 (1986)
- [WU 82] WU, S.,  
*Polymer, interface and adhesion*, chap. 3, pp. 67-96, Marcel Dekker, Inc., New York (1982)
- [WU 99] WU, S.,  
*Surface and interfacial tensions of polymers, oligomers, plastizers, and organic pigments*, Polymer Handbook, 4<sup>th</sup> ed., pp. VI-521-532 (1999)
- [YAM 97] YAMADA, H., MANAS-ZLOCZOWER I., FEKE, D. L.,  
*Influence of matrix infiltration on the dispersion kinetics of carbon black agglomerates*, Powder Technol., **92**, pp. 163-169 (1997)
- [YAM 98a] YAMADA, H., MANAS-ZLOCZOWER I., FEKE, D. L.,  
*The influence of matrix viscosity and interfacial properties on the dispersion kinetics of carbon black agglomerates*, Rubber Chem. Technol., **71**, pp. 1-16 (1998)
- [YAM 98b] YAMADA, H., MANAS-ZLOCZOWER I., FEKE, D. L.,  
*Observation of the infiltration of polymer liquids into carbon black agglomerates*, Chem. Engng Sci., **53**(11), pp. 1963-1972 (1998)

# ANNEXES

	Annexes du Chapitre 3.....	169
Annexe 3.I-1 :	Détails du modèle de Bohin sur l'infiltration dans les fluides Newtoniens.....	169
Annexe 3.I-2 :	Infiltration dans les trois élastomères (SBR, BR et EPDM) .....	172
Annexe 3.I-3 :	Estimation du cisaillement dans les porosités .....	173
Annexe 3.II-1 :	Effet de la taille de l'amas de silice Z1115 sur son infiltration.....	174
Annexe 3.II-2 :	Extrapolation des données d'infiltration de la silice pour le noir de carbone.....	176
Annexe 3.III-1 :	Effet d'une pression hydrostatique sur la cinétique d'infiltration d'un amas de silice Z1115 dans un fluide PDMS et dans un élastomère EPDM .....	177
	Annexes du Chapitre 4.....	179
Annexe 4.I-1 :	Images de ruptures observées d'amas de noir de carbone N234 dans le SBR.....	179
Annexe 4.II-1 :	Etude détaillée de l'érosion pour les couples SBR/N134 et SBR/N772.....	180
Annexe 4.II-2 :	Etude détaillée de l'érosion pour le couple BR/N234.....	181
Annexe 4.II-3 :	Estimation de l'épaisseur infiltrée dans le BR.....	182
Annexe 4.II-4 :	Etude détaillée de l'érosion pour le couple EPDM/N234.....	184
	Annexes du Chapitre 5.....	185
Annexe 5.I-1 :	Variation de la viscosité du PDMS avec la concentration en billes de verre.....	185
Annexe 5.II-1 :	Vérification de l'homogénéité du prémélange pour les essais en Mooney.....	186
Annexe 5.II-2 :	Détail pour le calcul du taux de cisaillement dans le viscosimètre Mooney.....	187
Annexe 5.II-3 :	Suivi du couple Mooney développé dans le rhéomètre lors des essais.....	188
Annexe 5.II-4 :	Effet de la vitesse de sollicitation sur la cinétique de dispersion en Mooney.....	189

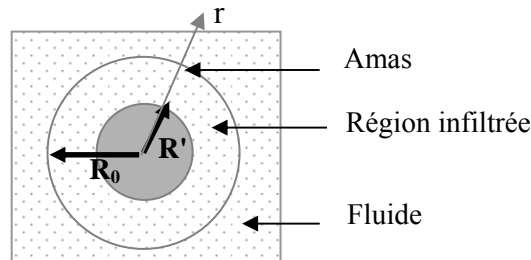




**ANNEXE 3.I-1**

DÉTAILS DU MODÈLE DE BOHIN SUR L'INFILTRATION DANS LES FLUIDES NEWTONIENS [BOH 94]

## 1- MODÈLE DE BOHIN

Schéma de l'infiltration dans une sphère poreuse:Débit à travers la sphère poreuse:

Le débit de fluide dans les porosités de la sphère peut s'écrire sous la forme:

$$Q = -4\pi r^2 v_0 = -4\pi r^2 v \varepsilon \quad \text{Eq- 1}$$

avec  $v_0$  la vitesse superficielle du fluide,  $v$  la vitesse moyenne,  $\varepsilon$  la porosité de la sphère et  $r$  la position radiale en coordonnée sphérique.

La vitesse superficielle est la vitesse linéaire moyenne qu'aurait le fluide s'il n'y avait pas d'empilement).

Equation de Blake-Kozeny (cf. détails plus bas):

Dans un régime laminaire, la vitesse superficielle d'un fluide newtonien dans un milieu de porosité  $\varepsilon$  est donnée par l'équation de Blake-Kozeny [BIR 60]. On suppose que cette loi s'applique dans le cas de l'infiltration de la charge poreuse (silice):

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

avec  $D_p$  le diamètre moyen des agrégats formant la sphère poreuse (amas),  $dP/dr$  le gradient de pression dans les porosités et  $\eta_0$  la viscosité de la matrice newtonienne.

Expression du débit de fluide dans les porosités:

On obtient grâce aux Eq- 1 et Eq- 2 une expression du débit de fluide  $Q$  dans les porosités:

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

Détermination du gradient de pression moteur de l'infiltration:

En intégrant cette dernière équation, une expression de la différence de pression motrice de l'écoulement entre la partie non pénétrée  $R'$  et l'extérieur de la sphère (rayon initial  $R_0$ ) est obtenue:

$$P_{R'} - P_{R_0} = C \left( \frac{1}{R_0} - \frac{1}{R'} \right) \quad \text{avec} \quad C = \frac{150 \eta_0 (1 - \varepsilon^2) Q}{4\pi D_p^2 \varepsilon^3} \quad \text{Eq- 4}$$

### Calcul de la pression $P_R$ d'une goutte à l'interface fluide/air:

La pression d'une goutte à l'interface fluide/air peut être calculée. Celle-ci est due à la tension de surface selon:

$$P_{in} - P_{R'} = \frac{\gamma_{lv} \cos \theta}{R_h} \quad \text{Eq- 5}$$

avec  $P_{in}$  la pression dans les porosités,  $\gamma_{lv}$  la tension superficielle,  $\theta$  l'angle de mouillage et  $R_h$  le rayon hydraulique du capillaire que l'on peut estimer (voir plus bas le détail) dans le cas d'un milieu poreux par:

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

En additionnant les équations Eq- 4 et Eq- 5 et en remplaçant  $R_h$  par sa valeur, on obtient:

$$P_{in} - P_{R_0} = \frac{6(1 - \varepsilon) \gamma_{lv} \cos \theta}{\varepsilon D_p} + \frac{150 \eta_0 (1 - \varepsilon)^2 Q}{4\pi D_p^2 \varepsilon^3} \times \left( \frac{1}{R_0} - \frac{1}{R'} \right) \quad \text{Eq- 7}$$

### Expression du débit Q:

En supposant  $P_{in} = P_{R_0}$ , c'est-à-dire que l'air dans les porosités est ventilé à l'extérieur, une première expression du débit de fluide dans les porosités est donnée par:

$$Q = \frac{-24\pi D_p \varepsilon^2 \gamma_{lv} \cos \theta}{150 \eta_0 (1 - \varepsilon)} * \left( \frac{1}{R_0} - \frac{1}{R'} \right)^{-1} \quad \text{Eq- 8}$$

### Deuxième expression du débit volumique:

Le débit volumique peut être aussi calculé en terme d'avancement de l'interface liquide/air:

$$Q = -4\pi R'^2 \frac{dR'}{dt} \quad \text{Eq- 9}$$

### Evolution du rayon non infiltré $R'$ de la sphère poreuse en fonction du temps:

On utilise les deux expressions différentes du débit (Eq- 8 et Eq- 9) et par substitution, on obtient:

$$-4\pi R'^2 \frac{dR'}{dt} = \frac{-24\pi D_p \varepsilon^2 \gamma_{lv} \cos \theta}{150 \eta_0 (1 - \varepsilon)} \times \left( \frac{1}{R_0} - \frac{1}{R'} \right)^{-1} \quad \text{Eq- 10}$$

En intégrant:

$$\int_{R_0}^{R'} \left( \frac{R^2}{R_0} - R \right) dR = \frac{6 D_p \varepsilon^2 \gamma_{lv} \cos \theta}{150 \eta_0 (1 - \varepsilon)} \int_0^t dt \quad \text{Eq- 11}$$

L'équation d'infiltration du modèle de Bohin est ainsi trouvée:

$$2 \left( \frac{R'}{R_0} \right)^3 - 3 \left( \frac{R'}{R_0} \right)^2 + 1 = \frac{36 D_p \varepsilon^2 \gamma_{lv} \cos \theta}{150 \eta_0 R_0^2 (1 - \varepsilon)} \times t \quad \text{Eq- 12}$$

## 2- DÉTAIL POUR LE CALCUL DU RAYON HYDRAULIQUE DANS LES POROSITÉS [BIR 60]

Le pore peut avoir la forme d'un tube mais sa section n'est pas forcément, on suppose qu'elle possède un rayon hydraulique  $R_h$  qui est le rapport entre la section disponible pour l'écoulement et le périmètre mouillé:

$$R_h = \frac{\text{Volume disponible pour l'écoulement}}{\text{surface totale mouillée}} = \frac{\frac{\text{volume de vides}}{\text{volume du lit}}}{\frac{\text{surface totale mouillée}}{\text{volume du lit}}} = \frac{\varepsilon}{a} \quad \text{Eq- 13}$$

avec  $\varepsilon$  la fraction de vides (porosité) et  $a$  la surface mouillée par unité de volume.

On a:

$$a = a_v(1 - \varepsilon) \quad \text{Eq- 14}$$

avec  $a_v$  la surface spécifique (surface totale de la particule par unité de volume)

Il existe une relation entre  $a_v$  et le diamètre des agrégats  $D_p$ :

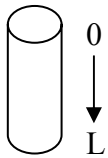
$$D_p = 6/a_v \quad \text{Eq- 15}$$

On obtient grâce aux équations Eq- 13, Eq- 14 et Eq- 15 l'expression suivante pour  $R_h$ :

$$R_h = \varepsilon D_p / 6(1 - \varepsilon)$$

## 3- DÉTAIL POUR L'ÉQUATION DE BLAKE-KOZENY [BIR 60]

Si les porosités sont considérées comme des tubes de rayon  $R$  et de longueur  $L$ , on peut déterminer la vitesse moyenne dans les porosités par l'écoulement laminaire de Poiseuille tube:



$$v = \frac{P_0 - P_L}{8\eta_0 L} R^2 \quad \text{Eq- 16}$$

Avec  $P_0$  et  $P_L$  les pressions respectivement en entrée et sortie du tube.

Mais le pore n'a pas forcément une section circulaire, c'est une section de rayon hydraulique  $R_h$ :

$$R_h = \varepsilon D_p / 6(1 - \varepsilon) \quad \text{Eq- 17}$$

On a :  $R \approx 2R_h$  et  $v\varepsilon = v_0$  où  $v_0$  est la vitesse superficielle du fluide.

La vitesse s'exprime alors selon:

$$v_0 = \frac{(P_0 - P_L) R_h^2}{2\eta_0 L} \varepsilon = \frac{\Delta P}{L} \frac{D_p^2 \varepsilon^3}{72\eta_0 (1 - \varepsilon)^2} \quad \text{Eq- 18}$$

En fait le liquide traverse un chemin très tortueux et sa longueur est sous-estimée. Les données expérimentales permettent de corriger cette erreur à l'aide d'un facteur multiplicatif 25/12.

L'équation de Blake-Kozeny est ainsi déterminée:

$$v_0 = \frac{(P_0 - P_L) R_h^2}{2\eta_0 L} \varepsilon = \frac{\Delta P}{L} \frac{D_p^2 \varepsilon^3}{150\eta_0 (1 - \varepsilon)^2} \quad \text{Eq- 19}$$

On peut reconnaître la loi de Darcy:

$$v_0 = k\Delta P / \eta L \quad \text{avec} \quad k = D_p^2 \varepsilon^3 / 150\eta_0 (1 - \varepsilon)^2 \quad \text{Eq- 20}$$

## ANNEXE 3.I-2

## INFILTRATION DANS LES TROIS ÉLASTOMÈRES (SBR, BR ET EPDM)

## 1- REPRODUCTIBILITÉ

La reproductibilité des expériences a été testée dans les trois élastomères. On donne un exemple avec la cinétique d'infiltration d'un amas de silice de  $36 \mu\text{m}$  dans le BR et dans l'EPDM.

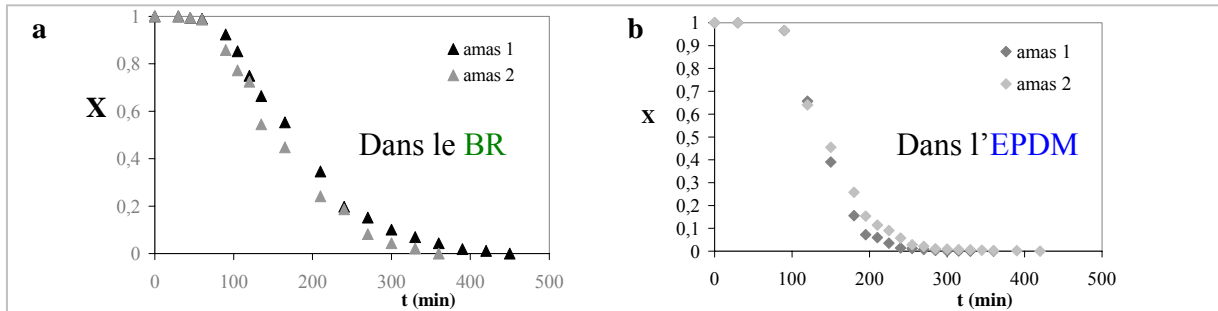


Figure 1 : Répétabilité des cinétiques pour un amas de rayon  $36 \mu\text{m}$  (a) dans le BR (b) dans l'EPDM

On obtient pour chacun des élastomères les mêmes cinétiques d'infiltration pour une même taille d'amas. L'écart relatif est seulement de 5%. Il en est de même pour toutes nos expériences dans tous les polymères testés. On peut donc considérer une bonne reproductibilité.

## 2- INFILTRATION DANS LES TROIS ÉLASTOMÈRES

On a pu mesurer des cinétiques d'infiltration dans les trois élastomères pour la silice Z1115. On montre ci-après les images d'infiltration pour un amas de  $45 \mu\text{m}$ .

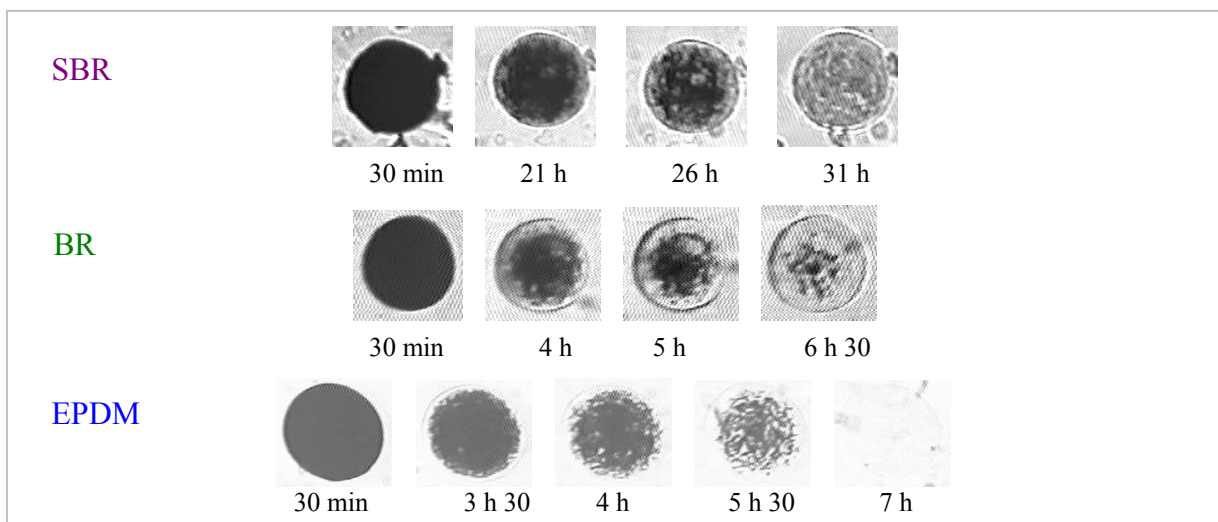


Figure 2 : Images d'infiltration d'amas de silice de rayon  $45 \mu\text{m}$  dans les 3 élastomères (SBR, BR et EPDM)

On peut déduire de ces images les points suivants:

- il y a bien infiltration dans ces élastomères même si celle-ci est lente,
- et elle est plus rapide dans l'EPDM et le BR que dans le SBR.

**ANNEXE 3.I-3****ESTIMATION DU CISAILLEMENT DANS LES POROSITÉS [AST 04a]**

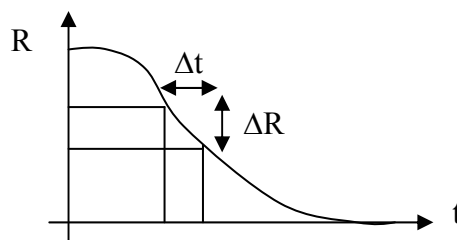
Dans le modèle de Bohin, le tracé de la fonction  $F(X)$  permet l'accès au rapport:  $\gamma_{iv} \cos\theta / \eta$   
 Pour remonter au produit  $\gamma_{iv} \cos\theta$  dans le cas des élastomères, il faut pouvoir déterminer la viscosité dans les porosités.  
 On doit donc déterminer le taux de cisaillement dans les porosités pour connaître la viscosité à l'intérieur de ceux-ci.

Pour se faire, on utilise une loi de puissance pour la variation de la viscosité avec le taux de cisaillement :  $\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}$ , avec  $K$  la consistance et  $n$  l'indice d'écoulement.  
 On détermine les paramètres de la loi grâce à nos mesures rhéologiques effectuées sur RMS.

Le taux de cisaillement est donné par l'équation de Rabinowitch-Mooney:  $\dot{\gamma} = \frac{3n+1}{4n} \frac{k\langle v \rangle}{R_h}$ ,  
 avec  $k$  une constante ( $k=2$ ).

Le rayon hydraulique s'écrit:  $R_h = \frac{\varepsilon D_p}{6(1-\varepsilon)}$

On estime la vitesse moyenne dans les porosités grâce à nos courbes de cinétiques d'infiltration  
 par:  $\langle v \rangle = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\Delta R}{\Delta t}$



On peut donc déterminer le taux de cisaillement dans les porosités, puis la viscosité correspondante pour chaque température.

## ANNEXE 3.II-1

## EFFET DE LA TAILLE DE L'AMAS DE SILICE Z1115 SUR SON INFILTRATION

## 1- EFFET DE LA TAILLE DANS DIFFÉRENTS FLUIDES PDMS

On a réalisé des cinétiques d'infiltration de la silice dans des fluides PDMS de viscosités variées ( $\eta_0 = 94, 170, 870, 2560 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) pour différentes tailles d'amas de silice Z1115 (Figure 3).

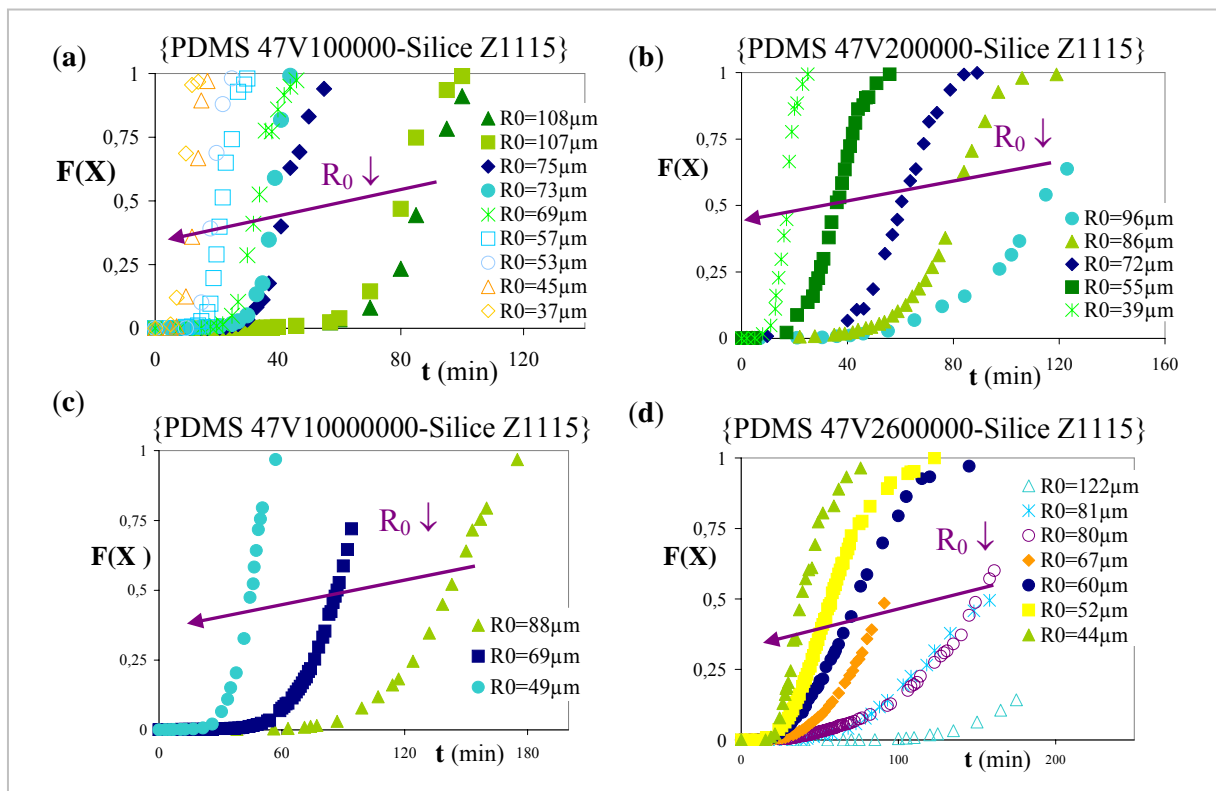


Figure 3 : Cinétiques d'infiltration  $F(X)$  pour différentes tailles d'amas dans : (a) le PDMS (94 Pa.s) (b) le PDMS (170 Pa.s) (c) le PDMS (870 Pa.s) (d) le PDMS (2560 Pa.s)

On constate dans tous les cas que plus la taille de l'amas est importante et plus l'infiltration est lente. D'après ces cinétiques, il est possible de tracer l'évolution des temps caractéristiques  $t_r$  et  $t_{\text{infiltr}}$  de l'infiltration en fonction du carré de la taille de l'amas (cf. Figure 4 (a) et (b)).

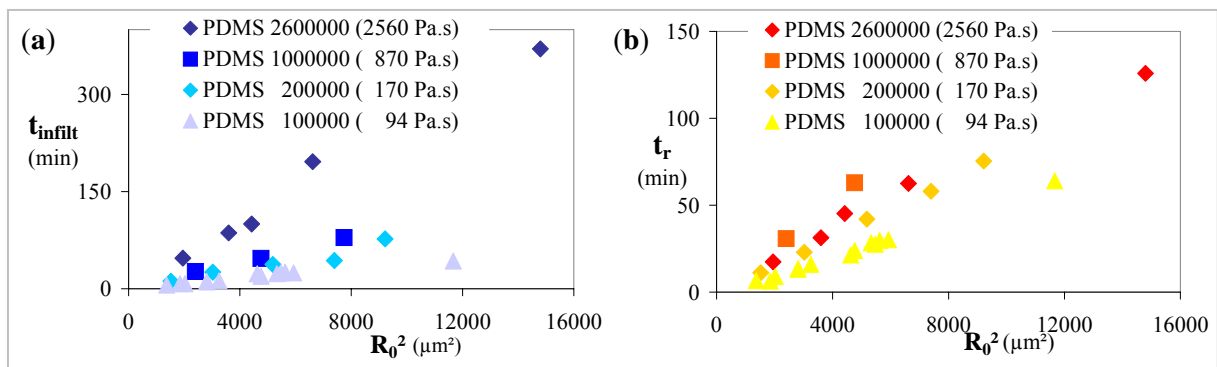


Figure 4 : Effet de la taille pour les différents PDMS sur le temps (a) d'infiltration  $t_{\text{infiltr}}$  (b) de retard  $t_r$

On constate que:  $\frac{t_{infiltr}}{R_0^2} = cte'$  et  $\frac{t_r}{R_0^2} = cte'$  pour tous les fluides PDMS de  $\eta_0 = 94$  à 2560 Pa.s.

Les constantes semblent dépendre de la viscosité du fluide.

## 2- EFFET DE LA TAILLE DANS LES DIFFÉRENTS ÉLASTOMÈRES : EPDM, BR ET SBR

On a réalisé des cinétiques d'infiltration de la silice dans les différents élastomères pour connaître l'effet de la taille de l'amas de silice Z1115 sur la cinétique d'infiltration (Figure 5).

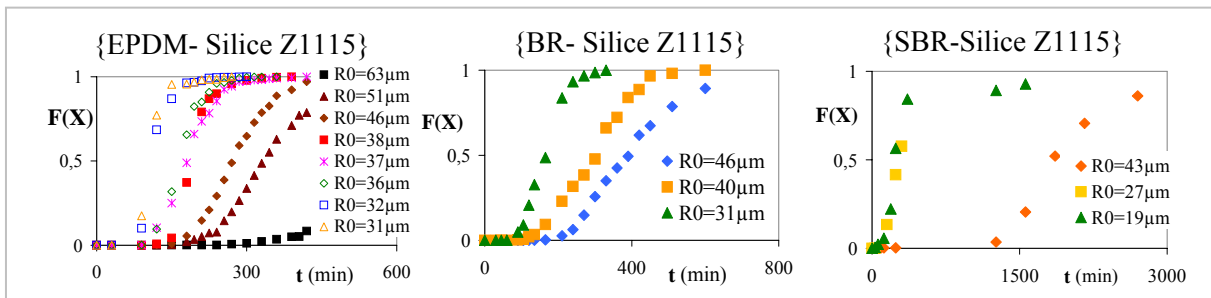


Figure 5 : Cinétiques d'infiltration  $F(X)$  pour différentes tailles d'amas dans les élastomères

On constate que, pour les trois élastomères, comme pour les fluides PDMS, plus la taille de l'amas est importante et plus l'infiltration est lente. D'après ces cinétiques, il est possible de tracer l'évolution des temps caractéristiques  $t_r$  et  $t_{infiltr}$  de l'infiltration en fonction du carré de la taille de l'amas (cf. Figure 6 (a) et (b)).

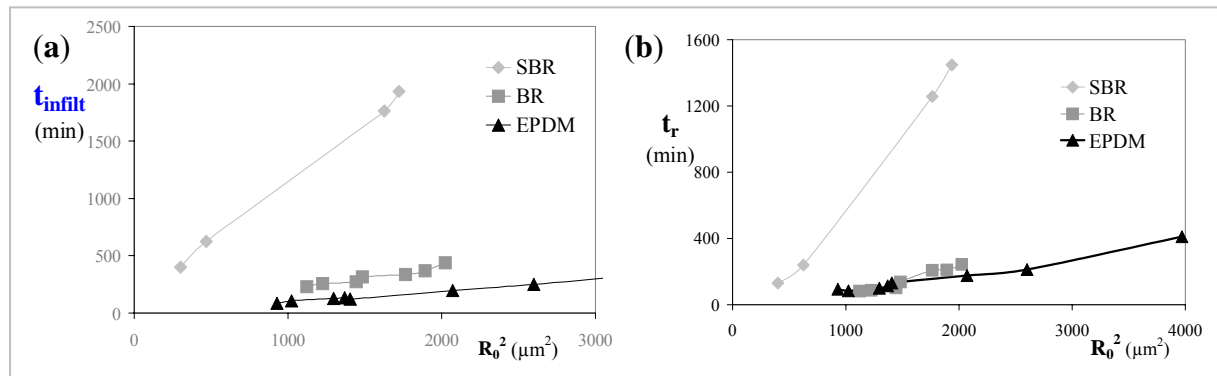


Figure 6 : Effet de la taille pour les différents élastomères sur (a)  $t_{infiltr}$  (b)  $t_r$

On constate que:  $\frac{t_{infiltr}}{R_0^2} = cte'$  et  $\frac{t_r}{R_0^2} = cte'$  pour les trois élastomères.

Les constantes dépendent de l'élastomère considéré.



## ANNEXE 3.II-2

## EXTRAPOLATION DES DONNÉES D'INFILTRATION DE LA SILICE POUR LE NOIR DE CARBONE

Bohin *et al.* [BOH 95] ont étudié l'infiltration d'amas de silice (Aérosil 300) et de noir de carbone (N880) dans du PDMS de viscosité 10 Pa.s. Mais ils n'ont pas comparé leurs résultats à mêmes caractéristiques de charge entre le noir de carbone et la silice pour voir si l'infiltration était la même ou non. Nous avons donc essayé de faire cette comparaison d'après leurs données. Les propriétés des amas étudiés par Bohin *et al.* sont résumées dans le tableau suivant.

Charge	$D_0$ (mm)	$\varepsilon$	$D_p$ (nm)	$t_{\text{infiltr}} \text{ (min)}$
Aérosil 300 (silice)	2	0,945	70	300
N880 (noir de carbone)	2,2	0,83	77	180

Tableau 1 : Propriétés des charges étudiées par Bohin *et al.*, d'après [BOH 95]

Si l'on suppose que la théorie de Bohin s'applique et si l'on connaît le temps d'infiltration pour un noir donné ou une silice donnée, il est possible alors de déterminer le temps d'infiltration pour toute autre type de noir de carbone ou silice par :

$$t_{\text{infiltr}_2} = t_{\text{infiltr}_1} \left( \frac{150 \eta R_{0_2}^2 (1 - \varepsilon_2)}{36 D_{p_2} \varepsilon_2^2 \gamma_{lv} \cos \theta_2} \right) \left( \frac{150 \eta R_{0_1}^2 (1 - \varepsilon_1)}{36 D_{p_1} \varepsilon_1^2 \gamma_{lv} \cos \theta_1} \right)^{-1} \text{ Soit : } t_{\text{infiltr}_2} = t_{\text{infiltr}_1} \left( \frac{R_{0_2}^2 (1 - \varepsilon_2) D_{p_1} \varepsilon_1^2 \cos \theta_1}{R_{0_1}^2 (1 - \varepsilon_1) D_{p_2} \varepsilon_2^2 \cos \theta_2} \right)$$

Ainsi pour les noir de carbone et silice utilisés dans notre étude (N234 et Z1115), on trouve pour le temps d'infiltration dans un fluide de viscosité 94 Pa.s :

Charge	$D_0$ (mm)	$\varepsilon$	$D_p$ (nm)	$t_{\text{infiltr}} \text{ (min)}$ calculé	$t_{\text{infiltr}} \text{ (min)}$ expérimental
Zeosil Z1115 (silice)	100	0,81	87	22	20
N234 (noir de carbone)	100	0,71	62	12	-

Tableau 2 : Propriétés des charges étudiées

En ce qui concerne le résultat pour la silice où nous disposons de données expérimentales, le résultat est cohérent (cf. Tableau 2). On peut donc considérer qu'il l'est aussi pour le noir de carbone. Ainsi, le temps d'infiltration dans le noir de carbone est trouvé deux fois moins élevé que celui dans la silice pour un même polymère PDMS. Cela suggère que le mouillage de la charge par le PDMS s'opère mieux dans le noir de carbone.

Ainsi, les cinétiques d'infiltration dans le noir de carbone seront estimées à partir des cinétiques d'infiltration de la silice en divisant le temps par 2, moyennant deux fortes hypothèses :

- l'extrapolation est valable quel que soit le polymère (ce qui suppose que les interactions polymère-charge jouent un rôle peu important sur l'infiltration),
- l'extrapolation est valable aussi bien pour  $t_{\text{infiltr}}$  que pour  $t_r$ .

### ANNEXE 3.III-1

#### EFFET D'UNE PRESSION HYDROSTATIQUE SUR LA CINÉTIQUE D'INFILTRATION D'UN AMAS DE SILICE Z1115 DANS UN FLUIDE PDMS ET DANS UN ÉLASTOMÈRE EPDM

##### 1- EFFET DE LA PRESSION DANS UN FLUIDE : LE PDMS (170 Pa.s)

La figure suivante présente les cinétiques d'infiltration d'amas de silice Z1115 dans le fluide PDMS de viscosité 170 Pa.s obtenues pour différentes pressions hydrostatiques appliquées ( $P=2-35$  bar). En noir, on a ajouté la cinétique pour le cas en statique (pas de pression extérieure).

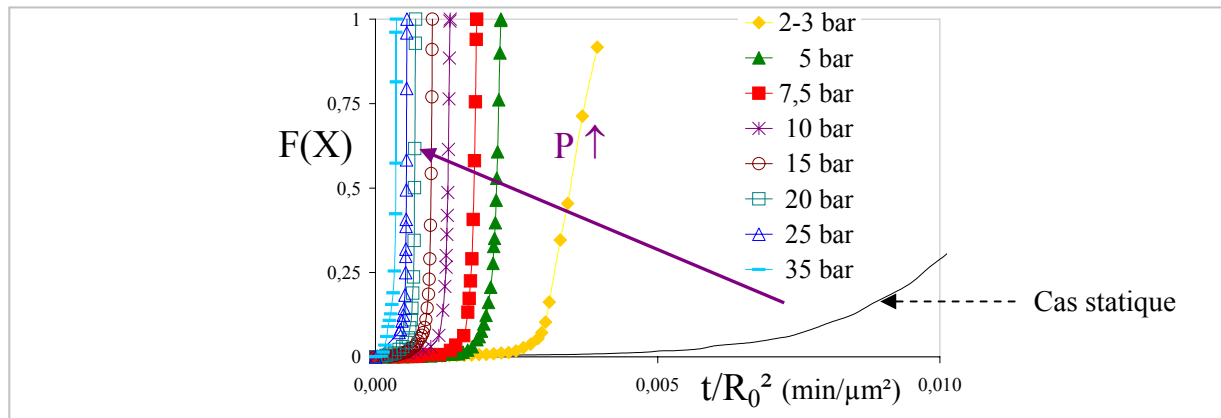


Figure 7 : Cinétiques d'infiltration  $F(X)$  dans le PDMS pour différentes pressions

On constate que plus la pression augmente et plus la vitesse d'infiltration (pente de  $F(X)$ ) est importante.

##### 2- EFFET DE LA PRESSION DANS UN ÉLASTOMÈRE : L'EPDM

La figure suivante présente les cinétiques d'infiltration d'amas de silice Z1115 dans l'élastomère EPDM obtenues pour différentes pressions hydrostatiques appliquées ( $P=3-10$  bar). En noir, on a ajouté la cinétique pour le cas en statique (pas de pression extérieure).

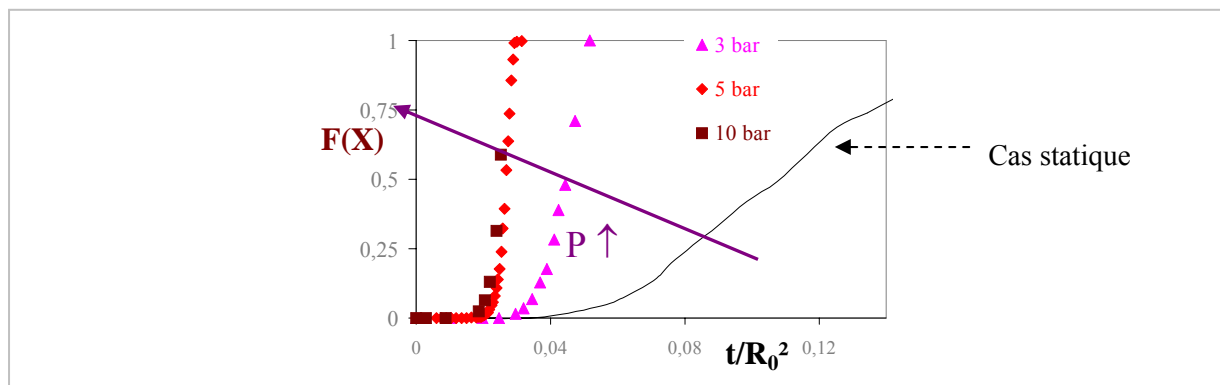


Figure 8 : Cinétiques d'infiltration  $F(X)$  dans l'EPDM pour différentes pressions

On constate également que plus la pression augmente et plus la vitesse d'infiltration (pente de  $F(X)$ ) est importante.



**ANNEXE 4.I-1****IMAGES DE RUPTURES OBSERVÉES D'AMAS DE NOIR DE CARBONE N234 DANS LE SBR**

Les ruptures de 12 amas de différentes tailles ont pu être observées. La contrainte à laquelle apparaît la rupture pour chaque amas  $\tau_C^R$ , le nombre de fragments résultant et leur taille (exprimée en fraction volumique de la taille initiale) ont été mesurés. Le tableau suivant donne les résultats concernant ces 12 ruptures.


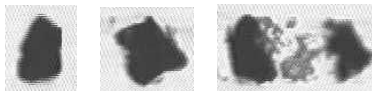



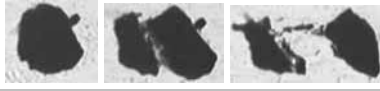
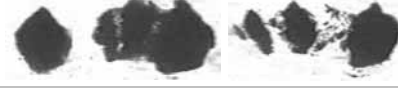

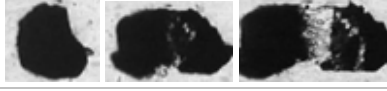
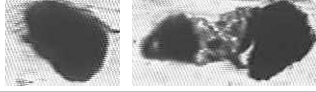


Taille initiale de l'amas $R_0$ ( $\mu\text{m}$ )	Taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_C^R$ ( $\text{s}^{-1}$ )	Contrainte critique $\tau_C^R$ (Pa)	Nombre et taille des fragments résultants
25	23	161000	 3 fragments: 0,6 0,3 0,1
31	13,5	131500	 3 fragments: 0,5 0,3 0,2
34	8,5	108000	 3 fragments: 0,5 0,3 0,2
45	7	82000	 3 fragments: 2×0,4 0,2
56	5	85800	 3 fragments: 0,5 0,3 0,2
60	4	82000	 2 fragments: 0,6 0,4
62	4	82000	 3 fragments: 0,5 0,3 0,2
70	3	69000	 2 fragments: 0,6 0,4
78	2,5	64000	 3 fragments: 0,5 0,3 0,2
44	3	69000	 2 fragments: 0,6 0,4
50	2	50000	 4 fragments: 0,5 0,3 0,1×2
56	2	50000	 3 fragments: 0,5 0,3 0,2

Tableau 1 : Données sur les ruptures observées dans le système SBR / N234

## ANNEXE 4.II-1

## ETUDE DÉTAILLÉE DE L'ÉROSION POUR LES COUPLES SBR/N134 ET SBR/N772

La figure suivante présente les cinétiques d'érosion en volume érodé obtenues pour différents taux de cisaillement appliqués (5 et 10  $s^{-1}$ ) pour une même taille initiale d'amas de noir de carbone N134 ( $R_0 = 20 \mu m$ ) dans le SBR, puis celles obtenues pour le N772 ( $R_0 = 22 \mu m$ ) à des taux de cisaillement de 3 et 7  $s^{-1}$ . Ces cinétiques ont été réalisées sur des amas après 1 heure d'immersion initiale dans la matrice.

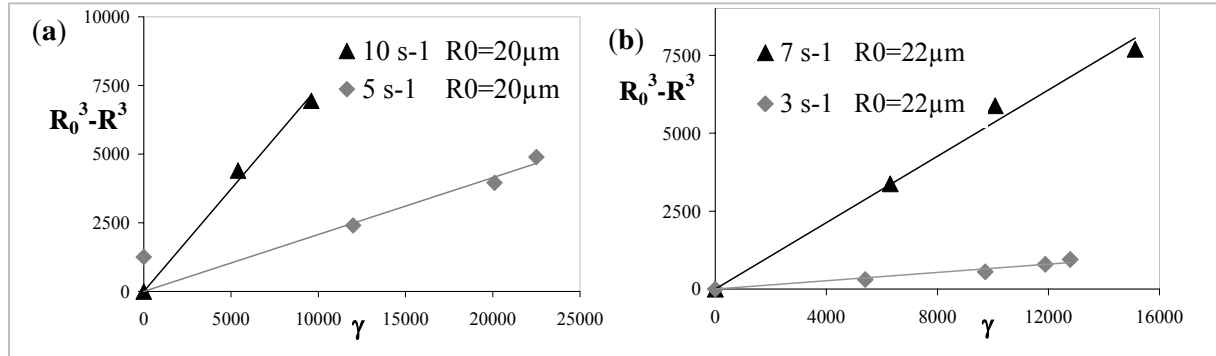


Figure 1 : Effet de la contrainte appliquée sur l'érosion (a) {N134/SBR} (b) {N772/SBR}

Comme pour le noir N234 dans le SBR, on constate que plus la contrainte est importante et plus le taux d'érosion augmente (la pente  $k$  de la cinétique augmente). On peut donc tracer la variation de cette pente avec la contrainte appliquée (Figure 2) pour les deux noirs et déterminer les paramètres de leur courbe maîtresse  $\tau_C^{\text{érosion}}$  et  $\alpha$ .

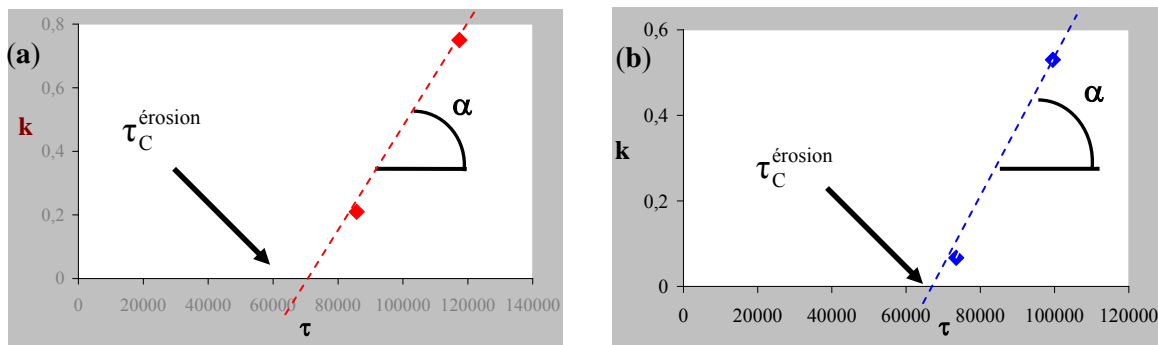


Figure 2 : Détermination des paramètres de la courbe maîtresse d'érosion (a) {N134/SBR} (b) {N772/SBR}

On donne dans le tableau suivant la valeur du paramètre  $\alpha$  pour les couple SBR/N134 et SBR/N772.

Couple	$\alpha$ ( $\mu m^3 Pa^{-1}$ )
SBR / N134	1,71 E-5
SBR / N772	1,78 E-5

Tableau 2 : Paramètre de la courbe maîtresse d'érosion des couples SBR/N134 et SBR/N772

## ANNEXE 4.II-2

## ETUDE DÉTAILLÉE DE L'ÉROSION POUR LE COUPLE BR/N234

La figure suivante présente les cinétiques d'érosion en volume érodé obtenues pour différents taux de cisaillement appliqués pour une même taille initiale ( $R_0 = 34 \mu\text{m}$ ) d'amas de noir de carbone N234 dans le BR. Ces cinétiques ont été réalisées sur des amas après 1 heure d'immersion initiale dans la matrice.

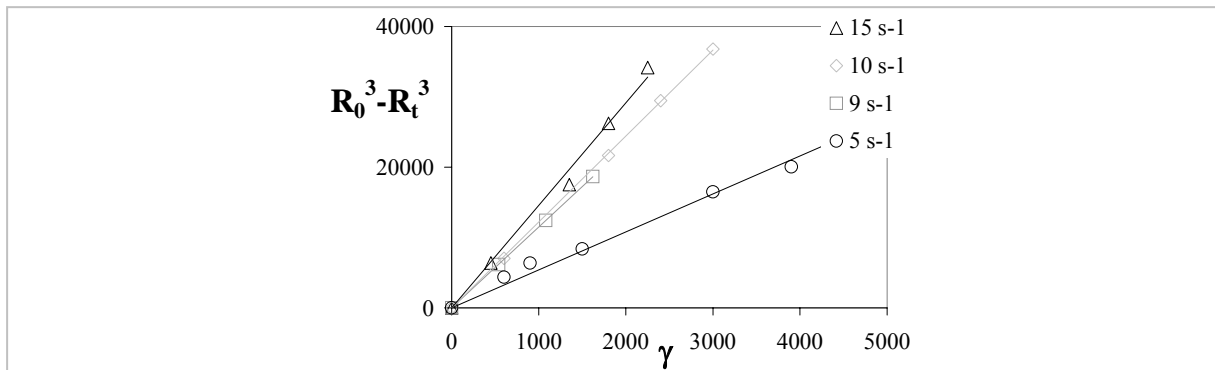


Figure 3 : Effet de la contrainte appliquée sur l'érosion {N234/BR}

Comme pour le SBR, on constate que plus la contrainte est importante et plus le taux d'érosion augmente (la pente de la cinétique augmente). On peut donc tracer la variation de cette pente avec la contrainte appliquée (Figure 4a), déterminer les paramètres de la courbe maîtresse  $\tau_C^{\text{érosion}}$  et  $\alpha$  (Tableau 3) et tracer la courbe maîtresse d'érosion (Figure 4b) pour le couple BR/N234:

$$R_0^3 - R_t^3 = \alpha (\tau - \tau_C^{\text{érosion}}) \dot{\gamma} t$$

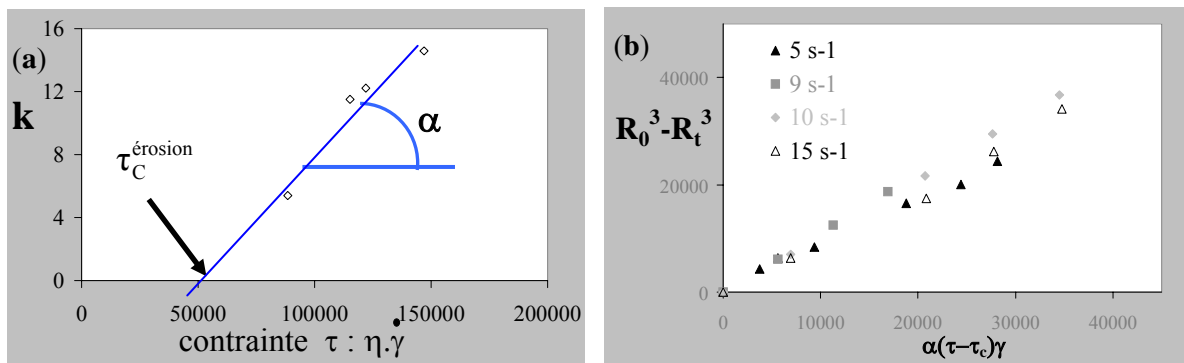


Figure 4 : (a) Détermination des paramètres de la courbe maîtresse d'érosion et (b) courbe maîtresse {N234/BR}

Paramètre	$\alpha$ ( $\mu\text{m}^3\text{Pa}^{-1}$ )	$\tau_C^{\text{Erosion}}$ (Pa)
Valeur	1,57 E-4	49000

Tableau 3 : Paramètres de la courbe maîtresse d'érosion du couple BR/N234

**ANNEXE 4.II-3**

## ESTIMATION DE L'ÉPAISSEUR INFILTRÉE DANS LE BR

On a vu en **Annexe 3.II-2** qu'il est possible d'estimer en statique la cinétique d'infiltration du BR dans un amas de noir de carbone de taille donnée à partir des cinétiques d'infiltration de la silice en divisant le temps par 2.

Mais grâce aux résultats d'infiltration sur l'effet du cisaillement, on peut également l'estimer quand l'amas est soumis à un cisaillement. On sait d'après le Chapitre 3 §III.5.1.2.1, que pour un cisaillement de  $5 \text{ s}^{-1}$  et pour des amas de silice,  $t_{\text{infiltr}}$  est divisé par 2,5 et  $t_r$  par 7. Il est donc possible d'estimer pour ce taux de cisaillement l'épaisseur infiltrée quelque soit la durée d'application du cisaillement.

Le Chapitre 4.II propose l'étude de l'effet du temps de préinfiltration  $t_i$  dans le BR sur la cinétique d'érosion d'un amas de noir de carbone. Pour interpréter les résultats, il faut connaître l'épaisseur infiltrée correspondante au  $t_i$  dans l'amas avant que l'érosion commence à être quantifiée.

Pour chaque temps de préinfiltration  $t_i$ , l'amas a subi une période de mouillage  $t_{i1}$  au repos puis l'application d'un cisaillement  $t_{i2}$  de 5 min (temps nécessaire pour trouver un amas de noir de carbone de taille appropriée  $R_0 = 34 \mu\text{m}$ ):  $t_i = t_{i1} + 5 \text{ min}$ .

Ainsi, à partir de la cinétique d'infiltration  $F(X)[t]$  en statique obtenue pour un amas de silice de  $34 \mu\text{m}$ , on va calculer l'épaisseur infiltrée par le BR du noir de carbone pour chaque  $t_i$ .

Le tableau suivant donne l'ensemble des résultats.

$R_0 = 34 \mu\text{m}$	$t_i = 15 \text{ min}$	$t_i = 30 \text{ min}$	$t_i = 45 \text{ min}$	$t_i = 1 \text{ h}$
Statique : $t_{i1}$ (min)	10	25	40	55
Sous cisaillement à $5 \text{ s}^{-1}$ : $t_{i2}$ (min)	5	5	5	5
$F(X)$	0,02	0,05	0,13	0,35
$X$	0,84	0,75	0,60	0,36
$R'_{t_i}/R_0$	0,91	0,87	0,77	0,60
$\delta_i (\mu\text{m}) = R_0 - R'_{t_i}$	2,8	4,5	7,5	13,5
$\delta_i / R_0$	0,08	0,13	0,22	0,40

Tableau 4 : Estimation de l'épaisseur infiltrée du noir de carbone pour chaque  $t_i$

Le détail du calcul est donné pour  $t_i = 45 \text{ min}$  dans ce qui suit, à titre d'exemple. Sur la figure suivante, la courbe d'infiltration de la silice en statique pour un amas de  $34 \mu\text{m}$  est représentée en bleu ■ . Pour avoir la cinétique pour un amas de noir de carbone de même taille en

statique, on divise le temps par 2 (courbe jaune ▲), puis pour avoir la cinétique sous un cisaillement de  $5 \text{ s}^{-1}$ , on divise le temps par 2,5 (courbe en violet ●).

On calcule le temps de retard de l'amas en statique grâce à la courbe jaune (on a  $t_r = 45 \text{ min}$ ).

Ainsi pendant les 45 minutes de préinfiltration, on a 40 minutes de statique où l'amas n'a donc toujours pas commencé à s'infiltrer puis 5 minutes sous cisaillement où l'amas va commencer à s'infiltrer :

Sur ces 5 minutes en écoulement :

- il y a  $5 \text{ min} / 7 = 40 \text{ s}$  de temps de retard. Ainsi l'infiltration commence à 40 minutes et 40 s,
- les 4 min 20 restantes servent à infiltrer l'amas à  $5 \text{ s}^{-1}$ . Pour avoir la valeur de  $F(X)$  correspondant à ce temps, on utilise la partie linéaire de la courbe violette où a lieu l'infiltration.

On obtient 0,3 pour la valeur de  $F(X)$ ,

- on peut alors déterminer  $X$  par :  $F(X) = -3X + 2X^{3/2} + 1$  puis  $R'(t_i)$  par  $X = (R'_i / R_0)^2$ .

Ainsi l'épaisseur infiltrée correspondant à  $t_i$  peut être calculée :  $\delta_i (\mu\text{m}) = R_0 - R'_i$ .

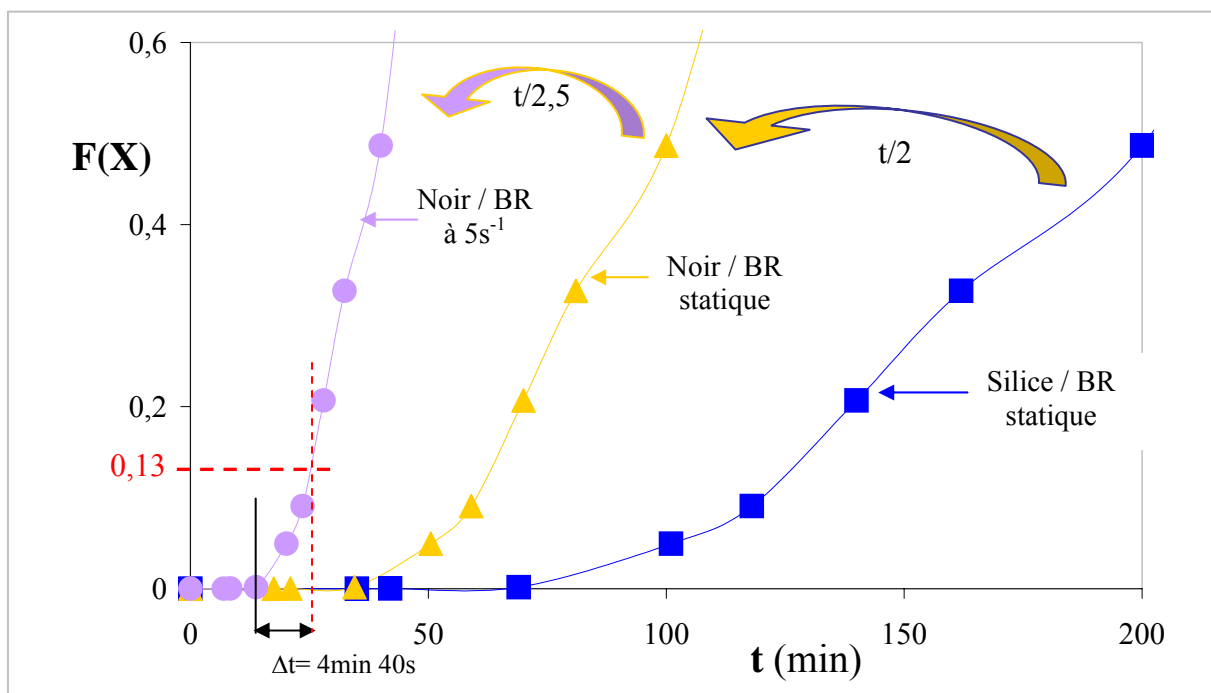


Figure 5 : Cinétiques de référence pour l'estimation de l'épaisseur infiltrée du BR dans le noir de carbone



## ANNEXE 4.II-4

## ETUDE DÉTAILLÉE DE L'ÉROSION POUR LE COUPLE EPDM/N234

La figure suivante présente les cinétiques d'érosion en volume érodé obtenues pour différents taux de cisaillement appliqués pour une même taille initiale ( $R_0 = 37 \mu\text{m}$ ) d'amas de noir de carbone N234 dans l'EPDM. Ces cinétiques ont été réalisées sur des amas après 1 heure d'immersion dans la matrice.

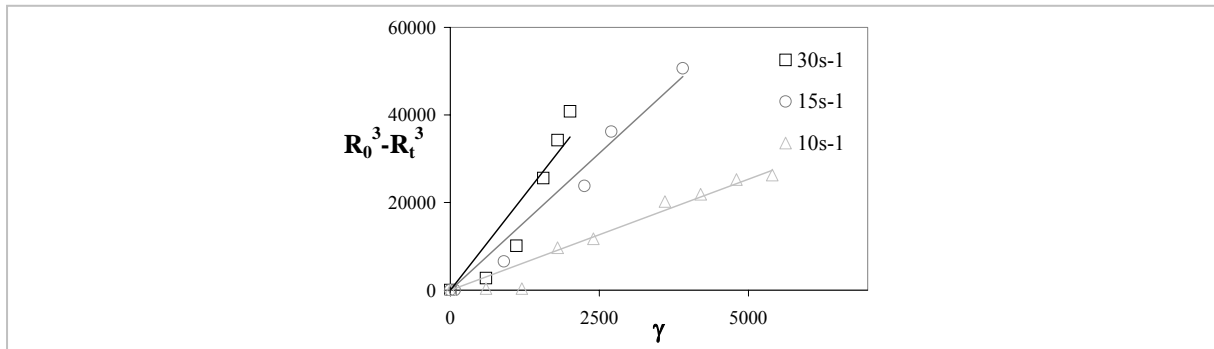


Figure 6 : Effet de la contrainte appliquée sur l'érosion {N234/EPDM}

Comme pour le SBR, on constate que plus la contrainte est importante et plus le taux d'érosion augmente (la pente de la cinétique augmente). On peut donc tracer la variation de cette pente avec la contrainte appliquée (Figure 7a), déterminer graphiquement les paramètres de la courbe maîtresse  $\tau_C^{\text{érosion}}$  et  $\alpha$  et tracer la courbe maîtresse d'érosion (Figure 7b) pour le couple EPDM/N234:

$$R_0^3 - R_t^3 = \alpha (\tau - \tau_C^{\text{érosion}}) \dot{\gamma} t$$

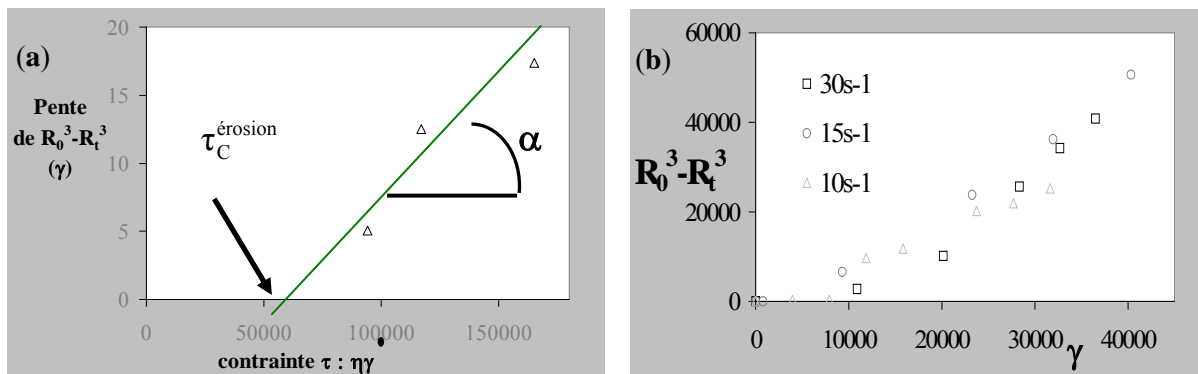


Figure 7 : (a) Détermination des paramètres de la courbe maîtresse d'érosion et (b) courbe maîtresse {N234/EPDM}

### ANNEXE 5.I-1

#### VARIATION DE LA VISCOSITÉ DU PDMS AVEC LA CONCENTRATION EN BILLES DE VERRE

Pour l'étude des mécanismes de dispersion en milieu concentré, des billes de verre ont été ajoutées au PDMS 1000000 pour augmenter la concentration. La viscosité de la matrice résultante est ainsi modifiée. On a donc déterminé à l'aide du RMS 800 la viscosité complexe des différents mélanges (aux concentrations de 10 et 30 % en billes de verre) et on l'a ensuite comparé à celle du PDMS seul sans bille pour calculer l'augmentation de viscosité résultant de la présence des billes de verre dans la matrice PDMS. Le tableau suivant récapitule les différents mélanges.

Mélange	Billes		Polymères
	Diamètre des billes D ( $\mu\text{m}$ )	Concentration volumique des billes c (%)	
M <sub>11</sub>	50	10	PDMS 1000000
M <sub>13</sub>	50	30	PDMS 1000000

Tableau 1: Différents mélanges étudiés en rhéométrie

La figure suivante montre les viscosités complexes obtenues.

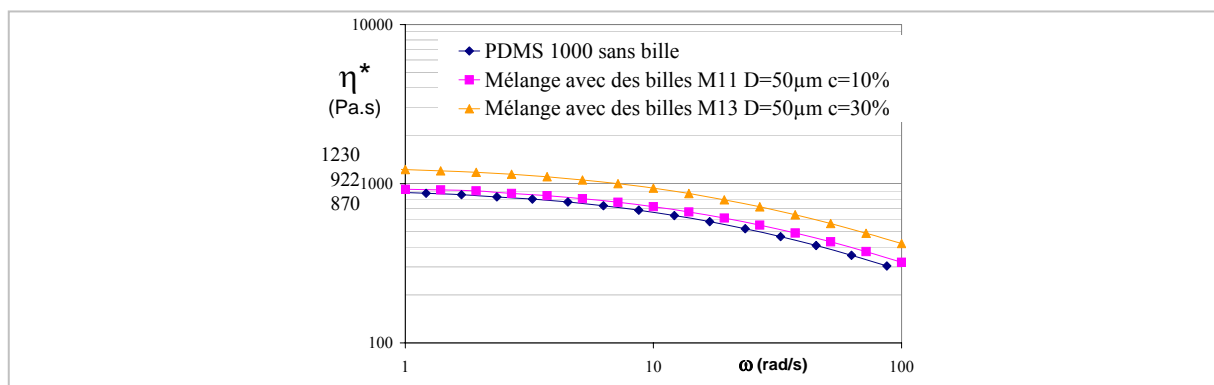


Figure 1 : Viscosité complexe des différents mélanges PDMS-billes de verre

Il est intéressant de noter que lorsqu'on ajoute des billes de verre, on augmente la viscosité de la matrice mais de peu (même à 30 % en billes de verre, la viscosité n'est multipliée que par 1,4). Par exemple à  $1 \text{ s}^{-1}$ , on obtient les viscosités suivantes :

Mélange	PDMS seul	PDMS +10% billes	PDMS +30% billes
Viscosité à $1 \text{ s}^{-1}$ (Pa.s) $\eta$	870	922	1230
$\eta/\eta_{\text{(PDMS seul)}}$	1	1,1	1,4
$\eta/\eta_{\text{(PDMS seul)}}$ selon Einstein		1,25	1,75

Tableau 2 : Viscosité des mélanges PDMS - billes de verre

Pour comparaison, la viscosité de la suspension a été estimée à partir de la loi d'Einstein  $\eta_c/\eta_{nc} = 1 + 2,5c$  avec  $\eta_c$  la viscosité de la matrice chargée,  $\eta_{nc}$  celle de la matrice non chargée et c la concentration volumique en billes. Les résultats sont ajoutés dans le précédent tableau.

**ANNEXE 5.II-1****VÉRIFICATION DE L'HOMOGENÉITÉ DU PRÉMÉLANGE POUR LES ESSAIS EN MOONEY**

Pour vérifier l'homogénéité de l'état initial en terme de dispersion, l'essai à 2 rpm, 100°C et N=80 a été réalisé trois fois (sur trois échantillons différents provenant du mélange initial). La figure suivante montre les résultats de Dispergrader pour les trois échantillons différents puis la moyenne sur les trois échantillons.

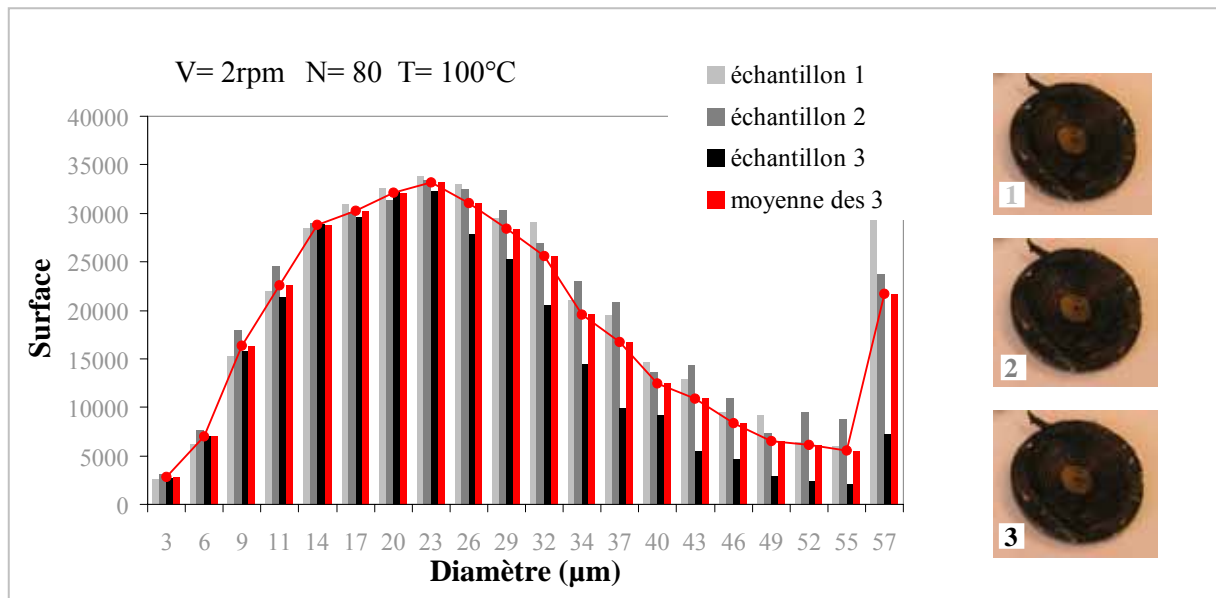


Figure 2 : Histogramme représentant les résultats de chaque échantillon et la moyenne des 3 échantillons

La moyenne et l'écart type sur le diamètre moyen  $D_m$  des amas compris entre 3 µm et 57 µm sur ces trois échantillons ont été calculés. Si on suppose que la moyenne suit la loi de Student, avec une probabilité de 95 %, avec 3 moyennes soit 2 degrés de liberté, on obtient un intervalle de confiance :

$$D_m = \bar{D}_m \pm t_{\left(\nu, 1-\frac{\alpha}{2}\right)} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} = 13 \pm 2$$

L'intervalle de confiance représente 15 % d'erreur. Ce résultat tient compte de la reproductibilité de l'état initial et de l'histoire thermo-mécanique appliquée. C'est pourquoi tous les résultats sont donnés à  $\pm 15$  %.

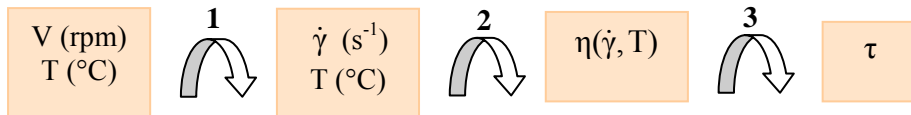
Enfin, le même calcul a été fait pour trois essais effectués à une déformation faible de 10 où l'erreur est beaucoup plus importante (30 %). On peut donc conclure que l'hétérogénéité du mélange initial se ressent plus sur les faibles déformations que sur les grandes car plus la déformation est importante et plus on « efface » les différences d'état de dispersion qu'on avait entre les échantillons au début.

**ANNEXE 5.II-2****DÉTAIL POUR LE CALCUL DU TAUX DE CISAILLEMENT DANS LE VISCOSIMÈTRE MOONEY****[PIP 45][LEB 96][COC 02][FRE 89]**

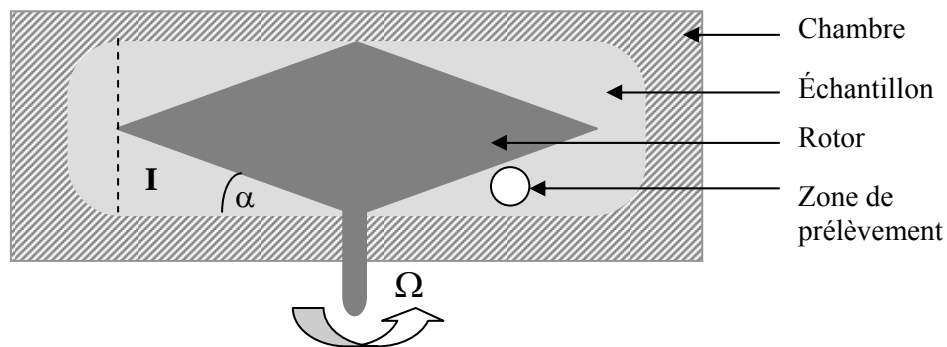
Les essais dans le viscosimètre Mooney se font à vitesse de rotors  $V$  en tours par minutes (rpm) et température constantes.

Il faut pouvoir estimer le taux de cisaillement correspondant à la vitesse.

Connaissant la température et le taux de cisaillement, on peut alors estimer la viscosité du mélange et ainsi déterminer la contrainte appliquée.

**Étape 1 : Calcul du taux de cisaillement dans le viscosimètre**

La figure suivante schématise le viscosimètre et les différents écoulements présents.



La zone qui nous concerne est la zone I où l'on a effectué les prélèvements.

Dans cette zone, il s'agit d'un écoulement cône-plan avec un angle  $\alpha$  de  $12^\circ$ .

Le taux de cisaillement appliqué est donc:  $\dot{\gamma} = \Omega / \tan \alpha$  Or  $\Omega = V \times 2\pi / 60$

En faisant l'application numérique, on obtient:  $\dot{\gamma} \approx V/2$  où  $V$  est en rpm.

**Étape 2 : Calcul de la viscosité de la matrice**

On dispose de données rhéologiques à  $100^\circ\text{C}$  du SBR. Lorsqu'on ajoute 20 % de charge, on multiplie au plus la viscosité par 2 [FRE 89].

On a utilisé la formule d'Einstein:  $\eta_{\text{chargé}} = \eta_{\text{non chargé}} (1 + 2,5c)$  avec  $c$  la fraction volumique de charge pour estimer la viscosité. On obtient pour  $c=20\%$ :  $\eta_{\text{chargé}} = 1,5 \times \eta_{\text{non chargé}}$

Il nous suffit donc de relever la valeur de la viscosité du SBR pur à la température de l'essai et le taux de cisaillement calculé et de multiplier par le facteur 1,5.

**Étape 3 : Calcul de la contrainte dans la matrice**

On obtient alors la contrainte dans la matrice:  $\tau = \eta_{\text{chargé}}(\dot{\gamma}) \times \dot{\gamma}$

## ANNEXE 5.II-3

## SUIVI DU COUPLE MOONEY DÉVELOPPÉ DANS LE RHÉOMÈTRE LORS DES ESSAIS

Lors de l'application du cisaillement dans la chambre du viscosimètre Mooney, il est possible d'enregistrer l'allure du couple développé en fonction du temps.

Pour vérifier, pour chacune des cinétiques obtenues, que les échantillons ont subi la même histoire thermomécanique dans le viscosimètre Mooney, il faut comparer les courbes de couple enregistrées pendant l'essai. La figure suivante montre les courbes pour une même histoire thermomécanique {2rpm, 100°C} obtenues pour différents temps. Elles sont bien superposées.

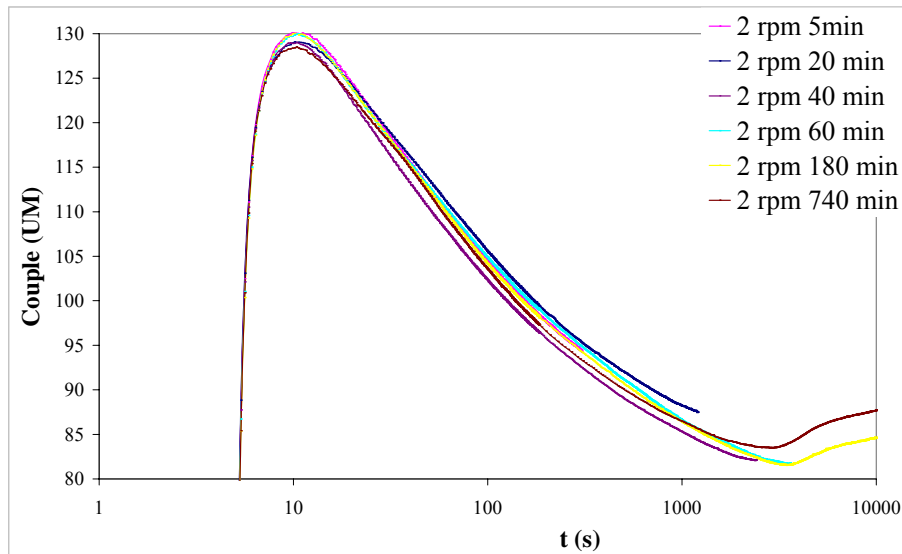


Figure 3 : Superposition des courbes de couple à 2rpm et 100°C à différents temps de mélangeage

La superposition des courbes a été validée pour les autres vitesses de sollicitation appliquées à la température de 100°C (0,5 rpm, 5 et 10 rpm).

Ainsi, pour un essai à température et vitesse fixées, les échantillons ont bien subi la même histoire thermomécanique mais avec des durées différentes.

La figure suivante représente la comparaison des courbes de couple pour les mesures aux quatre vitesses de sollicitation différentes ainsi que les valeurs du couple final.

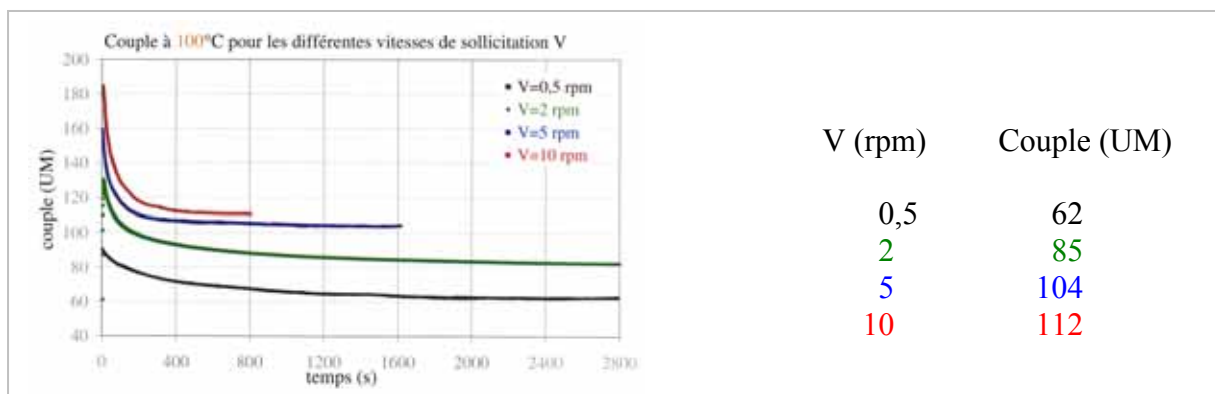


Figure 4 : Comparaison des courbes de couple pour différentes vitesses de sollicitation à 100°C

## ANNEXE 5.II-4

## EFFET DE LA VITESSE DE SOLLICITATION SUR LA CINÉTIQUE DE DISPERSION EN MOONEY

Des cinétiques de dispersion ont été mesurées pour d'autres vitesses de sollicitation que celle de 2 rpm ( $V = 0,5$  rpm 5 rpm et 10 rpm). Les temps de mélangeage ont été choisis de manière à pouvoir comparer ces cinétiques à même quantité de déformation.

## 1- RÉSULTATS POUR CHAQUE VITESSE DE SOLLICITATION

On a représenté dans les figures suivantes pour chaque vitesse (a) les histogrammes en surface et (b) l'évolution du diamètre moyen en fonction de la quantité de déformation  $\gamma$ .

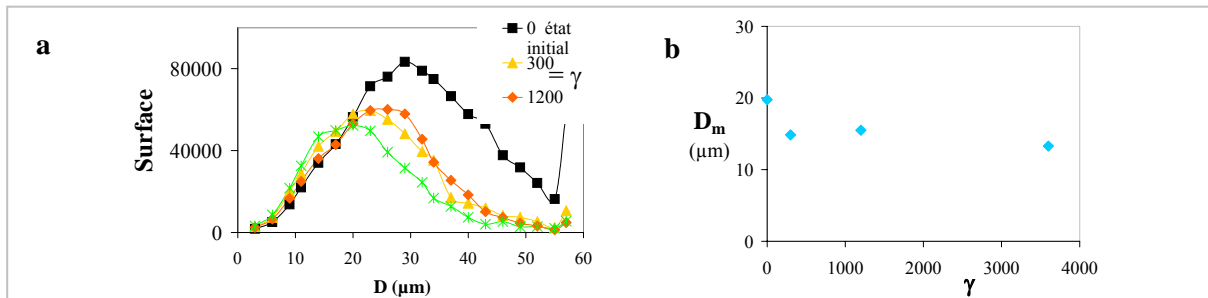


Figure 5 : Cinétiques de dispersion {0,5 rpm ; 100 °C} ou {0,25 s<sup>-1</sup> ; 65000 Pa}

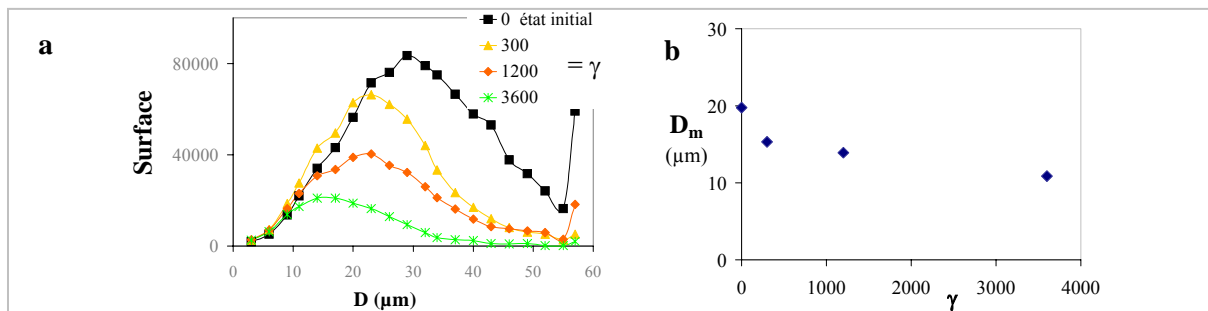


Figure 6 : Cinétiques de dispersion {5 rpm ; 100 °C} ou {2,5 s<sup>-1</sup> ; 178000 Pa}

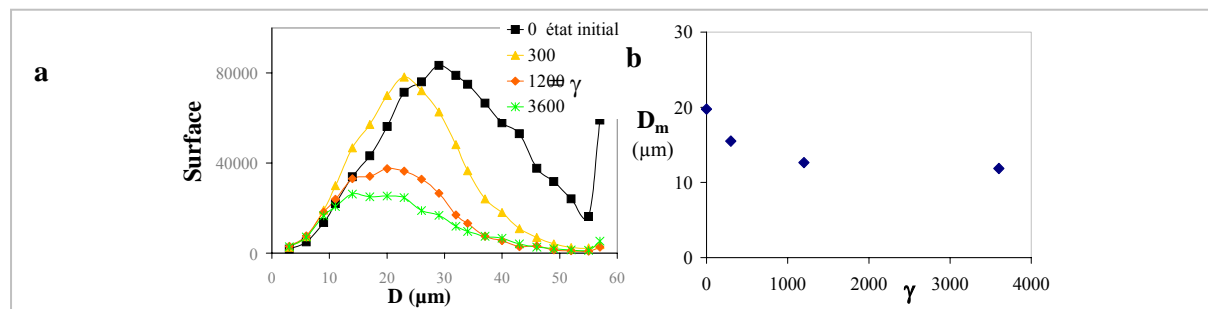


Figure 7 : Cinétiques de dispersion {10 rpm ; 100 °C} ou {5 s<sup>-1</sup> ; 234000 Pa}

L'évolution des histogrammes de surface et du diamètre moyen des amas aux différentes vitesses de sollicitation présente la même tendance qu'à 2 rpm:

- à vitesse de rotation donnée (ou taux de cisaillement constant), plus la quantité de déformation apportée est grande et meilleure est la dispersion,
- et le diamètre moyen des amas décroît vers une valeur stationnaire.

## 2- COMPARAISON DES CINÉTIQUES (0,5-2-5-10 RPM) À MÊME DÉFORMATION

La figure suivante représente la cinétique de dispersion en fonction du temps pour les différentes vitesses de sollicitation.

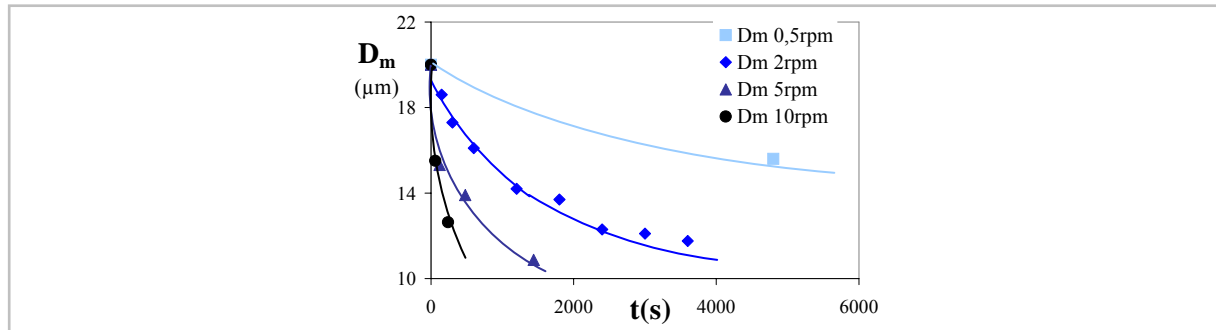


Figure 8 : Evolution du diamètre moyen  $D_m$  en fonction du temps pour différentes vitesses de sollicitation  $V$  en rpm

La cinétique en fonction du temps est d'autant plus rapide que la vitesse est élevée.

Pour étudier l'effet de la vitesse de sollicitation sur la cinétique, il faut comparer les cinétiques à même quantité de déformation. Les graphiques suivants établissent la comparaison des histogrammes de surface aux trois déformations  $\gamma = 300$ ,  $1200$  et  $3600$ .

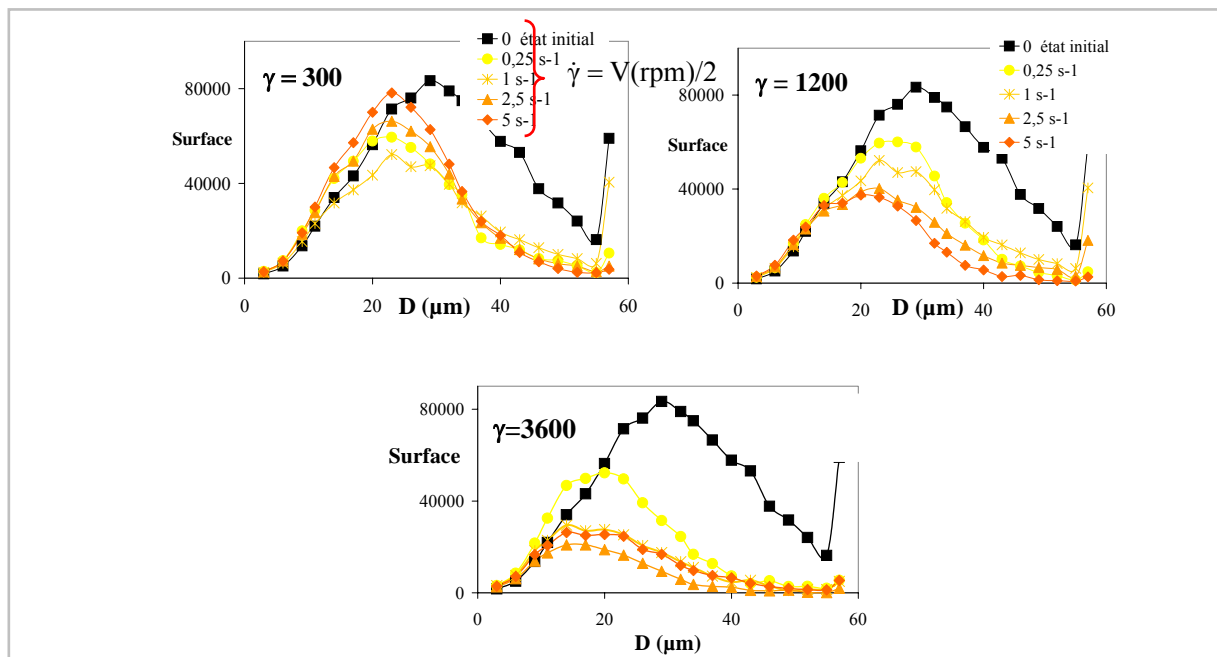


Figure 9 : Comparaison des histogrammes de surface à la déformation  $\gamma=300$ ,  $1200$  et  $3600$

On constate que pour une déformation de  $1200$ , plus la vitesse de sollicitation est importante (et donc la contrainte), plus on disperse (cf. l'ordre des histogrammes de surface).

Au contraire pour une faible déformation ( $\gamma = 300$ ), il est difficile de voir un ordre logique dans les courbes. Nous savons que l'essai étant destructif, le mélange initial présente une certaine

hétérogénéité en dispersion et il existe pour chaque essai une incertitude sur l'état initial. L'hétérogénéité du mélange initial se ressent plus sur les faibles déformations que sur les grandes car plus la déformation est importante et plus on « efface » les différences d'état de dispersion qu'on avait entre les échantillons au début. Ainsi pour une faible déformation de 300, le mélange n'a pas été assez cisailé pour réduire l'étalement des résultats dû à l'inhomogénéité de départ. C'est pourquoi les résultats obtenus pour  $\gamma = 300$  ne montrent pas un effet quantifiable et logique de la contrainte.

Pour  $\gamma = 3600$ , à part pour la vitesse la plus faible de  $0,25 \text{ s}^{-1}$ , les histogrammes de surface sont quasi superposés. Si on suppose que la valeur de la déformation où on atteint l'état stationnaire de dispersion est une fonction décroissante avec la vitesse, à  $\gamma = 120$ , pour  $0,25 \text{ s}^{-1}$  l'état stationnaire ne doit pas être atteint alors qu'il semble l'être pour les trois autres vitesses. Au-delà et à partir de cette valeur stationnaire de déformation, on ne peut plus disperser. Ainsi pour les trois vitesses 1, 2,5 et  $5 \text{ s}^{-1}$ , on a des histogrammes quasi-superposés et pour  $0,25 \text{ s}^{-1}$ , l'histogramme est logiquement au dessus des trois autres.

Les résultats en terme de diamètre moyen sont représentés ci-dessous. Les tendances sont identiques à celles déduites des histogrammes de surface.

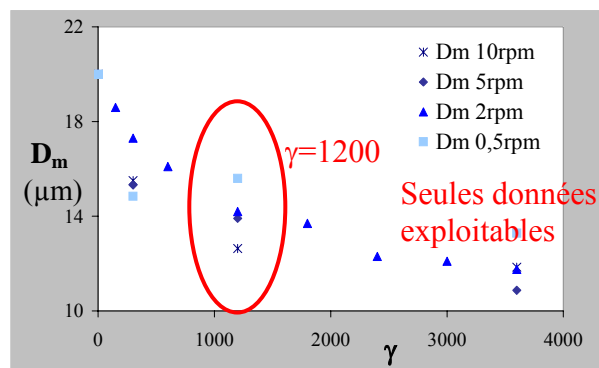


Figure 10 : Cinétiques de dispersion pour les différentes vitesses

On a tracé sur la Figure 7 pour la déformation  $\gamma = 1200$  l'effet de la vitesse ou du taux de cisaillement sur le diamètre moyen.

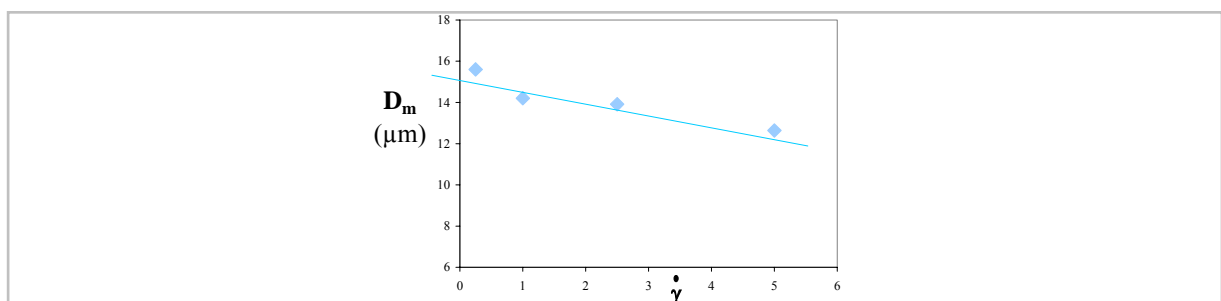


Figure 11 : Effet du taux de cisaillement sur le diamètre moyen des amas à  $\gamma = 1200$

Il est également possible de tracer le volume érodé par amas (Figure 8) en fonction de la contrainte correspondant au taux de cisaillement pour cette déformation de 1200.



On constate que plus la contrainte est importante (ou le taux de cisaillement) et plus le volume érodé par amas augmente à même déformation. Ce résultat est semblable à celui que l'on a obtenu en rhéo-optique pour un amas isolé de noir de carbone.

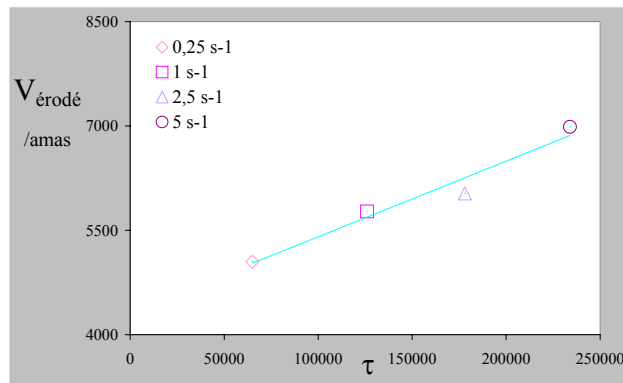


Figure 12 : Effet de la contrainte sur le volume érodé par amas à  $\gamma = 1200$

La variation semble linéaire avec la contrainte. Il est alors possible tout comme en rhéo-optique de construire une courbe maîtresse (Figure 13) pour le volume érodé telle que:  $V_{\text{érodé/amas}} = k \times \tau \times \gamma$

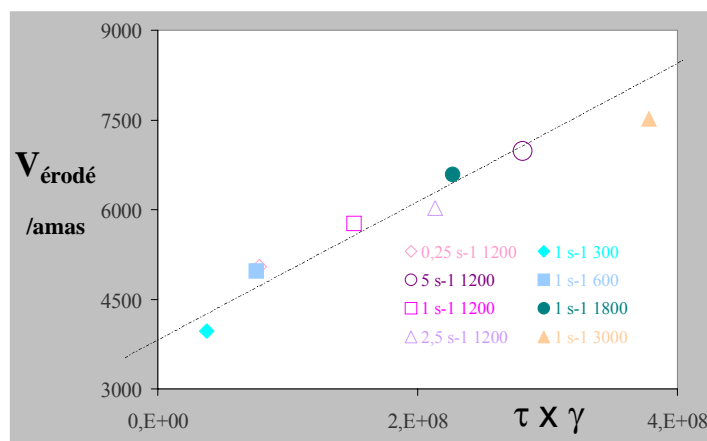


Figure 13 : Courbe maîtresse de dispersion pour le Mooney

Tout comme en rhéo-optique pour des fortes contraintes, on trouve que le volume érodé est proportionnel à la contrainte multipliée par la déformation, ce qui est homogène à une énergie volumique. Soit:  $V_{\text{érodé/amas}} \approx \eta \dot{\gamma}^2 t$

En résumé sur l'effet de la contrainte (via le taux de cisaillement) à 100°C à même déformation:

Il est difficile de conclure pour les faibles déformations où l'on n'« efface » pas assez l'hétérogénéité de l'état initial ainsi que pour les fortes déformations où l'on est proche de l'état stationnaire. Toutefois, pour une déformation intermédiaire, plus la vitesse de sollicitation est grande et meilleure est la dispersion. Donc, plus généralement, appliquer une même quantité de déformation mais à une plus forte contrainte donne une meilleure dispersion. On retrouve alors des tendances semblables à celles obtenues en rhéo-optique pour l'évolution du volume érodé.

# ETUDE RHÉO-OPTIQUE DES MÉCANISMES DE DISPERSION DU NOIR DE CARBONE DANS DES ÉLASTOMÈRES

## RESUME

Nous avons visualisé et quantifié, grâce à un rhéomètre transparent contra-rotatif, les mécanismes de dispersion (érosion et rupture) d'un amas de noir de carbone dans une matrice élastomère soumise à un cisaillement simple. Des lois de dispersion ont été déterminées:

- la rupture est caractérisée par une contrainte critique de rupture qui s'avère être inversement proportionnelle à la taille de l'amas,
- l'érosion est définie par une loi reliant le volume érodé à la contrainte et à la quantité de déformation appliquées, loi qui ne dépend pas de la taille de l'amas. L'effet de paramètres clés pour la dispersion (infiltration, concentration) a été étudié. Une infiltration partielle de l'amas par la matrice ou la concentration en charge (via la fréquence de collision) accélèrent l'érosion.

Un modèle de dispersion a été construit. Il permet de prédire l'évolution de la taille d'un amas de noir de carbone au cours du mélangeage et peut être utilisé pour optimiser la dispersion en mélangeur.

**Mots clés :** rheo-optique, élastomères, noir de carbone, dispersion, infiltration, érosion, rupture, mélangeage.

## RHEO-OPTICAL STUDY OF CARBON BLACK DISPERSION IN ELASTOMERS

## ABSTRACT

We observed and quantified, with a transparent counter-rotating rheometer, dispersion mechanisms (erosion and rupture) of a carbon black cluster embedded in an elastomer matrix submitted to simple shear.

Dispersion laws were determined:

- rupture is characterised by a critical shear stress that is inversely proportional to the cluster size,
- erosion is defined by a kinetics law relating the eroded volume to the applied shear stress and quantity of strain units, but independent of the cluster size. The effect of key parameters for dispersion (infiltration, concentration) was studied. Erosion is accelerated by a thin infiltration of the cluster by the matrix or by the filler concentration (via the frequency of collision).

A mixing model was built. It predicts the evolution of the carbon black cluster radius versus the mixing time. This tool can be used to optimise the dispersion step in a real industrial mixer.

**Key words :** rheo-optics, elastomers, carbon black, dispersion, infiltration, erosion, rupture, mixing.

