

## Mécanismes de dispersion de suspensions concentrées de silices nanométriques dans un élastomère : impact de la stratégie de mélange sur l'efficacité et la cinétique de dispersion

Frédéric Vincent

### ▶ To cite this version:

Frédéric Vincent. Mécanismes de dispersion de suspensions concentrées de silices nanométriques dans un élastomère : impact de la stratégie de mélange sur l'efficacité et la cinétique de dispersion. Autre. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2011. Français. NNT : 2011STET4018 . tel-00700743

## HAL Id: tel-00700743 https://theses.hal.science/tel-00700743

Submitted on 23 May 2012  $\,$ 

**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.

### THESE

### Présentée à

L'Université Jean Monnet de Saint Etienne

Pour obtenir le di`lôme de

### DOCTEUR

### S' écialité « CHIMIE ET SCIENCE DES MATERIAUX »

Par

**Frédéric VINCENT** 

Mécanismes de dispersion de suspensions concentrées de silices nanométriques dans un élastomère : impact de la stratégie de mélange sur l'efficacité et la cinétique de dispersion

Directeur de thèse : Professeur Jean-Charles MAJESTE

Soutenue le 4 novembre 2011, devant la commission d'examen :

M. Christian CARROT	Président du jury - Professeur - Université de Saint-Etienne
Mme Liliane BOKOBZA	Ra``orteur – Professeur - ESPCI
M. Lionel FLANDIN	Ra``orteur – Professeur - Université de Savoie
M. Laurent GUY	Examinateur – Société RHODIA
M. Julien BERRIOT	Examinateur – Société MFP MICHELIN
M. Jean Charles MAJESTE	Examinateur – Professeur – Université de Saint-Etienne

### **Remerciements :**

Ce travail a été effectué sur le site stéphanois du Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP), anciennement nommé Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques, à l'Université Jean Monnet à Saint Etienne.

En `remier lieu, je souhaite sincèrement remercier Jean-Charles MAJESTE, `rofesseur à l'université Jean Monnet de Saint-Etienne, dans le rôle `rinci` al du directeur de thèse. Je tiens à lui ex`rimer toute ma gratitude `our l'excellent encadrement qu'il m'a `rodigué. Je suis franchement reconnaissant de la `atience et de la volonté dont il a fait `reuve lors de notre collaboration. Je le remercie enfin `our la confiance qu'il a eu à mon égard et `our sa totale immersion dans le `rojet.

Je suis également reconnaissant envers Christian CARROT `our son rôle de `résident du jury le jour de la soutenance mais aussi en tant que `rofesseur et directeur actuel du laboratoire de l'IMP à l'Université Jean Monnet. J'ai aussi une `ensée envers le `rofesseur Jacques GUILLET, ancien directeur du LRMP, lors de mon arrivée au laboratoire en octobre 2008. Je les remercie sincèrement `our leur dis` onibilité et leur accueil chaleureux au sein du laboratoire.

Cette thèse faisant `artie d'un `rojet `luridisci`linaire avec une `ers`ective industrielle, cela im`lique différentes équi`es académiques et `lusieurs acteurs industriels. Mes remerciements vont à Sébastien NEBUT, Eric ROCHE et Lionel BARRIQUAND de la société RHODIA ainsi qu'à Floriandre VOISIN, Lucie MALOSSE et Fabien GABAURIAUD de la société MFP MICHELIN `our leur aide, leur dis` onibilité et leurs conseils avisés.

Je remercie vivement Mme Liliane BOKOBZA et Mr Lionel FLANDIN d'avoir acce` té d'être ra` ` orteurs de mon travail. Je suis aussi reconnaissant envers M. Laurent GUY et Mrs. Julien BERRIOT et Bernard CANTALOUBE ` our avoir acce` té de juger mon travail et ` our l'intérêt qu'ils lui ont ` orté.

Cette thèse n'aurait `u exister sans le financement du pôle de compétitivité Axelera qui regroupe des participants comme Michelin, Rhodia, le CNRS à qui j'adresse mes vifs remerciements. Un grand merci également aux autres membres du `rojet DURAMAT SP1.1 `our leur franche collaboration : Innocent BOUDIMBOU et Edith PEUVEREL-DIDIER du CEMEF ; Timothée DUMAS, Olivier BONNEFOY et Phili``e GROSSEAU du LPMG ; Jean-François CAUDRELIER, Juliette CAYER-BARRIOT et Denis MAZUYER du LTDS.

Je remercie aussi tous mes collègues du laboratoire IMP@UJM `our leur aide, leur attention et `our leurs conseils mais aussi `our leur amabilité. Je tiens aussi à remercier Mme Jannick DUCHER-RUMEAU et Pierre ALCOUFFE de l'INSA de Lyon `our leur aide et le tem`s `assé (malheureusement vainement) sur mon sujet. Je souhaite remercier vivement Isabelle ANSELME BERTRAND du centre de microsco` ie électronique sté` hanois `our son aide et ses `récieux conseils afin de réaliser les clichés `ar microsco` ie électronique en transmission.

Je garderai aussi un souvenir im'érissable des membres du laboratoires qui ont su 'artager mon quotidien : ainsi, j'adresse un grand merci à tous les membres (doctorants, stagiaires, 'rofesseurs, maîtres de conférence, ingénieurs d'études, techniciens ...) du laboratoire IMP@UJM.

Je tiens à souligner la `atience, la joie de vivre et le calme de mes chers collègues, et néanmoins amis, du bureau 8. Ainsi, je dis tout sim`lement : merci à Mélinda `our ton aide `récieuse, ton écoute et ton soutien non conditionnel de fin de thèse. De même, merci Yvong `our ton `ositionnement toujours `ointu à `ro` os des nombreux sujets divers et variés que nous avons `u aborder ensemble.

Je salue aussi les doctorants, aussi a``elés « les Pyrénéens », du bureau 9 voisin : Béa ou l'ambassadrice du `ays basque, Samy le Pirate ou le brasseur toulousain et Imane `our qui le Maroc est tout sim`lement le `lus beau `ays du monde. Je me souviendrai de vos discussions vives et enrichissantes, et je vous en remercie.

Je remercie aussi Marie `our les longs entretiens qu'elle a `u m'accorder : à nous deux, je crois que nous avons réussi à `ercer quelques mystères de l'humanité !

Merci aussi à Céline alias Georges, Rémi le mauricien, Virgile, Tarik, Hichem, Nidal, Méral, Y`ing, Sylvain, Julien, Amine, Domininico `our leur bonne humeur et leur dis`onibilité.

Je n'oublierai `as Gilles qui, à l'instar de McGyver, a de nombreuses fois sauvé mon PC fidèle mais vétuste : MERCI ... un jour j'es `ère battre le record du S`eedman Serge Perroud ... Je `ourrai regretter mon achat d'un MacBook Pro, `uisque, ce nouvel outil de travail fiable, a mis fin à ma formation « soudure de connexion sur ordinateur » !

Je salue et remercie également Yvan l'altiligérien et Fred le manceau « exilé » à St-Genest-Malifaux. Le `remier m'a `ermis de découvrir les nombreux et mythiques `arcours vtt dans les contreforts du Pilat, alors que le second est sérieusement remercié `our son soutien et son intérêt à `ro` os de ma « carrière s` ortive ». Merci aussi à Nathalie, Corinne, Mohamed, Benoît, Cyril, Fred B et Claude `our leur gentillesse, leur collaboration technique et scientifique à mes travaux, leur dis` onibilité et leur franche joie de vivre.

J'adresse aussi un coucou amical à tous mes amis, entre autres aux ambertois, toulousains et lyonnais, à Darcy la « ronce » ou encore au sanglier, le grillon et Pon-` on qui roulent toujours à la TOC. Merci aussi à PH, mon fidèle lieutenant du TER, ` our son véritable soutien lors de ses nombreux sommes matinaux ...

Ces remerciements ne sauraient être com`lets sans une `ensée `our mes `roches et ma famille ; et `lus `articulièrement envers mon frère et mes `arents qui ont toujours su m'aider et m'encourager dans ces longues études ... MERCI Pa`a, MERCI Maman !

Enfin, je remercie surtout Val, qui `artage ma vie, et qui a su me soutenir à chaque instant, m'accom`agner et me motiver dans la réalisation de ce document. Je l'aime aussi `our sa `résence et son soutien dans les bons comme les moins bons moments de notre existence ...

## MERCI à TOUTES et à TOUS

## Mécanismes de dispersion de suspensions concentrées de silices nanométriques dans un élastomère : impact de la stratégie de mélange sur l'efficacité et la cinétique de dispersion

### Résumé :

L'objectif de ce travail est une a``roche `luridisci`linaire dans le but de com`rendre l'im' act des 'hénomènes microsco' iques, l'interaction charge-matrice avec ou sans agent de cou'lage et la dis'ersion des charges sur les 'ro'riétés macrosco'iques. La caractérisation de l'im` act de la stratégie de mélange avec ou sans un agent de cou` lage, la cinétique, l'état final et les différents scénarii de dis'ersion 'ossibles sont ainsi étudiés. L'incor`oration de micro`erles de silice dans une matrice SBR est réalisée dans un mélangeur interne. Finalement, la silice est dis'ersée à l'échelle nanométrique (10-100 nm). Les nanocom'osites obtenus sont alors caractérisés 'ar des techniques com' lémentaires (s' ectrosco' ie mécanique, MET, mesure du taux d'élastomère lié à la charge) dans le but de caractériser quantitativement les interactions charge-matrice et charge-charge. L'outil rhéologique est un outil très sensible `our caractériser l'évolution de la dis'ersion de charges dans une matrice élastomère. En 'articulier, le module de conservation G' montre un `lateau significatif `our les faibles fréquences de déformation. Ce `lateau est très sensible à l'état de dis`ersion ainsi qu'à la nature des interactions entre les charges. En cou`lant les mesures rhéologiques, l'analyse d'image faite sur des `hotos MET et la mesure du taux d'élastomère lié, il est 'ossible d'établir un scénario de dis`ersion de la silice dans l'élastomère en fonction des conditions de mélange et de mettre en évidence les `aramètres élémentaires de la dis`ersion im`liqués. En com`lément, la modélisation de certains modules montre toute sa `ertinence dans la caractérisation de la ru`ture des agglomérats ou de l'évolution des interactions charge-charge au cours du mélangeage. Enfin, la dimension fractale des réseaux de charges obtenus est déterminée à `artir de nos descri` teurs de la dis` ersion.

**Mot-clé** : dis`ersion, nanocom`osite, mélangeur interne, rhéologie dynamique, taux d'élastomère lié, MET, silice, agent de cou`lage, fractalité, réseau de charge.

#### Abstract:

Filler dis' ersion in an elastomeric matrix, states and mechanisms of dis' ersion had to be investigated throughout the mixing 'rocess. This work focuses on a multidisci'linary a``roach to understand how microsco`ic `henomena, like rubber-filler interaction or filler dis' ersions, affect macrosco' ic ' ro' erties such as rheological behavior. The incor' oration of silica is realized in an internal mixer under tem' erature control. Finally, silica is dis' ersed at the nanoscale (10-100 nm). Afterwards, nanocom'osites are characterized using com' lementary techniques in order to discuss quantitatively the nature of rubber-filler and filler-filler interactions and their effect on rheological `ro`erties. Thus, the global evolution of dis'ersion during the mixing is understood through these various tests. Different mechanisms in the dis' ersion have been observed. First, intense ' article size reduction occurs at the earliest mixing times. Then, the aggregate size does not change while the amount of `hysically bound rubber at the surface of aggregate increases and levels off. For some silica, a second dis' ersion stage has been observed after the diffusion of the elastomer to the core of the aggregates. Rheology has showed to be a very sensitive tool to characterize the evolution of the dis' ersion in the system. Particularly, the com' lex shear modulus exhibits a significant ' lateau (Ge), at low frequency, which is very sensitive to the dis' ersion state and the nature of the interaction between the fillers. There is a striking correlation between the value of `lateau Ge and the bound rubber content. Finally, a dis' ersion scenario has been established and fundamental interaction `arameters have been identified.

**Key words:** dis`ersion, nanocom`osite, internal mixer, mixing time, dynamical rheology, bound rubber, TEM, silica, elastomer.

# Tables des matières

IN	ITRODUCTION	19
1.	Introduction générale	19
2.	L'utilisation de silice comme charge renforçante des caoutchoucs	21
3.	Contexte	22
4.	Objectifs et démarche du projet de thèse	25
Cł	HAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE GENERALE	29
1.	Etude des mécanismes de dispersion	29
	1.1 La rupture	31
	1.2 L'erosion 1.2 Le délitage de la charge enrès infiltration de la matrice	32
	<ul><li>1.3 Le dellage de la charge après inititation de la matrice</li><li>1.4 La collision et effet de la concentration en charge</li></ul>	33 34
2.	Modélisation de la dispersion	36
3.	Etudes des interactions charge-charge	37
4.	Généralités sur les mélanges de charges dans les matrices polymères	40
	4.1 Renforcement des élastomères	40
	4.2 Les melanges pour les pneumatiques : relation formulation / proprietes	41
	4 3 1 Mélangeage obtenu en mélangeur interne	42
	4.3.2 Protocole de mélangeage	43
5.	Matériaux de l'étude	45
	5.1 Charge minérale : la silice	45
	5.1.1 La silice dans l'industrie du pneumatique	45
	5.1.2 Synthèse industriene 5.1.3 Aspects physico-chimique et propriétés structurales	40
	5.2 L'élastomère	55
	5.3 L'agent de couplage	58
	5.3.1 Rôle global de l'agent de couplage	58
	5.3.2 Effet du greffage de la silice par un agent de couplage sur la dispersion	60
	5.3.3 Recouvrement chimique de la charge par un agent de couplage	62
	5.3.4 Effets des conditions opératoires sur le greffage de l'agent de couplage	65
6.	Caractérisation des systèmes chargés	<b>68</b>
	6.1 Microscopie Electronique en Transmission 6.2 Taux d'álastamàre liá	09 71
	6.3 Rhéologie dynamique	73
	6.4 Spectroscopie infrarouge	76
	6.5 Autres techniques d'analyses	77
7.	Conclusion	77
Cł	HAPITRE 2 : PROCEDES DE MISE EN ŒUVRE ET CARACTERISATIONS DES	
N	ANOCOMPOSITES	81

<ul> <li>1. Caractérisation des matériaux de l'étude</li> <li>1.1 La charge minérale : la silice</li> <li>1.2 L'élastomère : le SBR</li> <li>1.2.1 Définitions</li> <li>1.2.2 Caractérisation et comportement de la matrice SBR</li> <li>1.2.3 Quantification de la dégradation de la matrice SBR lors du mélange</li> <li>1.3 L'Agent de couplage : le TESPT</li> </ul>	<b>81</b> 85 85 86 87 92
<ul> <li>2. Procédé de mélanges</li> <li>2.1 Le mélangeur interne</li> <li>2.2 Protocole de mélangeage</li> </ul>	<b>93</b> 93 95
<ul> <li>3. Méthodes de caractérisation de l'état de dispersion du nanocomposite</li> <li>3.1 Microscopie électronique en transmission</li> <li>3.2 Taux d'élastomère lié à la charge</li> <li>3.3 Rhéologie dynamique</li> <li>3.3.1 Balayage en déformation</li> <li>3.3.2 Balayage en fréquence</li> <li>3.4 Spectroscopie FTIR</li> </ul>	<b>97</b> 97 99 101 101 102 103
CHAPITRE 3 : ETUDE CINETIQUE DE LA DISPERSION	109
<ol> <li>Caractérisation du nanocomposite au cours du temps de mélange         <ol> <li>1.1 Caractérisation de la dispersion par l'outil rhéologique</li> <li>1.2 Analyse des interactions charge-matrice : mesure du taux d'élastomère lié</li></ol></li></ol>	<b>109</b> 109 114 114 116 118 118 119 121 122
2. Rôle de la température du mélangeage	125
3. Influence du taux de cisaillement sur la dispersion	<b>130</b>
3.2 Modification du taux de cisaillement après dispersion de la silice	131
4. Influence de l'élastomère lié sur la dispersion	141
5. Influence des propriétés physico-chimiques des silices sur la dispersion	147
6. Dispersion après broyage d'une silice non industrielle	156
7. Effet du taux de charge sur la dispersion	158
8. Conclusion	166
CHAPITRE 4 : STRUCTURE DU RESEAU DE CHARGE ET MODELISATION	171
<ol> <li>Définitions des paramètres élémentaires de dispersion         <ol> <li>Surface d'adsorption du SBR à la charge</li> <li>Energie surfacique de cohésion</li></ol></li></ol>	<b>171</b> 175 176 177 180 186

<ul> <li>Fractalité d'un système chargé</li> <li>2.1 Définition de la dimension fractale des systèmes chargés</li> <li>2.2 Détermination de la dimension fractale</li> <li>2.3 Calcul des paramètres élémentaires de dispersion en considérant l'arrangement fractal</li> </ul>	<b>188</b> 188 191 195
<ul> <li>3. Modélisation de l'évolution du module Ge(t)</li> <li>3.1 Définition de la modélisation pour les silices industrielles</li> <li>3.2 Modélisation après modification du taux de cisaillement</li> <li>3.3 Modélisation des silices montrant une dispersion secondaire</li> <li>3.4 Influence du taux d'élastomère lié sur les paramètres élémentaires de dispersion</li> </ul>	<b>197</b> 197 201 203 204
<ul> <li>4. Modélisation des comportements des systèmes chargés à grande déformation</li> <li>4.1 Modification du modèle de Leonov</li> <li>4.1.1 Description du modèle de Leonov</li> <li>4.1.2 Modification du modèle de Leonov</li> <li>4.2 Application du modèle au système chargé silice / SBR</li> </ul>	207 207 207 210 214
5. Conclusion	219
CHAPITRE 5 : DISPERSION EN PRESENCE D'UN AGENT DE COUPLAGE	223
<ol> <li>Protocoles et méthodes de caractérisations utilisés</li> <li>1.1 Procédé de mélangeage</li> <li>1.2 Stabilité de l'agent de couplage</li> <li>1.3 Caractérisation de l'interphase</li> </ol>	<b>223</b> 223 226 228
<ul> <li>Cinétique de dispersion en présence d'un agent de couplage pour des mélanges classiques</li> <li>2.1 Utilisation des descripteurs de dispersion</li> <li>2.2 Modélisation et paramètres élémentaires</li> </ul>	<b>230</b> 231 237
<ul> <li>3 Compétition entre chimisorption du TESPT et physisorption du SBR à la charge</li> <li>3.1. Effet de la concentration en agent de couplage sur la dispersion</li> <li>3.2 Excès de l'agent de couplage</li> <li>3.3 Introduction primaire de l'agent de couplage sur la silice</li> <li>3.4 Introduction primaire de l'agent de couplage dans la matrice</li> </ul>	<b>240</b> 241 243 249 254
4. Conclusion	266
CONCLUSION GENERALE	271
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	277

# Tables des illustrations

Figure 1 : Schéma d'un pneumatique radial. Extrait de www.infovisual.info20	1
Figure 2 : Dispersion de la silice en fonction de l'échelle [KOH 05]    21	
Figure 3 : Illustration des phénomènes de rupture et d'érosion [SEY 99]30	!
Figure 4 : Mécanismes de dispersion identifiés dans la littérature [ROU 08]30	!
Figure 5 : Dispersion des charges dans le SBR pour a) 55 pce de silice et b) 27 pce de silice [LAP 99]35	,
Figure 6 : Schéma représentant les quatre types d'interactions [CAR 07]       38	2
Figure 7 : Allure de la courbe de puissance dans un mélange polymère/noir de carbone [COT 84]40	ļ
Figure 8 : Représentation schématique des états de dispersion et de distribution. Selon [MAN 97]42	
Figure 9 : Domaines de fréquence pour l'utilisation des pneumatiques [GUY 08]46	
Figure 10 : Domaines de fréquence pour l'utilisation des pneumatiques [MIC 02]47	,
Figure 11 : Schéma représentatif de la cohésion de la silice dans un agrégat [CHO 04]50	!
Figure 12 : Schéma représentant la surface de la silice [LEG 98]50	1
Figure 13 : Schéma représentant les différentes structures de la silice à différentes échelles [ROU 08]51	
Figure 14 : Illustration des notions de surface spécifique et de structure [CAN 08]52	
Figure 15 : Microstructure du copolymère Styrène Butadiène (SBR), selon Encyclopedia Britanica57	,
Figure 16 : Schéma du mécanisme d'action d'un agent de couplage [MIC 02]59	1
Figure 17 : Schéma des réactions du TESPT. Selon [LAP 99]59	1
Figure 18 : Image MET, dispersion avec ou sans agent de couplage [LOP 05]60	1
Figure 19 : Observation de la dispersion des charges à 55 pce dans le SBR [LAP 99] 61	
Figure 20 : Cinétiques d'érosion d'une silice traitée et d'une silice non-traitée [SCU 01] 61	
Figure 21 : Illustration du areffaae du silane sur la surface d'un pore de silice [ROU 08]	
Figure 22 : Suivi de la silanisation en fonction de la température de réaction. [HUN 98]	
Figure 23 : Suivi de la réaction de areffaae du TESPT. influence du taux de TESPT. [HUN 98]	,
Figure 24 : Suivi de la taille des agalomérats en fonction du temps de mélangeage [WHI 06]	,
Figure 25 : Etude de l'effet de proiection en 2D d'un obiet en 3D [COR 05]	,
Figure 26 : Etude de l'effet de projection en 2D (a) d'un réseau de charge en 3D (b) [MEL 02]	
Figure 27 : Modules de conservation G'à différents taux de charaes, silices mélangées au PDMS [GAL 11] 75	
Figure 28 : Images MEB des microperles de silice industrielles 81	
Figure 29 : Mesures de la densité apparente de la silice Z1115MP 83	
Figure 30 : Distribution des tailles de pores pour la Z1115MP et la Z1165MP 83	
Figure 31 : Distribution granulométriques des silices industrielles Z1115MP et Z1165MP84	
Figure 32 : Stabilité thermique du SBR 86	
Figure 33 : Modules G' et G'' du SBR. obtenus lors de balavages en fréquence	,
Figure 34 : Influence du malaxage en mélangeur interne sur le SBR, balavage en fréquence	1
Figure 35 : Analyse GPC du SBR malaxé à 32 ou 50 rotations par minute	,
Figure 36 : Analyse par GPC du comportement du SBR chargé par la silice 90	ļ
Figure 37 : Influence du pressage des échantillons sur le module de conservation G' 91	
Figure 38 : Observation de la stabilité de l'échantillon en fonction du temps après la mise en forme 91	
Figure 39 : Formule semi-développée du TESPT 92	
Figure 40 : Schéma de principe d'un mélanaeur interne extrait de [COL 04]	
Figure 41 : Frise chronologique représentant les étapes lors du mélangeage 96	
Figure 42 : Evolutions des paramètres de mélangeage pour un essai. 30% massique Z1115MP 96	
Figure 43 : Exemple te traitement d'image (silice Si153 – 10min) par le logiciel GIMP 98	1
Figure 44 : Balayage en déformation : modules G' et G'', SBR seul	
Figure 45 : Données obtenues à partir d'un balayage en fréauence. 30% massiaue de Si170 103	
Figure 46 : Spectre FTIR de l'agent de couplage TESPT	
<i>Figure 47 : Spectre FTIR du SBR</i> 104	
Figure 48 : Module de conservation G' (balayages en fréquence) à divers temps de mélange, Z1165MP 110	ļ
Figure 49 : Mesure du facteur de perte tan $\delta$ , en fonction de la fréquence, 30% massique Z1165MP 111	

Figure 50 : Variation du module Ge en fonction du temps de mélangeage pour les silices industrielles	111
Figure 51 : Mesures des modules G" à divers temps de mélanges, balayages en déformation, Z1165MP	113
Figure 52 : Mesure du %BdR en fonction du temps de mélange, silice Z1165MP	115
Figure 53 : Modélisation de l'évolution du %BdR=f(temps), silice Z1165MP	116
Figure 54 : Analyse en spectroscopie FTIR de l'élastomère lié à la silice Z1165MP	117
Figure 55 : Mesure de la taille des agglomérats en fonction du temps de mélange, 30% silice Z1165MP	118
Figure 56 : Evolution des rayons moyen Rn(t) et Rv(t) des agrégats, 30% silice Z1165MP	121
Figure 57 : Corrélation entre le module Ge et le taux de SBR lié, silice Z1165MP	121
Figure 58 : Suivi des paramètres de mélangeage à 80°C ou 130°C, 20% silice Z1165MP	125
Figure 59 : Influence de la température de mélangeage sur l'évolution du module Ge, silice Z1165MP	126
Figure 60 : Influence de la température de mélangeage sur l'évolution du %BdR, silice Z1165MP	128
Figure 61 : Mesure du module G', influence de la température, Z1165MP	129
Figure 62 : Mesure des module G' (a) et G'' (b), influence de la température de mélangeage, Z1165MP	129
Figure 63 : Evolution du module Ge(t) à différentes vitesses de rotations, silice Z1115MP	131
Figure 64 : Mesure de l'évolution de %BdR(t), influence du taux de cisaillement, silice Z1115MP	133
<i>Figure 65 : Mesure du rayon moyen Rn des agrégats, influence du taux de cisaillement, silice Z1115MP</i>	134
Figure 66 : Suivi des paramètres de mélange : Couple, à 5 rpm après Ge <sub>max</sub> , silice Z1115MP	135
Figure 67 : Mesure des modules Ge(t) (a) et Ge(cycles) (b), Z1115MP, influence des rpm après Ge <sub>max</sub>	137
Figure 68 : Mesure du %BdR, modification des rpm après Ge <sub>max</sub> , silice Z1115MP	138
Figure 69 : Mesure du %BdR(t), avec ou sans arrêt des rpm après $Ge_{max}$ silice Z1115MP	139
Figure 70 : Mesure du module Ge(t), avec ou sans arrêt des rpm après Ge <sub>max</sub> , silice Z1115MP	140
Figure 71 : Suivi du mélangeage (T°C. couple. rpm). arrêt des rpm à 3 min. silice Z1165MP	141
Figure 72 : Mesure du ravon moven Rn(t), arrêt des rom à 1 ou 3 minutes, silice Z1165MP	143
Figure 73 : Mesure du module Ge(t), arrêt des rpm à 1 ou 3 minutes, silice Z1165MP	144
Figure 74 : Mesure du %BdR(t), arrêt des rom à 1 (a) ou 3 minutes (b), silice Z1165MP	145
<i>Figure 75 : Suivi des paramètres de mélangeage (T°C, couple, rpm), silice Z1165MP ou Z1115MP</i>	147
Figure 76 : Mesure des modules Ge(t) pour chacune des silices de l'étude.	148
Figure 77 : Mesure des modules G' (a) et G'' (b), balavage en déformation, silice Z1115MP ou Z1165MP	149
Figure 78 : Mesure du module Ge(t), silice Si200	150
Figure 79 : Mesure des modules G" au cours du mélangeage, balavage en déformation. Si200	151
Figure 80 : Mesure du %BdR(t) pour chacune des silices de l'étude	152
Figure 81 : Mesure du ravon moven en nombre Rn(t) pour chacune des silices de l'étude	153
Figure 82 : Mesure du ravon moven en nombre $Rn(t)$ au temps courts pour chacune des silices de l'étude	154
Figure 83 : Mesure du module Ge(t), influence d'un pré-brovage de la silice Si163	157
Figure 84 : Mesure des modules G", balavage en déformation, silice Si163 pré-brovée	157
Figure 85 : Images en MET, influence du taux de charge, silice Z1165MP	159
Figure 86 : Mesure du ravon moven Rn en fonction du taux de charge, silice Z1165MP	160
Figure 87 : Mesure des modules G', balavage en fréquence, influence taux de charge, Z1165MP	161
Figure 88 : Mesure du %BdR, influence du taux de charae, silice Z1165MP	162
Figure 89 · Mesure du Rn(t) influence du taux de charge silice Z1165MP	163
Figure 90 · Mesure du module Ge(t) influence du taux de charge silice Z1165MP	163
Figure 91 · Mesure du %RdR(t) influence du taux de charge silice Z1165MP	164
Figure 92 · Coefficient de l'élastomère lié relatif silice Z1165MP	165
Figure 92 : Schéma de l'adsorntion du SRR à la silice (Smal)	173
Figure 94 · MFT Différenciation entre aarégat et cluster d'aarégats silice 71165MP	182
Figure 95 · Schéma renrésentant le type d'arrangement des silices · fractal ou compact	182
Figure 96 · Evolution du S <sub>mol</sub> influence du taux de charae silice Z1165MP	184
Figure 97 · Evolution de l'énergie surfacique de cohésion en fonction du taux de 71165MP	185
Figure 98 · Influence du nH sur $S_{max}(a)$ et $F_{max}(b)$	187
Figure 99 · Corrélation entre le module Ge et la fraction volumique	101
Figure 100 · Variation du coefficient a relié à la fractalité avec la fraction volumique 71165MD	192
Figure 101 : Masure du coefficient a relié à la frastalité au source du mélanasses	102
rigure 101. mesure au coefficient a rene a la fractante au cours du melangeage	122

Figure 102 : Modélisation du module Ge(t), silice Z1115MP	200
Figure 103 : Modélisation du module Ge(t), influence du type de silice	200
Figure 104 : Modélisation du module Ge(t), influence du taux de cisaillement, silice Z1115MP	202
Figure 105 : Modélisation du module Ge(t), silice présentant une dispersion secondaire, Si163	203
Figure 106 : Corrélation module Ge et %BdR, influence d'une pause dans le mélangeage	205
Figure 107 : Schéma présentant le principe de rupture des agglomérats selon Leonov	208
Figure 108 : Schéma présentant le réarrangement des particules au sein d'un agrégat	211
Figure 109 : Schéma présentant les réarrangements successifs au sein d'un agglomérat	211
Figure 110 : Modélisation des modules de perte G" lors d'un balayage en déformation	213
Figure 111 : Modélisation du module de perte G", balayage en déformation, silice Z1165MP	214
Figure 112 : Corrélation entre contrainte de rupture et rayon moyen des agglomérats, Z1165MP	215
Figure 113 : Contrainte à rupture en fonction du rayon des charges [BOU 11]	216
Figure 114 : Frise chronologique des stratégies de mélange concernant l'introduction du TESPT	224
Figure 115 : Evolution du couple, Z1115MP avec ou sans TESPT	225
Figure 116 : Spectre FTIR, 50 minutes de mélange en présence d'agent de couplage	227
Figure 117 : Mesure du %BdR(t), comparaison entre THF et toluène, silices industrielles	230
Figure 118 : Mesure du module Ge(t), influence de l'agent de couplage, Z1165MP	231
Figure 119 : Images MET, sans TESPT (a) et avec TESPT (b), silice Z1115MP	232
Figure 120 : Evolution du rayon moyen en nombre des agrégats, impact du TESPT	233
Figure 121 : Evolution de Rn(t), présence ou non du TESPT, silices industrielles	233
Figure 122 : Mesure du Ge(t) en présence d'agent de couplage	234
Figure 123 : Mesure des %BdR(t) en présence d'agent de couplage	235
Figure 124 : Corrélation entre Ge(t) et %BdR(t) en présence de TESPT	237
Figure 125 : Mesure du module G', taux de TESPT, balayage en fréquence, silice Z1115MP	242
Figure 126 : Mesure des module G', balayage en fréquence, excès de TESPT, silice Z1115MP	244
Figure 127 : Mesure des modules G" et G', balayage en déformation, excès de TESPT, Z1115MP	247
Figure 128 : Mesure des Rn(t). Influence du TESPT en excès, silice Z1115MP	248
Figure 129 : Mesure des Rn(t), influence du type d'introduction du TESPT, silice Z1115MP	251
Figure 130 : Rhéologie dynamique non-linéaire, introduction du TESPT sur la silice Z1115MP	252
Figure 131 : Mesure du module Ge(t), influence du mode d'introduction du TESPT, Z1115MP	253
Figure 132 : Mesure de Ge(t), influence d'un pré-malaxage long SBR et TESPT, silice Z1165MP	255
Figure 133 : Mesure du module Ge(t) pout toutes les silices utilisées avec ou sans TESPT	257
Figure 134 : Modules G' et G", balayage en déformation, pré-mélangeage du TESPT, Z1115MP	257
Figure 135 : Mesure des %BdR(t), influence du pré-mélangeage, silice Z1115MP	259
Figure 136 : Corrélation entre Ge(t) et %BdR(t) : influence de l'agent de couplage TESPT	261
Figure 137 : Comparaison des énergies surfaciques de cohésion, influence du mélangeage	262
Figure 138 : Schéma de la rupture des agglomérats, présence de TESPT (Si <sup>69</sup> ), Z1115MP et Si177	264
Figure 139 : Schéma de la rupture des agglomérats, présence de TESPT (Si <sup>69</sup> ), silice Z1165MP	265

## Tableaux

[CAN 08] Tableau 1 : Exemple de composition de mélange pour la bande de roulement des pneumatiques	44
Tableau 2 : Exemple d'un protocole de mélangeage industriel, fourni par Michelin [GUY 05]	45
Tableau 3 : Résistances à la rupture de vulcanisats, influence du taux de silane [SAE 05]	66
Tableau 4 : Définitions de l'outil rhéologique destiné à l'étude des systèmes chargés	76
Tableau 5 : Caractéristiques physiques des silices industrielles Z1115MP et Z1165MP	82
Tableau 6 : Mesures physico-chimiques des différentes silices utilisées pour l'étude	85
Tableau 7 : Caractéristiques physico-chimiques de la matrice SBR	85
Tableau 8 : Données physico-chimiques de l'agent de couplage TESPT fourni par Evonik Degussa Gmbh	93
Tableau 9 : Exemple de résultats sur le taux d'élastomère lié	. 100
Tableau 10 : Bandes caractéristiques de nos matériaux en spectroscopie FTIR	. 105
Tableau 11 : Bilan des informations obtenues au MET (agrégats et agglomérats), silice Z1165MP	. 120
Tableau 12 : Résumé des scénarios et mécanismes de dispersion de la silice Z1165MP	. 124
Tableau 13 : Influence d'une modification du taux de cisaillement sur le module Ge(t), 30% silice Z115MP	' 132
Tableau 14 : Etude de la constante k en fonction du taux de cisaillement	. 133
Tableau 15 : Correspondance entre fraction massique et fraction volumique, silices Z1165MP	. 159
Tableau 16 : Calcul du coefficient de l'élastomère lié relatif, silice Z1165MP	. 162
Tableau 17 : Valeurs du paramètre S <sub>mol</sub> pour chacune des silices	. 174
Tableau 18 : Valeurs des paramètres S <sub>mol</sub> à différents taux de cisaillement	. 174
Tableau 19 : Données physico-chimiques de la silice Z1165MP	.176
Tableau 20 : Valeurs des énergies surfaciques de cohésion pour chacune des silices	. 180
Tableau 21 : Valeurs des énergies surfacique de cohésion à différents taux de cisaillement	. 181
Tableau 22 : Valeurs des paramètres élémentaires, influence du taux de charge, silice Z1165MP	. 183
Tableau 23 : Valeurs des paramètres élémentaires de la dispersion, toutes les silices	. 186
Tableau 24 : Dimension fractale estimée pour chacune des silices étudiées	. 194
Tableau 25 : Energies surfaciques de cohésion, calculées en considérant l'arrangement fractal	. 196
Tableau 26 : Ajustement du $ au_{d}$ silice Z1115MP et Z1165MP	.201
Tableau 27 : Ajustement du $ au_{d}$ , influence du taux de cisaillement, silice Z1115MP	. 202
Tableau 28 : Ajustement des silices des $ au_d$ des silices pilotes	.204
Tableau 29 : Paramètres élémentaires, influence d'une pause dans le mélangeage	.206
Tableau 30 : Données associées à la ruptures des agglomérats, 35% massique Z1165MP	. 215
Tableau 31 : Données associées à la rupture des agglomérats, silice Si163	. 217
Tableau 32 : Caractéristiques des solvants lors des mesures de %BdR	. 229
Tableau 33 : Comparatif des mélanges avec ou sans agent de couplage	.236
Tableau 34 : Paramètres élémentaires, influence de l'agent de couplage TESPT	. 238
Tableau 35 : Stratégies de mélanges réalisées avec l'agent de couplage (TESPT)	.240
Tableau 36 : Taux d'agent de couplage introduit dans les mélanges	. 241
Tableau 37 : Mesures des %BdR, influence du TESPT en excès, silice Z1115MP	. 243
Tableau 38 : Principe de la chimisorption du TESPT sur la silice au cours du mélange	.246
Tableau 39 : Mesures des %BdR, introduction TESPT via acétone, silice Z1115MP	.250
Tableau 40 : Coordonnées des pics sur le module Ge(t), différents mélanges	.256
Tableau 41 : Mesure des %BdR, introduction primaire du TESPT dans la matrice, Z1115MP	. 258
Tableau 42 : Mesure des %BdR, introduction primaire du TESPT avec SBR, Z1165MP et Si177	. 259
Tableau 43 : Ajustement des $ au_{ ext{d}}$ en fonction du mode de mélangeage, silice Z1165MP	.260
Tableau 44 : Paramètres élémentaires, toutes les silices mélangées avec l'agent de couplage	. 262
Tableau 45 : Mode et cinétique de rupture des silices	.264

# **INTRODUCTION**

### Introduction

### **1. Introduction générale**

Les matériaux caoutchouteux ont déjà une longue histoire face à l'utilisation que `eut en faire l'homme moderne. Les `remiers à travailler sur les caoutchoucs furent les anciens `eu`les mésoaméricains qui, vers 1600 avant J-C, avaient dévelo``é des matériaux à base de caoutchoucs naturels. Ceux-ci ont antici`é le dévelo``ement du `rocédé de vulcanisation avec 3500 ans d'avance sur notre é`oque ! Leurs confections étaient entre autres des balles caoutchouteuses solides, des figurines creuses humaines, des équi`ements `our les manches en bois des haches de `ierre ...

L'utilisation de charges renforçantes, spécialement du noir de carbone, couplées à des accélérateurs sulfureux de vulcanisation, reste comme la technique fondamentale `ermettant d'aboutir à une multitude de `ro`riétés mécaniques requises `our une large majorité des `roduits caoutchouteux modernes. L'augmentation du renforcement des matériaux caoutchouteux a symbolisé l'augmentation de leur rigidité, des modules et de l'énergie de ru`ture. Mais le renforcement des élastomères c'est aussi de nets `rogrès en termes de résistances : à la déchirure, à la traction, à la fissuration, au vieillissement et à l'abrasion [DAN 75]. En conséquence, une définition `ratique du renforcement est l'augmentation de la durée de vie des articles caoutchouteux utiles dans une large variété de domaines. La principale application des matériaux caoutchouteux reste la résistance à la fatigue dynamique. D'où l'utilisation de charges renforçantes dans les élastomères destinés aux pneumatiques. La fatigue dynamique est en effet le `rinci` al facteur de l'usure de la bande de roulement d'un `neumatique.

Un `neumatique est un `roduit com`lexe de haute technologie qui rassemble `lus de 200 matériaux. Il est constitué d'une envelo``e qui com`rend `lusieurs éléments essentiels [MIC 02]:

La bande de roulement est la `artie du `neumatique en contact avec le sol qui com`orte la "structure" `our évacuer l'eau. Le mélange qui la constitue doit être adhérent sur tous ty`es de sols, résister a l'usure, a l'abrasion et doit s'échauffer faiblement,

- Les flancs sont les `arties latérales du `neumatique. Ils sont résistants aux déformations ré`étées, a la déchirure et aux attaques chimiques de l'oxygène et de l'ozone.
- La carcasse est le su``ort de la bande de roulement. Elle est constituée de na``es en acier et en nylon enrobées de caoutchouc. L'ensemble a``elé ceinture assure la résistance à l'étirement du `neumatique sous l'effet de la centrifugation ou du gonflage,
- La zone d'accrochage en forme de talon assure la liaison mécanique entre la jante et le neumatique. Elle est constituée d'une tringle formée d'un enroulement de câbles d'acier à haute résistance enrobés d'une gomme de rem`lissage. Le schéma de la Figure 1 `résente les différentes `arties du `neumatique que nous venons de définir.



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

La bande roulement des `neumatiques `our automobiles est com`osée d'une matrice élastomère de SBR. Celle-ci est renforcée conjointement `ar deux ty`es de charges inorganiques selon le ty`e de `neu souhaité : le noir de carbone (génie civil) ou la silice (s`ort, tourisme). La fabrication de la bande de roulement du `neu étant obtenue `ar sim` le mélangeage de la matrice avec les charges. Le mélange est une éta` e `rimordiale lors de la mise en œuvre du nanocom`osite `uisque c'est lors de cette dis`ersion des charges que les `ro`riétés futures intrinsèques au `neumatique s'établissent. A`rès l'éta` e de mélangeage, le matériau destiné au `neumatique est vulcanisé, entraînant ainsi une im`ossibilité de modifier les `ro`riétés. Le mélangeage du caoutchouc synthétique avec la charge inorganique silice est une éta` e clef dans le `rocédé de fabrication d'un `neumatique. Les dis`ersions de charges donnent `arfois des réseaux de charges ou réseaux inter-`articulaire. Initialement on `art d'agglomérats qui sont brisés `our devenir des agrégats lors du mélangeage. Ces agrégats `euvent alors s'assembler grâce aux interactions charge – charge et ainsi former un réseau de charge. Comme le montre le schéma de la Figure 2, les `articules élémentaires ou les agrégats de silices `euvent avoir une inter`hase . Lors de la dis`ersion de silice dans une

matrice élastomère, de l'élastomère `eut se lier `hysiquement à la charge afin de former l'inter `hase [LEB 01] du nanocom `osite.



Figure 2 : Dispersion de la silice en fonction de l'échelle [KOH 05]

### 2. L'utilisation de silice comme charge renforçante des caoutchoucs

Généralement les 'roduits commerciaux à base de caoutchouc sont des com'osites com`ortant des charges inorganiques à l'échelle nanométrique : on `arle alors de nanocom'osites. Le 'rocédé de mélangeage est a' elé la dis'ersion, cela corres' ond à l'inclusion de `articules solides a` `elées charges dans un matériau `lus malléable nommé matrice. Le fait de renforcer les matériaux `olymères avec des charges nanométriques est un conce't tout nouveau mais revêt une im'ortance 'rimordiale aujourd'hui. Tout ceci dans un but d'amélioration continue en termes de `roduction, durabilité, coût et `ro`riété du matériau manufacturé. L'addition de nano-charges telle que la silice à un élastomère est une forte valeur ajoutée `our le matériau `uisque ce dernier connaît une forte amélioration de ses ro riétés finales. La charge a our rinci al effet un renforcement mécanique et celui-ci dé end énormément de la qualité de la dis ersion de la charge. La silice est utilisée comme charge renforçante en com`lément du noir de carbone `uisque la silice a``orte de nombreuses innovations au nanocom' osite SBR/silice/noir de carbone. Une 'lus faible résistance au roulement et une meilleure adhérence du `neumatique à la route sont `rinci` alement obtenues grâce à la dis' ersion de silice dans le SBR. Les charges renforçantes telles que la silice ou le noir de carbone sont introduites dans la matrice élastomère `our améliorer les `ro`riétés d'usage du `neumatique, telles que l'adhérence ou la résistance a la ru`ture. Pour o`timiser le renforcement d'une matrice organique, il s'agit de créer un maximum d'interface entre l'élastomère et la charge et de maximiser la cohésion à cette interface. Les `ro`riétés de la charge, sa dis'ersion et sa distribution au sein de la matrice élastomère sont des `aramètres essentiels dans le `rocédé industriel. Si la charge renforçante est la silice, des `roblèmes se `osent au niveau de la mise en œuvre des mélanges : faible degré de dis`ersion et faible affinité chimique avec les élastomères (`olarité différente entre la charge et la matrice). La dis`ersion est gouvernée `ar la distribution et la taille finale de la charge dans le nanocom`osite. En fin de dis`ersion, on obtient des agglomérats dont la taille `eut varier. Ces derniers `euvent interagir entres eux via des interactions de ty`es hydrogènes ou Van der Waals. Au sein du nanocom`osite, il règne alors une com`étition entre les diverses interactions : charge-charge ou charge-matrice. Les charges `euvent s'organiser en réseau de charge selon le mode de dis`ersion et la charge utilisée. L'a``arition d'une inter`hase, `ro`re aux com`osites, est souvent observée lors d'un mélange `olymère / charge inorganique. L'inter`hase n'est autre que du `olymère lié à la surface de la charge. Ce conce`t de `olymère lié découle de l'interaction charge-matrice. Il corres`ond au fait que les `articules de silices `euvent se lier à la matrice grâce à divers `hénomènes : `hysisor`tion, adsor`tion ou encore interaction mécanique.

### 3. Contexte

Su``orté`ar le`ôle de com`étitivité AXELERA im`lanté en région Rhônes-Al`es, le sous-`rojet SP1.1 du `rojet DURAMAT s'inscrit dans une thématique d'élaboration de matériaux ayant un im`act réduit sur l'environnement en combinant le savoir faire et l'ex`ertise de `lusieurs laboratoires associés au CNRS (IMP, CEMEF, LPMG, LTDS) et de deux grands grou`es industriels français (RHODIA, MICHELIN) à travers le dévelo``ement d'un matériau nanocom`osite destiné à la bande de roulement des `neumatiques. L'objectif de ce `rojet est d'identifier au moins un levier `ermettant d'améliorer significativement la conjugaison « état de dis`ersion / cinétique de dis`ersion ». Différentes `istes sont traitées : modification des caractéristiques de la micro`erle, modification de la nature du granule, modification de la technologie de mise en œuvre, modification de l'interface siliceélastomère.

Le `rinci` al verrou est d'arriver à `roduire un granule à la fois cohésif (donc non `oussiérant) et dis` ersible, c'est à dire qui se 'délite' ra` idement et de façon contrôlée dans l'élastomère. Dans l'état des connaissances actuelles, augmenter la friabilité des micro` erles de silice a

Introduction

`our effet d'augmenter le taux de `oussiérage lors de la mani`ulation des silices. Le `roblème est que ces fines `articules de silices ne sont `as favorables à leur mani`ulation `our les incor` orer dans le caoutchouc (notamment un `roblème de santé `our les em`loyés) `uisque l'utilisation des `oudres sous la forme de `articules nanométriques est désormais `roscrite. De `lus, une charge tro` friable `ose des `roblèmes de re` roductibilité et rend la maîtrise de la qualité des `neumatiques difficile en `roduction industrielle. En effet, une charge friable génère des fines `articules (de taille inférieure à 10μm) dont le taux varie en fonction des conditions de trans` ort et de mani`ulation.

La silice doit donc ré`ondre à deux exigences en a``arence contradictoires : une bonne dis`ersibilité au cours de l'o`ération de mélangeage et une faible friabilité lors du trans`ort. Com`rendre le com`ortement de la silice en terme de dis`ersion dans l'élastomère `endant l'o`ération de mélangeage devrait `ermettre de trouver un com`romis entre sa friabilité à sec et sa dis`ersibilité en mélangeage.

Par ailleurs, les agents de mise en œuvre actuels qui `ourraient aider à la dis`ersion occu`ent (et donc inhibent ?) en surface de la silice des sites favorables à la formation de `olymère lié, utiles `our améliorer la résistance à l'usure. La résistance à l'usure, quant à elle, tient au fait que les longues chaînes macromoléculaires sont tenues entre elles par des liaisons fortes à l'interface entre ces macromolécule et la charge. Cela empêche ainsi le déchirement de la gomme du pneumatique. C'est la raison pour laquelle, l'utilisation de la silice en pneumatique a commencé tardivement. Il a fallu trouver des molécules de liaison entre l'élastomère et la silice qui contrairement au noir de carbone (qui est la charge de renforcement traditionnelle) ne forme pas de liaison naturelle avec le caoutchouc. Mettre en évidence la com` étition entre chimisor` tion et `hysisor` tion du `olymère lié est donc un des verrous du `rojet.

Un autre verrou est l'identification et la caractérisation de l'état de dis`ersion `our des mélanges dont les `aramètres de mélangeage varient : modifications des conditions o`ératoires et/ ou des `ro`riétés `hysico-chimiques des silices. L'ensemble des données obtenues visera à mieux com`rendre les scénarios et mécanismes de dis`ersion. Le but du `rojet étant l'obtention d'un matériau destiné à la bande de roulement des `neumatiques et `ermettant une amélioration significative de la résistance à l'usure. Enfin, le `rojet vise aussi à ada` ter l'obtention de l'état de dis`ersion aux conditions industrielles.

Quatre `artenaires académiques, dont l'IMP@UJM, ont été identifiés `our travailler en synergie et ré`ondre à la `roblématique du sous `rojet SP1.1, les objectifs des tâches réalisées `ar les trois autres `artenaires du `rojet sont :

- Le LPMG (Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne) travaille sur la réalisation `ar voie sèche de granules à `artir de la silice de Rhodia. Il a` `orte tout son savoir faire à la mise au `oint de méthode de caractérisation `hysico-chimique et texturale des granules de silice. Il caractérise leur résistance à la désagglomération en milieu sec (résistance à l'attrition) et en milieu liquide (dis`ersibilité). L'objectif du LPMG est de dévelo``er des méthodes de caractérisation de la résistance à la désagglomération des granules de silice `our identifier les caractéristiques des granules contrôlant ce com`ortement et mieux com`rendre leur effet.
- Le CEMEF (Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris) travaille sur l'observation in-situ des mécanismes de dis`ersion des granules de silice réalisées`ar Rhodia et le LPMG en milieu élastomère dilué sous l'action de l'écoulement. Il s'intéresse aux `aramètres influençant la dis`ersion (caractéristiques des granules, infiltration `ar l'élastomère, cinématique de l'écoulement...). Ce travail nécessite le dévelo``ement d'un nouvel outil rhéoo` tique `our suivre la désagglomération in-situ et im`liquera le suivi de la dis`ersion à l'échelle submicronique sur base de `rélèvements. L'objectif du CEMEF est d'identifier et quantifier les mécanismes élémentaires de dis`ersion en relation avec les caractéristiques du granule et les conditions d'écoulement `our alimenter la réflexion des autres `artenaires.
- L'IMP@UJM (Université Jean Monnet de Saint Etienne) a un rôle détaillé dans le `aragra` he suivant intitulé « Objectifs et démarche du projet de thèse ».
- Le LTDS (Ecole Centrale Lyon) se focalise sur la caractérisation tribologique des mélanges réalisés. La démarche du LTDS re'osera entre autres sur un 'rotocole ex'érimental faisant a' el à un tribomètre dédié à l'étude des contacts élastomériques. L'objectif du LTDS est de déterminer et mieux com' rendre l'im' act de la formulation du mélange (nature des granules, 'rocessus de mélangeage...) sur les 'ro'riétés mécaniques, la résistance à l'usure et l'énergie dissi'ée 'ar le frottement.

Enfin, MICHELIN, sur la base des données du LPMG, du CEMEF, de l'IMP@UJM et du LTDS, à `artir des granules élaborés `ar Rhodia, réalise des mélanges à `lus grande échelle, en fait l'évaluation standard sur des `roduits semi-finis (mélanges) et finis (`neus). L'objectif

étant de réaliser des `neumatiques aux `erformances d'usure et de résistance au roulement améliorées.

### 4. Objectifs et démarche du projet de thèse

*L'IMP@UJM (Université Jean Monnet de Saint Etienne)* travaille dans le contexte des études sur les granules de silice (LPMG) et des études sur les mécanismes élémentaires de la dis' ersion (CEMEF). Le 'remier objectif est la mise en 'ers' ective de ces deux as' ects dans l'acte global de mélange en termes d'efficacité, de cinétique et de stratégie de mélange. Le deuxième objectif est de com' rendre les mécanismes de dis' ersion dans des sus' ensions concentrées à matrice élastomère éventuellement en 'résence de liant organique. Pour cela, les travaux de recherche effectués au laboratoire IMP@UJM durant cette thèse s'effectuent sur l'analyse de l'acte global de mélangeage de la silice dans une matrice d'élastomère SBR. L'élastomère industriel SBR25E est fourni 'ar MICHELIN et 'lusieurs ty' es de silices hautement dis' ersibles fabriquées et fournies 'ar l'entre' rise Rhodia sur le site industriel de Collonges au Mont d'Or. Deux silices sont dites industrielles et leur nom de code est ZEOSIL : Z1165MP et Z1115MP. Les autres silices sont fabriquées à l'échelle 'ilote.

Le but est de mettre en lumière les as' ects de la dis' ersion de la silice dans la matrice SBR. Pour cela, le mélangeage est étudié `uis les nanocom' osites obtenus sont caractérisés. La démarche suivie `our caractériser la dis' ersion de la silice dans un élastomère s'articule en `lusieurs éta` es visant à com' rendre les multi` les `hénomènes scientifiques mis en jeu. Cette démarche est `résentée à travers les différents cha` itres de ce manuscrit :

- Stratégies de mise en œuvre, techniques de caractérisations des nanocomposites : La maîtrise des `rocédés de mise en œuvre des nanocom` osites, la re` roductibilité des mélanges réalisés et la conformité des techniques de caractérisations sont `ré` ondérantes en `rélude d'une réflexion sur les ` hénomènes scientifiques mis en jeu lors de la dis` ersion. Ce cha` itre cherche ainsi à `résenter les stratégies de mélangeage utilisées ainsi que les `rotocoles choisis ` our définir les descri` teurs de dis` ersion. D'autre ` art, les matériaux utilisés dans le cadre de l'étude sont ` résentés dans cette ` artie corres` ondant aux méthodes ex` érimentales.
- ✓ Etude cinétique de la dispersion dans le cas de mélanges simples : SBR + silice : Le cœur de l'étude concerne l'analyse de la dis`ersion (cinétique, efficacité, scénario)

de la silice dans un élastomère au cours du tem`s de mélangeage. Ainsi l'état, la cinétique et l'im` act des stratégies de mélange sur la dis` ersion seront étudiés dans ce cha` itre en fonction du mélangeage. Des modifications des ` aramètres ex` érimentaux lors du mélangeage a` ` orteront de nouveaux indices à ` ro` os des différents modes de dis` ersion de la silice dans les élastomères. Les analyses resteront factuelles et souligneront l'interdé` endance des résultats obtenus à ` artir des différents descri` teurs de dis` ersion. Tous les mélanges de ce cha` itre sont réalisés sans agent de cou` lage.

- ✓ Modélisation des descripteurs de dispersion et détermination des paramètres élémentaires de dispersion : Au-delà d'une analyse factuelle des `hénomènes de dis`ersion, il semble intéressant de modéliser les résultats obtenus à `artir des descri`teurs de dis`ersion, notamment à l'occasion des analyses en rhéologie dynamique. Ces modélisations mettent en évidence des `aramètres élémentaires de la dis`ersion et leur étude a``orte des d'informations com`lémentaires à celles du cha` itre 3 concernant la com`réhension globale de la cinétique dis`ersion. L'état du réseau de charge et les caractérisations des interactions charge – charge ou charge – matrice sont effectués via `lusieurs outils : les `aramètres élémentaires de dis`ersion calculés, l'étude de la fractalité du système chargé et la modélisation de certains descri`teurs de dis`ersion. Ce cha`itre vise à mieux cerner les `aramètres de la dis`ersion.
- ✓ Etude globale de la dispersion dans le cas de mélange en présence d'un agent de couplage : SBR + silice + Si<sup>69</sup> : Le greffage de la silice ` ar un agent de cou` lage a été réalisé afin de caractériser l'effet de ce dernier sur la dis` ersion. Dans un ` remier tem` s son effet est com` aré aux résultats obtenus ` our des mélanges sim` les entre le SBR et la silice. Dans un second tem` s, l'effet de l'agent de cou` lage sur les interactions charge charge et charge matrice lors du mélangeage sera ` résenté en fonction de la stratégie de mélange et de sa quantité. Les descri` teurs de dis` ersion et les outils de modélisation sont utilisés ` our com` rendre et caractériser les mélanges silices + SBR + agent de cou` lage.

# **CHAPITRE 1 : Bibliographie Générale**

### **Chapitre 1 : Bibliographie Générale**

Si beaucou' de travaux dans la littérature font état de la dis' ersion des charges et notamment de leurs mécanismes, très ' eu d'auteurs ont basé leurs études sur des observations en fonction du tem's de mélangeage. L'objectif de ce cha' itre est ainsi d'effectuer un état de l'art concernant la dis' ersion, en sus' ensions concentrées ou non, de charges dans une matrice élastomère. Nous allons ensuite ré' ertorier l'ensemble des mécanismes de dis' ersion, ' uis chercher à obtenir une vue d'ensemble des travaux déjà réalisés dans le domaine de la dis' ersion de charges dans une matrice élastomère, avec ou sans agent de cou' lage et en fonction des diverses stratégies de mélanges. Généralement et ' our un tem's donné de mélangeage, les auteurs ont eu recours à la rhéologie, à l'étude du taux d'élastomère lié à la charge et à l'ex' loitation des images de microsco' ie o' tique ou électronique des mélanges ' our valider leurs hy' othèses sur la dis' ersion des charges. Les connaissances sur les matériaux utilisés seront synthétisées ' uis les descri' teurs de dis' ersion rencontrés dans la littérature seront analysés.

### 1. Etude des mécanismes de dispersion

Bohin et son équi`e [BOH 96] ont été les `remiers scientifiques à s'intéresser à l'identification des mécanismes de dis`ersion de la silice. Il s'agissait d'observations de dis`ersion dans une matrice newtonienne sur des granules de silice reconstitués et `ré`arés `ar com`action. Le dis`ositif était constitué d'un rhéomètre cône-`lan trans`arent `ermettant l'observation d'une dis`ersion `ar ru` ture de la silice.

Les observations de dis' ersion de charges, en sortie des mélangeurs internes, tel que le noir de carbone dans les 'olymères ont amené des auteurs comme Bolen et Colwell [BOL 58], Shiga et Futura [SHI 85] à 'ro' oser deux mécanismes de dis' ersion : la ru' ture et l'érosion. Ces deux mécanismes 'récis de dis' ersion ont aussi été étudiés s' écifiquement dans des matrices newtoniennes [RWE 90, RWE 91] et ils ont été identifiés pour les charges renforçantes traditionnelles telles que le noir de carbone et la silice. Ils sont re'résentés 'ar la Figure 3 suivante :



Figure 3 : Illustration des phénomènes de rupture et d'érosion [SEY 99]

Il faut savoir que lorsqu'un agglomérat est immergé dans une matrice `olymère, il est soumis à des forces hydrodynamiques et celles-ci `euvent `rovoquer la ru`ture. Cette force est fonction de la viscosité de la matrice et de la taille des `articules [KEL 62]. La force hydrodynamique étant `ro`ortionnelle à la contrainte a``liquée, la Figure 4 `résente les différents modes de dis`ersion en fonction des conditions de cisaillement.



Figure 4 : Mécanismes de dispersion identifiés dans la littérature [ROU 08]

Dans la Figure 4, la collision re`résente deux agglomérats de différentes tailles : un fragment est arraché de l'agglomérat le `lus grand `uisque la force cohésive dé`end de la taille de celui-ci. Plus le rayon est `etit, `lus la force hydrodynamique est im`ortante, donc c'est l'agglomérat le `lus grand qui est le `lus fragile. L'érosion est re`résentée `ar un ensemble de `etits fragments qui se détachent de l'agglomérat `ar action de la contrainte. La ru`ture est illustrée comme un `hénomène dans lequel l'agglomérat se fragmente en `lusieurs morceaux ainsi que `our le cas où l'agglomérat se déforme en donnant comme résultat un nuage de `etits fragments. Finalement, il semble que la taille finale des agrégats de silice obtenus `ar désintégration-ru`ture est su`érieure à celle obtenue `ar érosion [BOU 10] si l'on considère

des silices industrielles de `réci` itation (ZEOSIL de Rhodia). Dernièrement, Bomdinbou et Olalla [BOU 11, OLA 10] ont res' ectivement mis en évidence la dis` ersion de silice dans une matrice caoutchouc en milieu dilué (mécanismes élémentaires et infiltration) et la dis` ersion d'une sus` ension concentrée d'hydroxyde de magnésium dans une matrice élastomère. Nous revenons dans les ` aragra` hes suivants ` lus en détail sur ces différents modes de dis` ersion.

### 1.1 La rupture

Premièrement, la ru`ture qui entraîne une dis`ersion de l'agglomérat en `lusieurs morceaux de manière instantanée et selon une cassure nette est aussi a``elée fragmentation. C'est un mécanisme de dis`ersion au cours duquel le granule rom`t brutalement en `lusieurs gros fragments sous l'effet des forces hydrodynamiques. Les causes de ces ru`tures `roviennent du fait que la contrainte critique de ru`ture  $\tau_c$  de la charge est dé`assée, c'est à dire lorsque les forces hydrodynamiques  $F_H$  sont su`érieures à la force de cohésion  $F_C$  du granule :

$$\frac{F_H}{F_c} \ge 1 \Longrightarrow Dispersion$$

Ces ru`tures `euvent être initiées `ar des collisions entre agglomérats ou `ar les interactions hydrodynamiques de la matrice lors de croisements d'agglomérats. Toutes les études menées jusqu'à `résent, montrent que la ru`ture ne donne `as de division de l'agglomérat en deux fragments identiques. La ru`ture semble toujours gouvernée `ar la taille des agglomérats [POM 03b].

La contrainte critique de ru`ture est fonction de la taille des agglomérats `uisque la force hydrodynamique est `ro`ortionnelle à la taille de la `articule ainsi que de l'hétérogénéité de l'agglomérat. Par conséquent, `our les `articules les `lus `etites, la contrainte nécessaire `our `rovoquer la ru`ture sera su`érieure à celle des agglomérats de `lus grande taille [POW 82]. Théoriquement, la contrainte critique devrait être indé`endante de la matrice si les agglomérats ont la même densité, la même cohésion et la même structure `our deux matrices de même com`osition `hysico-chimique [KAO 75, COL 05].

La vitesse de cisaillement nécessaire `our obtenir une contrainte critique donnée est inversement `ro` ortionnelle à la viscosité de la matrice. Le tem` s nécessaire `our atteindre la

déformation critique  $\gamma_c$  est également inversement `ro` ortionnel à la vitesse de cisaillement. Ainsi, la viscosité de la matrice est l'autre `aramètre qui exerce une influence sur le mécanisme de ru` ture [YAM 98]. En théorie, une dis` ersion idéale serait réalisée dans le cas d'une matrice très visqueuse mélangée à de grands agglomérats non cohésifs. Dans ce cas, la contrainte critique serait faible et atteinte dès les basses vitesses de cisaillement. Ce` endant, tant que la contrainte critique n'est `as atteinte, le `hénomène `rivilégié n'est `as la ru` ture mais l'érosion (sauf si l'agglomérat reste très cohésif) ainsi que la collision si le système est suffisamment concentré.

#### 1.2 L'érosion

Deuxièmement, l'érosion est caractérisée `ar un délitement `rogressif `our aboutir à l'ex`losion de la charge. C'est un mécanisme de dis`ersion `lutôt lent et `ar éta`es (à la manière d'une suite arithmétique) qui donne toujours des `etits agrégats [SCU 01, SCU 02]. Astruc [AST 01] `uis Collin [COL 04, COL 05] ont identifié ce mécanisme de dis`ersion sur du noir de carbone dans des matrices élastomères alors que Olalla [OLA 10] a observé ce `hénomène `our une dis`ersion de charge hydroxyde de magnésium dans une matrice `olymère.

L'érosion est le mécanisme de dis`ersion le `lus largement étudié dans la littérature. Ce mécanisme est défini comme le détachement de `etits fragments de l'agglomérat de manière `rogressive. C'est un mécanisme de dis`ersion lent. Plusieurs auteurs ont étudié ce mécanisme et ont analysé la cinétique d'érosion [RWE 91], [SEY 01]. Pour cela, la contrainte doit être maintenue constante au cours de l'ex`érience. Plusieurs lois ont été `ro`osées `our modéliser la cinétique d'érosion :

Kao et Mason [KAO 75]: 
$$R_0^3 - R_t^3 = C_1 \gamma t$$
 (1)

Powel et Mason [POW 82]: 
$$\frac{R_0 - R_t}{R_0} = C_2 \gamma t \qquad (2)$$

Rwei [RWE 91]: 
$$\ln\left(\frac{R_t}{R_0}\right) = C_3 \dot{\gamma} t \qquad (3)$$

 $R_0$  est le rayon initial,  $R_t$  est le rayon à l'instant t et  $\gamma$  est la vitesse de cisaillement.  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  sont des constantes qui dé`endent de la géométrie de l'écoulement, de la contrainte a``liquée et de la force de cohésion des agglomérats.

Plusieurs `aramètres `euvent influencer l'érosion tels que les interactions chimiques entre la charge et la matrice, la mor`hologie de la charge ou encore l'infiltration de la matrice.

### 1.3 Le délitage de la charge après infiltration de la matrice

Plus récemment Roux [ROU 08] a identifié un autre mode de dis`ersion sur des granules de silice dans une matrice SBR : le délitage. Ce mécanisme, au contraire des autres, intervient sur la silice infiltrée ` ar l'élastomère. Le délitage est observé sur la silice totalement infiltrée. Cela débute lors de l'écoulement et se traduit `ar une déformation du granule infiltré. Ce dernier dont la cohésion est assurée `ar le `olymère, s'étire, se délite en `lusieurs fragments `our être ensuite `rogressivement dis`ersé. Ce mécanisme ra``elle la ru`ture des gouttes dans les mélanges de `olymères. L'infiltration est le `hénomène `ermettant la dis`ersion des charges `ar délitement. L'infiltration `rovient soit de la matrice, soit de la `résence d'un com' osé fluide aidant le mélange tel que de l'huile. Ainsi, la 'énétration du fluide dans les `ores de l'agglomérat, sous l'effet des `ressions ca`illaires et des `ressions liées à l'écoulement, doit être considérée 'uisqu'elle intervient dès lors que les deux matériaux sont mis en contact. Ce `hénomène d'infiltration `eut modifier la cohésion de l'agglomérat et la manière dont les forces hydrodynamiques sont transmises au sein de celui- ci. Hess et son équi' e [HES 84] ont montré que l'addition d'huile dans des mélanges à base de noir de carbone avait des effets néfastes sur l'état de dis`ersion final. Les agglomérats infiltrés `ar l'huile deviennent très cohésifs et difficiles à dis'erser. Bohin et al. ont 'ro'osé un modèle décrivant l'infiltration d'un granulaire s' hérique ` ar une matrice newtonienne [BOH 96]. Les `aramètres influant l'infiltration des charges sont la tension su`erficielle, la géométrie des `ores et la viscosité de la matrice qui retarde l'infiltration. Ainsi, la cinétique d'infiltration et le degré de saturation de la matrice dans le granule dé'endent de l'équilibre entre les forces ca'illaires, la viscosité de la matrice et la 'ression de l'air 'iégé à l'intérieur des 'ores. Ce'endant il faut savoir que la vitesse d'infiltration est malgré tout `lus ra'ide dans les grands `ores que dans les `etits [BRI 07, WAS 21, POM 03a, b]. Le caoutchouc lié ou infiltré a `ar la suite une influence sur la rhéologie des mélanges et sur la dis`ersibilité des charges

### [BOH 94, BOY 05, LEB 96, GOP 05, BOU 11].

Il a été observé dans le cas des mélanges avec des `olymères viscoélastiques que la cinétique d'infiltration des charges s'accélérait avec le taux de cisaillement [COL 05]. On `eut donc très bien imaginer que dans un mélange industriel, une infiltration `artielle voire totale ait lieu sur les charges avant qu'elles ne soient com' lètement dis' ersées. Ainsi, Roux [ROU 08] et Boudimbou [BOU 11] ont observé sur la silice commerciale Z1115MP de Rhodia un changement dans le com' ortement en dis' ersion aussi bien du ' oint de vue du mécanisme de dis'ersion que des contraintes de ru'ture lorsque celle-ci est com'lètement infiltrée. De même, Boyle et al. [BOY 05] montrent que les charges de silice totalement infiltrées `ar le PDMS s'érodent moins vite que les charges de silice non infiltrées. Ce `hénomène existe vraisemblablement `uisque la matrice PDMS forme des `onts liquides entre les `articules de silice, `ermettant ainsi une `lus grande cohésion des agglomérats. Il a aussi émis l'hy`othèse que dans le cas d'une infiltration totale, les granules devraient se déformer avant de rom're. Cette hy' othèse est confirmée dans les ex' ériences menées ' ar Roux avec la silice dans du SBR [ROU 08]. Selon Bohin [BOH 94], une silice sur laquelle la matrice s'est adsorbée semble `lus facile à dis`erser que la silice `ure. Yamada et ses collaborateurs [YAM 97] montrent que `our du noir de carbone infiltré avec du PDMS, la vitesse d'érosion est favorisée `ar l'intermédiaire de l'infiltration.

### **1.4** La collision et effet de la concentration en charge

Des études à `artir de mélanges réalisées en mélangeur interne ont montrée que la dis`ersion augmente avec le taux de noir de carbone [COT 84], [LAP 99]. Les clichés obtenus en microsco`ie électronique en transmission sur la Figure 5 `résentent les états de dis`ersion finaux de deux échantillons d'une matrice SBR chargée `ar une même silice à 27 `ce et à 55 `ce [LAP 99]. Les «`ce » corres`ondent à une unité commune de mesure utilisée dans l'industrie caoutchoutique : cela corres`ond à quantité de matière introduite `our 100 grammes d'élastomère.



Figure 5 : Dispersion des charges dans le SBR pour a) 55 pce de silice et b) 27 pce de silice [LAP 99].

Lorsque la quantité de silice est `lus faible, l'état de dis` ersion semble légèrement moins bon. En effet, le diamètre com` act équivalent est `lus élevé et les distances entre `articules sont `lus grandes si la concentration en charge diminue. Il existe deux forces qui `ermettent les mécanismes de dis` ersion des agglomérats : l'augmentation des contraintes hydrodynamiques suite à l'augmentation de la viscosité et les collision entre agglomérats. Si le taux de charge dans le matériau augmente, alors la viscosité du mélange croît. Par conséquent, les contraintes lors du malaxage sont `lus fortes et contribuent à améliorer la qualité de la dis` ersion.

Afin d'augmenter les `robabilités de collision et ainsi améliorer l'état final de dis`ersion, il faut augmenter la concentration en charge. Plusieurs études rhéo-o`tiques ont `ermis d'établir que la collision jouait un rôle im`ortant dans les mécanismes de dis`ersion [SEY 99, BOU 11]. Selon Smoluchowsky [SMO 17], la fréquence de collision C de `articules de même tailles, de rayons R, en sus`ension dans une matrice soumise à un cisaillement est :

$$C = \frac{32}{3} \dot{\gamma} R^3 n^*$$
(4)

Où  $\gamma$  est le taux de cisaillement de la matrice et n\* le nombre de `articules `ar unité de volume. Sachant que  $\Phi$  est la concentration volumique en `articules, on obtient la relation suivante qui `eut être combinée avec la `récédente :

$$n^* = \frac{3\Phi}{4\pi R^3}$$
(5)

Une matrice SBR chargée en billes de verre a été utilisée `ar Collin [COL 04] `our mesurer `ar rheo-o`tique l'érosion d'un agglomérat de noir de carbone en milieu concentré. La
dis`ersion `ar collision intervient lorsqu'un agglomérat est `ris en étau entre deux autres charges ; l'agglomérat se détruit alors sous l'effet des contraintes hydrodynamiques causées `ar les contraintes de cisaillement. Si deux charges entrent en contact lors d'une collision, il est aussi `ossible d'assister à une érosion. Dans le cas des fluides newtoniens `eu visqueux, l'érosion est seulement due aux collisions qui ont lieu entre l'agglomérat de noir de carbone et les divers `rojectiles car la force hydrodynamique en milieu dilué est tro` faible `our amorcer un mécanisme de dis`ersion. Suite aux collisions avec les billes de verre observées lors des travaux menés `ar Collin, il est montré que le taux d'érosion du noir de carbone est `ro` ortionnel au taux de cisaillement.

### 2. Modélisation de la dispersion

La modélisation de la dis`ersion des charges au sein des matrices `olymères a largement ins`iré le travail des chercheurs ces dernières années. Pour cela, le travail consiste à trouver les ex`ressions des forces hydrodynamiques  $F_H$  et de cohésion  $F_C$  qui rendent com`te le mieux `ossible des observations et des mesures faites sur les charges en dis`ersion.

La `lu`art des modélisations traite le `roblème de dis`ersion des charges de façon très sim`lifiée `uisqu'elles assimilent les granules à des em`ilements uniformes de s`hères. Cela néglige les différentes échelles de structure que `euvent `résenter les charges réelles [BOL 58, MAN 89]. Les ru`tures des agglomérats sont souvent su``osées `lanaires, divisant le granule en deux fragments à `artir d'un seul `lan de fracturation ; mais cela est très loin des observations ex`érimentales.

Selon Batchelor [BAT 72], l'analyse fondamentale de l'interaction hydrodynamique entre deux s' hères dans un écoulement linéaire met en avant la modélisation fine de la dis' ersion des charges. Par la suite, les travaux de S. Horwatt et al. [HOR 92a, b] ont abouti à la conce' tion d'un modèle un ' eu ' lus com' lexe où la contribution des défauts dans la structure des granules est ' rise en com' te. De même, le modèle de Stonntag et Russel [STO 87] ' ro' ose une modélisation du granule avec une dé' endance de la structure à la ' osition sur le rayon de la s' hère granulaire. Thornton et Liu [THO 04] ont essayé de re' roduire numériquement les mécanismes de dis' ersion de granules en ' renant en com' te entre autres ' aramètres, la structure des granules. Ils montrent ainsi en simulant des essais d'im' act que la façon dont une charge casse dé' end de la manière dont les ` articules qui la com' osent sont

organisées en son sein. Zacone et al. [ZAC 09] se sont `enchés également sur la question en `ro` osant une loi d'évolution des contraintes limites de ru`ture avec la taille des charges déduite d'une combinaison de lois de la mécanique de la ru`ture des milieux continus et de structure fractale. Scurati et al. [SCU 02] ont dévelo``é un modèle de cinétique d'érosion de charges fractales en cisaillement continu et dynamique. Harada et al. [HAR 06] trouvent numériquement que le com`ortement en dis`ersion est fortement dé`endant de la dimension fractale (`our des structures de granule elle même fractales). Il est aussi montré qu'en `lus de la contrainte, le taux de déformation est aussi un `aramètre à `rendre en com` te dans la dis`ersion des charges `uisque les granules, sous l'effet de la déformation, `euvent subir un réarrangement [PAY 62, LEO 90]. Dans le même ordre d'idée et encore `ar simulation numérique, Becker et Briesen [BEC 10] considèrent que, dans un cisaillement, les granules de `etite taille sont difficiles à casser et ne font que se dé`lacer alors que les granules de taille moyenne `euvent subir une restructuration. Enfin, les `lus gros granules se rom` ent `our un taux de cisaillement donné.

D'autres auteurs ont choisi de travailler en cisaillement dynamique. Il est alors mis en évidence que les résultats en dis`ersion dans ces conditions sont différents de ceux obtenus en cisaillement continu même si les conditions hydrodynamiques sont identiques. Feke [FEK 07] fait remarquer que le ty`e de sollicitation est un facteur à `rendre en com` te dans le cas où on assiste à des mécanismes de dis`ersion où la déformation `eut être un facteur non négligeable.

Tous ces travaux ont largement contribué à com'rendre les différents mécanismes de dis'ersions 'résentés 'récédemment. Ce'endant ces études concernent des dis'ersions 'our des systèmes chargés ayant un faible taux de charge. Le cas doit être ainsi étudié 'our le mélange de sus'ensions concentrées afin de com'rendre les cinétiques de dis'ersion dans le cas 'récis de silices nanométriques mélangées à une matrice élastomère SBR, avec ou sans agent de cou'lage.

# 3. Etudes des interactions charge-charge

En 1962, Rum' f a commencé à étudier les différents ty' es d'agglomérats ainsi que les forces qui les maintiennent [RUM 62]. Les forces 'résentes dans le milieu chargé 'euvent être divisées en deux ty`es : les forces cohésives et les forces hydrodynamiques. Les `rinci`ales forces `résentes dans les agglomérats et agrégats sont :

- des liaisons solides établies `ar frittage, réactions chimiques, fusion au `oint de contact entre `articules ou `ar des agents de cou` lage.
- des forces interfaciales et ca`illaires, cela renforce l'adhésion entre les `articules qui forment les agglomérats et agrégats.
- des forces adhésives et cohésives entre les charges.
- des interactions moléculaires de ty`es Van der Waals.

Les interactions charge-charge `euvent avoir lieu `ar contact direct entre charges mais elles `euvent aussi être transmises via les chaînes macromoléculaires absorbées à la surface de la charge tel que l'élastomère lié [KOS 86].

Du `oint de vue rhéologique, il existe quatre ty` es d'interactions mettant en cause les charges et la matrice : les interactions charge-charge, les interactions hydrodynamiques, les interactions charge-`olymère et enfin les interactions browniennes. Les mesures viscoélastiques sont sensibles à ces interactions [CAR 07]. La nature des interactions dé` end de la taille et de la concentration de la charge comme on l'observe dans la Figure 6.



Figure 6 : Schéma représentant les quatre types d'interactions [CAR 07]

Une dis`ersion d'une `etite quantité de `articules de taille inférieure à 1 µm donne des interactions de ty`e browniennes. Pour des `articules de `etites tailles, les interactions charge-`olymère dominent les autres interactions quelle que soit la concentration en charge. Les interactions charge-charge augmentent avec l'augmentation du taux de charge. Pour des `articules de grandes tailles, micrométriques ou `lus, les interactions hydrodynamiques `rovoquées `ar le frottement de la matrice sur les `articules agglomérées existent. De `lus, les `ro`riétés mécaniques sont uniquement `ilotées `ar les interactions hydrodynamiques.

La tension de surface (en J/m<sup>2</sup>) est un indicateur du travail qu'il faut fournir `our créer de la surface. À la surface ou interface est donc associée une certaine énergie `ar unité de surface dont l'origine est la force de cohésion entre mêmes molécules. On `arle indifféremment d'énergie ou de tension. Elles `euvent être déterminée via une chromatogra`hie gazeuse en `hase inverse où la silice dont on détermine l'activité de surface est la `hase stationnaire [SAI 83]. Dans la littérature `lusieurs valeurs sont définies `our les tensions de surface des silices. Généralement dans la littérature, la silice naturelle à 23°C `résente une tension de surface de 259 mJ/m<sup>2</sup>. Selon les travaux de Elias [ELI 08], la tension de silices nanométriques hydro`hobique ou hydro`hilique sont res`ectivement de 32 et 80 mJ/m<sup>2</sup>. Ce`endant, ces valeurs de tensions de surface n'englobent `as forcément la com`osante lié aux liaisons hydrogènes.

Il faut savoir que `lusieurs ty` es d'interactions, ayant des intensités faibles, influencent la cohésion des agglomérats de silice. Premièrement, le nombre de grou`ements silanols en surface de la silice influence les liaisons hydrogènes (de l'ordre de 5 à 40 kJ/mol). Il s'agit d'interaction di`ôle / di`ôle entre deux grou`ements d'une même molécule ou de molécule voisines.

Il existe aussi les forces de Van der Waals. Celles-ci sont d'intensité faible mais sont très im`ortantes `our ex` liquer la `lu` art des com`ortements cohésifs au sein des agglomérats. Les interactions de Van der Waals `euvent être de diverses natures. Elles varient en  $1/r^7$  c'est à dire qu'elles diminuent ra` idement avec la distance. On `eut com` arer leur im`ortance en ex`rimant l'énergie qu'il faudrait fournir `our rom` re ces interactions. Il existe trois ty` es de forces de Van der Waals. Les `remières sont les forces de Keesom (0,5 à 3 kJ/mol) et corres` ondent à l'interaction di`ôle `ermanent / di`ôle `ermanent. Les secondes sont les forces de Debye (0,02 à 0,5 kJ/mol) corres` ondant à l'interaction di`ôle `ermanent / di`ôle `induit. Enfin, les troisièmes sont les forces de London (0,5 à 30 kJ/mol) qui corres` ondent à l'interaction entres di`ôles induits. A titre de com`araison, il faut savoir qu'une liaison covalente est de l'ordre de 100 à 500 kJ/mol. C'est l'ensemble des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogènes qui décri la cohésion des agglomérats [CHO 04, FRO 05].

## 4. Généralités sur les mélanges de charges dans les matrices polymères

### 4.1 Renforcement des élastomères

Le renforcement des élastomères `ar les charges a été étudié `récisément dans de multi` les travaux et il est acquis que ce `hénomène est non seulement dé` endant du `rocédé mais aussi des propriétés des matériaux du mélange et en particulier des charges renforçantes [FRO 05]. Plusieurs travaux menés dans le `assé ont eu ` our objectif l'étude de la dis` ersion des charges `oreuses dans des `olymères [DIZ 76, TOK 73, BOO 73, COT 84, COT 85 I, COT 85 II ...]. Certaines de ces études consistaient à estimer l'état de dis` ersion des charges a` rès malaxage dans un mélangeur interne à `artir de `lusieurs résultats ex` érimentaux. Ceux-ci étant : la courbe d'évolution de la `uissance fournie au mélange (Figure 7), les observations microsco` iques et des mesures de conductivité électrique dans le cas des charges conductrices (notamment le noir de carbone). Le `remier `ic de `uissance corres` ond au `remier broyage et mouillage des charges. En mesurant le tem`s mis `our atteindre le second `ic de `uissance Figure 7, il a été suggéré que le tem`s nécessaire `our l'incor` oration totale du noir de carbone dans un mélangeur interne `ouvait être défini. Ce tem`s a été nommé BIT (Black Incor` oration Time) et tient com`te des mesures de densité du noir à différents stades de mélangeage.



Figure 7 : Allure de la courbe de puissance dans un mélange polymère/noir de carbone [COT 84]

Ce`endant, dans la littérature les avis divergent sur la `hase de dis`ersion que certains situent à `artir du BIT [COT 84], tandis que d'autres l'imaginent bien au-delà du minimum de `uissance [TOK 73]. L'inter`rétation de la courbe de `uissance `our suivre l'état de dis`ersion n'est `as sim` le `uisque de multi` les facteurs l'influencent (glissement aux `arois, ...).

### 4.2 Les mélanges pour les pneumatiques : relation formulation / propriétés

La réalisation d'un `neumatique ré`ond à un cahier des charges exigeant. Le défi technologique est assimilé à un com`romis entre différentes `ro`riétés mécaniques `uisque favoriser une `ro`riété `récise `eut en défavoriser une autre. A titre d'exem`le, l'objectif d'une réduction maximale de la consommation énergétique des véhicules est lié à l'augmentation de la dureté des mélanges utilisés `our les flancs, mais cet as`ect de dureté des flancs diminue le confort et l'efficacité du freinage. La formulation d'un `neumatique est donc s`écifique à l'a` lication visée (génie civil, tourisme, s`ort). Dans tous les cas, les élastomères seuls ne `euvent ré`ondre exhaustivement aux qualités recherchées et il existe des relations directes entre la formulation et les `ro`riétés du matériau [MIC 02, IFO 87].

La formulation des matériaux caoutchouteux d'un ' neumatique vise à :

- Améliorer les `ro`riétés d'usage comme l'adhérence, la résistance au roulement, la durabilité, la diminution de l'auto-échauffement. Des charges renforçantes sont incor` orées dans l'élastomère ` endant le mélangeage afin d'augmenter la résistance à la ru` ture et de baisser l'hystérèse des mélanges. Le renforcement sera meilleur lorsque la dis` ersion des charges dans le mélange est o` timisée [MIC 02, MAN 97]. C'est à dire que si la charge est bien dis` ersée alors l'interface qu'elle offre à l'élastomère est meilleure. Des charges de grande surface s` écifique telles que le noir de carbone et la silice sont choisies. Dans le cas de la silice qui ne ` résente aucune affinité naturelle avec l'élastomère ` uisque la silice dis` ose d'un caractère hydro` hile, des agents de cou` lages sont ajoutés ` our obtenir la liaison entre la surface de la silice et les macromolécules de l'élastomère.
- Annihiler l'écoulement de l'élastomère : lors de la dernière éta`e de la mise en œuvre, des agents de vulcanisation sont ajoutés au mélange afin de `ermettre la réticulation de l'élastomère et ainsi `ermettre la mise en forme du `neumatique. Ces agents sont essentiellement du soufre, des activateurs, des accélérateurs, des adjuvants...
- Protéger l'élastomère contre l'oxydation : des agents de `rotection sont utilisés surtout `our les mélanges destinés aux flancs des `neumatiques. On fait souvent a``el aux amines qui en outre donnent de la résistance aux flexions ré`étées de cette zone du `neumatique.

 Faciliter la mise en œuvre : les huiles sont ajoutées au mélange comme agents `lastifiants lors de la mise en œuvre afin de contrebalancer l'effet durcissant (augmentation de la viscosité du milieu) des charges de renforcement.

## 4.3 Procédés de mélangeage utilisés

## 4.3.1 Mélangeage obtenu en mélangeur interne

Le mélangeage est réellement une éta' e déterminante dans l'obtention des 'ro' riétés finales que va amener le renforcement. Cette éta' e consiste à mélanger intimement les différents 'roduits qui entrent dans la com' osition du matériau final. Deux mécanismes simultanés et déterminants 'our le renforcement sont identifiés dans le mélangeur :

- ✓ <u>Le mélangeage dis`ersif</u> : fractionnement des agglomérats initiaux en objets de `lus `etite taille a``elés agrégats. Plus la taille des objets résultant de la dis`ersion est `etite, `lus la quantité d'interface générée entre les charges et la matrice est grande.
- ✓ <u>Le mélangeage distributif</u> : homogénéisation de la ré`artition s`atiale des charges `our assurer des `ro` riétés uniformes au matériau final.

Différents états de distribution et de dis`ersion des charges dans l'élastomère sont schématisés dans la Figure 8. Le renforcement est o`timal lorsqu'on a une bonne dis`ersion et une bonne distribution [MIC 02, MAN 97]. Une mauvaise dis`ersion et une mauvaise distribution génèrent des effets indésirables avec une baisse des `erformances `hysiques et mécaniques du `roduit final.









Mauvaise dispersion Mauvaise dispersion Mauvaise distribution Bonne distribution

Bonne dispersion Mauvaise distribution

Bonne dispersion Bonne distribution



La dis`ersion en mélangeur interne dé`end : de la viscosité de la matrice, du ty`e de charge, du ty`e d'élastomère, de l'interaction charge/matrice, de la vitesse des rotors, de la tem`érature, de la concentration en charge et du coefficient de rem`lissage [CAN 96, WHI 06]. Un tro` fort taux de cisaillement `ourrait dégrader l'élastomère, faire évoluer la liaison charge/matrice, déclencher de manière ino` `ortune la réticulation dans le cas où le soufre est déjà `résent dans le mélange (grillage du mélange) [CAN 96]. La géométrie des rotors est donc là aussi un facteur très im`ortant.

Le mélangeage com' orte trois éta' es [CAN 96] :

- ✓ <u>La `lastification</u> : elle a `our but de réduire la viscosité de la matrice et d'augmenter la mobilité des chaînes macromoléculaires. Dans le cas du caoutchouc naturel (NR), la `lastification `ermet aussi d'éviter la cristallisation sous traction, `hénomène défavorable au mouillage des charges.
- ✓ <u>L'introduction des ingrédients</u> : elle s'effectue en `lusieurs `hases. Dans le cas de la silice qui `résente un volume d'air 10 fois su`érieur à celui qu'il occu`e a`rès mouillage `ar la matrice `uisque la masse volumique des `articules élémentaires est de 2,3 g/cm<sup>3</sup> alors que la densité a` `arente est d'environ 0,3 g/cm<sup>3</sup>. Il convient de fractionner la charge totale à incor` orer d'une `art et, à l'introduire en même tem` s que les agents de cou` lage d'autre `art car ceux-ci améliorent la dis` ersion en limitant les interactions charge-charge.
- ✓ <u>La finition des mélanges</u> : la suite de l'o`ération d'homogénéisation et de dis`ersion est effectuée sur des mélangeurs ouverts ou mélangeurs à cylindre.

#### 4.3.2 Protocole de mélangeage

Un grand nombre d'ingrédients entre dans la formulation des mélanges `our la bande de roulement. Le Tableau 1 `résente un exem` le de com` osition de mélange a base de silice [CAN 08], [OTT 05], [NID 03], [VAN 05].

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

#### Tableau 1 : Exemple de composition de mélange pour la bande de roulement des pneumatiques [CAN 08]

Chacun des ingrédients ont une utilité `ro`re :

- ✓ Un agent de cou`lage est nécessaire dans le mélange. Il facilite la dis`ersion de la silice et augmente l'adhésion à l'interface silice-élastomère. C'est un liant entre la charge et la matrice a`rès l'éta` e de vulcanisation [LAP 99, SAE 04].
- ✓ Les huiles sont introduites dans le mélange `our réduire les couts de `roduction et faciliter la mise en œuvre sans diminuer les `ro`riétés `hysiques du matériau final [CAN 08].
- ✓ Le soufre, utilisé comme agent de réticulation sert à em`êcher l'écoulement du matériau a`rès sa mise en forme [MIC 02]. La réticulation ou vulcanisation s'effectue à l'occasion d'une cuisson (tem`érature de 150°C au minimum), `our a``orter au système l'énergie nécessaire `our que des liaisons covalentes se forment entre le soufre et les chaines de l'élastomère [SAE 04]. La réticulation `ermet de fixer la forme du matériau final via la création de liaisons covalentes entre les chaînes macromoléculaires de la matrice. La cinétique de réticulation est très lente lorsque le soufre est utilisé seul [CHO 06]. C'est `our cela que des agents activateurs et accélérateurs de réticulation sont ajoutés dans la formulation du mélange [NIC 04, SAE 05].
- ✓ Les agents antioxydants et antiozonants sont utilisés `our `rotéger l'élastomère, sensible à l'oxygène et à l'ozone qui `euvent dégrader les liaisons covalentes des chaines macromoléculaires de l'élastomère.

L'introduction des ingrédients du mélange dans le mélangeur se fait selon un `rotocole bien établi. Le Tableau 2 donne un exem`le de `rotocole de mélangeage sim`lifié.

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

#### Tableau 2 : Exemple d'un protocole de mélangeage industriel, fourni par Michelin [GUY 05]

Il est `ossible de contrôler et de modifier un certain nombre de `aramètres `endant le mélangeage afin d'o`timiser les `ro`riétés du matériau final et faciliter la mise en œuvre :

- ✓ La silice est introduite en deux tem`s `our éviter les `ertes de matière à cause de sa nature `ulvérulente [DUM 11],
- ✓ Le contrôle de la tem`érature est déterminant dans le cas des élastomères chargés avec de la silice `uisque c'est elle qui active les réactions chimiques qui ont lieu entre la silice, le silane et l'élastomère. La tem`érature dans le mélangeur dé`end de la consigne donnée, mais également de la chaleur générée `ar l'auto-échauffement du mélange. A `artir de 100°C, l'eau adsorbée en surface des silices est éva`orée [ILE 79], au-delà, et jusqu'a 150°C, les réactions entre le silane et la silice `euvent se dérouler [HUN 98]. De `lus, il est im`ortant de ne `as dé`asser une tem`érature de 150°C en mélangeur afin de ne `as activer la vulcanisation,
- ✓ La vitesse des rotors détermine le taux de cisaillement a``liqué au système chargé lors du mélange et donc l'intensité des forces hydrodynamiques subies `ar les agglomérats de silice.

### 5. Matériaux de l'étude

#### 5.1 Charge minérale : la silice

#### 5.1.1 La silice dans l'industrie du pneumatique

La silice est un com`osé chimique de dioxyde de silicium et un minéral (com`osé inorganique) de formule SiO<sub>2</sub>. Il s'agit d'une charge inorganique `rinci` alement utilisée dans

le domaine des 'neumatiques et comme charge renforçante dans divers domaine de l'industrie. Issue du sable, la silice fut longtem's réservée à des 'neumatiques très s'éciaux : notamment ceux des engins de génie civil. En effet, la silice confère aux caoutchoucs une très bonne résistance à la déchirure. Ce' endant, elle ne 'ermettait 'as d'obtenir une résistance à l'usure et une adhérence com' arable aux mélanges obtenus à ' artir du noir de carbone. De' uis le dévelo``ement des "`neus verts" lancés `ar Michelin en 1992, l'utilisation de la silice comme agent de renforcement `our la conce`tion de `neumatiques est devenue courante [MIC 02]. La silice utilisée dans les `neumatiques MICHELIN a été dévelo``ée `ar Rhodia et est issue de la génération de silices dites hautement dis`ersibles. Utilisée en combinaison avec des agents de cou`lage, ce nouveau ty`e de silice `résente une meilleure dis`ersibilité et une bonne affinité avec les élastomères `ar ra`` ort aux silices traditionnelles. Les `ro` riétés que les silices hautement dis'ersibles confèrent au matériau final sont 'articulièrement intéressantes [VAN 05], [GUY 06]. Elles améliorent notamment la résistance à l'usure : augmentant ainsi la durée de vie du `neumatique. Elles contribuent à une meilleure adhésion du `neumatique sur surface humide et glacée, augmentant ainsi la sécurité des usagers. Enfin, elles réduisent la résistance aux roulements et `ar voie de conséquence la consommation de carburant. Il est intéressant de noter que la résistance aux roulements re'résente 20% de la consommation de carburant dans le cas de véhicule de tourisme. Le reste de la consommation servant `rinci` alement à lutter contre la résistance de l'air (aérodynamique), à accélérer (inertie) et à gravir les `entes (gravité).

Le schéma de la Figure 9 `résente l'amélioration des `ro`riétés `hysiques que `résentent les mélanges à base de silice hautement dis`ersible en com`araison de ceux à base de silice traditionnelle ou de noir de carbone.



Figure 9 : Domaines de fréquence pour l'utilisation des pneumatiques [GUY 08]

La réalisation d'un nanocom' osite destiné à la mise en oeuvre d'une bande de roulement a ' our objectif l'obtention d'une dis' ersion en silice la ` lus fine ` ossible (rayon moyen des agrégats finaux entre 20 et 80 nm) et la ` lus homogène ` ossible dans l'élastomère afin de maximiser les ` ro` riétés finales du ` neumatiques citées ` récédemment.

La clef de ce `rogrès est la ca`acité du nanocom`osite à absorber l'énergie `ar unité de volume dans un domaine de sollicitations données. C'est le gra`he de la Figure 10, re`résentant l'absor`tion d'énergie `ar unité de volume en fonction de la fréquence, qui nous `ermet de com`rendre l'intérêt de la silice hautement dis`ersible `ar ra``ort aux silices ordinaires. En effet, la silice de nouvelle génération a``orte un excellent com`romis `uisqu'elle `ermet une moindre résistance au roulement (domaine 1 à 100 Hz) tout en offrant une bonne adhérence (0.01 à 1 Méga Hz).



Figure 10 : Domaines de fréquence pour l'utilisation des pneumatiques [MIC 02]

Pour un `neu, l'adhérence et la moindre résistance au roulement sont directement liées aux mécanismes de dissi`ation d'énergie dans le `neu [MIC 02]. La dissipation d'énergie est la réponse du caractère visqueux de l'élastomère à la sollicitation mécanique. Elle est donc fonction de la tem`érature, de la fréquence, de l'am`litude de la déformation et du mode de sollicitation. Sachant que les `ro`riétés viscoélastiques de l'élastomère sont l'image du com`ortement `hysique des chaînes macromoléculaires qui le constituent, il est possible de les modifier en perturbant les mouvements des chaînes grâce aux charges renforçantes. La

difficulté est que les performances de résistance au roulement et d'adhérence sont antagonistes.

En effet, l'adhérence qui `ermet aux véhicules de tenir la route, de freiner dans des délais raisonnables et d'avancer nécessite le `hénomène d'hystérèse ou de retard à la réaction mécanique. Par ce `hénomène, une `artie de l'énergie fournie est transformée en chaleur. En marche normale, cette `erte d'énergie due à l'échauffement du `neumatique est la résistance au roulement. On souhaite la baisser sans com`romettre les `ro`riétés d'adhérence. Il se trouve que les déformations de la surface du `neumatique au contact avec les as`érités du sol génératrices d'adhérence se `roduisent à des fréquences élevées (10<sup>3</sup> à 10<sup>7</sup> Hz) alors que les déformations de toute la structure du `neumatique `roduisant l'échauffement de celui-ci ont lieu à des fréquences de l'ordre de 100Hz [MIC 02]. Les deux territoires fréquentiels sont donc distincts mais le com`romis a été trouvé avec le « `neu vert ». La silice a finalement `ermis d'élargir davantage la zone de transition vitreuse de façon à garder l'hystérèse à haute fréquence (adhésion) et de la baisser à basse fréquence (résistance au roulement).

En résumé et selon les informations données `ar Michelin, les nouveaux `neus Michelin 'vert' Energy Saver `ermettent de réduire la consommation d'essence d'environ 0,2 litre `our 100 km, cela se traduit `ar une économie de 3 % sur la consommation de carburant, c'est à dire 4 g de CO<sub>2</sub> `our 100 Km. Sa longévité kilométrique est de 20 à 40 % `lus élevée que la moyenne des `rinci`aux concurrents, ce qui signifie moins de `roduits à recycler, moins souvent. Au final, ce `neu vert nouvelle génération a un im`act sur l'environnement inférieur de 30 % à ses concurrents. Le `neu « Energy Saver » a une durée de vie moyenne de 40 000 km, contre 30 000 km `our les concurrents. Un dernier intérêt de l'utilisation de la silice dans l'industrie ` neumatique est la diminution des coûts énergétiques de ` roduction associés aux éta` es de mélangeages lors de la mise en œuvre de la bande de roulement.

### 5.1.2 Synthèse industrielle

La silice `réci`itée a été dévelo``ée au début des années 1940 comme une charge de renforcement blanche `our les caoutchoucs et elle re`résente aujourd'hui 80% de la `roduction des silices synthétiques. Utilisée seule ou en association avec le noir de carbone, les 2/3 de sa `roduction sont dédiées au renforcement des élastomères. La silice `réci`itée

amor`he est obtenue `ar l'action d'un acide sur une solution de silicate de sodium suivant la réaction (1), `uis `ar une réaction d'hydrolyse (2) :

$$Na_{2}SiO_{3} + H_{2}SO_{4} \implies SiO_{2} + H_{2}O + Na_{2}SO_{4}$$
(6)

$$\operatorname{SiO}_2 + 2\operatorname{H}_2\operatorname{O} \xrightarrow{\bullet} \operatorname{Si}(\operatorname{OH})_4$$
 (7)

La `olycondensation de l'acide silicique  $Si(OH)_4$  donne naissance à des germes de silice. Suite à la formation de ces germes, la synthèse se `oursuit en `lusieurs éta`es au cours desquelles la structure, la taille et la chimie de surface de la silice sont définies [ILE 79] :

- ✓ <u>croissance</u> : éta` e où la taille de la `articule élémentaire est définie, en fonction des conditions de `H. En milieu acide, la formation de `articules de `etite taille est favorisée, tandis qu'en milieu basique, on forme des `articules de `lus grande taille. Les `articules élémentaires sont assimilées à des s` hères non `oreuses.
- ✓ <u>agrégation</u> : des liaisons chimiques siloxanes (Si-O-Si) se forment entre les `articules élémentaires `our former des agrégats, structures indestructibles. La formation des siloxanes résulte d'une réduction de condensation (élimination de molécules d'eau).
- ✓ <u>agglomération</u> : au cours de la `réci` itation, des liaisons hydrogènes se forment entre les agrégats `our former les agglomérats, structures `ouvant être fractionnées lors du malaxage. Comme nous le voyons `lus tard dans ce cha` itre de bibliogra` hie générale, l'agglomération dé` end aussi des interactions de Van der Waals.
- ✓ <u>`urification</u> : c'est une éta` e de filtration, lavage et séchage.
- ✓ <u>mise en forme</u> (`oudre, granule, micro `erle).

Pour désigner les charges renforçantes telles qu'elles se `résentent a`rès leur mise en forme, on `arlera d'agglomérats (1 à 100  $\mu$ m). Dans le cas de charges s`hériques, le terme de micro `erles `ourra être em`loyé (taille su`érieure à 100  $\mu$ m). La synthèse et la mise en forme des charges définissent un certain nombre de `ro`riétés mor`hologiques et `hysico-chimiques qui jouent sur le degré de renforcement et la formation d'un réseau de charge. Selon Rouw et Kruif [ROU 89], les silices on une dimension fractale de 2,1 lorsqu'elles sont arrangés selon un réseau de charges.

### 5.1.3 Aspects physico-chimique et propriétés structurales

### ✓ <u>Chimie de surface</u> [LEG 98]:

La silice est hydro`hile et hautement `olaire `uisqu'elle `ossède de nombreux grou`ements silanols (Si-OH) en surface. Comme le montre la Figure 11, cela lui confère une a`titude à la création d'agglomérats : liaisons hydrogènes entre les grou`ements hydroxyles (-OH) des silanols. Ces interactions fortes sont un frein à la dis`ersion dans les matrices élastomères.



==== liaison Hydrogène (5 - 40 kJ/mol)  $(5 - 7 \text{ OH} \text{`ar nm}^2)$ 

Figure 11 : Schéma représentatif de la cohésion de la silice dans un agrégat [CHO 04]

La connaissance de la nature et de la concentration des fonctions chimiques `résentes en surface des agglomérats de silice sont des `aramètres im`ortants `our la dis`ersion. Les `rinci`aux grou`ements `résents en surface de la silice sont les siloxanes (Si-O-Si) et les silanols (Si-OH). Les siloxanes ne jouent aucun rôle dans la réactivité de la silice. Par contre, en `résence d'eau, ils `euvent s'hydrolyser `our former des grou`ements silanols.



Figure 12 : Schéma représentant la surface de la silice [LEG 98]

Les silanols `euvent se `résenter sous `lusieurs configurations (isolés, géminés ou associés), illustrées `ar la Figure 12. Les silanols isolés ont un grou`ement hydroxyle rattaché à un

atome de silicium. Les silanols vicinaux `ossèdent deux grou`ements hydroxyles, chacun `orté `ar un atome de silicium différent. Ils sont assez `roches `our se lier entre eux `ar liaison hydrogène. Les silanols géminés `ossèdent deux grou`ements hydroxyles rattachés au même atome de silicium. En déterminant le taux de silanols `résents sur la surface, une information est obtenue sur la quantité de fonctions qui `euvent réagir, ou interagir avec l'élastomère. La détermination de ce taux `eut être faite `ar Analyse Thermogravimétrique (ATG) `uisqu'une corrélation `eut être observée entre le taux de silanols et le taux d'eau adsorbée, ou `ar adsor` tion de molécules de méthanol sur les sites silanols.

Les différents ty`es de silanols n'ont `as la même réactivité. En effet, des études ont montré que les silanols géminés ont une `lus grande réactivité vis-à-vis d'un traitement de surface que les isolés [HUN 97].

Une autre information im`ortante est la `ro`ortion des ty`es de silanols. Les `ro`ortions de silanols géminés et de silanols isolés en surface `euvent être déterminées en RMN [MIC 02].

### ✓ <u>Structure de la charge :</u>

La structure de la charge corres` ond à la manière dont les ` articules élémentaires s'em` ilent ` our former un agrégat ou un agglomérat (Figure 13). La structure des charges influe sur leur com` acité et donc sur leur cohésion [ILE 79].



Figure 13 : Schéma représentant les différentes structures de la silice à différentes échelles [ROU 08]

Plus la charge à une structure haute et `lus le nombre de contacts entre agrégats est faible. Cela induit une diminution de la cohésion dans les agglomérats formés. Inversement, des agrégats très denses formeront des agglomérats très cohésifs, difficiles à dis`erser. La Figure 14 illustre les notions de surface s`écifique et de structure.



Figure 14 : Illustration des notions de surface spécifique et de structure [CAN 08]

### ✓ La surface spécifique :

La surface s'écifique d'un solide est le ra' ort de sa surface totale, rugosité et ores ouverts com`ris, sur la masse de la `articule. La surface s`écifique s'ex`rime en m<sup>2</sup>/g. La surface s'écifique croît avec l'inverse du volume des 'articules. D'où la nécessité de dis'erser au maximum `ossible les amas d'agrégats `our un meilleur renforcement. En effet, `lus la surface s'écifique est élevée et 'lus la quantité d'interface des charges avec l'élastomère est im'ortante. Ainsi, on 'eut observer l'augmentation du renforcement du caoutchouc qui dé end entre autres de la quantité d'interface entre l'élastomère et les agrégats de la charge. La surface s'écifique 'eut être mesurée 'ar deux techniques corres' ondant à l'adsor' tion de molécules d'encombrement connues sur la surface du solide. Il s'agit de la CTAB et de la BET qui corres' ondent chacune à des mesures d'adsor' tion différentes : l'une en 'hase liquide (adsor`tion de bromure de cethyltrimethylamonium, CTAB), l'autre en `hase gazeuse (adsor`tion d'azote, BET). La molécule de CTAB étant `lus volumineuse que celle d'azote, la différence entre les valeurs des deux mesures donne une idée de la micro`orosité de la charge : une différence im'ortante signifie des 'ores 'lus 'etits. L'adsor'tion ou `hysisor`tion est le fait que des molécules de gaz ou de liquide (a``elé adsorbat) soient retenues de façon réversible à la surface d'un solide (adsorbant) [GAT 07]. Selon les travaux de Donnet, la surface s'écifique semble aussi intervenir dans la dis'ersibilité d'une charge `uisque `lus la surface s`écifique des granulés ou micro`erles est grande et d'avantage l'énergie nécessaire `our les casser est élevée [DON 93].

#### ✓ Porosité :

Pour les charges granulaires, il existe trois niveaux de densité :

- la densité du granule et la densité de tassement de la charge. La densité du granule `eut être calculée en mesurant le volume de liquide non `énétrant comme le mercure que dé` lace une masse donnée de la charge. La densité de tassement est la densité de lit. Elle est liée à la coulabilité de la charge. Elle est déduite à `artir du volume qu'occu` e une masse donnée de charge tassée.
- La densité de la `articule élémentaire `eut être mesurée `ar `ycnométrie à l'hélium. Cette technique consiste à déterminer le volume d'hélium que dé`lace une masse donnée d'échantillon granulaire dans un ballon. L'hélium est un gaz qui ne s'adsorbe `as. En raison de son faible diamètre moléculaire, il `eut s'infiltrer jusque dans les `orosités ouvertes les `lus `etites de la charge. Le volume réel qu'occu` e la charge est déduit de la différence entre le volume du ballon et le volume d'hélium dans le ballon. Le volume V d'hélium est calculé connaissant la `ression P d'hélium à `artir de l'équation de gaz `arfaits : PV=nRT où *R* est la constante des gaz `arfaits et T, la tem`érature.

L'indice de finesse IF corres` ond au diamètre de ` ores le ` lus fréquent, mesuré à l'aide d'un ` orosimètre mercure. Il est indirectement relié à  $d_{mode}$  qui est le diamètre d'agrégat le ` lus fréquent, déterminé ` ar sédimentation centrifuge.

Les indices de structure sont également déterminés `ar des mesures de `orosimètrie au mercure. Plus les indices sont grands, `lus la charge a des branchements irréguliers et étendus, diminuant ainsi la ca`acité d'em`ilement des agrégats et donc la densité des agglomérats. L'indice *IS* corres` ond à une mesure de la `orosité "intra-agrégats". L'indice *IS2* corres` ond à une `orosité `lus macrosco` ique : il `rend en com` te les vides "intra-agrégats". Cet indice reflète donc mieux la structure des micros `erles. A `artir de cet indice et de la densité des `articules élémentaires  $\rho_P$ , il est `ossible de calculer la densité des agglomérats  $\rho_A$  et leur `orosité ɛ :

$$\rho_{\rm A} = \left(\frac{\rm IS2}{100} + \frac{1}{\rho_{\rm P}}\right)^{-1} \qquad \text{et} \qquad \epsilon = 1 - \frac{\rho_{\rm A}}{\rho_{\rm P}}$$

(8)

La masse volumique a``arente est `arfois `rise égale à la masse volumique du lit des charges `ar certains auteurs [WEI 10], négligeant le volume des vides inter-granules. D'autres auteurs la calculent à `artir de l'indice de structure IS2 mesurée `ar `orosimétrie mercure [COL 04].

## ✓ La distribution de taille des particules :

La granulométrie est la mesure de la taille des `articules d'un matériau granuleux. Dans notre cas, il s'agit de `articules macrosco` iques : granulés ou micro` erles, mais aussi de la taille des agrégats. Notons que dans la littérature, la taille des `articules est aussi a` `elée finesse. Il a été observé que les mécanismes de dis` ersion de la silice et du noir de carbone étudiés jusqu'ici dans une matrice élastomère dé` endent de la taille initiale des `articules [COL 04, COL 05, POW 82, KAO 75, RWE 91].

De nombreuses méthodes existent `our déterminer la taille des agrégats `articules [ALL 88a, ALL 88b]. Chacune de ces méthodes mesure une dimension de la `articule différente. Par exem`le, la microsco`ie o`tique et électronique mesure le diamètre de la surface `rojetée des `articules `ar analyse d'images. Il est aussi `ossible de mesurer le diamètre de Ferret qui est la distance entre deux tangentes sur les côtés o``osés de la `articule. La méthode de sédimentation gravitationnelle ou centrifuge mesure le diamètre de Stokes qui est le diamètre de chute libre d'une `articule assimilée à une s`hère dans un fluide de viscosité connue. Il a``araît donc clairement la nécessité de `réciser la méthode utilisée lorsque l'on donne les résultats d'une granulométrie, ainsi que la distribution à laquelle elle se rattache. En effet, une taille moyenne déterminée à `artir d'une distribution en masse ne sera `as égale à celle obtenue à `artir d'une distribution en nombre.

Les méthodes de caractérisation granulométrique `euvent être classées de la manière suivante :

- méthodes utilisant le `rinci`e de diffusion et de diffraction d'une onde électromagnétique `ar le milieu à caractériser. Parmi ces méthodes, on `eut citer la diffraction des rayons X, la diffusion de lumière, la corrélation des `hotons [CHA96],
- méthodes acoustiques ou électro-acoustiques où l'on remonte à la distribution en taille des `articules à `artir des s` ectres d'atténuation des ultrasons,

- méthodes de visualisation cou`lées à des algorithmes d'analyse d'image (microsco`ie o`tique et électronique).
- com' teurs à variation de résistance (com' teur Coulter, com' teur à mesure de tem' s de vol...)
- méthodes sé`aratives comme la sédimentation, la centrifugation et la chromatogra`hie hydrodynamique [CAU 96],

Dans toutes ces méthodes, les `articules sont su``osées s`hériques ce qui introduit une erreur inévitable dans la mesure. La `lus ancienne et la `lus utilisée de ces techniques d'analyse est la granulométrie `ar tamisage car elle est la `lus sim`le.

Cette méthode fragmente les `articules fragiles à cause des vibrations im`osées `our `ermettre aux `etites `articules de se faufiler à travers les grosses. Le tem`s de fin de mesure `eut dé`endre de nombreux `aramètres comme : la coulabilité du matériau, le taux de `articules fines et le fait que des `articules `euvent boucher les mailles des tamis `articules [DUM 11].

### 5.2 L'élastomère

Le styrene-butadiene-rubber est l'élastomère utilisé comme matrice de notre étude concernant la dis`ersion de charge silice. Les élastomères tels que le co`olymère styrène-butadiène (SBR) `ossèdent des `ro`riétés mécaniques s`écifiques intéressantes : élasticité, déformabilité, im`erméabilité, bonne adhérence et ca`acité à absorber les irrégularités du sol et à amortir les chocs. Mais ces `ro`riétés ne sont `as suffisantes `our des a``lications telles que le `neumatique (`rinci`al consommateur d'élastomères), où le matériau subit d'im`ortantes contraintes et où les `erformances requises sont nombreuses : résistance à l'usure, adhérence ...

Les élastomères sont des `olymères dont la tem` érature de transition vitreuse (Tg) est voisine de la tem` érature ambiante ( $\approx 10 \sim 30^{\circ}$ C) [CAN 08]. Leurs longues chaînes macromoléculaires forment un réseau `uisqu'elles sont ty` iquement reliées entre elles `ar des enchevêtrements, des nœuds de réticulation ou des liaisons `olaires avec des charges minérales. Une fois réticulés, les élastomères se caractérisent `ar leur très grande déformabilité. Ils `euvent subir de grandes déformations réversibles avant ru`ture (jusqu'à 1000%). De `lus, ils restent élastiques sur une gamme beaucou` `lus étalée de tem` ératures (-50°C à 150°C, et même d'avantage) en com`araison de celles des `olymères thermo`lastiques. Les élastomères les `lus utilisés dans le domaine du `neumatique sont brièvement `résentés :

- Le caoutchouc naturel (NR) ou `olyiso`rène cis 1-4 : Il `résente de très bonnes `ro`riétés mécaniques, une bonne com`atibilité avec la `lu`art des autres `olymères, une bonne tenue aux basses tem`ératures, un mauvais com`ortement vis-à-vis des huiles et solvants usuels, une relative `erméabilité aux gaz ainsi qu'une durée de vie assez limitée [IFO 87]. Le NR est utilisé en cou`age avec le co`olymère styrènebutadiène (SBR) dans la bande de roulement des `neus s`ort. Sa `ro`ortion dans les flancs et la bande de roulement des `neumatiques `oids lourds, de génie civil et d'avion est im`ortante `uisque le NR `résente une haute résistance et un faible échauffement sous l'action conjointe du `oids et de la vitesse [MIC 05, IFO 87]. Il est aussi utilisé `our les mélanges de la carcasse `our ses `ro`riétés collantes. Les élastomères qui suivent sont des `olymères de synthèse dérivés du `étrole contrairement au NR obtenu `ar la transformation du latex naturellement sécrété `ar certains végétaux tel que l'hévéa.
- Le `olybutadiène ou BR : Il a une très bonne résistance à la fatigue, à l'usure et au déra`age. Il est utilisé en association avec le SBR dans les bandes de roulement des `neumatiques en raison de son mauvais com`ortement sur sol mouillé [IFO 87, CAN 05].
- Le ter`olymère éthylène-`ro`ylène-diène (EPDM) est utilisé dans la zone de flanc
   `our sa résistance à l'oxydation.
- Le nitrile-butadiène ou NBR, co`olymère statique butadiène-acrylonitrile est utilisé dans la zone intérieure `our sa faible `erméabilité aux gaz.
- Le `olyisobutylène ou isobutylène-iso` ro` ène (IIR) est utilisé exclusivement dans la zone intérieure `our ses ` ro` riétés d'im` erméabilité aux gaz. On lui ` réfère les chloro et bromo butyl dans les ` neumatiques tubeless car, ceux-ci sont ` lus com` atibles avec le SBR et le NR.
- Le styrène-butadiène (SBR) est un co`olymère statistique et branché styrènebutadiène. Son taux de styrène varie généralement entre 16 et 40%. C'est l'élastomère synthétique le `lus utilisé à l'heure actuelle et a été dévelo``é comme un excellent matériau de rem`lacement `our le caoutchouc naturel. Ses cham`s d'a``lications sont

variés mais la majeure `artie de sa `roduction est consacrée au domaine du `neumatique. Ses caractéristiques `rinci`ales sont une bonne résistance à l'abrasion, une bonne tenue au vieillissement et à l'ozone. La teneur en styrène varie de 15 à 40% tandis que la microstructure du butadiène se décline sous trois configurations différentes : cis 1-4, trans 1-4 et 1-2. La com`osition du SBR est fixée selon la règle de Fox en fonction de la Tg que l'on souhaite obtenir [CAN 08]:

$$\frac{1}{T_g(K)} = \frac{\%BR}{T_g(BR)} + \frac{\%Styr\dot{e}ne}{T_g(styr\dot{e}ne)}$$
(9)

Le SBR est le com'osant majoritaire dans les bandes de roulement des 'neus s'ort. Il est très résistant à l'abrasion grâce à sa 'artie styrénique. Il est souvent mélangé à des huiles minérales, à des hydrocarbures aromatiques ou halogénés. Les grades de SBR utilisés en 'neumatiques sont ceux issus d'une 'olymérisation radicalaire anionique dans le cyclohexane. Ils offrent une faible résistance au roulement. La Figure 15 suivante illustre le co'olymère SBR :





## 5.3 L'agent de couplage

### 5.3.1 Rôle global de l'agent de couplage

L'origine des agents de cou`lages `rovient du fait que les chercheurs dans l'industrie du 'neumatique souhaitaient améliorer la résistance à l'usure à 'artir de l'utilisation de silice comme charge renforçante [REN 06, PAR 03, XIE 10]. Comme la résistance à l'usure tient au fait que les chaînes macromoléculaires sont tenues entre elles `ar des liaisons fortes à l'interface macromolécule-charge, cela em'êche le déchirement de la gomme du 'neumatique. C'est la raison 'our laquelle, l'utilisation de la silice en 'neumatique a commencé tardivement. Il a fallu trouver des molécules de liaison entre l'élastomère et la silice qui, contrairement au noir de carbone (qui est la charge de renforcement traditionnelle), ne forme `as de liaison naturelle avec le caoutchouc [CHO 04]. Ces molécules de liaisons entre la charge et la matrice sont les agents de cou`lage. Contrairement à l'agent de cou`lage, un agent de recouvrement se lie chimiquement à la surface de la silice mais il ne `ermet aucune liaison chimique avec la matrice. Les agents de cou' lage ont une réaction s'ontanée avec la silice alors qu'il faut les activer lors de la vulcanisation [NIC 04, SAE 04, SAE 05] `our les voir réagir avec la matrice. On voit l'im`ortance de la quantité d'interface entre la charge et l'élastomère ainsi que le nombre de liaisons 'ouvant s'établir entre les deux, d'où la nécessité de dis`erser jusqu'à la `lus `etite taille `ossible les micro`erles ou les granulés de silice afin d'augmenter la surface de contact élastomère-charge. L'agent de cou` lage ré` ond à ce cahier des charges bien `récis.

Quelle que soit leur configuration, les grou`ements silanols (Si-OH) `résents sur la surface des silices ont tendance à se lier entre eux `ar liaison hydrogène si les distances qui les sé`arent le `ermettent. La forte réactivité surfacique des silices `résente un handica` lors de la dis`ersion de charges et, `ar conséquent, entraîne un renforcement de l'élastomère amoindri. Pour `alier à ce `roblème, une diminution des interactions charge-charge ainsi qu'une augmentation de l'affinité entre charge et élastomère est envisagé `ar l'intermédiaire de l'utilisation d'agent de cou`lage [DUG 03]. C'est le traitement chimique de la silice qui `ermet ces modifications d'interactions. L'agent de cou`lage joue le rôle de liant entre la silice et l'élastomère. Ces deux fonctions sont `résentées ci-a`rès :

 ✓ En se greffant sur la silice lors d'une chimisor`tion, il réduit le caractère hydro`hile de la silice et facilite la dis`ersion de la charge dans la matrice, ✓ En réagissant avec l'élastomère, il renforce la liaison charge-élastomère
 `our améliorer les `ro` riétés mécaniques du matériau final (Figure 16).



Figure 16 : Schéma du mécanisme d'action d'un agent de couplage [MIC 02]

L'agent de cou`lage le `lus utilisé dans l'industrie du caoutchouc est le bis(triethoxysilyl-`ro`yl)tetrasulfane ou TESPT ou Si<sup>69</sup> (nom commercial). Il est utilisé lors de notre étude. Il `ossède 6 grou` ements éthoxy. Ces grou` ements réagissent avec les silanols en surface de la silice : c'est la silanisation. D'autre `art, les fonctions tétrasulfanes forment des liaisons S-C avec l'élastomère. La Figure 17 `résente les réactions de cet agent de cou` lage avec la silice et avec le SBR.



Figure 17 : Schéma des réactions du TESPT. Selon [LAP 99]

En moyenne, 4 des 6 grou`ements ethoxy du TESPT réagissent avec les silanols de la silice [CAS 05]. Les autres grou`ements ne réagissent `as ou condensent avec des silanes adjacents.

### 5.3.2 Effet du greffage de la silice par un agent de couplage sur la dispersion

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

En effet, l'écrantage des sites silanols `ar l'agent de cou` lage réduit entre autres les liaisons hydrogène qui font la cohésion de la silice. La viscosité du mélange et l'énergie requise `our le malaxage sont donc considérablement réduites `ar la `résence d'un tel agent dans le mélange [HAS 02, ANS 04].

D'autre `art, l'amélioration des `ro`riétés mécaniques et dynamiques est due à l'augmentation de la cohésion silice/élastomère, via l'agent de cou`lage. Les agents de cou`lage tels que le TESPT, `ossédant des atomes de soufre, interviennent dans la vulcanisation contribuant ainsi à un meilleur renforcement. Certains auteurs se sont concentrés sur l'effet du greffage de la silice `ar un agent de cou`lage sur l'état de dis`ersion final de la silice dans la matrice. Par de sim`les observations en microsco`ie o`tique d'échantillons de mélange, Lo`ez et al. [LOP 05] com`arent la dis`ersion d'une silice greffée `ar un agent de cou`lage (image b) et d'une silice brute (image a) dans une matrice de SBR (Figure 18).



Figure 18 : Image MET, dispersion avec ou sans agent de couplage [LOP 05]

Ces clichés montrent bien que les états de distribution et de dis`ersion sont largement améliorés `ar le greffage de la silice.

Par l'intermédiaire d'observations en microsco` ie électronique en transmission, La` ra [LAP 99] a de son côté observé l'influence de deux agents de surface (agent de cou` lage et de recouvrement) sur la dis` ersion de la charge (Figure 19).



Figure 19 : Observation de la dispersion des charges à 55 pce dans le SBR [LAP 99]

Dans cette Figure 19, l'image a) corres' ond à une silice brute, l'image b) est une silice greffée `ar un agent de recouvrement et l'image c) re`résente la dis`ersion d'une silice greffée `ar un agent de cou`lage. En `résence d'agent d'interface (de recouvrement ou de cou`lage), on observe une bonne dis`ersion homogène de la silice (la taille moyenne des agrégats d'une silice varie `eu). L'existence ou l'absence de liaisons covalentes à l'interface `olymère/silice ne semble `as affecter la dis`ersion. Mais, en l'absence totale d'agent à l'interface, la silice se `résente sous forme d'objets `lus gros en fin de mélange.

Les études d'échantillons en sortie de mélangeur `ermettent de mettre en évidence l'influence d'un traitement de surface sur la qualité de la dis`ersion, mais elles ne `ermettent `as de déterminer l'influence de ce traitement sur les mécanismes de dis`ersion. Seules les études en rhéo-o`tique le `ermettent. L'équi`e de Manas a déjà travaillé sur la question en mesurant insitu l'évolution du rayon de silices greffées `ar le TESPT dans une matrice SBR liquide de faible masse molaire, lorsque celle-ci est soumise a un certain cisaillement [SCU 01].



Figure 20 : Cinétiques d'érosion d'une silice traitée et d'une silice non-traitée [SCU 01]

Leurs observations a``ortent des éléments de ré`onse : le traitement de surface améliore les cinétiques d'érosion de la silice dans la matrice. Le rayon des charges diminue `lus ra`idement et de manière `lus significative (Figure 20). Ceci s'ex`lique `ar la diminution de la cohésion des agglomérats et des interactions entre charges. Les cinétiques d'érosion sont accélérées `ar le traitement ex-situ des agglomérats. Ces observations seront utilisées dans les discussions futures suite aux résultats obtenus.

### 5.3.3 Recouvrement chimique de la charge par un agent de couplage

La réaction entre la silice et l'organosilane s'a``elle la silanisation. En industrie, la silanisation est une réaction qui se `asse in-situ en mélangeur interne. L'organosilane est généralement introduit en même tem's qu'une `artie de la silice mais il `eut aussi être introduit lors d'un `rétraitement de la silice. Les mécanismes de dis`ersion et l'état final du nanocom' osite obtenu ' euvent être influencés ' ar la ' résence d'une amine [VAL 06], ' ar du `olybutadiene [CHO 03], `ar des additifs [SHE 95], `ar une modification de la surface de la silice `ar un `lasma [MAT 04] ou encore `ar un traitement thermique de la silice [PAR 05]. Ces traitements ex-situ de la silice [WU 08] sont réalisés afin d'étudier l'effet du greffage sur la dis' ersion. La silanisation est une chimisor' tion qui se déroule en 'lusieurs éta' es, qu'elle se `asse ou non en mélangeur interne. Un exem` le de réaction de greffage `ar chimisor` tion est donné dans le cas d'un éthoxysilane [DIE 05], [HUN 97], [HUN 98]. Tout d'abord, la diffusion des molécules de l'organosilane sur les sites actifs de la silice est observée, `uis c'est l'adsor`tion des molécules sur la surface de la charge. Il y a aussi l'hydrolyse des grou' ements éthoxy du silane et cette éta' e est nécessaire ' our l'amorçage de la silanisation. Elle s'accom` agne d'un dégagement d'éthanol. Enfin les réactions des grou` ements éthoxy sont observées. Premièrement, c'est la réaction `rimaire corres` ondant à un greffage d'un éthoxy sur les grou`ements silanols de la charge. Ensuite, il s'agit de la réaction secondaire : réaction des grou'ements éthoxy 'résents (n'ayant 'as encore réagi sur les molécules greffées) avec les silanols de la charge localisés à `roximité. La réaction secondaire `eut aussi être une 'olycondensation avec les grou'es éthoxy voisins. Pour mettre en évidence le schéma réactionnel de la silanisation, une étude en chimie théorique de la réaction entre l'agent de cou` lage et la silice a été menée ` ar Ren et son équi` e [REN 06]. Enfin, une étude des as'ects thermodynamiques de la modification de surface des silices a été réalisée `ar Castellano et son équi` e [CAS 05].

Concernant la réaction entre le SBR et l'agent de cou` lage, le Si<sup>69</sup> attaque en  $\alpha$  de la double liaison carbone de l'élastomère SBR [CHO 01]. Le `roton en  $\alpha$  est fragilisé alors que la double liaison le stabilise. L'interaction agent de cou` lage-SBR se fait via le souffre. La tem` érature d'activation du Si<sup>69</sup> ` our réagir avec la silice n'est ` as connue. Cette réaction est considérée s` ontanée alors que celle de la réaction avec la matrice doit être activée lors de l'éta` e de vulcanisation.

Diverses techniques de caractérisations `euvent être utilisées afin d'estimer le rendement du greffage lors de la chimisor`tion des molécules d'agent de cou`lage sur la silice. Celles-ci sont la Résonnance Magnétique Nucléaire de l'isoto` e<sup>29</sup>Si. Le `rinci` e de la RMN est de caractériser la chimie de surface de la silice : la différence du nombre de grou` ements silanols mesurés avec ou sans greffage de l'agent de cou` lage corres` ond au rendement du greffage [HUN 97]. La deuxième technique de caractérisation du rendement de greffage est le dosage carbone et souffre [CAS 05]. Les dosages des taux de carbone et de soufre sont réalisés `ar analyse élémentaire. Ils donnent les `ourcentages massiques des éléments carbone et soufre contenus sur la silice : masse de carbone ou soufre élémentaire ra``ortée à la masse totale de l'échantillon. Le taux de soufre `ermet de déterminer le nombre de molécules de silane ayant réagi et d'en déduire le nombre équivalent de molécules greffées `ar unité de surface. Le taux de carbone, ra``orté au nombre de molécules de silane greffées, `ermet de calculer le nombre de `ieds éthoxy ayant réagi `ar molécule. Si on `rend l'exem` le de la structure de la molécule de TESPT : (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>-Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S<sub>4</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>; 4 atomes de soufre sont détectés `ar molécule greffée. Le nombre d'atomes de carbone détectés dé`end de la structure du greffon : `our 4 éthoxy ayant réagi, 10 atomes de carbone sont détectés.

La thermogravimétrie est aussi une technique `our déterminer le rendement du greffage de l'agent de cou`lage sur la surface de la silice [RAM 04]. Cette analyse ATG `ermet de mesurer des variations de masse au sein d'un échantillon soumis à un gradient de tem`érature. Connaissant les tem`ératures de dégradation des molécules de silane, il est `ossible de remonter à la masse de l'organosilane greffé. Le rendement corres` ond alors au ra``ort entre la masse de molécules greffées et la masse de molécules introduites. En moyenne, 4 des 6 grou`ements éthoxy du TESPT réagissent avec les silanols de la silice [CAS 05]. Les autres grou`ements ne réagissent `as ou condensent avec les agents de cou`lage adjacents.

Dans la littérature, on trouve que `our une silice de ty` e ZEOSIL fabriquée `ar Rhodia, avec 8% massique d'agent de cou` lage `ar ra`` ort à la quantité de silice, 2/3 de la surface de la

silice est recouverte `ar l'agent de cou`lage. De même, `our 12% massique d'agent de cou`lage `ar ra``ort à la quantité de silice on atteint le maximum de recouvrement. Le taux de recouvrement dé`end de la surface s`écifique de la silice, c'est-à-dire de l'accessibilité liée à la `orosité de la silice. Roux [ROU 08] a travaillé sur ces as`ects de `orosité et d'accessibilité. La Figure 21 illustre ses travaux et montre l'influence de la rugosité et de la `orosité de la sulface de la silice sur le greffage chimique de l'agent de cou`lage. En effet, on remarque que la rugosité et la `orosité sont des freins à la chimisor`tion de l'organosilane sur la silice.



Figure 21 : Illustration du greffage du silane sur la surface d'un pore de silice [ROU 08]

Concernant la Figure 21, l'image a) corres`ond à la surface de silice lisse et l'image b) re`résente une surface de silice tortueuse. Cette re`résentation (à l'échelle de quelques nanomètres) illustre bien la notion de différence d'accessibilité des sites silanols en fonction de la rugosité de la surface. Lorsque la surface des `ores est lisse, les molécules d'agent de cou` lages `euvent se greffer les unes à côté des autres, le greffage est uniquement limité `ar l'encombrement stérique. Dans le cas où la surface est irrégulière, certains sites silanols sont rendus inaccessibles `ar la `résence de molécules sur les sites voisins : la tête de la molécule de l'agent de cou` lage recouvre une `artie de la surface et donc des agents de cou` lages libres. Ces molécules `énétrantes vont avancer vers des sites `lus accessibles ou condenser en chemin avec des `ieds d'agent de cou` lage non greffés et non hydrolysés.

La `lus sim`le, la `lus ra`ide et la `lus courante des méthodes de laboratoire `our le greffage de la silice `ar un éthoxysilane est le greffage dans un solvant organique [PLU 82]: mélangeage de la silice avec l'organosilane dilué dans un solvant organique. En milieu solvant, les silanes sont hydrolysés avant de se condenser avec les silanols de la surface. De nombreux auteurs y font référence [KRY 97], [HUN 98], [CAS 05].

Les solvants les `lus couramment utilisés `our le greffage des silices `ar le TESPT sont le toluène [VAN 95], [KHA 05], [LOP 05], le dichlorométhane [CAS 05], ou encore un mélange méthanol/eau [KRY 97]. Les dis`ositifs em`loyés doivent rem`lir deux fonctions : agiter la solution `our homogénéiser la ré`artition des molécules de silane et chauffer `our extraire le solvant.

## 5.3.4 Effets des conditions opératoires sur le greffage de l'agent de couplage

Le greffage `ar voie solvant est affecté `ar de nombreux `aramètres : la concentration en silane, la tem`érature, le `H de la silice, le taux d'eau adsorbé en surface de la silice. L'effet de ces différents `aramètres `eut être étudiée en déterminant les vitesses des cinétiques de réaction en direct, `endant le greffage, `ar mesure du taux d'éthanol dégagé [HUN 98] (l'hydrolyse d'une mole d'éthoxy `roduisant une mole d'éthanol).

• Influence de la quantité d'eau adsorbée

En com' arant la même silice avec différents taux d'eau adsorbée, Hunsche et al. [HUN 97] montrent que l'efficacité de la réaction est largement réduite lorsqu'il y a de l'eau libre en surface de la silice. Les vitesses de réactions sont également diminuées [HUN 98].

• <u>Influence de la tem` érature</u>

En mélangeur, une tem' érature élevée et/ou un tem' s de réaction long améliorent le degré de silanisation [DIE 05] et accélèrent la réaction [HUN 98]. A 'artir de 60°C, l'hydrolyse et la réaction de greffage deviennent significatives. Au-delà de 120°C, ces réactions sont très ra'ides. La Figure 22 donne l'évolution du taux d'éthanol dégagé 'ar molécule de l'organosilane, 'our différentes tem' ératures.



Figure 22 : Suivi de la silanisation en fonction de la température de réaction, [HUN 98]

Selon [CHO 01], le taux d'élastomère lié augmente avec la tem` érature de stockage. Choï et son équi` e ont aussi démontré que la conservation des échantillons nanocom` osites à une tem` érature inférieure à -15°C ` révient toute évolution du taux d'élastomère lié. Ces résultats signifient les ` récautions à ` rendre en com` te ` our la conservation des échantillons a` rès leur mise en forme, dans le but d'obtenir des échantillons durables et analysables à tout moment.

• Influence du taux introduit d'organosilane

Il est acquis que `our les mélanges industriels, l'utilisation d'agent de cou` lage en excès est à éviter : d'une `art, `our des raisons économiques et d'autre `art `arce que l'amélioration des `ro` riétés mécaniques n'est `as `ro` ortionnelle au taux de silane. En effet, les `ro` riétés des mélanges sont largement améliorées dès les faibles concentrations en organosilane et de fortes concentrations `euvent avoir des effets négatifs sur les `ro` riétés du `roduit final. Le Tableau 3 illustre bien cette notion de taux d'agent de cou` lage et donne la résistance à la ru` ture des différents mélanges vulcanisés en fonction de leur teneur en TESPT [SAE 05]. Sae-Oui et al. concluent que le taux de silane o` timal se trouve entre 5 et 10 `cs (` cs = g de silane `our 100 g de silice). Nos résultats sont essentiellement dans cette gamme de taux d'agent de cou` lage introduit.

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

Concernant la réaction de greffage en elle-même, Hunsche et al. [HUN 98] montrent que le nombre de moles d'éthanol dégagées `ar mole de TESPT introduite est `lus im`ortant à faible concentration en organosilane (Figure 23). Mais la réaction secondaire entre les grou`es éthoxy est moins im`ortante car les molécules de silanes greffées sont tro` éloignées. Ainsi, les molécules de silane sont `lus "efficaces" lorsqu'elles sont `eu nombreuses et on observe moins de condensation des molécules entre elles.





• Influence du tem`s de stockage

La réaction `eut évoluer `endant 100 jours a` rès le greffage. Cette évolution est d'autant `lus marquée si la silice est stockée à tem` érature ambiante et dans des réci` ients ouverts [HUN 97]. Selon les travaux menés `ar Choï et son équi`e [CHO 01], il faut savoir que le taux d'élastomère lié augmente `our des mélanges stockés à tem` érature ambiante et réalisés avec un agent de cou` lage. Par contre, concernant des mélanges sim` les entre SBR et silice, le taux d'élastomère n'évolue `lus a` rès la fin du mélangeage.

• Influence du `H de la silice

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

Dans ce `aragra`he, nous avons montré les différentes méthodes de greffage ex-situ de la silice `ar un agent de cou`lage (le TESPT). Les techniques de caractérisation des silices greffées ainsi que les `aramètres influençant la réaction de greffage ont été brièvement abordés.

## 6. Caractérisation des systèmes chargés

Peu de chercheurs ont travaillé sur la cinétique de dis`ersion des charges au sein d'une matrice élastomère. Néanmoins, nous `ouvons citer les travaux de White et al. [WHI 06] qui a observer la dis`ersion de charges (CaCO3, silice, noir de carbone) dans `lusieurs matrices telles que du SBR, du NBR ou de l'EPDM.



Figure 24 : Suivi de la taille des agglomérats en fonction du temps de mélangeage [WHI 06]

La Figure 24 montre l'évolution de la taille des agglomérats en fonction du tem`s de mélangeage `uis en fonction de la `osition des agglomérats dans le mélangeur interne. Ces travaux montrent que `our 30 rotations `ar minute des rotors, la cinétique de désagglomération est très ra`ide `uisque la taille finale des agglomérats est atteinte `our 6 minutes de mélange. Une relation em`irique `ermettant le calcul de la taille des agglomérats (d) en fonction du tem`s de mélangeage a été `résentée dans le `a`ier de White et al. :

$$d(t) = [(d_0)^3 - (d^*)^3 \exp(-3kt) + (d^*)^3]^{1/3}$$

Les `aramètres de cette relation corres` ondent à :  $d_0$  est la taille initiale des agglomérats en début du mélangeage, d\* est la taille finale des agglomérats, k est une constante de ru`ture ` our les agglomérats et t est le tem` s de mélangeage.

Malgré ces travaux de White et son équi`e, `eu de chercheurs ont choisi de `oursuivre l'étude des `hénomènes reliés à la cinétique de dis`ersion des sus`ensions concentrées en charge. C'est `ourquoi la cinétique de dis`ersion des sus`ensions concentrées en charges dans une matrice élastomère doit être étudiée. Les descri`teurs de dis`ersion utilisés `our caractériser les états et la cinétique de dis`ersion sont ainsi `résentés ci-a`rès.

### 6.1 Microscopie Electronique en Transmission

Le `remier des descri`teurs de dis`ersion utilisé est la microsco`ie afin d'obtenir une re`résentation visuelle de l'état de dis`ersion et en `articulier la taille finale des agrégats [ARA 97, COR 05, KOH 05]. La microsco`ie électronique en transmission (MET ou TEM en anglais `our Transmission Electron Microsco`y) est une technique de microsco`ie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution `eut atteindre 0,8 Ångstroms. Les images obtenues ne sont généralement `as significatives, et doivent être inter`rétées à l'aide d'un su` `ort théorique, ty`iquement un logiciel de traitement d'image. Contrairement aux microsco` es o` tiques, la résolution n'est `as limitée `ar la longueur d'onde des électrons, mais `ar les aberrations dues aux lentilles magnétiques.

La technique d'analyse consiste à `lacer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons, et d'utiliser un système de lentilles magnétiques `our `rojeter l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent qui transforme l'image électronique en image o`tique. Trois moments existent `our calculer les rayons de `articules dans le cas d'une distribution d'objets :

$$Rn = \frac{\sum_{i} N_{i} \cdot R_{i}}{\sum Ni}$$
Rn qui correspond au rayon moyen en nombre (10)  

$$Rs = \frac{\sum_{i} S_{i} \cdot R_{i}}{\sum Si} = \frac{\sum_{i} N_{i} \cdot R_{i}^{3}}{\sum Ni \cdot R_{i}^{2}}$$
Rs qui correspond au rayon moyen en surface (11)

$$Rv = \frac{\sum_{i} V_{i} \cdot R_{i}}{\sum V_{i}} = \frac{\sum_{i} N_{i} \cdot R_{i}^{4}}{\sum N_{i} \cdot R_{i}^{3}}$$
 Rv qui correspond au rayon moyen en volume (12)

La surface des agglomérats, le `érimètre et la forme sont des données `récieuses afin de caractériser la cinétique de dis`ersion et de com`arer les états de dis`ersion entre chacune des silices.

Il est souhaitable de s'affranchir du `roblème de su' er' osition des agrégats. Ce `roblème est causé `ar l'obtention d'une image en 2D d'un échantillon en 3D. L'observation des images au MET et la com`araison des différents clichés obtenus sont délicates `uisque les échantillons observés `roviennent de cou` es ultrafines dont on ne connaît `as exactement l'é`aisseur. L'ordre de grandeur de l'é`aisseur de l'échantillon observé est connu et il varie de 50 à 100 nm. Néanmoins, il est difficile d'analyser une image 2D à `artir d'un système en 3D tel qu'un réseau de charge. Les agrégats formant le réseau de charge `euvent se chevaucher ou se toucher lors d'une `rojection en 2D alors qu'en réalité ces agrégats sont indé`endants dans le réseau de charge 3D. De même, la taille des agrégats varie selon l'endroit où est réalisée la cou`e (Figure 25). Plusieurs études dans la littérature ont `récédemment été consacrées à l'analyse des clichés obtenus en MET (réseau 3D `rojetés en 2D) : com`rendre les `roblèmes de visualisation en 2D d'un échantillon 3D. Les travaux de Corte et al. Puis de Kohjiya et al. ont a` orté beaucou` d'informations afin de réduire l'incertitude de mesure suite à l'observation en 2D d'un réseau de charge en 3D [COR 05, KOH 05].



Figure 25 : Etude de l'effet de projection en 2D d'un objet en 3D [COR 05]

Bien que chacune des `articules 1, 2 et 3 de la Figure 25 `ossèdent le même diamètre réel, il est montré que les diamètres a` `arents mesurés sont différents. Cette déviation de mesure est

causée `ar l'effet de `rojection. L'éventualité de mesurer le diamètre réel `our ce ty` e de `articule s` hérique réside dans le fait que le `lan de cou` e `asse `ar le centre de gravité de la `articule. Néanmoins, le `lan de cou` e est com` létement aléatoire lors de la `ré` aration des échantillons des systèmes chargés SBR/silice. Enfin les travaux de Mélé [MEL 02] montrent que l'observation de clichés obtenus en MET ne `ermettent `as l'analyse d'un réseau de charge, comme le montre la Figure 26, et encore moins une étude de la dimension fractale.



Figure 26 : Etude de l'effet de projection en 2D (a) d'un réseau de charge en 3D (b) [MEL 02]

### 6.2 Taux d'élastomère lié

On a``elle taux d'élastomère [LEB 01] lié la fraction massique d'élastomère qui s'est liée irrémédiablement à la silice `ar ra``ort à la quantité initiale de cet élastomère. Les chaînes `olymères liées à la charge ont une mobilité réduite `ar ra``ort à celle des chaînes libres. Elles forment une inter`hase (couche de `olymère vitreux et lié) autour des granules de la charge. L'é`aisseur de cette inter`hase dé` end entre autres des `ro`riétés `hysico-chimiques de la charge et de son affinité avec la matrice `olymère et joue un rôle dans l'obtention de la taille finale des agrégats [ARA 97]. Le taux d'élastomère lié, noté %BdR, est défini sim`lement `ar la relation suivante [LEB 01] :

$$\%BdR = \frac{masse finale \ \acute{e}lastomère \ li\acute{e}}{masse initiale \ \acute{e}lastomère \ total} = \frac{M \ \acute{e}latomère \ li\acute{e}}{(M \ ech) \cdot (\varphi_{SRR})}$$
(13)
*M* élastomère lié est la masse (g) de `olymère restée liée à la silice a`rès extraction de la matrice `olymère, *M* ech est la masse initiale de l'échantillon (l'élastomère lié) et  $\varphi_{SBR}$  est la `ro` ortion massique de SBR dans l'échantillon.

Le caoutchouc qui s'adsorbe à la surface des charges a `récisément été étudié dans le cas de dis' ersion de charge dans le 'olydimethylsiloxane [ARA 97, LEV 97] et 'our les dis' ersions de noir de Carbone [VIL 56] ou de silices [SUZ 04, ARR 04, CHO 02, CHO 01, MEI 74, MEI 93] dans les caoutchoucs. L'élastomère lié est chimiquement défini comme la `hase de caoutchouc qui ne `eut `as être extraite `ar des solvants organiques. Cette inter `hase `eut se former au cours du `rocessus de mélangeage `our les systèmes chargés. L'ex`lication de ce greffage est une adsor' tion ' hysique ou une adsor' tion chimique, sous l'effet ou non d'une interaction mécanique. La formation de caoutchouc lié dé'end de la 'olarité, de la microstructure du `olymère ainsi que de la structure et de l'activité de surface de la charge. La nature et la force d'interaction charge-matrice affectent la teneur en élastomère lié. Ce dernier a été reconnu comme un facteur im'ortant dans le mécanisme de renforcement du caoutchouc et il est souvent considéré comme une mesure de l'activité de surface de la silice [LEB 01]. En général, la teneur en caoutchouc lié est mesurée en extrayant `ar l'intermédiaire d'un solvant le caoutchouc non adsorbé. Les facteurs influençant le taux d'élastomère lié lors de sa mesure sont la nature du solvant, la tem' érature et le tem' s d'extraction. La variation du taux d'élastomère lié lors du mélange a été étudiée `our chacun des nanocom`osites obtenus en fonction du tem's de mélangeage.

Il faut aussi savoir que le taux d'élastomère lié dé`end du ty`e d'élastomère (la microstructure) [MEI 74, BER 02] : saturé ou insaturé, `olaire ou a`olaire, la configuration stéréos`écifique, la masse molaire en nombre, la distribution de masse. Enfin le taux d'élastomère lié dé`end des conditions de `ré`arations du mélange telles que le ty`e de malaxage (T°C, r`m, taux de cisaillement  $\gamma$ , tem`s de mélangeage ...), le tem`s de stockage, la `résence ou non d'un agent de cou` lage [CHU 94 – CHO 01].

Ce taux `ermet l'étude des facteurs influençant le mélangeage. Le taux d'élastomère lié dé end de la surface dis `onible `our le greffage des chaînes d'élastomère sur la charge. Plus la silice est désagglomérée et `lus cette surface augmente, augmentant ainsi le %BdR : le taux d'élastomère lié est relié à l'état de dis `ersion. A `artir du %BdR, il est théoriquement `ossible de remonter à la taille moyenne des agrégats.

### 6.3 Rhéologie dynamique

La rhéologie est la science qui étudie la déformation et l'écoulement des matériaux, qu'ils se `résentent sous forme liquide, solide ou fondue, en terme d'élasticité ou de viscosité des matériaux. La rhéologie, dans le cas d'élastomères chargés, `ermet de mettre en lumière les `rocessus de relaxation à différentes échelles grâce à leurs réactions `hysiques sous l'effet de contraintes ou déformations extérieures. La rhéologie est donc un outil im`ortant dans la caractérisation des nanocom`osites [CAS 08, CAS 10, VIG 98, GAL 01, ELI 07, ELI 08, SHI 08]. On `eut ainsi établir un lien entre la structure moléculaire du `olymère chargé et sa ré`onse à une contrainte ou à une déformation. Princi`alement deux essais sont réalisés : le `remier étant le balayage en déformation et le deuxième, le balayage en fréquence.

Payne [PAY 62] a étudié les balayages en déformation de com`osites chargés en noir de carbone. Pour des déformations `lus `etites qu'une déformation critique, le module dynamique ne varie `as avec la déformation (domaine linéaire). Les `etites déformations ne changent `as la structure du ty`e de réseau créée `ar les charges. Lorsque l'am` litude de déformation augmente et au delà d'une déformation critique, une chute des modules est observée. Les `ro`riétés dynamiques `résentent une non-linéarité attribuée à la ru`ture du réseau d'agrégats ou d'agglomérats. Payne relie donc ce com'ortement à des 'hénomènes d'agglomération et désagglomération. Si l'am` litude de déformation continue d'augmenter (à `lus de 15% de déformation) [ULM 74], le réseau est détruit et les `ro`riétés dynamiques deviennent à nouveau indé endantes de la déformation. Cette dé endance de la déformation est donc due à la ru`ture de l'agglomérat qui contribue à la dissi`ation d'énergie dans les com`osites [HEI 02]. Elle est connue sous le nom d'Effet Payne. L'am`litude de déformation critique dé'end fortement du taux de charge. Un com'osite très chargé, dans lequel les charges forment un réseau `ercolant, sera `lus rigide qu'une matrice `eu chargée. La ru`ture du réseau se `roduira alors à `lus basse déformation, le domaine linéaire est réduit. Amari et Watanabe [AMA 83] ont réalisé des balayages en déformation à une fréquence de 10 rad/s 'our des sus'ensions de noir de carbone dans une matrice 'oly(éthylène-co-acétate de vinyle), EVA, à différents taux de charge. A cette fréquence, les valeurs des modules de conservation G' et de `erte G'' sont fonction du réseau de `articules formé qui va induire un tem's de relaxation long. La structure formée 'eut se rom're lorsque l'am'litude de déformation augmente, et G' et G' vont diminuer. Dans des com'osites 'eu chargés, le réseau ne va `as se former et la dé`endance de G' et G'' avec la déformation est `ratiquement celle de la matrice [AMA 97]. Leonov `uis Carrot [LEO 90, CAR 10] ont aussi `résenté `récisément les mécanismes de réarrangements au sein des agglomérats associés à une `erte d'énergie visible via le module de `erte G'', lors de la `hase de dis`ersion.

Boonstra et Medalia [BOO 63] ont étudié l'état de dis' ersion de matrices chargées en noir de carbone. Une amélioration de l'état de dis' ersion est constatée avec le tem's de mélangeage. Payne [PAY 65] travaille à 'artir des mêmes ty' es de mélanges et montre que le module dynamique diminue lorsque le tem's de mélangeage augmente. Payne `rouve également que l'am' litude du domaine linéaire augmente avec le tem's de mélange. Leboeuf [LEB 08] constate le même com' ortement 'our des ' olyamides chargés en noir de carbone et relie l'état de dis' ersion à la formation d'un réseau de charge qui influence le com' ortement rhéologique. L'hy' othèse de la formation d'un réseau `ercolant est confirmée ` ar la mesure de la conductivité électrique du système chargé, ` our divers tem` s de mélangeage.

Lors des balayages en fréquence à déformation constante dans le domaine linéaire, les interactions charge-matrice sont observées à hautes fréquences (effets hydrodynamiques) et les interactions charge-charge à faibles fréquences. Les interactions charge-charge se manifestent à basse fréquence et à forte concentration sous la forme d'un `lateau visible sur le module de conservation G' à basse fréquence, lié à la `ercolation de charges a`rès le `oint de gel. Ce dernier `oint a été décrit `ar Winter [WIN 86] dans le cas général. De nombreux auteurs ont étudié l'effet de la quantité de charges [CAS 10, VIG 98, GAL 01, ELI 08, SHI 08], de l'utilisation d'agents de cou`lage, de la méthode de dis`ersion en mélangeur interne, de la viscosité de la matrice dis`ersante, de la formation d'un réseau `ercolant, etc., grâce aux balayages en fréquence. Suetsugu a observé que dans une dis`ersion de carbonate de calcium dans une matrice `olystyrène, le traitement des charges avec un agent de cou` lage améliore la dis`ersion et réduit les interactions inter`articulaires, ceci se traduit `ar une réduction de la viscosité et des modules dynamiques [SUE 83].

La `résence de charges `roduit des changements dans le com`ortement rhéologique dynamique des `olymères. Des `lateaux `euvent être observés sur G' et sur G'' dans certains cas. Le `lateau sur G' est généralement lié à la formation d'un réseau [BAR 06] [KOT 04]. La structure obtenue `ar une dis`ersion induisant des `articules individuelles connectées `ar des interactions charge-charge forme un réseau `ercolant. La quantité minimale de charge nécessaire `our sa formation est le seuil de `ercolation. Ce réseau `ercolant `eut être détecté `ar mesures rhéologiques et a fait l'objet de nombreuses études. La formation d'un réseau de charges a été analysée `ar observation des `hénomènes viscoélastiques à basses fréquences.

Jager et Eggen [JAG 04] ont montré que la structure du réseau et sa force dé'endent fortement du ty'e de charge et de la quantité de charge. La nature des interactions chargecharge détermine la formation et la consistance du réseau. Si la quantité de charges augmente, le réseau devient 'lus rigide, et le module de conservation G' devient indé'endant de la fréquence. La formation du réseau 'ercolant 'eut être mise en évidence dans le cas des charges conductrices [LEB 08] en mesurant simultanément la résistivité du com'osite. Ce'endant, la conductivité n'est 'as toujours synonyme de dis'ersion 'arfaite (agrégats de 'etites tailles), 'uisque il est 'ossible d'obtenir un réseau 'ercolant 'our des agglomérats en contact dans la matrice. Par exem'le, Alig a mesuré un réseau 'ercolant [ALI 08] 'ar conductivité basse dans certains cas où la dis'ersion. A l'inverse, Alig a aussi mesuré une conductivité basse dans certains cas où la dis'ersion était bonne.

Dernièrement c'est Jan Vermant [GAL 11] qui a démontré que le seuil de `ercolation dé `endait de la microstructure et de l'état de dis `ersion des sus `ensions (Figure 27). Par conséquent, le seuil de `ercolation `eut être utilisé `our évaluer la qualité de la dis `ersion. Il a aussi été mis en évidence l'effet de la fraction volumique sur les `ro`riétés rhéologiques, concernant des dis `ersions de silices nanométriques dans une matrice de PDMS.



Figure 27 : Modules de conservation G' à différents taux de charges, silices mélangées au PDMS [GAL 11]

Le Tableau 4 réca`itule ce que `eut a``orter l'outil rhéologique lors de nos travaux de caractérisation du mélangeage de silice dans le SBR en fonction du tem`s.

		Module de conservation G'	Module de perte G"		
Définitions		Energie accumulée sous forme élastique et récupérable	<ul> <li>Energie dissipée par frottements internes signifiant :</li> <li>le caractère visqueux du matériau viscoélastique,</li> <li>les mécanismes de désagglomération / et de réarrangements de la silice sous l'effet de la déformation.</li> </ul>		
<u>Balayage en</u> <u>déformation</u>		Effet Payne : Détermination de la déformation critique γ <sub>c</sub>	avant d'atteindre γ <sub>c</sub> , la bosse sur G" est caractéristique des désagglomérations / réarrangements de la silice [LEO 90]		
Haute fréquence		Renforcement hydrodynamique et interactions charges - matrice			
<u>Balayage</u> <u>en</u> <u>fréquence</u>	Basse fréquence	Le plateau secondaire sur G' correspond à la valeur du Ge caractéristique du réseau de charge (interactions charge- charge)	Pertes dues aux interactions Charge / Charge		

Tableau 4 : Définitions de l'outil rhéologique destiné à l'étude des systèmes chargés

# 6.4 Spectroscopie infrarouge

L'analyse `récise des interactions charge-charge et charge-matrice fait a``el à la s`ectrosco` ie infra-rouge [CHO 04] afin de caractériser et identifier les matériaux utilisés. Cette technique d'analyse `eut aussi `ermettre d'observer la création de nouvelles liaisons chimiques entre deux matériaux `réalablement analysés via la s`ectrosco` ie infra-rouge. La s`ectrosco` ie infra-rouge `ermet `récisément de déterminer la `résence de grou`ements fonctionnels dans les molécules organiques, et les structures dans certaines molécules sim` les. Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dé` end des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie a` ortée est alors consommée : les molécules absorbent et la transmission diminue. Si on re` résente sur un gra` he l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou `lus généralement (`our des questions

`ratiques) du nombre d'onde (la fréquence divisée `ar la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations caractéristiques des grou`ements chimiques du matériau analysé. Chacune des bandes est donc caractéristique d'un certain ty`e de liaison chimique. Il existe deux ty`es de vibrations, à savoir les vibrations d'élongation (généralement intenses) et les vibrations de déformation (où l'on distingue des déformations dans le `lan ou hors `lan).

#### 6.5 Autres techniques d'analyses

D'autres techniques d'analyses sont envisageables et ont `réalablement été utilisées lors de travaux antérieurs. L'état final de la dis`ersion, en com`lément des analyses classiques en microsco` ie électronique, `eut être caractérisé en analyse `ar microsco` ie à force atomique. C'est notamment les travaux de Gauthier et al. et de Clément et al. qui ont `ermis la com`araison entre analyse AFM et MET [GAU 04, CLE 01]. Le système chargé `eut aussi être caractérisé lors d'une déformation mécanique `ar s`ectrosco` ie `ositron annihilation [MOH 05] ou `ar une a` `roche SANS-SAXS [BOT 03] afin d'observer l'état final de la dis`ersion dans le nanocom`osite. Berriot et al. ont aussi étudié l'état de dis`ersion `ar l'intermédiaire de mesures SANS [BER 03]. Le taux d'élastomère lié `eut être étudié via une méthode originale telle que des analyses acoustiques `ar ultrasons [MAE 06]. Enfin, la caractérisation des interactions charge-matrice `eut s'effectuer via la Résonance Magnétique Nucléaire [WAG 97] : la RMN du solide haute résolution (<sup>1</sup>H) est a` liquée aux systèmes chargés, de manière à mettre en évidence une éventuelle s`écificité de l'influence de la silice sur les différents fonctions de la chaîne élastomère.

## 7. Conclusion

Dans ce cha' itre nous avons 'résenté les différents mécanismes de dis' ersion connus 'our les charges traditionnelles telles que le noir de carbone et la silice. La dis' ersion est le résultat de la com' étition entre les forces de cohésion de la charge et les forces hydrodynamiques. Outre les contraintes induites 'ar l'écoulement et les 'ro' riétés de la charge, nous avons vu que d'autres 'aramètres jouent sur ces deux forces et modifient les états de dis' ersion finaux. Ainsi, le greffage de la silice 'ar un agent de cou' lage modifie considérablement sa cohésion et 'ermet une réduction de la réagglomération. Le mélangeage en milieu concentré, la

stratégie de mélange et l'ajout ou non d'agent de cou`lage modifient l'intensité des contraintes au sein du mélange et la manière dont elles sont transmises aux agglomérats.

En résumé, la littérature nous a``orte aussi de `récieuses indications concernant la caractérisation des systèmes chargés obtenus. Il est acquis que la caractérisation des interactions charges-matrice est `rimordiale mais les travaux des différents auteurs dans ce domaine laissent `enser qu'une étude concernant les interactions charge-charge `eut être menée. Au cours de notre étude, la force du réseau de charge et la fractalité des systèmes chargés sont abordées.

Enfin, ces travaux de thèse s'intègrent `arfaitement dans l'o`tique d'une étude sur les cinétiques de dis`ersion `uisqu'il a été observé que `eu d'auteurs se sont réellement intéressés à cet as`ect cinétique du mélangeage de sus`ensions concentrées dans une matrice élastomère. Cela `eut s'ex`liquer `ar le fait du besoin de définir une stratégie de mélange unique assimilée à un cas `articulier. Par l'intermédiaire de nos descri`teurs de dis`ersion et des multi`les mélanges réalisés, il sera aussi intéressant d'observer l'im`act des stratégies de mélanges sur la cinétique de dis`ersion `uisque ce sujet a été `eu abordé.

# **CHAPITRE 2 : Procédés de mise en œuvre**

# et caractérisation des nanocomposites

# Chapitre 2 : Procédés de mise en œuvre et caractérisations des nanocomposites

Le cha'itre 'récédent concernant la bibliogra'hie générale a mis en évidence toute la 'ertinence d'une étude a' rofondie des systèmes chargés. Plus 'articulièrement la constitution du réseau de charge du nanocom'osite et la cinétique de dis'ersion sont à considérer, avec ou sans agent de cou' lage. Ce nouveau cha'itre vise ainsi à caractériser les matériaux utilisés lors de notre étude. Il 'résente ensuite dans son ensemble les stratégies de mélange choisies 'our l'analyse de la dis'ersion. Enfin, le 'rotocole et les com' lications rencontrées dans l'utilisation des méthodes de caractérisation de la dis'ersion y sont ex' liqués.

# 1. Caractérisation des matériaux de l'étude

# 1.1 La charge minérale : la silice

Plusieurs silices ont été utilisées dans le cadre du sous `rojet SP1.1 DURAMAT. Ces silices sont `roduites `ar Rhodia. Pour les travaux de recherche, nous dis`osons de deux ty`es de silices industrielles (ZEOSIL) amor`hes de `réci`itation et de `lusieurs silices `ilotes élaborées sur la base de ces silices industrielles. Nous caractérisons dans ce `aragra`he `rinci`alement les silices industrielles ZEOSIL.

Comme observés dans la Figure 28, les clichés `hotogra` hiques des deux silices industrielles ont été obtenus en MEB (microsco` ie électronique à balayage).





Figure 28 : Images MEB des microperles de silice industrielles

Les silices se `résentent sous la forme de micro` erles,. Les micro` erles ` résentent l'avantage, `ar ra` ` ort aux granules ou aux ` oudres d'être facilement mani` ulables et de ne ` as générer de ` oussière. Elles sont mises en forme via un ` rocédé d'atomisation lors du séchage. Les ` articules résultantes sont s` hériques et de diamètre moyen com` ris entre 250 et 300 µm [BOM 96]. Les ` rinci` ales caractéristiques des deux micro` erles que nous utilisons sont données dans le Tableau 5. Ces mesures ont été réalisées ` ar le LPMG, Rhodia et MFP Michelin. A ` remière vue, elles ont des ` ro` riétés ` hysico-chimiques différentes et la ` rinci` ale des différences réside dans la modification de la surface s` écifique entre chacune des silices utilisées.

Technique	Mesure	Z1115MP	Z1165MP
Granulométrie humide	Diamètre médian D <sub>50</sub> (µm)	283±2	279±2
BET	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	111	153
CTAB	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	107	150
Porosimétrie Hg	Diamètre moyen des pores (nm)	48	29
Pycnométrie He	Masse volumique de la particule élémentaire (g/cm <sup>3</sup> )	2,175±0,005	2,19±0,004
BET+ Pycnométrie He	Diamètre des agrégats (nm)	24	17
ATG	Humidité-2h/105°C (%)	7,6	6,5
Porosimétrie DBP	IS $(cm^{3}/100g)$	113	94
Porosimétrie Hg	IS2 $(cm^3/100g)$	197	194
	Nombre de OH par nm <sup>2</sup>	8-10	6-8

### Tableau 5 : Caractéristiques physiques des silices industrielles Z1115MP et Z1165MP

La quantité d'eau adsorbée en surface des silices est également une information im`ortante. Il faut savoir que sans eau il n'y a `as de réaction `ossible avec un agent de cou`lage. L'eau adsorbée sur les deux micro`erles Z1115MP et Z1165MP est estimée `ar Michelin à 6% de la masse de la silice (6 `cs).

La masse volumique effective d'une `articule de silice élémentaire est de  $2.13 \text{ g/cm}^3$  alors que leur masse volumique a``arente `eut varier. La Figure 29 montre l'évolution de la densité a``arente en fonction de la masse de silice utilisée.



Figure 29 : Mesures de la densité apparente de la silice Z1115MP

Lorsqu'on relie l'effet de la quantité de silice utilisée à la densité a``arente mesurée, celle-ci devient constante (d  $\approx 0.31$ ) à `artir d'environ 20 grammes de silice utilisée. En fait, cela corres` ond à un artefact de mesure lié à la faible quantité de silice `our une masse inférieure à 20 grammes. Cette mesure reste intéressante `uisqu'elle met en évidence la non com` acité des micro` erles ` our des masses tro` faibles.

Le calcul de la `orosité `our les deux silices donne des `orosités de l'ordre de 80% `our les deux silices. Les mesures (réalisées `ar Rhodia) de la distribution des tailles de `ores est donnée dans la Figure 30.



Figure 30 : Distribution des tailles de pores pour la Z1115MP et la Z1165MP

La `orosité entre amas d'agrégats n'est `as `rise en com`te. La masse volumique des granules de silice reste un `aramètre encore indéterminé. La Z1115MP `résente une distribution `lus étalée des tailles de `ores. Les deux silices industrielles sont caractérisées non seulement ` ar une taille moyenne de ` ores différente mais aussi ` ar une distribution de tailles de `ores différente. La Z1165MP est caractérisée `ar des `ores de diamètre `lus `etit et surtout une distribution de tailles de `ores étroite en com`araison de la Z1115MP. La Figure 31 `résente la distribution granulométrique des silices industrielles obtenue `ar granulométrie `ar tamisage et réalisée `ar Dumas [DUM 11]. L'échantillon est `lacé au dessus d'un em'ilement de tamis de tailles de mailles décroissantes et fixées. Les tamis sont animés d'un mouvement vibratoire. Les `articules dont les dimensions sont inférieures aux dimensions des mailles `assent alors que les autres sont sto` `ées. Le tamisage est sto` `é lorsque la masse des `articules durant 5 minutes est inférieure ou égale à 0,2% de la masse initiale (norme AFNOR X 11-507). On `èse ensuite les masses retenues `ar chacun des tamis `uis on trace la distribution en masse. Connaissant la masse volumique des `articules, on `eut remonter à la distribution en nombre en calculant le nombre de `articules contenues dans chaque classe granulométrique.



Figure 31 : Distribution granulométriques des silices industrielles Z1115MP et Z1165MP

La taille de ces micro`erles de silice est de l'ordre de 250 µm de diamètre (Figure 31). Les tailles inférieures à 10µm ont `our la `lu`art des formes irrégulières. Elles `roviennent de la ru`ture des `lus grosses micro`erles lors du trans`ort. Ce sont les « fines ».

On retrouve dans le Tableau 6 les `rinci`ales `ro`riétés `hysico-chimiques de toutes les silices utilisées dans notre étude. On ra``elle que le `H indiqué corres` ond à celui utilisé lors de la fabrication des silices. Ce `H va essentiellement gouverner le nombre de fonctions silanols `ar nm<sup>2</sup> en surface des silices.

Silice	Surface spécifique BET (m²/g)	Surface spécifique CTAB (m²/g)	рН	Humidité – 2h / 105°C
Z1115MP	111	107	6.3	6.5
Z1165MP	153	150	6.3	7.6
Si200	200	197	4.9	5.9
Si163	163	153	6.7	7.0
Si153	153	151	6.5	-
Si170	170	152	3.5	-
Si177	177	156	3.7	-

Tableau 6 : Mesures physico-chimiques des différentes silices utilisées pour l'étude

# 1.2 L'élastomère : le SBR

# 1.2.1 Définitions

Le SBR utilisé est fourni `ar Michelin. Il est commercialisé sous l'a` `ellation SBR25E et sa com`osition est la suivante : 25 % styrène étoilé, 58 % butadiène trans 1-2, 17 % butadiène trans 1-4. La structure n'est `as linéaire mais `lutôt de ty` e étoilé. La tem`érature de transition vitreuse de ce SBR a été mesurée à  $-30^{\circ}$ C et sa densité est de 0.938 à 25°C. Ses `rinci`ales caractéristiques `hysico-chimiques sont recensées dans le Tableau 7.

Echantillon	SBR
Transition vitreuse, $T_g$ (°C)	- 30
Masse volumique à 25°C, $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	0.938
Masse molaire en nombre, $M_n$	$(2.10 \pm 0.05).10^{5}$
(g/mol)	
Masse molaire en poids, M <sub>w</sub> (g/mol)	$(3.10 \pm 0.05).10^5$
Indice de polymolécularité, I <sub>p</sub>	$\approx 1.5 \pm 0.1$



Les analyses du SBR en chromatogra`hie d'exclusion stérique ont été réalisée à l'IMP@UJM. La chromatogra`hie `ar exclusion stérique a `ermis de déterminer la masse molaire en `oids Mw, la masse molaire en nombre Mn et de l'indice de `olymolécularité I· (avec  $\Gamma = Mw/Mn$ ) du SBR.

## 1.2.2 Caractérisation et comportement de la matrice SBR

La stabilité thermique de l'élastomère SBR doit être mesurée afin de définir ces domaines d'utilisation sans risquer sa dégradation. L'analyse thermogravimétrique (Figure 32) `ermet de connaître la tem`érature de dégradation du SBR. Le thermogramme obtenu en ATG indique que le domaine de stabilité thermique du SBR s'étend jusqu'à 400°C.



Figure 32 : Stabilité thermique du SBR

Le com`ortement rhéologique du SBR est caractérisé `ar rhéométrie dynamique linéaire et non linéaire. L'élastomère est moulé sous la `resse hydraulique à 100°C et sous 150 Bar durant 20 minutes afin d'obtenir des `astilles de 25 mm de diamètre avec une é`aisseur d'environ 2 mm. Les mesures dynamiques à l'état fondu ont été réalisées sur un rhéomètre dynamique à déformation im`osée de ty`e ARES, entre `lateaux `arallèles de diamètre 25 mm. Le balayage en fréquence est réalisé (Figure 33) de 100 à 0.004 rad/s, à 0,1 % comme taux de déformation. Un balayage en déformation est aussi réalisé à 1 rad/s de 0.01 à 100% de déformation (Figure 44).



Figure 33 : Modules G' et G'' du SBR, obtenus lors de balayages en fréquence

A 1 rad/s, le domaine linéaire est com`ris entre 0,01 et 20% et les mesures ont été effectuées à 0,1% lors des balayages en fréquence. La Figure 33 a) `résente les variations du module élastique (G') et visqueux (G'') en fonction de la fréquence de sollicitation à 100°C. Dans la `lage de fréquence étudiée, les `entes double-logarithmique à basse fréquence des modules G' et G'' n'atteignent `as res` ectivement les valeurs 2 et 1, indiquant que la zone terminale n'est `as atteinte.

#### 1.2.3 Quantification de la dégradation de la matrice SBR lors du mélange

La dégradation éventuelle de la matrice sous l'effet du cisaillement est étudiée. L'une des techniques d'analyses `our caractériser l'évolution de la matrice est la chromatogra`hie d'exclusion stérique. La s`ectrosco` ie dynamique (rhéométrie `lan-`lan) est aussi em`loyée en com`lément de l'analyse chromatogra`hique. Les données obtenues sont utilisées afin d'analyser l'évolution du SBR subissant un malaxage (en l'absence de charge) dans le mélangeur interne.



Figure 34 : Influence du malaxage en mélangeur interne sur le SBR, balayage en fréquence

Les courbes de la Figure 34 indiquent que le malaxage n'a `as d'effet sur le com`ortement rhéologique de la matrice SBR seule `uisqu'il n'y a `as d'évolution du G' en fonction du tem`s de malaxage, à 0 min ou 7 min. Selon la rhéologie dynamique, le SBR ne semble `as dégradé.

L'analyse chromatogra` hique ` ar GPC com` lète les caractérisations rhéologiques dans le but de confirmer l'effet du cisaillement sur la matrice SBR, entraînant une éventuelle dégradation de la matrice de SBR. La Chromatogra` hie d'Exclusion Stérique ou Chromatogra` hie sur Gel Perméable (GPC est un terme anglais : Gel Permeation Chromatogra` hy) ou encore Gel Filtration Chromatogra` hy est une méthode de chromatogra` hie en ` hase liquide ` ermettant de sé` arer des macromolécules. Contrairement aux méthodes de chromatogra` hie d'affinité (comme l'HPLC : High Performance Liquid Chromatogra` hy), le `rinci` al ` hénomène ` hysique ` ermettant la sé` aration des différentes macromolécules constituant le ` olymère n'est ` as basé sur l'affinité chimique avec le su`` ort, mais sur la taille des macromolécules en solution (leur volume hydrodynamique). On y a notamment recours ` our évaluer la distribution des volumes hydrodynamiques dans un échantillon de ` olymères.

La chromatogra`hie d'exclusion stérique dis`onible à l'IMP utilise une `hase mobile (éluant) au THF. Nous `ré`arons donc les échantillons à analyser à environ 0.3% massique de SBR dissout dans le THF. Cette `ré`aration consiste à la dissolution de la matrice et au filtrage des charges qui ne doivent `as être introduites dans la colonne GPC. Lors de cette analyse, nous

focalisons donc uniquement sur la matrice organique SBR. L'a``areil est équi`é de trois détecteurs (indice de réfraction, déviation de la lumière et viscosimètre). Un étalonnage n'est `as nécessaire `uisque nous connaissons l'incrément d'indice de réfraction (noté dn/dc) du SBR. Il vaut 0.137 mL/g `our le SBR en solution dans le THF. On détermine `our chacun des essais la masse molaire moyenne en `oids (Mw en g/mol) à `artir d'une étude statistique (au minimum cinq échantillons analysés `our un essai).



Figure 35 : Analyse GPC du SBR malaxé à 32 ou 50 rotations par minute

Les données recueillies en GPC, concernant l'évolution de la matrice seule lors d'un malaxage, sont ré`ertoriées dans la Figure 35. Le SBR a été malaxé res`ectivement à 32 r`m (=18.1 s<sup>-1</sup>) et 50 r`m (=28.3 s<sup>-1</sup>). On en déduit que la dégradation du SBR se `roduit essentiellement au début du malaxage, `uis la chute du Mw est `lus faible. Cette chute de la Mw corres` ond à environ 10% de la Mw initiale dans les deux cas. Ce` endant, la dégradation augmente avec le taux de cisaillement. On considère qu'a`rès 5 minutes de malaxage, la matrice évolue faiblement (20 à 10% du total de la dégradation) et ceci est cohérent avec les mesures rhéologiques. La caractérisation `ar GPC montre une légère dégradation de la matrice de SBR. Cette dégradation ` eut être considérée comme mineure, c'est à dire qu'elle ne modifie ` as outre mesure les mécanismes et scénarios de dis` ersion.



Figure 36 : Analyse par GPC du comportement du SBR chargé par la silice

L'étude de la matrice en `résence de charge et lors du mélangeage est aussi réalisée à `artir de résultats obtenus `ar GPC. Avec l'ajout de la charge, la dégradation est `lus im` ortante, comme le montre le gra`hique de la Figure 36. La chute s`ectaculaire de la masse molaire en `oids en fonction du taux de charge ne `eut `as être la seule conséquence d'une augmentation du micro-cisaillement induit `ar les `articules. L'adsor`tion `référentielle des grandes chaînes sur la silice `eut modifier la distribution des masses molaires. Cette hy`othèse `eut être vérifiée en com`arant les distributions de masses. Il faut savoir que les chaînes macromoléculaires ayant une forte Mw (g/mol), c'est à dire les macromolécules les `lus larges, se lient `référentiellement à la charge selon Meissner [MEI 74] et Leblanc [LEB 01]. Les résultats des masses molaires obtenues sont faussés `uisqu'ils corres` ondent à la matrice de SBR mais ne `rennent `as en com` te le SBR `hysisorbé à la charge.

Les gra`hiques (Figure 37, Figure 38) suivants `rouvent une stabilité du système chargé a`rès la fin de la mise en forme, ainsi que la stabilité face au vieillissement a`rès la mise en forme des échantillons (fabrication et `ressage). Le `ressage est effectué à 100°C durant 15 minutes environ.



Figure 37 : Influence du pressage des échantillons sur le module de conservation G'



fréquence (rad.s-1)

Figure 38 : Observation de la stabilité de l'échantillon en fonction du temps après la mise en forme

Bien que Choï et son équi` e [CHO 01] aient ` récédemment avancé le fait que les interactions charge – matrice évoluaient a` rès la mise en œuvre des échantillons, nous ` résentons ici une stabilité de nos essais dans le tem` s. En effet, ces deux gra` hiques nous ` ermettent de conclure qu'il est ` ossible de réaliser des mélanges, ` uis de les analyser a` rès leur mise en forme ` uisque l'allure du module G' semble indé` endante de la durée du ` ressage et du tem` s de mesure a` rès la mise en forme de l'échantillon. La légère dégradation mesurée ` ar

GPC n'est `as observable avec l'outil rhéologique : la dégradation est négligeable. Ce`endant, afin de `révenir toute évolution des échantillons (taux d'élastomère lié, structuration du réseau de charge, ...), les essais seront conservés au congélateur à une tem`érature voisine de -20°C.

En conclusion, ce `aragra`he a `ermis de montrer une légère dégradation de la matrice lors du mélangeage avec la silice. Toutefois la stabilité du nanocom`osite face au `rocédé de `ressage et à la conservation des échantillons a été démontrée. La conservation des échantillons à froid (-20°C) `ermet d'éviter des évolutions des interactions charge – matrice.

# 1.3 L'Agent de couplage : le TESPT

L'agent de cou`lage utilisé dans le cadre de l'étude est le TESPT aussi a``elé bis[3-(triethoxysilyl)`ro`yl]`olysulfure et dont le nom commercial est le Si<sup>69</sup> <sup>®</sup>. Ses données `hysico-chimiques et sa formule semi-dévelo``ée sont res`ectivement fournies dans le Tableau 8 et la Figure 39.

$$\begin{array}{c|c} OC_{2}H_{5} & OC_{2}H_{5} \\ | & | \\ C_{2}H_{5}O-Si-(CH_{2})_{3}-S_{x}-(CH_{2})_{3}-Si-OC_{2}H_{5} \\ | & | \\ OC_{2}H_{5} & OC_{2}H_{5} \end{array}$$

Bis(triethoxysilylpropyl) polysulfide,  $\overline{x} = 3.70$ 

#### Figure 39 : Formule semi-développée du TESPT

Le nombre moyen d'atome de soufre `ar molécule de TESPT est de 3,7. Cet agent de cou` lage TESPT sera le seul agent de cou` lage utilisé lors de nos essais de mélangeage entre silice et SBR.

Paramètres physico chimiques	Unité	Méthode ou norme utilisée	Valeur
Taux de soufre	%	Méthode Evonik	22,5
Masse volumique	g/cm <sup>3</sup>	DIN51757	1,10
Masse molaire en nombre,GPC	g/mol	-	532
Sous produits, GC	%	ISO 787-2	< 3,5
Nombre moyen d'atome de soufre, HPLC	-	ASTM D 6844	3,70

Tableau 8 : Données physico-chimiques de l'agent de couplage TESPT fourni par Evonik Degussa Gmbh

# 2. Procédé de mélanges

# 2.1 Le mélangeur interne

Afin de réaliser les mélanges de silice et de SBR sur la base de ceux s'effectuant dans de volumineux mélangeurs industriels chez MICHELIN, nous utilisons à l'IMP@UJM un mélangeur interne rhéomix HAAKE 600.

Un mélangeur interne est un dis`ositif ex`érimental fonctionnant de manière discontinue. Il `ermet d'étudier des `rocédés comme le mélange de `olymères ou leur renforcement, la `lastification, le com`oundage ou encore les modifications chimiques de `olymères [WHI 06]. On `eut le considérer comme un réacteur fermé muni d'un obturateur à `iston. Le `iston obturateur `ermet de tasser le mélange, qui au début du mélangeage contient encore un volume d'air à chasser, et de maintenir la matière dans le cham` des rotors (Figure 40). Un mélangeur interne `ermet l'étude de milieux sans solvant et relativement visqueux. Il est idéal `our simuler les mélangeurs de l'industrie tout en `ermettant un recueil des données (cou` le, tem`ératures, ...). Un contrôle de la tem`érature est fait grâce à un système com`osé d'air com`rimé soufflé `our refroidir la chambre [COL 04] et un système de chauffage électrique.



Figure 40 : Schéma de principe d'un mélangeur interne extrait de [COL 04]

La com' lexité de l'écoulement dans le mélangeur assure l'homogénéité de la distribution des ingrédients du mélange. Celle-ci est en général associée au 'assage au « large » entre la cuve et les rotors. La dis'ersion est maximale lors du 'assage de la matière au « fin » entre les rotors. Dans les zones mortes, le travail de mélangeage est réduit. Notons que la vitesse des rotors est limitée 'ar le fait qu'une tro' grande augmentation de celle–ci entraînerait une augmentation tro' im'ortante de la tem'érature due à l'auto-échauffement du mélange. La forme des rotors est donc un 'aramètre clef 'our une distribution efficace [WHI 06].

Les conditions de mélangeage utilisées chez MICHELIN sont différentes de celles utilisées à l'IMP@UJM en termes de taux de cisaillement et de tem`érature de mélangeage. Les rotors tournent en contra-rotatifs ce qui `ermet un échange de la matière entre les deux zones distinctes du mélangeur. Dans le mélangeur interne dis`onible à L'IMP@UJM, le taux de cisaillement est maîtrisé à `artir de la vitesse de rotation des rotors selon la loi suivante:

# [Taux de cisaillement] $\gamma^{\cdot}$ (s<sup>-1</sup>) = nombre de rotation par minute (rpm) \* 0.5656716 (14)

On notera qu'un seul rotor tourne à la vitesse indiquée en « r` m ». L'autre tournant en effet à une vitesse inférieure, cela ` ar souci d'o` timisation du mélangeage et d'échange de matière. Le volume de la chambre de mélangeage du HAAKE 600 est de 70 cm3. Pour ex`loiter au mieux les ca` acités de ce mélangeur interne en termes de cisaillement et de mélangeage, la chambre est rem` lie à 70% du volume libre de la cuve.

Lors du mélangeage, la tem` érature des ` arois de la chambre, la tem` érature du mélange, le cou` le en N/m, la vitesse de rotation des rotors sont contrôlés ou enregistrés. Ces données ` ermettent d'obtenir quelques informations sur le mélangeage (auto échauffement, diminution

du cou`le ...) et sont ex`loitées dans un but de caractérisation des mécanismes de dis`ersion de la silice.

# 2.2 Protocole de mélangeage

Plusieurs `rotocoles de mélangeage ont été `réalablement testés et étudiés lors de notre étude afin de s'a` `rocher au mieux des conditions de mélangeage de MICHELIN. Le `rotocole doit aussi être ré` étable et assez sim` le afin de `ouvoir aisément caractériser et com` arer les nanocom` osites obtenus. Les mélangeages de silice et de SBR sont faits avec un contrôle de la tem` érature, alors que chez Michelin ils sont réalisés dans des conditions quasiadiabatiques.

Lors du mélange de silice dans le SBR, le `rinci` e est d'effectuer un court `ré-malaxage du SBR `uis d'introduire la silice dans la chambre. Ainsi le `rotocole em`loyé `our le mélange de silice et de SBR est le suivant :

- Introduction étalée du SBR durant 20 secondes
- Fermeture de l'entonnoir de la chambre
- 40 à 50 secondes de `ré-malaxage
- Ouverture de l'entonnoir de la chambre
- Introduction étalée de la silice durant 20 à 30 secondes
- Fermeture de l'entonnoir de la chambre = tem`s ZERO du mélangeage

# <u>Remarques importantes</u> :

- Le tem's de mélangeage a été défini comme le tem's à `artir duquel le `iston de fermeture de la chambre est en `osition basse en fin d'introduction de la silice. C'est le tem's à `artir duquel il n'y a `lus d'intervention manuelle de l'o` érateur. En réalité, le début effectif du mélangeage n'est `as à ce tem's ZERO mais dès les `remières micro` erles de silices introduites dans la chambre du mélangeur interne c'est à dire environ 30 secondes avant le tem's ZERO.
- Les taux de charges sont donnés en fraction massique.

Le `rotocole utilisé est `résenté `récisément sur la frise chronologique de la Figure 41. Il com' rend un contrôle de la tem' érature de mélangeage et des tem' s d'ouverture / fermeture de l'entonnoir. L'objectif est d'avoir la `ossibilité de com`arer les résultats des différents essais entre eux, `uisque ces derniers sont réalisés selon un `rotocole `récis et unique.



Figure 41 : Frise chronologique représentant les étapes lors du mélangeage

Les `aramètres tels que l'influence du tem`s de mélangeage, l'effet du taux de charge, le rôle de la tem' érature de mélangeage ou encore le taux de cisaillement utilisé ' ermettent d'étudier les différents `hénomènes de dis`ersion mis en jeu. Sur la Figure 42 qui re`résente la variation du cou' le et de la tem' érature en fonction du tem's de mélangeage, on étudie un essai à 10 min de mélangeage et 30% massique de silice Z1165MP.



temps de mélangeage (en secondes)

Figure 42 : Evolutions des paramètres de mélangeage pour un essai, 30% massique Z1115MP

Sur cette Figure 42, la courbe corres' ondant à l'évolution de la tem' érature en fonction du tem's se décom'ose en trois zones distinctes :

- Une diminution de la tem`érature qui corres`ond à l'introduction du SBR à tem`érature ambiante.
- Une augmentation de la tem` érature jusqu'à la tem` érature souhaitée (130°C).
   Cette augmentation est causée non seulement ` ar les ` arois chauffées de la chambre mais aussi ` ar l'auto-échauffement. Il faut environ 300 secondes (3-4 minutes de mélangeage) ` our atteindre la tem` érature souhaitée de 130°C.
   L'auto-échauffement est ex` liqué ` ar la friction et le frottement de la matière due au cisaillement, mais c'est aussi la conséquence de la dis` ersion de silice dans le SBR qui libère une très faible énergie. Cet auto-échauffement est ` ro` ortionnel à la viscosité du système.
- Le contrôle de la tem` érature à ` lus ou moins 5°C.

Sur la Figure 42, l'auto-échauffement de la matière `ermet dans un `remier tem`s une augmentation de la tem` érature jusqu'à la tem` érature de fabrication souhaitée. Par la suite, le mélange est alternativement refroidi ou chauffé afin d'obtenir un régime `ermanent autour de la tem` érature souhaitée (`lus ou moins 5°C). Cette variation de la tem` érature entraîne une faible influence sur la viscosité de la matrice `uisque le SBR dis` ose d'une faible énergie d'activation. Ainsi, les contraintes hydrodynamiques au sein du mélange sont faiblement `erturbées. Le cou` le de mélange est maximum `our un tem`s corres` ondant au tem`s ZERO.

# 3. Méthodes de caractérisation de l'état de dispersion du nanocomposite

# 3.1 Microscopie électronique en transmission

Dans notre cas d'échantillons SBR / silice, nous obtenons des cou`es fines d'une cinquantaine de nanomètres environ. Elles sont obtenues au microtome et à froid (-75°C à l'aide d'azote liquide). Cette tem`érature de -75°C est choisie car bien inférieure à la tem`érature de transition vitreuse du SBR (-30°C). Il est en effet `lus aisé de cou` er finement à une tem`érature inférieure à la Tg car le matériau est `lus dur (`lus vitreux et moins ductile). Nous sommes obligés d'obtenir ces fines é`aisseurs afin d'observer convenablement l'échantillon en 2D et non en 3D : si la cou` e analysée est tro` é`aisse on évalue mal la dis`ersion à cause du `hénomène de `rojection. Il faut que la cou` e recueillie soit au

maximum à 60 nm d'é aisseur `uisque la taille des `lus `etits agrégats de silice est de l'ordre de 50 nm. L'a` `areil utilisé `our réaliser ces cou` es est un ultra-cryomicrotome et les observations sont effectuées à l'aide d'un microsco` e électronique à transmission (MET) du Centre de Microsco` ie Electronique Sté` hanois (CMES).

Les images MET ont obtenues en cham' clair avec une tension d'accélération de 200 KVolt dans un microsco' e électronique à transmission HITACHI H800-3. Le grandissement 'ouvant varier de (x 5 000) à (x 200 000). Le MET 'ermet d'analyser la dis'ersion à 'lusieurs échelles microsco' iques 'our chacun des échantillons dis'onibles. Ainsi, à 'artir des clichés réalisés à différentes échelles, les agglomérats (1 à 100  $\mu$ m) et les agrégats (40 – 100 nm) sont observés au sein de la matrice de SBR. En observant les images obtenues (Figure 43), la silice est sombre (absor' tion des électrons) alors que la zone claire corres' ond à la matrice SBR (diffusion des électrons).

Les images MET obtenues sont `remièrement binarisées `ar l'intermédiaire du logiciel d'image Gim` (utilisation de calques). Ensuite, les images sont analysées via le logiciel de traitement de l'image ImageJ, celui-ci `ermet de donner les caractéristiques (`érimètre, rayon, forme) de chacune des `articules. Le logiciel ImageJ `ermet ainsi d'a` `liquer une analyse quantitative `our chacune des images obtenues et de com` arer l'évolution de la mor`hologie des nanocom` osites. Le classement des données obtenues via le logiciel image J `our les agrégats ou agglomérat est effectué : les rayons moyens sont déterminés.

La Figure 43 nous montre le travail de binarisation des agrégats réalisé sur un cliché obtenu en MET.



Figure 43 : Exemple te traitement d'image (silice Si153 – 10min) par le logiciel GIMP

Comme le montre la Figure 43, lors du traitement des clichés obtenus via le logiciel Gim`, seuls les agrégats isolés sont analysés. Le rayon moyen calculé est donc le rayon des agrégats et non ` as celui de clusters d'agrégats.

Dans le but de réduire l'incertitude sur les mesures des rayons moyens des agrégats, on multi`liera les `hotos MET afin d'obtenir une étude statistique lors de cette caractérisation des agrégats ou des agglomérats.

Pour chacun des essais réalisés, les rayons moyens en nombre Rn et en surface Rs sont les `lus re`résentatifs. L'incertitude de ces valeurs doit être déterminée. A `artir d'un échantillon dont la `hotogra`hie était de bonne qualité (bonne résolution, dissociation correcte entre les formes : agrégats `arfaitement isolés), le rayon moyen Rn est déterminé. Selon un intervalle de confiance à 95% d'a`rès la loi de Fisher Student, il est estimé que l'incertitude de la mesure du Rn est de 8.9%. Sachant que l'image était de bonne qualité, l'incertitude de l'analyse doit être augmentée `uisque des qualités d'images amoindris `euvent être envisagées. A cela, il faut aussi `rendre en com`te l'incertitude de la mesure due à l'a``areillage de microsco`ie électronique en Transmission. On estime finalement l'incertitude des rayons moyens déterminés (Rn et Rs) égale à 20% de la valeur ex`érimentale calculée. Ainsi, lors de la com` araison de deux essais, la différence entre deux mesures de Rn doit `résenter un écart relatif de `lus de 20% des valeurs mesurées afin que la différence entre les Rn des échantillons soit considérée significative.

# 3.2 Taux d'élastomère lié à la charge

Le `rotocole utilisé `our déterminer le taux d'élastomère lié d'un seul échantillon est une extraction de la matrice SBR non liée `ar le Tétrahydrofurane (THF) :

- utilisation de 5 tubes à essais `our une série de 5 essais mesurés de façon à obtenir un écart ty` e significatif
- sélection d'un échantillon de masse *M ech* issu du mélangeage SBR / silice
- dissolution de la matrice dans le THF (1<sup>er</sup> lavage) `ar mise en solution de l'échantillon
- décantation `uis centrifugation
- élimination du solvant
- ajout du THF neuf  $(2^{eme} lavage)$

- deuxième décantation `uis centrifugation
- deuxième élimination du solvant
- réalisation de quatre lavages THF au total
- séchage du matériau obtenu : silice envelo``ée dans l'élastomère lié
- calcul du taux de caoutchouc lié (%BdR) `ar `esée.
- l'écart ty` e de la série de %BdR obtenu est déterminé, ` ermettant ainsi le calcul d'une incertitude selon la loi de Student :

$$incertitude = \frac{facteur \ de \ Student \times \sigma}{\sqrt{n}}$$
(15)

- $\checkmark$  σ est l'écart ty` e de la série de données %BdR mesurées
- ✓ n est le nombre d'essais réalisés
- ✓ le facteur de Student est choisi avec un niveau de confiance à 95%

Le Tableau 9 montre un exem`le du relevé de masses nécessaires au calcul du taux de caoutchouc lié `our un échantillon de silice Z1115MP.

	essai 1	essai 2	essai 3	essai 4	essai 5	Moyenne	Ecart type	Incertitude
masse tube (g)	3,452	3,4486	3,5035	3,5393	3,5046			
masse tube + BdR + silice (g)	3,4966	3,4944	3,5523	3,5906	3,5475			
masse échantillon (g)	0,1245	0,1352	0,1411	0,1408	0,1236	0,133	0,009	
masse receuillie (silice + BdR) (g)	0,0446	0,0458	0,0488	0,0513	0,0429			
fraction massique silice	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3			
masse théorique de silice	0,0374	0,0406	0,0423	0,0422	0,0371			
BdR (%)	8,3	5,5	6,6	9,2	6,7	7,3	1,5	1,8

### Tableau 9 : Exemple de résultats sur le taux d'élastomère lié

Les mesures du taux d'élastomère lié ont été réalisées `our chacun des essais concernés et `ermettent une caractérisation directe des interactions charge-matrices.

## 3.3 Rhéologie dynamique

Le rhéomètre utilisé à l'IMP@UJM est un « Anton Paar MCR301 ». Il `ermet de contrôler trois `aramètres qui sont la fréquence d'oscillation angulaire du `lateau, l'am`litude d'oscillation et la tem`érature.

Les mesures rhéologiques à l'état fondu sont réalisées à `artir des mélanges obtenus en mélangeur interne. Le rhéomètre Anton Paar MCR301 est à contrainte im`osée mais il est utilisé en mode déformation im`osée. Une configuration de ty` e `lan-`lan a été utilisée avec un diamètre de `lateau de 25 mm. L'entrefer est com`ris entre 1.8 et 2.5 mm. Les `astilles de 25 mm sont faites à `artir des échantillons obtenus en mélangeur interne. Ces derniers sont mis en forme `our former les `astilles avec une `resse hydraulique à 100°C dans un moule d'environ 2 mm d'é aisseur. Le `ressage est effectué sous 150 bars `endant 15 minutes. Les `astilles sont décou` ées et `lacées dans le rhéomètre à 100°C. A` rès mise en tem` érature de l'échantillon, le `lateau su` érieur est descendu jusqu'à obtenir une force normale de quelques Newtons ( $\approx 10$  N) `our assurer le bon contact du `lateau avec l'échantillon. Une fois l'entrefer fixé, la stabilisation de la force normale est attendue (tem`s d'attente voisin des 30 minutes). En a` liquant ce `rotocole `récis, le rhéomètre utilisé `ermet deux ty` es d'essais classiques, en rhéologie dynamique linéaire ou non linéaire, visant à caractériser les systèmes chargés : le balayage en fréquence et le balayage en déformation.

# 3.3.1 Balayage en déformation

En général, en dessous d'une déformation critique  $\gamma_c$ , les `ro`riétés rhéologiques d'un matériau viscoélastique sont indé`endantes de la déformation (com`ortement viscoélastique linéaire ou newtonien) [SUZ 04]. Au-delà  $\gamma_c$ , le com`ortement du matériau est non-linéaire et les modules diminuent. Ainsi `our caractériser le com`ortement viscoélastique, on commence `ar mesurer la dé`endance à l'am`litude de la déformation des modules de conservations et de `ertes (G' et G''). Dans notre cas d'élastomères chargés, cet essai nous `ermet de com` arer les différentes ré`onses caractéristiques (sur G' et G'') de l'état de dis`ersion de la charge en fonction des essais étudiés.

Un `rotocole `récis a été a``liqué lors des essais effectués en rhéologie non linéaire (balayages en déformation) :

- tem` érature à 100°C (système chargé en fondu, étude des interactions charge-charge),
- fréquence im`osée à 1 rad/s,
- balayage 0.01% à 100% `our les taux de déformations (am` litude d'oscillations),
- stabilisation de la contrainte normale a``liquée sur l'échantillon entre 5 N et 15 N.

Le gra`hique de la Figure 44 montre que le SBR `résente un com`ortement linéaire jusqu'à une déformation voisine de 30%. Les `olymères ou élastomères fondus s'éloignent de la linéarité à des taux beaucou` `lus hauts (30 ou 40% `ar exem`le) alors que le com`ortement des systèmes chargés devient classiquement non linéaire dès 1%.



Figure 44 : Balayage en déformation : modules G' et G'', SBR seul

# 3.3.2 Balayage en fréquence

A l'occasion d'un balayage en fréquence, les mesures sont effectuées `our une tem` érature et une am` litude d'oscillation constantes.

Le `rotocole choisi est le suivant :

- tem` érature fixée à 100°C
- am` litude de déformation fixée à 0.1% corres` ondant au domaine linéaire du système étudié.
- balayage en fréquence décroissant de 100 à 0.004 rad/s

La Figure 45 montre un exem' le de balayage en fréquence ' our un échantillon d'un système chargé à 30% massique ' ar la silice ' ilote Si170. Les données obtenues sont les modules de ' erte et de conservation (G'' et G'), le facteur de ' erte (G''/G') et la viscosité com' lexe. Ces valeurs caractérisent les ' ro' riétés rhéologiques du nanocom' osites. Pour chacun des essais réalisés, nous faisons des mesures de s' ectrosco' ie mécanique. Celles-ci ' ermettent de caractériser la structure du réseau de charge (cinétique, force, ...).



Figure 45 : Données obtenues à partir d'un balayage en fréquence, 30% massique de Si170

Selon la Figure 45, dans le cas d'une dis`ersion de charges dans une matrice élastomère, le module de conservation G' `résente un `lateau significatif (que nous définissons comme le module Ge) à basse fréquence. De `lus, cette valeur du `lateau est très sensible à l'état de dis`ersion et à la nature de l'interaction entre les charges. Le module de `erte G'' est lui aussi affecté `ar le réseau de charge [SUZ 04, CAS 10] mais il est `lus difficile d'obtenir des informations directes sur la structure à `artir de cette grandeur. Ainsi, nous nous focalisons sur l'interaction charge-charge `ar la mesure du module G' aux basses fréquences à 100°C.

#### 3.4 Spectroscopie FTIR

L'analyse IR est effectuée en ATR, c'est à dire en réflexion. Il aurait été `ossible de travailler en s`ectrosco` ie infra rouge en transmission avec des couches d'échantillons très minces. La silice ou les autres com`osés absorbent le rayonnement Infra Rouge. Une analyse dans le `roche Infra Rouge aurait aussi `u être envisagée. Le s`ectre de l'agent de cou` lage TESPT est donné dans la Figure 46 suivante :



Figure 46 : Spectre FTIR de l'agent de couplage TESPT

Le s'ectre du SBR est donné dans la Figure 47 :



Figure 47 : Spectre FTIR du SBR

Les bandes caractéristiques de l'agent de cou`lage, de la silice du SBR sont relevées dans le Tableau 10.

Agent de couplage	silice	SBR
Bande à 1075 $\text{cm}^{-1}$ :	Bande à 500 cm <sup>-1</sup> · liaison	Bande à 1630 cm <sup>-1</sup> : liaison
grou` ements Si-0-R	Si $O$ Si $($ onto silovanes $)$	C=C (alcènes, vibrations
(alkoxysilane)	SI-O-SI ( OIIIS SIIOXalies)	d'élongation)
$Si-CH_2$ à 790 cm <sup>-1</sup>	Si-OH à 3600 cm <sup>-1</sup>	=C-H à 3000 cm <sup>-1</sup>

Tableau 10 : Bandes caractéristiques de nos matériaux en spectroscopie FTIR

En s' ectrosco' ie FTIR, la silice et les SBR sont des com' osés facilement analysables ' uisque ' eu de bandes d'absor' tions les caractérisent sur leurs s' ectres res' ectifs en transmittance. Ainsi, il sera aisé de vérifier que les mélanges sim' les entre le SBR et la silice donnent des nanocom' osites sans réaction chimique, c'est à dire qu'aucune nouvelle bande d'absor' tion ne sera visible sur le s' ectre FTIR d'un mélange SBR + silice. La s' ectrosco' ie FTIR ' ermettra aussi dans un second tem' s de mettre en évidence la chimisor' tion de l'agent de cou' lage sur la silice au cours du mélangeage. Dans le cas d'une réaction chimique entre le SBR et le TESPT, les intensités des bandes d'absor' tion visibles sur le s' ectre FTIR obtenu seront modifiées.

La s'ectrosco' ie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) en tant que technique d'analyse est utilisée en com' lément des travaux effectués sur le taux d'élastomère lié afin de re' résenter les interactions charge - matrice.

# <u>CHAPITRE 3 : Etude cinétique de la</u> <u>dispersion</u>
# Chapitre 3 : Etude cinétique de la dispersion

Une caractérisation du système chargé en fonction du tem's de mélangeage est im'ortante afin de quantifier la cinétique de dis'ersion, 'our une sus'ension chargée en silice dans une matrice SBR. L'objectif de ce cha'itre est ainsi la caractérisation de l'état de dis'ersion en fonction du tem's de mélangeage. L'idée est de réaliser divers essais afin de com'rendre l'im'act de la stratégie de mélange sur la cinétique et la qualité de la dis'ersion 'ar l'intermédiaire des descri'teurs de dis'ersion obtenus et des caractérisations 'hysicochimiques des silices. Dans ce cha'itre, on se concentre sur les données brutes obtenues à 'artir des descri'teurs de dis'ersion.

# 1. Caractérisation du nanocomposite au cours du temps de mélange

Dans cette `artie, les silices industrielles ZEOSIL de Rhodia sont étudiées : la Z1115MP et la Z1165MP, ainsi que les silices non industrielles. Tous les mélanges sont réalisés `our 30% massique de silice et les descri`teurs de dis`ersion sont s`écifiquement étudiés. Les corrélations entre les méthodes de caractérisation sont aussi discutées.

# 1.1 Caractérisation de la dispersion par l'outil rhéologique

La Figure 48 montre l'évolution des modules de conservation G' en fonction de la fréquence `our `lusieurs tem`s de mélangeage. Ces mesures rhéologiques mettent en évidence deux ty`es d'interactions dans le système. A haute fréquence la ré`onse du matériau à la déformation corres` ond aux interactions hydrodynamiques charge-matrice alors qu'à basse fréquence il s'agit d'une ré`onse du réseau de charge (interaction charge – charge) ; `uisque `our chacun des mélanges, le module de conservation G' `résente un `lateau caractéristique du réseau de charge.



Figure 48 : Module de conservation G' (balayages en fréquence) à divers temps de mélange, Z1165MP

Au sein des nanocom`osites, un réseau `ercolant de `articules en contacts donne un com`ortement de ty`e solide élastique. D'un `oint de vue de la ré`onse rhéologique, un seuil de `ercolation `eut être déterminé à `artir d'une certaine fraction volumique de charge c'est à dire le `ourcentage de charge à `artir duquel le `lateau a` `araît.

La Figure 48 montre qu'il n'y a `as de zone d'écoulement visible sur G' aux basses fréquences contrairement aux `olymères non chargés ou faiblement chargés. On observe `lutôt un début de `lateau secondaire aux basses fréquences. Celui-ci caractérise la contribution élastique du réseau de charge et le module Ge est défini comme la valeur du module associé à ce `lateau, c'est-à-dire la quantité et l'intensité des interactions charge – charge. Le module Ge est donc le reflet du nombre et de l'intensité des interactions charge – charge au sein du système chargé. Il est modélisé à l'occasion du cha`itre 4.

Le com' ortement des interactions hydrodynamiques à haute fréquence lors de l'évolution des module G' (Figure 48) et G'' est étudié. Une diminution de la valeur des modules à haute fréquence est notée lorsque le tem's de mélangeage augmente. Cela signifie une évolution des interactions charges-matrices au cours du mélangeage. Néanmoins, les interactions hydrodynamiques sont `résentes `our toutes les fréquences, mais masquées `ar les forts effets des interactions charge-charge. Cette évolution est quantifiée `ar les mesures du taux d'élastomère lié.



Figure 49 : Mesure du facteur de perte tan ô, en fonction de la fréquence, 30% massique Z1165MP

D'un `oint de vue `hénoménologique, la Figure 49 indique qu'il existe deux ty`es d'allure selon le système chargé étudié `uisque les allures à 15, 25 et 50 minutes sont différentes de celles observées à 5 et 7 minutes. Ces deux grou`es distincts de systèmes chargés témoignent d'une évolution de la structure du réseau au cours du mélangeage.

L'évolution du module Ge en fonction du tem`s de mélangeage va `ermettre de suivre l'état de dis`ersion à travers les interactions charge - charge. La variation du module Ge en fonction du tem`s de mélangeage est re`résentée dans la Figure 50.



Figure 50 : Variation du module Ge en fonction du temps de mélangeage pour les silices industrielles

Il est observé, `our les silices industrielles, une évolution du module Ge au cours du tem`s de mélangeage en trois éta`es bien distinctes. Cette évolution est sur`renante`uisqu'elle `résente une `hase de croissance du module Ge jusqu'à 5~7 minutes de mélange `our la Z1165MP (et 2 minutes `our la Z1115MP). La deuxième éta`e corres` ond à la diminution du module Ge jusqu'à 15~20 minutes et la troisième et dernière éta` e indique une stabilisation finale du module Ge. Au moins deux `aramètres doivent définir le module Ge au cours du tem`s de mélangeage. Nous cherchons à définir ci-a` rès ces deux `aramètres.

Lors de la `hase de croissance du module Ge, au moins l'un des deux `aramètres augmente. A l'inverse, `our une décroissance du module Ge, cela indique une décroissance `our au moins l'un des deux `aramètres. Il est `lausible que les deux `aramètres évoqués ci-dessus soient res` ectivement reliés au nombre d'objets du système chargé et à leur énergie d'interaction. En effet, à `artir du cha` itre `récédent consacré à la stabilité des matériaux, on sait que la matrice SBR n'est `as influencée `ar le mélangeage en terme de résultats rhéologiques. Par conséquent, les évolutions du module Ge au cours du tem`s résultent très `robablement des évolutions du système chargé (assemblage, interaction charge-charge et interactions charge-matrice).

Par la suite, ces hy`othèses devront être confirmées à l'aide des autres méthodes de caractérisation de la dis`ersion. Ainsi, les moments clefs de la dis`ersion tels que la ru`ture des agglomérats ou la mise en `lace de l'élastomère lié seront res`ectivement identifiés via la microsco` ie électronique en transmission et l'évolution du taux d'élastomère lié. En corrélant les analyses qui caractérisent la dis`ersion (taux d'élastomère lié, MET, ...), nous `ourrons définir des scénarii de dis`ersion.

Sur la Figure 51 re'résentant le module G'' en fonction de la déformation, on observe clairement une bosse autour de 1% de déformation jusqu'à 5 minutes de mélangeage. Une bosse avec une très faible am' litude est aussi observée 'our 7 minutes de mélange. Au-delà de ce tem's critique (entre 5 et 7 min), on retrouve un com' ortement classique caractérisé 'ar une zone de rhéo-fluidification. D'a' rès Leonov [LEO 90], cette bosse est associée à un mécanisme de désagglomération / réarrangements de la silice sous l'effet de la déformation.



Figure 51 : Mesures des modules G'' à divers temps de mélanges, balayages en déformation, Z1165MP

La bosse à 5 minutes n'a `as la même am` litude que celle observée à 2 minutes `uisque `our l'échantillon à 5 minutes, son maximum corres` ond à un taux de déformation `lus im` ortant que celui à 2 minutes. Les taux de déformation `our lesquels la bosse est visible, `euvent caractériser les agglomérats et leur cinétique de ru` ture. En effet, entre 2 et 5 minutes, l'état de dis` ersion a évolué `uisque l'allure des modules G'' n'est `as la même. C'est notamment la surface sous la bosse visible sous G'' qui a diminuée, traduisant la diminution de la taille des agglomérats ; comme Vermant l'a ex` liqué en `ubliant le fait qu'il n'y a `lus de bosses visibles une fois la désagglomération terminée [GAL 11]. Enfin, a`rès 7 minutes de mélangeage, `our les tem`s longs, on retrouve les mêmes conclusions que `our les mesures réalisées en viscoélasticité linéaire :

- l'absence de la bosse signifie la fin de la `résence d'agglomérats et traduit une amélioration de la dis`ersion.
- ✓ la diminution du `lateau sur le module G'' indique aussi que les `ertes d'énergie sont moins remarquables. L'hy`othèse d'une `résence accrue de l'élastomère lié `ermet toutefois d'ex` liquer `ourquoi les interactions chargescharges semblent réduites (Figure 52).

Cette analyse en rhéologie non linéaire confirme le tem's critique entre 5 et 7 minutes dans le mélangeage de la Z1165MP : avant c'est de la désagglomération, a'rès c'est uniquement du greffage du SBR à la charge. Nous reviendrons sur l'évolution du module G'', mesuré en régime linéaire, dans le cha' itre 4 lors de la modélisation de ce module de 'erte.

En conclusion, l'analyse rhéologique dans son ensemble suggère que la dis`ersion en termes de nombre de contacts inter`articulaires et de taille des agrégats et agglomérats est établie a`rès 7 minutes de mélange. Ainsi, la chute du module Ge(t) entre 7 et 15 minutes est assimilée à une chute ou fin de la dis`ersion. Or, cela est en accord avec la dis`arition de la bosse sur le module G'' lors de balayage en déformation (Figure 51). C'est la quantification du taux d'élastomère lié et des interactions charges-matrices qui en découlent qui `ermet de `réciser ci-a`rès les mécanismes im`liqués dans cette seconde `hase de mélangeage.

#### 1.2 Analyse des interactions charge-matrice : mesure du taux d'élastomère lié

L'interaction charge/matrice est un des `aramètres `ré`ondérants qui entrent en jeu dans la dis`ersion des charges. Ces interactions dé`endent globalement de la `hysico-chimie de la surface de la charge et de la chimie du `olymère. De `lus, les interactions entre la charge et la matrice sont res`onsables de l'adsor`tion des chaînes élastomères à la surface de la charge (caoutchouc lié) mais aussi de l'infiltration du `olymère au sein de la charge.

#### 1.2.1 Cinétique d'adsorption du SBR à la charge

En a``liquant le `rotocole défini dans le cha`itre 2, les mesures du taux d'élastomère lié en fonction du tem`s de mélangeage sont réalisées. Les valeurs, notées %BdR, sont données avec une incertitude corres`ondant à une `robabilité donnée avec un intervalle de confiance à 95% d'a`rès la loi de Fisher-Student (cf. cha`itre 2). Le gra`hique de la Figure 52 montre l'évolution des `oints en fonction du tem`s de mélangeage.



Figure 52 : Mesure du %BdR en fonction du temps de mélange, silice Z1165MP

L'évolution à `artir des `oints ex` érimentaux est modélisée selon l'équation d'évolution du taux d'élastomère lié en fonction du tem`s de mélangeage. Cette dernière est la solution de l'équation différentielle modélisant l'adsor` tion du SBR à la charge. L'adsor` tion de caoutchouc sur la silice est une loi de croissance qui `eut être modélisée selon l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d\Phi}{dt} = k.(\Phi_{\rm max} - \Phi)$$
 (16)

- $\Phi$  est le taux d'élastomère lié à la silice à un tem`s t (équivalent à la notation %BdR)
- $\Phi_{max}$  est le taux maximal d'élastomère lié à la silice
- t est le tem`s de mélangeage
- k est une constante de vitesse caractérisant la cinétique d'adsor`tion du SBR à la surface de la silice au cours du mélangeage.

La solution de l'équation différentielle est finalement :

$$\Phi(t) = (\Phi^{\circ} - \Phi \max) \times e^{-k.t} + \Phi_{\max}$$
(17)

L'équation `récédente modélise la croissance du taux d'élastomère lié en fonction du tem`s de mélangeage t. Le facteur k est déterminé `ar l'intermédiaire d'une résolution numérique à l'aide du solveur dis`onible dans le logiciel Excel. En ajustant automatiquement la constante k, le solveur `ermet un ajustement des `oints ex`érimentaux dis`onibles. C'est une

modélisation (Figure 53) qui `ermet l'obtention du taux d'élastomère lié maximale et de la constante k.



Figure 53 : Modélisation de l'évolution du %BdR=f(temps), silice Z1165MP

Le `aramètre k est une constante qui dé` end de la cinétique d'adsor` tion du SBR sur la silice (interactions charge-matrice) mais dé` end aussi de la dis` ersion des charges (interactions charge-charge). Le `aramètre k doit ainsi dé` endre de la surface accessible en charge ` ar le SBR et il ` eut être associé à une cinétique de mouvements ` ar ru` ture ou réarrangements des agrégats au sein de la silice a` rès la fin de la dis` ersion (tem` s corres` ondant au module  $Ge_{max}$ ).

## 1.2.2 Caractérisation de la nature de l'interphase par spectroscopie FTIR.

Les analyses réalisées en s'ectrosco' ie infra rouge à transformée de Fourrier sont réalisées sur la silice 'rovenant des mesures du taux d'élastomère lié. La silice analysée est donc une silice ayant 'artici' ée au mélangeage et 'rovenant des résidus de silice suite aux ex' ériences de mesure du taux d'élastomère lié. Cette silice était dans le nanocom' osite, mais la matrice a été extraite 'our ne laisser que la silice et l'élastomère lié. D'a' rès la Figure 54, on remarque qu'il est 'ossible de corréler ces analyses FTIR avec la mesure du taux d'élastomère lié car

l'augmentation de l'aire sous le `ic corres`ondant à l'absor`tion du SBR lié à la charge est équivalente à la croissance du taux d'élastomère lié.



Figure 54 : Analyse en spectroscopie FTIR de l'élastomère lié à la silice Z1165MP

Sur la Figure 54, les s' ectres obtenus à divers tem's de mélangeage sont ré'ertoriés. Pour la silice Z1165MP, la seule évolution observée sur les différents s' ectres est une a' arition de 'ics caractéristiques du SBR (bandes à 2700 ~ 3000 cm<sup>-1</sup>) à 'artir d'une minute de mélangeage. On observe ensuite une augmentation en intensité de ces 'ics du SBR. L'analyse quantitative grâce à l'intégration des 'ics corres' ond à l'augmentation du taux d'élastomère lié au cours du mélangeage. Or, celle-ci suit les mêmes évolutions (croissance 'uis stabilisation à 'artir de 20 minutes) que celles du taux d'élastomère lié en fonction du tem's de mélangeage.

L'analyse IR a``orte également une idée sur le mécanisme de greffage du SBR sur la silice. Ce greffage est d'origines `hysiques et non chimiques `uisqu'il n'y a `as de dé` lacements du nombre d'ondes des bandes d'absor`tion, caractéristiques d'une nouvelle liaison chimique entre la silice et le SBR (de ty` e C - SI). En conclusion, le `ic du SBR traduit le fait que du SBR se lie `hysiquement à la silice : le mécanisme de greffage du SBR à la silice est donc de la `hysisor` tion.

# 1.3 Rupture des agglomérats en agrégats

Lors de nos travaux, l'analyse en Microsco` ie Electronique à Transmission est utilisée ` our caractériser la mor` hologie (taille, fraction surfacique) des agglomérats au cours du tem` s de mélangeage. Ici, on s'intéresse ` articulièrement au cas de la silice Z1165MP et on cherche à vérifier en ` artie l'hy` othèse ` récédente concernant le nombre d'agrégat intervenant dans le réseau de charge, grâce aux images obtenues en MET.

## 1.3.1 Mesure de la taille des agglomérats

L'analyse des agglomérats  $(1 - 400 \,\mu\text{m})$  est réalisée afin d'obtenir une idée de la cinétique de désagglomération des silices lors du mélangeage. L'objectif de ces mesures est la quantification des agglomérats encore `résents au sein du nanocom` osite. Ainsi, à `artir de `lusieurs clichés MET réalisés à faible grandissement (com` ris entre x1000 et x10 000) ` our un même essai, il est `ossible de déterminer les `aramètres suivants concernant les agglomérats : taux surfacique moyen, aire moyenne et rayon moyen en nombre (Figure 55).





On observe que les trois `aramètres qui décrivent l'agglomérat au sein du nanocom`osite (aire moyenne, % surfacique et rayon moyen des agglomérats) diminuent significativement au début du mélangeage `our atteindre des valeurs constantes à `artir d'environ 5 minutes de mélangeage environ. Cela confirme les résultats obtenus en rhéométrie dynamique et qui laissaient `enser que 7 minutes de mélangeage corres` ondaient à la fin de la dis` ersion `our la silice Z1165MP. Ainsi les bosses `résentent sur le `lateau du module de `erte G'' à faible taux de déformation `euvent être associées à la ru` ture des agglomérats.

En résumé, il s'avère que l'étude des allures des modules de `ertes G'' mesurés lors de balayage en déformation vient confirmer l'idée d'une fin de la dis`ersion à `artir du tem`s de mélange corres`ondant au module  $Ge_{max}$ . Les bosses observées sur G'' lors de la `hase initiale de ru`ture des agglomérats corres`ondent à un mécanisme de désagglomération / réarrangements de la silice comme Leonov [LEO 90] le suggère. Il existe ainsi une corrélation entre la mesure de la taille des agglomérats et l'évolution du module de `erte G'' en régime linéaire.

## 1.3.2 Mesure de la taille des agrégats

L'analyse réalisée en Microco` ie Electronique à Transmission ` ermet d'obtenir des clichés du système chargé, dont le grandissement varie de 70 000 à 200 000. A cette échelle, les agrégats et leur arrangement sont analysés.

La seule analyse visuelle ne suffit `as `our étudier les `hotogra`hies des systèmes chargés. Nous avons recours à un traitement des images dans le but de quantifier la dis`ersion (cf. cha`itre 2). Ainsi, les rayons moyens des agrégats, leur `orosité, leur circularité et leur solidité sont des `aramètres obtenus à l'aide des logiciels de traitement d'image utilisés (Gim` et ImageJ).

Selon le Tableau 11, en observant les images à 1 et 2 minutes de mélangeage, on en déduit que l'état dis`ersion est similaire entre ces deux essais : de gros agglomérats sont observés (zones riches en silice), entourés de la matrice SBR. De `lus, il existe un très bon contraste entre la silice noire et la matrice blanche sur les clichés obtenus. L'échantillon à 5 minutes connaît une dis`ersion `lus établie que ceux à 1 et 2 minutes `uisque la taille des agrégats est `lus faible à 5 minutes. Les clichés donnent une idée de la taille des agrégats. Enfin, à `artir de 7 minutes, l'état de dis`ersion ne semble `lus évoluer visuellement. Le Tableau 11 résume

Temps de mélangeage	<u>1 minute</u>	2 minutes	<u>5 minutes</u>	<u>7–25 minutes</u>
Images MET Z1165MP (x10 000)		e.		
Images MET (x150 000)		4		
Etat de dispersion	Ru`ture des agglomérats : amélioration de la dis`ersion		Fin de ru`ture des agglomérats	Stabilisation de l'état de dis`ersion
Rayon moyen des agrégats	≈120 nm	≈80 nm	≈50 nm	≈50 nm

les informations obtenues au MET `our une observation à l'œil nu de la silice industrielle Z1165MP.

#### Tableau 11 : Bilan des informations obtenues au MET (agrégats et agglomérats), silice Z1165MP

Les résultats obtenus à `artir des logiciels Gim` et ImageJ sont ré`ertoriés sur la Figure 56. La taille des agrégats diminue au cours du tem`s de mélangeage. Cette baisse est significative (en considérant l'incertitude d'environ 20% sur ces valeurs) `uisqu'elle `asse globalement de 100 nm à 40 nm. Une fois le module Ge<sub>max</sub> atteint, c'est-à-dire à environ 5 minutes `our la silice Z1165MP, la taille des agrégats ne diminue `lus car il n'y a `lus de ru` ture de ces derniers. L'analyse TEM des agrégats montre aussi que la dis`ersion est maximale, en termes de ru` ture des agglomérats et de formation des agrégats, aux alentours de 5 minutes. Cela corrèle aux mesures rhéologiques effectuées lors de la mesure du module Ge et lors de l'analyse des balayages en déformation (modules de `erte G''), dans le cas de la silice Z1165MP. Les analyses conjointes des agglomérats et des agrégats et des agrégats tendent à `rouver une fin de leur évolution mor`hologique (taille) une fois que le tem`s corres` ondant au module Ge<sub>max</sub> est atteint lors du mélangeage.



Figure 56 : Evolution des rayons moyen Rn(t) et Rv(t) des agrégats, 30% silice Z1165MP

## 1.4 Influence de l'élastomère lié sur le module Ge

C'est l'analyse rhéologique en viscoélasticité linéaire qui nous `ermet de définir le module Ge. Celui-ci montre toute sa `ertinence `our la caractérisation du réseau de charge. Précédemment il a été avancé l'hy`othèse suivante : le nombre et l'intensité des contacts `articules–`articules définissent les valeurs du module Ge.



Figure 57 : Corrélation entre le module Ge et le taux de SBR lié, silice Z1165MP

On observe même une saisissante corrélation entre la valeur de ce module Ge et le taux d'élastomère lié dans le gra`hique de la Figure 57. La corrélation entre l'élastomère lié et le module Ge est valable une fois que la taille finale des agrégats est obtenue (Ge<sub>max</sub> atteint), c'est à dire `our un nombre de contacts entre agrégats constant. Ainsi, uniquement les `oints mesurés a` rès le module Ge<sub>max</sub> seront `ris en com` te.

Nous étudions `lus en `rofondeur la corrélation entre module Ge et taux d'élastomère lié dans le cha`itre 4 à l'aide d'une modélisation du Ge(t).

### 1.5 Bilan sur le scénario de dispersion

Au cours des `aragra`hes `récédents, nous avons utilisés les différents descri`teurs de la dis`ersion dis`onibles afin d'obtenir des données `récises caractérisant le système chargé au cours du mélangeage. Dans ce `aragra`he, l'objectif est de com`iler les résultats afin d'en déduire un scénario de dis`ersion global.

Concernant la silice Z1165MP à 30% massique, dans la Figure 53, il est observé une augmentation du taux d'élastomère lié au cours des 20 `remières minutes de mélangeage `uis une stabilisation à un taux de caoutchouc lié maximal. Cela indique que la surface dis`onible, `our les chaînes de SBR, augmente au cours des 20 `remières minutes de mélangeage `uis qu'elle n'évolue `lus. En corrélant ces résultats avec ceux de les Figure 55 et Figure 56, il est observé que les tailles des agglomérats et des agrégats diminue lors des `remières minutes de mélangeage `our atteindre une taille finale à `artir de 5 minutes. Cette observation est suffisante `our ex` liquer la croissance du taux d'élastomère lié lors des 5 `remières minutes de mélange, mais ne `ermet `as de conclure `our l'augmentation du %BdR entre 5 et 15 minutes de mélange. En effet, de 5 à 20 minutes, le taux de caoutchouc lié augmente malgré la stabilisation de la taille des agrégats et la fin de la désagglomération. Il y a donc une création de surface dis'onible sur la silice 'ar l'intermédiaire de mouvements et réarrangements induits `ar le cisaillement, entre les agrégats formant le réseau de charge. Par conséquent, cette réorganisation de la silice `ermet à l'élastomère de s'engouffrer entre deux agrégats afin de former l'inter` hase de caoutchouc lié à la silice. Or, comme on l'a vu dans la littérature [LEB 01] l'élastomère lié réduit les interactions charge-charge.

Selon les résultats obtenus en MET `uis en rhéologie linéaire, le réseau de charge est établi à `artir du maximum de dis` ersion corres` ondant à la fin de la désagglomération des silices et à l'obtention de la taille finale des agrégats à `artir du tem` s critique corres` ondant au module  $Ge_{max}$  (entre 5 et 7 minutes `our la Z1165MP) selon la Figure 50. Cela est mis en évidence `ar le fait que la force du réseau de charge diminue au cours du tem` s de mélangeage : les interactions charge – charge sont moins forte et `erdent en élasticité. La fin de la désagglomération est confirmée `ar les balayages en déformation obtenus en rhéologie non-linéaire.

L'évolution du module Ge (Figure 50) résulte donc d'une com'étition entre 2 mécanismes. Le `remier corres` ondant à l'éclatement des agglomérats de silice en agrégats, c'est à dire au nombre de contact créés entre les agrégats (ce qui est montré `ar le MET). Alors que le second mécanisme est l'adsor` tion de SBR à la charge `rouvée `ar l'évolution du %BdR(t) et associée à la diminution de l'énergie d'interaction entres les agrégats.

La croissance du module Ge aux tem's courts de mélangeage (0 à 5 minutes) corres' ond à l'augmentation du nombre d'agrégats formés lors de la désagglomération de la silice, entraînant ainsi une croissance du nombre de contacts entre agrégats lors de la mise en 'lace du réseau de charge. Une fois le module Ge maximum atteint (noté  $Ge_{max}$ ), le module Ge(t) diminue de façon continue. Cela 'ermet de conclure que la 'hysisor' tion du SBR sur la surface de la silice ne modifie 'as le nombre de contacts entre les agrégats du réseau de charge mais 'ermet une diminution de l'énergie d'interaction entre les agrégats formant le réseau de charge. En effet, l'énergie d'interaction entre les agrégats corres' ond à une interaction 'olaire - a' olaire du ty' e charge - matrice qui est bien 'lus faible que les interactions initiales 'olaire - 'olaire qui sont du ty' e charge - charge.

Les résultats obtenus lors des caractérisations en rhéologie linéaire ou non-linéaire et du taux d'élastomère lié corrèlent `arfaitement avec les analyses en microsco` ie électronique à transmission. L'étude com` lète de la silice Z1165MP, en re` renant les données obtenues à `artir des descri` teurs de dis` ersion, ` ermet de définir le scénario et la cinétique de dis` ersion au cours du mélange.

Le Tableau 12 résume l'évolution de la dis`ersion au cours des éta`es de dis`ersion. Ce scénario`eut être généralisé aux silices de la même famille que la Z1165MP (silice Z1115MP `ar exem`le).

<u>Temps de</u> <u>mélangeage</u>	0 – 7 minutes	5 – 15 minutes	15 - 20 minutes
<u>Schéma de</u> dispersion			
<u>Etat de la</u> dispersion	Rupture des agglomérats : augmentation de la surface disponible en silice	Réarrangements des agrégats sans rupture	Stabilisation du %BdR car la surface de la silice disponible au SBR lié a atteint son maximum
<u>Etat du Bound</u> <u>Rubber</u>	%BdR en périphérie de l'agglomérat et des agrégats	Le %BdR se crée suite aux mouvements des agrégats causés par le cisaillement	Fin du mécanisme de physisorption du SBR à la charge

Tableau 12 : Résumé des scénarios et mécanismes de dispersion de la silice Z1165MP

En résumé, la surface dis`onible, `our les chaînes de SBR, augmente au cours des `remières minutes de mélangeage; `uis le %BdR(t) n'augmente `lus lorsque le tem`s (t %BdRmax) corres` ondant à l'obtention du taux maximal d'élastomère lié est atteint. Ce` endant, à ` artir des images obtenues en MET, il est clairement observé que la dis`ersion ne semble `lus évoluer à `artir du tem`s ( $t_{Ge max}$ ) corres`ondant au maximum du module Ge(t). Le taux d'élastomère lié augmente à cause de la ru`ture de la silice lors des `remières minutes de mélangeage `our t < t  $_{Ge max}$ . Ensuite, `our t  $_{Ge max}$  < t < t  $_{\% BdRmax}$ , le taux d'élastomère lié augmente malgré la stabilisation de la taille. Lors de cet intervalle de tem's  $t_{Gemax} < t < t$ "BdRmax, il y a une création de surface dis`onible causée `ar le cisaillement entraînant la réorganisation des agrégats. Il a été `rouvé en MET que cela ne corres`ond `as à une diminution du nombre de contact entre agrégats, mais cette création de surface `ermet à l'élastomère de s'engouffrer entre deux agrégats afin de former d'avantage d'élastomère lié. C'est l'augmentation du %BdR a' rès le Ge<sub>max</sub> qui ex' lique clairement 'ourquoi le module Ge diminue (Figure 50) a' rès le Ge<sub>max</sub> : les interactions agrégats – agrégats dans le réseau de charge sont rem' lacées au court du tem's 'ar des interactions SBR lié - SBR lié beaucou' moins fortes. A `artir de ce moment clef (t %BdRmax) corres`ondant au greffage com`let du SBR 'uisque toute la surface de la silice accessible 'ar le SBR est recouverte ; à cause de

l'encombrement, il y a saturation en SBR 'hysisorbé sur la surface des silices. Pour  $t > t_{BdRmax}$ , le mélange a atteint son état final 'uisque la taille des agglomérats et le taux d'élastomère lié n'évoluent 'lus. La seule évolution envisageable 'eut être une dégradation de la matrice élastomère sous l'effet du cisaillement (cf. cha' itre 2).

C'est à l'occasion du cha`itre 4 que les interactions charge-charge et charge-matrice seront étudiées quantitativement.

## 2. Rôle de la température du mélangeage

La tem' érature du mélangeage semble être un 'aramètre 'rimordial à la vue des 'remiers résultats ex' érimentaux. L'objectif est de com'arer une série de mélanges réalisés à  $80^{\circ}$ C avec d'autres à  $105^{\circ}$ C et  $130^{\circ}$ C à 20% massique de silice Z1165MP, 'our un taux de cisaillement de  $18.1 \text{ s}^{-1}(32 \text{ r}' \text{ m})$ . Nous allons mettre en évidence l'influence de la tem' érature de mélangeage sur le mécanisme de dis' ersion de la silice dans une matrice SBR.

Il faut aussi déterminer si la variation de la viscosité de la matrice en fonction de la tem`érature `ermet une modification du greffage du SBR sur la surface de la silice. Autrement dit on cherche à savoir si la cinétique de `hysisor`tion est modifié `our une tem`érature de mélange `lus im`ortante.

Le gra`hique de la Figure 58 `ermet de com` arer le mélangeage à 80°C avec celui à 130°C.





On observe `remièrement les courbes corres` ondant à l'évolution du cou` le en fonction du tem` s de mélangeage : la valeur du cou` le `our un essai à 80°C est ` lus im` ortante que celui ` our un essai à 130°C. Avant 150 secondes, les évolutions du cou` le sont similaires car les conditions de tem` érature sont les mêmes. Au-delà de 150 secondes, les évolutions observées sur les variations de la tem` érature en fonction du tem` s sont différentes : en conséquence l'évolution des cou` les est différente. Le cou` le est ` lus fort à 80°C qu'à 130°C, ce qui traduit sim` lement un effet de la tem` érature sur la viscosité du mélange ` uisque la viscosité augmente si la tem` érature diminue. La tem` érature influe directement sur la viscosité de l'élastomère car la viscosité diminue lorsque la tem` érature augmente. La tem` érature a ainsi une influence sur la mobilité moléculaire (` ar diffusion) de la chaîne élastomère : c'est-à-dire l'a` titude du SBR à créer de l'élastomère lié.

Dans le cha`itre 1, les `ro`riétés de l'eau liée et de l'eau libre adsorbée à la silice ont été `résentées. Il faut souligner qu'à 80°C nous sommes en `résence d'eau liée en surface de la silice mais aussi d'eau libre (3 à 5 couches) [LEG 98]. A contrario, à 130°C, il reste uniquement de l'eau liée à la silice via des interactions hydrogènes. Cette différence (`résence ou non d'eau liée) influe très certainement les mécanismes de dis`ersion dans l'obtention du nanocom`osite.

L'analyse des variations du module Ge (Figure 59) va en `artie `ermettre de com`rendre quel est l'im`act de la `résence de l'eau liée à la silice sur la cinétique et l'efficacité de la dis`ersion.





Pour l'essai à 80°C, les mesures des modules Ge aux tem's courts n'ont `as été réalisées. On `eut ce' endant les déterminer `uisqu'on sait que les deux échantillons (80°C et 130°C) ont été fabriqués dans les mêmes conditions jusqu'à 150 secondes de mélangeage (Figure 58). Ainsi le module  $Ge_{(80^{\circ}C/1 \text{ min})}$  est le même que le  $Ge_{(130^{\circ}C/1 \text{ min})}$ : on `eut en conclure que `our la série d'essais à 80°C il existe une augmentation initiale du module Ge(t) jusqu'à  $Ge_{max}$  corres` ondant à un tem's d'environ 5 minutes.

Selon la Figure 58, la tem`érature du mélange devient su`érieure à 100°C à `artir de 200 secondes environ. Lors de cette `ériode, l'évolution des tem`ératures est similaire. On `eut ainsi en déduire que la `résence ou non d'eau libre sur la silice ne `eut `as avoir d'influence sur la dis`ersion lors des 200 `remières secondes.

C'est a`rès 5 minutes de mélange qu'une différence dans le com`ortement du module Ge est observée :

- à 130°C ('résence d'eau liée mais `as d'eau libre), il s'agit d'un cas similaire à celui ex `liqué `lus tard `our les mélanges classiques à 50 r' m et 130°C : le module Ge(t) diminue `uisque le SBR vient se lier `hysiquement sur la silice lors du mouvement des agrégats de silice sous l'effet du cisaillement. Le greffage du SBR sur la silice gouverne la chute du module Ge(t) alors que la ru`ture des agglomérats se caractérise `ar une augmentation du module Ge(t).
- > à 80°C ('résence d'eau liée et d'eau libre), il n'y a `as de diminution du Ge(t).
   A `artir du maximum de dis`ersion obtenu aux tem`s courts (≈ 5 minutes `our cette silice Z1165MP), le module Ge(t) est constant jusqu'aux tem`s longs de mélangeage. Si le module ne diminue `as, cela signifie qu'il n'y a `as d'évolution du taux d'élastomère lié `uisque nous avons `récédemment démontré que celui-ci gouverne la chute du module Ge(t) a`rès Ge<sub>max</sub>. Il faut conclure que la `hysisor` tion du SBR à la charge n'est `as `ossible a`rès Ge<sub>max</sub> à cause de la `résence d'eau libre au sein de la silice.

Ces `remières informations sur l'effet de l'eau libre a` `ortées `ar l'intermédiaire de la s` ectrosco` ie mécanique en domaine linéaire se doivent d'être confirmées `ar les mesures de taux d'élastomères lié à la silice, dans la Figure 60.



Figure 60 : Influence de la température de mélangeage sur l'évolution du %BdR, silice Z1165MP

Les analyses du %BdR en fonction du tem's de mélange (Figure 60) confirment bien l'hy' othèse que l'eau libre encore `résente `our des mélanges à 80°C tend à réduire la formation d'élastomère lié. L'évolution du %BdR à 130°C corres' ond à une augmentation du module Ge(t) suite à la dis' ersion des charges `uis à la `hysisor` tion du SBR à la charge dé' ourvue d'eau libre.

A `artir de la figure `récédente, on voit que les évolutions à 80°C ou 130°C des taux d'élastomère lié (%BdR) en fonction du tem`s de mélangeage sont similaires jusqu'à 5 minutes de mélangeage corres`ondant au  $Ge_{max}$ . Cette `remière `hase corres` ond à la dis`ersion `ar ru`ture d'agglomérats de la silice. Premièrement, le taux d'élastomère lié augmente car la surface dis`onible sur la silice augmente lors de la `hase de dis`ersion (ru`ture des agglomérats en agrégats). Ensuite, le %BdR connaît un `alier dès 5 minutes de mélangeage, ce qui indique que la `hysisor` tion du SBR à la charge n'augmente `lus. Il semble que la `résence de l'eau libre en surface forme un obstacle à la `hysisor` tion du SBR. Selon les conclusions `récédentes, une stabilisation du %BdR est observée a`rès le tem`s corres` ondant au module  $Ge_{max}$  et cela met en évidence le fait que l'eau libre limite la `hysisor` tion du SBR à la silice.

La justification de la `résence d'eau liée `eut se faire en com`arant les résultats obtenus en viscoélasticité linéaire à des tem`ératures de 95°C, 105°C et 130°C (Figure 61).



Figure 61 : Mesure du module G', influence de la température, Z1165MP

Selon la Figure 61, on observe que les essais réalisés à 95°C et 105°C donnent les mêmes résultats alors qu'ils sont différents de celui réalisés à 130°C. Pour les deux essais à 105°C et 95°C, le changement de viscosité en fonction de la tem`érature n'a `as influé sur l'état de dis`ersion. C'est la `résence d'eau libre sur la silice qui modifie significativement les interactions charge - matrice. Dans la littérature [PER 06, DUM 11], on trouve une tem`érature d'élimination de l'eau libre à la surface de la silice à `artir de 120°C. Pour ex`liquer la grande différence de `ro` riétés entre 105°C et 130°C, on note que dans ces deux cas la `résence d'eau libre adsorbée à la silice est confirmée : cette eau s'éva` ore entre 105°C et 130°C. L'eau libre réduit considérablement les interactions charge – charge et la tem`érature de mélangeage a une influence sur la constitution du réseau de charge.

Des balayages en déformation (Figure 62) sont réalisés sur des échantillons à 4 minutes de mélangeage.



Figure 62 : Mesure des module G' (a) et G'' (b), influence de la température de mélangeage, Z1165MP

Les gra`hiques de la Figure 62 ne montrent `as de différence notable en fonction de la tem`érature de mélangeage. On ra``elle enfin que `our les tem`s de mélange inférieurs à 4 minutes, on visualiserait la bosse caractéristique de la dis`ersion de la silice sur G''. Malgré le fait qu'il existe une différence de `hysisor` tion du SBR à la charge entre les essais à 80°C et 130°C à cause de la `résence ou non de l'eau libre, aucune bosse n'est visible sur le module G'' (Figure 62 b). On en déduit que les `hénomènes de désagglomération – réarrangement sont déjà terminés. Par conséquent l'eau libre limite uniquement la `hysisor` tion du SBR à la charge et ne modifie `as les surfaces de silices accessibles `ar le SBR.

En conclusion, l'observation des résultats en fonction de la tem' érature de mélangeage (inférieure ou su' érieure à la tem' érature d'élimination de l'eau libre) conforte notre idée de réduction des interactions charge - matrice du nanocom' osite à cause de la non-éva' oration de l'eau libre lors des fabrications à 80°C. Cette eau libre en multicouches (3 à 5 couches de H<sub>2</sub>O) forme une couche en surface de la silice assimilée à un obstacle à la 'hysisor' tion du SBR. L'eau libre n'a aucune influence sur la taille des agrégats formés lors de la désagglomération selon la Figure 62 `uisque les allures des modules à 4 minutes sont les mêmes en rhéologie non linéaire. Une observation en MET serait intéressante afin de confirmer cet as' ect. Ainsi, la dis' ersion de la silice dé' end de la tem' érature de mélangeage, `uisque celle-ci influe la viscosité et la `résence ou non d'eau libre. Afin de s'affranchir du 'roblème de 'hysisor' tion du SBR lié à l'eau libre, les essais seront, dans la suite de notre étude, tous réalisés `our une tem' érature de mélange à 130°C.

### 3. Influence du taux de cisaillement sur la dispersion

L'objectif est d'étudier l'influence d'une variation du taux de cisaillement sur la 'hysisor' tion et la cinétique de dis' ersion de la silice Z1115MP dans la matrice élastomère de SBR. Le taux de cisaillement est sim' lement modifié ` ar l'intermédiaire d'un changement du nombre de rotations ` ar minute des rotors dans le mélangeur interne. Tous les mélanges sont réalisés à 30% massique de silice et 130°C. Deux modes de mélangeages sont analysés afin de com' rendre l'influence du taux de cisaillement lors du mélange :

Le taux de cisaillement reste constant tout au long du mélangeage. Des séries de mélanges sont réalisées à 25 r`m (14.1 s<sup>-1</sup>), 50 r`m (28.3 s<sup>-1</sup>) et 80 r`m (45.3 s<sup>-1</sup>).

Une modification du taux de cisaillement à `artir du tem` s corres` ondant à la fin de la désagglomération associée au module Ge<sub>max</sub> : mélange initial à 50 r` m lors de la `hase de désagglomération, `uis a` rès le tem` s associé au Ge<sub>max</sub>, changement du taux de cisaillement suite à la modification de la vitesse de rotation des rotors (0 ou 5 ou 25 r` m). Cela corres` ond à l'étude de l'influence du taux de cisaillement sur le taux d'élastomère lié.

Les essais sont réalisés avec la silice Z1115MP `uisque cette silice `ossède un tem`s de dis`ersion assez court ( $t(Ge_{max}) \approx 2 \min$ ) `ar ra``ort à la silice Z1165MP ( $t(Ge_{max}) \approx 5 \min$ ). Cela `ermet d'éviter une tro` forte influence de l'élastomère lié sur la dis`ersion et de s'intéresser au `hénomène de désagglomération aux tem`s courts.

### 3.1 Taux de cisaillement constant lors du mélangeage

Les résultats obtenus en s'ectrosco' ie mécanique à 'artir des relevés du module Ge sont visualisés en fonction du tem's de mélangeage ainsi qu'en fonction du nombre de tours des rotors (Figure 63).



nombre de cycles des rotors (temps x RPM)



L'allure globale du module Ge en fonction du tem`s de mélangeage (Figure 63) reste la même quelque que soit le taux de cisaillement `uisqu'on retrouve bien les trois `hases décrites `récédemment :

- augmentation du module avant Ge<sub>max</sub>,
- diminution du module Ge a` rès Ge<sub>max</sub>,
- stabilisation du module Ge au tem`s long de mélangeage.

Les différences observées à 25 et 80 r'm, en se référant à la série de la Z1115MP à 50 r'm, résident dans la cinétique de dis'ersion 'uisque, si on diminue le taux de cisaillement, le tem's nécessaire 'our atteindre le 'alier corres' ondant aux interactions SBR lié - SBR lié est 'lus long. On remarque que cette cinétique est en fait gouvernée 'ar le nombre de tours effectués 'ar les rotors dans le mélangeur interne 'uisqu'une courbe maîtresse est obtenue 'our l'évolution du module Ge en fonction du nombre de tours des rotors. Les différentes valeurs corres' ondant aux modules  $Ge_{max}$  sont ré'ertoriées dans le Tableau 13 :

RPM	Tem`s de mélange corres`ondant à Ge <sub>max</sub> (min)	Nombre de tour des rotors corres` ondant à Ge <sub>max</sub>	Valeur Ge <sub>max</sub> (Pa)
80	< 2	≈ <b>100</b>	-
50	≈ 2	pprox 100	1 150 000
25	≈ 6	≈ <b>100</b>	700 000

Tableau 13 : Influence d'une modification du taux de cisaillement sur le module Ge(t), 30% silice Z115MP

Le tem's de mélange corres' ondant à  $Ge_{max}$  dé' end du nombre de rotations 'ar minute des rotors. Lorsque la vitesse de rotation des rotors décroît, le 'ic corres' ondant à  $Ge_{max}$  est décalé vers des tem's 'lus longs. Ce' endant, la 'osition du 'ic en fonction du nombre de tours des rotors est indé' endante du taux de cisaillement. Ainsi, on en déduit que l'évolution du module Ge(t) dé' end du nombre de cycles et non 'as du taux de cisaillement.

Il est aussi observé que les valeurs des intensités du module  $Ge_{max}$  diffèrent selon le taux de cisaillement utilisé. Connaissant les `aramètres influençant le module Ge, deux hy`othèses `euvent ex`liquer ces différences dans les allures du module Ge(t). La `remière est que l'énergie d'interaction entre agrégats formant le réseau de charge devient `lus faible s'il y a

d'avantage d'élastomère lié. La deuxième ex`lication est que la dis`ersion est de moins bonne qualité, c'est-à-dire que le nombre de contacts entre les agrégats diminuent. L'analyse du taux d'élastomère lié `ermet de ré`ondre à cette `roblématique concernant les intensités des  $Ge_{max}$ (Figure 64).



Figure 64 : Mesure de l'évolution de %BdR(t), influence du taux de cisaillement, silice Z1115MP

En analysant l'évolution du taux d'élastomère lié en fonction du nombre de tours des rotors (Figure 64), il est observé que la croissance de %BdR(t) est indé`endante du taux de cisaillement. La `hysisor`tion du SBR à la charge est donc `ilotée `ar l'histoire de l'écoulement lors du mélangeage.

La constante de vitesse k caractérisant la cinétique de greffage est déterminée `our chacun des taux de cisaillement (Tableau 14), `our 130°C.

SILICE	k (s-1)	Taux de cisaillement (s <sup>-1</sup> )
Z1115MP (25 rpm)	0,08	14,1
Z1115MP (50 rpm)	0,10	28,3
Z1115MP (80 rpm)	0,24	45,3

Tableau 14 : Etude de la constante k en fonction du taux de cisaillement

Il s'avère que le `aramètre k, caractéristique de la cinétique d'adsor` tion du SBR à la charge, augmente considérablement (de 0,08 à 0,24) si le taux de cisaillement croît de 14,1 à 45,3 s<sup>-1</sup>. En effet, l'augmentation du taux de cisaillement `rovoque un accroissement des mouvements (élastomère et charges) au sein du système chargé. Le facteur k n'est `as sim` lement une caractéristique de la cinétique d'adsor` tion en statique (sans évolution de l'état de dis` ersion). Il dé` end aussi du tem` s de contact charge-charge, gouverné ` ar le taux de cisaillement.

L'évolution de la taille des agrégats obtenue en MET (Figure 65) est étudiée afin mettre en évidence la dé`endance de la taille des agrégats et du nombre de contacts inter`articulaires, au taux de cisaillement.



nombre de cycles (= temps x RPM)

Figure 65 : Mesure du rayon moyen Rn des agrégats, influence du taux de cisaillement, silice Z1115MP

Le nombre de contacts entre les agrégats est directement relié à la taille des agrégats `uisque si ces derniers sont `etits alors leur nombre de contacts est im`ortant. Pour les analyses réalisées en MET, on ra``elle qu'il n'y a `as de différence significative sur la taille finale des agrégats obtenus entre 50 et 80 r`m`uisque `our être significatives, les variations doivent être su`érieures à l'incertitude évaluée à 20% de la valeur du `oint mesuré.

Le rayon moyen en nombre Rn des agrégats est analysé en fonction du nombre de tours des rotors. Ce Rn(t) dé` end du taux de cisaillement. Plus le taux de cisaillement augmente et ` lus la taille finale des agrégats (Rn  $\approx$  40 nm) est atteinte ra` idement. En effet, à nombre de tour de rotors équivalents, la taille des agrégats est ` lus faible au début du mélangeage ` our les mélanges réalisés à fort taux de cisaillement. Par exem` le ` our 100 rotations : Rn vaut 60 nm

à 25 r'm, 52 nm à 50 r'm et 45 nm à 80 r'm. L'adsor' tion de l'élastomère lié se déroule essentiellement a' rès le module  $Ge_{max}$  alors que la désagglomération est effective lors des 'remières minutes du mélange.

En conclusion, la valeur du module  $Ge_{max}$  varie avec le taux de cisaillement car le  $Ge_{max}$  dé'end du taux d'élastomère lié et de l'état de dis'ersion. Enfin, l'état et la cinétique de dis'ersion ainsi que la structure du réseau de charge sont influencés `ar le taux de cisaillement lors du mélangeage. La cinétique de `hysisor`tion est beaucou` `lus lente que celle de la désagglomération.

#### 3.2 Modification du taux de cisaillement après dispersion de la silice

Contrairement au `aragra`he `récédent où le taux de cisaillement était modifié `our l'ensemble du mélangeage, l'objectif de ce nouveau `aragra`he est d'étudier l'im` act d'une nouvelle stratégie de mélange (modification du cisaillement) sur le mécanisme de `hysisor` tion du SBR à la charge (interaction charge – matrice) a` rès  $t_{Gemax}$ . Trois séries de mélanges sont réalisées à 30% massique de Z1115MP et à 0; 5 et 25 r`m a` rès le tem` s corres` ondant au Ge<sub>max</sub> de la silice Z1115MP. Ces séries de mélanges sont com` arées avec la série référence à 50 r`m avant et a` rès Ge<sub>max</sub>. Sachant que ` our la silice Z1115MP, le tem` s corres` ondant au Ge<sub>max</sub> est atteint a` rès 2 minutes de mélangeage, le changement des r`m s'effectuera à ` artir de deux minutes de mélangeage.



Figure 66 : Suivi des paramètres de mélange : Couple, à 5 rpm après Ge<sub>max</sub>, silice Z1115MP

La Figure 66 montre un relevé des conditions o'ératoires 'our un essai où on fait varier le taux de cisaillement une fois le module Ge maximum atteint. La Figure 67 (b) 'ermet d'observer les variations du cou'le, 'our 'lusieurs tem's de mélange, 'our l'essai réalisé à 5 r'm a' rès  $Ge_{max}$ .

Les essais sont toujours réalisés à une tem`érature de 130°C. On remarque que le cou`le chute lors du `assage à 5 r`m (a`rès le Ge<sub>max</sub> à 2 min) `uisque le taux de cisaillement diminue fortement à cette occasion : `our un `assage de 50 à 5 r`m, le taux de cisaillement varie de 28,3 à 2,83 s<sup>-1</sup>. La valeur du cou`le atteint ra`idement un `alier à environ 25 N/m. Une stabilisation du cou`le de mélangeage est significative de la fin de l'évolution du mélange en terme de dis`ersion.

Il n'est `as nécessaire de réaliser les analyses en MET `uisqu'il a été démontré `récédemment que la taille des agrégats, à 50 r`m `our la Z1115MP, n'évolue `as a` rès le tem`s du module  $Ge_{max}$  (Figure 65). Pour ces essais, l'évolution du Rn(t) des agrégats est strictement la même que celle de la silice Z1115MP mélangée selon le `rotocole sim` le à 50 r`m tout au long du mélangeage.

Les résultats obtenus en s'ectrosco' ie mécanique à `artir des relevés du module Ge sont visualisés en fonction du tem's de mélangeage dans la Figure 67 (a) ainsi qu'en fonction du nombre de tours des rotors dans la Figure 67 (b).





Figure 67 : Mesure des modules Ge(t) (a) et Ge(cycles) (b), Z1115MP, influence des rpm après Ge<sub>max</sub>

L'allure globale du module Ge en fonction du tem's de mélangeage `our les essais à 25 r`m a`rès  $Ge_{max}$  est com`arable à celle corres`ondant à des taux de cisaillements constants lors du mélange `uisqu'on retrouve encore les trois `hases décrites `récédemment :

- augmentation du module avant Ge max,
- chute du module Ge a' rès Ge<sub>max</sub>, `ilotée ` ar la ` hysisor` tion du SBR,
- stabilisation du module Ge au tem`s long de mélangeage sur le `lateau à 10 000 Pa corres` ondant aux interactions SBR lié – SBR lié.

En ce qui concerne les essais à 5 r'm, le 'alier à 10 000 Pascal est atteint beaucou' 'lus tardivement 'uisque 'our 1000 tours à 5 r'm (c'est-à-dire 200 minutes de mélangeage) on a un mélange équivalent à celui qui a été réalisé 'our 20 minutes de mélangeage à 50 r'm (1000 tours également). Mais est-ce bien une question de tem's de mélangeage (donc de cinétique) ou bien alors une question de nombre de tours des rotors ? Il faut étudier l'évolution du module Ge en fonction du nombre de tour des rotors afin de savoir ce qui 'ilote la 'hysisor' tion du SBR, dans le cas d'une modification du taux de cisaillement à 'artir du tem's de mélange corres' ondant à la fin de la désagglomération (module Ge<sub>max</sub>):

 Soit l'adsor` tion du SBR à la charge est ` ilotée ` ar la cinématique de l'écoulement lors du mélangeage, auquel cas il n'y a ` as de dé` endance du module Ge au taux de cisaillement, en fonction du nombre de tours des rotors : on retrouve une courbe maîtresse.  Soit la mise en `lace de l'élastomère lié à la charge est gouvernée `ar la `ression hydrostatique exercée `ar le SBR sous cisaillement afin d'im`régner la silice, auquel cas il n'y a `as de courbe maîtresse `our le module Ge en fonction du nombre de tours des rotors.

En analysant l'évolution du module Ge en fonction du nombre de tours des rotors dans la Figure 67, il est observé que le module Ge est indé`endant du taux de cisaillement. La cinématique de l'écoulement `ilote ainsi la `hysisor`tion du SBR à la charge, alors que le module Ge est `iloté `ar cet élastomère lié. Cela `eut être confirmé avec la mesure du taux d'élastomère lié au cours du mélange en fonction du nombre de tours des rotors dans la Figure 68.



Figure 68 : Mesure du %BdR, modification des rpm après Gemax, silice Z1115MP

En considérant l'incertitude de mesure `our les taux d'élastomère lié, on imagine une courbe maîtresse `uisqu'on vient `récédemment d'affirmer que la `hysisor` tion du SBR est `ilotée `ar la cinématique de l'écoulement. Ce` endant, l'évolution du taux de caoutchouc lié diffère légèrement dans le cas des essais à *5 rpm après Ge<sub>max</sub>*: le taux d'élastomère lié maximum est `lus faible que celui des essais réalisés à des taux de cisaillement `lus im` ortants. Cette différence de mesure de taux d'élastomère maximum est ex` liquée `ar un léger `roblème `rotocolaire lors des mélanges. En effet, le véritable tem`s corres` ondant à Ge<sub>max</sub> `our la silice Z1115MP est légèrement su` érieur à 2 minutes de mélange à 50 r`m. Ainsi, en arrêtant

à 2 min de mélangeage, l'état final de dis' ersion n'est `as totalement atteint. Or, avec une vitesse de rotation de 5 r'm, il n'est `as `ossible de finir de dis' erser totalement ces agrégats contrairement au cas à 25 ou 50 r'm. Ainsi, l'état final de dis' ersion n'est `as le même entre les essais à 5 r'm et ceux à 25 et 50 r'm `uisque les agrégats du mélange à 5 r'm sont légèrement `lus gros : la surface accessible `ar l'élastomère lié est donc `lus faible, d'où la diminution du %BdR maximum. Si les r'm avaient été réduites à 2 min 30, alors le %BdR maximum aurait été similaire à celui mesuré à 50 ou 25 r'm. En considérant cela, on `eut confirmer qu'une courbe maîtresse est encore obtenue, signifiant que l'adsor' tion du SBR à la surface de la silice est indé` endante du taux de cisaillement.

Le taux maximal d'élastomère lié est finalement toujours atteint quelque soit la vitesse de rotation a' rès  $Ge_{max}$ , c'est une question de nombre de tour des rotors. Par contre, si on arrête les rotations a' rès  $Ge_{max}$ , le taux maximal d'élastomère lié ne 'eut 'as être atteint comme le montre la Figure 69.



Figure 69 : Mesure du %BdR(t), avec ou sans arrêt des rpm après Gemax, silice Z1115MP

Ce résultat est concordant avec celui observé en s'ectrosco' ie mécanique sur la Figure 70, 'uisque l'arrêt des r'm a' rès  $Ge_{max}$  corres' ond bien à une légère adsor' tion du SBR à la charge.



Figure 70 : Mesure du module Ge(t), avec ou sans arrêt des rpm après Gemax, silice Z1115MP

Si on arrête totalement les r'm a' rès  $Ge_{max}$  tout en laissant le mélange à 130°C, on observe une légère diminution du module Ge(t) a' rès l'arrêt des r'm. En l'absence de cinématique d'écoulement ('as de rotation des rotors), la diminution de Ge(t) corres' ond à la mise en 'lace de l'élastomère lié sur la surface dis' onible de la silice qui entraîne une diminution de l'énergie d'interaction entre les agrégats `uisque le nombre de contacts entre les agrégats formant le réseau de charge ne varie `as en l'absence de cisaillement. Cette idée est confirmée dans le gra' hique de la Figure 69 `uisque en étudiant la courbe re' résentant l'évolution du taux d'élastomère lié `our le « 0 rpm après Ge max », alors il est observé une légère augmentation de ce taux de caoutchouc lié a' rès l'arrêt des r'm à 2 minutes. Le malaxage a' rès le tem's associé au module Ge<sub>max</sub> `ermet des réarrangements et des glissements des agrégats les uns `ar ra` ort aux autres sous l'effet de la cinématique de l'écoulement. En l'absence de cisaillement a' rès Ge<sub>max</sub>, c'est la diffusion brownienne des macromolécules de SBR qui `ermet leur `hysisor` tion à la charge.

En conclusion, l'adsor` tion de SBR à la charge est un `hénomène assez lent qui `rofite de la cinétique de ru` ture des agglomérats avant le module  $Ge_{max}$ . Une grande majorité de l'élastomère lié à la charge s'adsorbe a` rès le  $Ge_{max}$  dans le cas de la silice Z1115MP.

### 4. Influence de l'élastomère lié sur la dispersion

Précédemment, nous avons observé une croissance du taux d'élastomère lié a' rès  $Ge_{max}$  malgré l'arrêt total du mélangeage (cf. série sur *0 rpm après Ge max*). S'a' `uyant sur la constatation que la croissance de l'inter `hase est un `hénomène assez long `ar ra` `ort à la désagglomération, il est envisagé d'étudier des mélanges ayant connu une `ause dans le mélangeage avant le  $Ge_{max}$ . Le `rinci` e de ces essais est donc de créer volontairement l'inter `hase de caoutchouc lié lors de la `hase de désagglomération de la silice afin d'étudier les conséquences de celui-ci sur la cinétique et les mécanismes de dis`ersion. La `hysisor` tion du SBR à la charge est un `rocessus lent autorisé `ar la `ause.

Pour cela nous avons travaillé avec la silice Z1165MP `uisque c'est la silice qui dis` ose du tem`s le `lus long `our atteindre son  $Ge_{max}$  (entre 5 et 7 minutes si on se réfère à la Figure 50). Cela laisse une large marge de tem`s `our étudier l'effet d'une `ause dans le mélangeage intervenant avant le  $Ge_{max}$ . Les séries de mélanges sont réalisées à 30% massique de silice Z1165MP, selon le `rotocole classique, mais avec une `ause de la rotation des rotors à 1 minute ou 3 minutes de mélangeage. Le gra`hique de la Figure 71 montre quel est le `rotocole réalisé lors d'un arrêt a`rès 3 minutes de mélange.



Figure 71 : Suivi du mélangeage (T°C, couple, rpm), arrêt des rpm à 3 min, silice Z1165MP

A `artir des gra`hiques de la Figure 71, il est im`ortant de `réciser que lors de l'arrêt des r`m le tem`s de mélangeage n'est `lus décom`té : ce dernier corres`ond au tem`s de

malaxage et non `as au tem` s total incluant la `ause. C'est lors de la re` rise du mélangeage (re` rise à 50 r` m, 1200 secondes a` rès le début de la `ause) que le tem` s de mélangeage effectif re` rend. En l'absence de cisaillement lors de l'arrêt des rotations, il n'y a `as d'auto-échauffement `ermettant au mélange d'atteindre la tem` érature de 130°C. Ainsi la tem` érature de cuve est fixée à 130°C lors de la `ause. Avant la re` rise du mélangeage, la tem` érature de cuve doit être `réalablement refroidie à 80°C ` our retrouver les conditions habituelles de mélangeage (auto-échauffement jusqu'à 130°C). Les deux séries de mélangeage réalisées sont les suivantes :

> 30% massique, 130°C, 50 r' m (arrêt des r' m à 1 min) : 1 - 4 - 7 - 15 - 40 min

➢ 30% massique, 130°C, 50 r`m (arrêt des r`m à 3 min) : 3 − 5 − 7 − 15 − 40 min

La `ause dans le mélangeage est longue (~ 1200 secondes) selon la Figure 71 `uisqu'on souhaite obtenir la meilleure adsor`tion `ossible du SBR à la charge en l'absence de cisaillement lors de l'arrêt du malaxage. Nous laissons un tem`s minimum de trois minutes à 130°C à 0 r`m afin que le SBR s'adsorbe à la surface dis`onible de la silice.

Les résultats sont com`arés avec ceux obtenus `our la série « classique » de mélange de la Z1165MP `récédemment étudiée :

Contrairement au `aragra`he `récédent sur les changements de r`m, il n'est `as nécessaire d'étudier les résultats en fonction du nombre de tours des rotors `uisque les rotations `ar minute sont fixées à 50 r`m. Les résultats obtenus `ar l'intermédiaire des descri`teurs de dis`ersion sont donnés en fonction du tem`s effectif de mélangeage : la `ause dans le mélangeage est soustraite au tem`s réelle totale de l'essai (cf. Figure 71).

L'analyse MET a``orte une `remière indication sur l'état et les mécanismes de dis`ersion. La Figure 72 donne les évolutions des tailles des agrégats `our la Z1165MP avec ou sans `ause dans le mélangeage en fonction du tem`s effectif de mélange, c'est-à-dire `our un même nombre de tours des rotors.



Figure 72 : Mesure du rayon moyen Rn(t), arrêt des rpm à 1 ou 3 minutes, silice Z1165MP

La différence de taille est significative `uisque, à 4 minutes de mélange effectif, le rayon moyen Rn des agrégats est de 70 nm environ, dans le cas où il y a eu la `ause à 1 minute, alors que le Rn vaut 55 nm `our un mélange de la Z1165MP sans `ause. Il semble donc qu'une `ause à 1 minute dans le mélangeage soit un frein à la cinétique de réduction de taille des agrégats, alors qu'une `ause à 3 minutes ne l'est `as. De `lus, `our des tem`s inférieurs à 10 minutes, la taille des agrégats des nanocom`osites est su`érieure à celle des mélanges réalisés sans `ause : la cinétique de réduction de taille des agrégats est `lus lente dans le cas où le mélange a subi une `ause à 1 minute de mélange.

De `lus, il y a une im`ortance de l'instant où la `ause est réalisée. En règle générale, si la `ause dans le mélangeage a lieu tôt lors de la destruction des agglomérats en agrégats alors la cinétique de réduction de taille des agrégats est diminuée `ar ra` `ort à celle d'un essai sans `ause. Grâce à la connaissance des mécanismes de `hysisor` tion du SBR sur la silice, on `eut conclure que l'obstacle à la dis` ersion est l'inter` hase créée `ar l'élastomère lié lors de la `ause.

L'outil rhéologique `uis les mesures du taux d'élastomère lié sont utilisées `our com` rendre d'avantage les `hénomènes mis en jeu lors d'une `ause à 1 ou 3 minutes dans l'étude de la ru` ture des agglomérats.
Les résultats obtenus en s'ectrosco' ie mécanique linéaire sont re'résentés ci a'rès dans la Figure 73 'ar l'intermédiaire de l'évolution du module Ge en fonction du tem's effectif de mélangeage.



Figure 73 : Mesure du module Ge(t), arrêt des rpm à 1 ou 3 minutes, silice Z1165MP

La Figure 73 montre que si la `ause dans le mélangeage intervient à 1 ou 3 minutes, alors une croissance de l'inter hase de caoutchouc lié autour de la silice est favorisée. En effet, `our les tem `s courts de mélanges, le module Ge(t) est inférieur à celui observé dans le cas du mélange sans `ause. Avant le module Ge<sub>max</sub>, ces stratégies de mélanges avec une `ause dans le mélangeage im `lique aussi une diminution de la cinétique de désagglomération à cause de la création de caoutchouc lié. L'effet d'une `ause à 1 minute diminue davantage le module Ge(t) que dans le cas d'une `ause à 3 minutes : le scénario de dis `ersion doit être davantage modifié lors d'une `ause à 1 minute. A 3 minutes la `hysisor` tion de l'élastomère lié diminue moins le module Ge(t) qu'une `ause à 1 minute car la désagglomération de la silice est quasiment terminée à 3 minutes. Par conséquent, l'effet de la `hysisor` tion du SBR sur le scénario de la dis `ersion lors de la `ause à 3 minutes est moins marqué que celui à 1 minute.

Dans le cas de l'arrêt à 3 minutes, le nombre de contacts entre agrégats est `roche de celui du mélange sans `ause mais su`érieur à celui du mélange avec arrêt à 1 minute, selon les

mesures en MET (Figure 72). Les mesures du taux d'élastomère lié sont réalisées et re'résentées dans les gra'hiques de la Figure 74 (a et b).



Figure 74 : Mesure du %BdR(t), arrêt des rpm à 1 (a) ou 3 minutes (b), silice Z1165MP

Il est observé une nette différence des évolutions du taux d'élastomère lié entre les mélanges réalisés sim` les ou ceux avec une ` ause à 1 minute (Figure 74 b). Pour une durée de mélange inférieure à 10 minutes, le taux d'élastomère lié est largement su`érieur à celui de la Z1165MP sans ` ause. Le SBR s'adsorbe sur les agrégats de silice qui n'ont ` as encore atteint leur taille finale afin de former l'inter` hase lors de la ` ause, diminuant ainsi la cinétique de réduction de taille des agrégats. Malgré la re` rise du cisaillement, le taux d'élastomère lié est stable entre 7 et 15 minutes de mélanges ` uisque les cinétiques de désagglomération et de

réduction de taille sont diminuées `ar la `résence de caoutchouc lié. A `artir de 15 minutes, la deuxième augmentation du taux d'élastomère lié est observée suite à la nouvelle augmentation de la surface accessible en silice `ar le SBR, suite à la réduction de taille des agrégats. Il existe un décalage entre la désagglomération et les variations du taux d'élastomère lié : la `hysisor` tion est un `rocessus `lus lent que celui de la désagglomération (cf. cha` itre 3 - 3.1).

La Figure 74 a) montre qu'avec ou sans l'arrêt du malaxage à 3 minutes, les mesures du taux d'élastomère lié sont les mêmes. Dans ce cas, le SBR s'adsorbe sur de la silice dans un état ' roche de la désagglomération finale, c'est à dire que les agrégats sont quasiment tous à leur taille finale. Ainsi, ' resque toute la surface dis' onible ' our l'adsor' tion à la surface de la silice ' eut être accessible ' ar du SBR. A la re' rise du mélangeage, l'inter' hase est donc ' eu modifiée. A' rès la ' ause à 3 minutes, l'élastomère lié est conséquent et la taille des agrégats légèrement su' érieure à celle des mélanges sim' les. Ce scénario limite ainsi la deuxième réduction de taille les agrégats, à l'inverse du scénario ` résenté ' our 1 minute. Les agrégats ont donc d'avantage de difficulté à se rom' re a' rès la ' ause à 3 minutes ' ar ra' ` ort à ceux des mélanges avec ` ause à 1 minute.

Les analyses s'ectrosco' iques réalisées dans le domaine non-linéaire lors de balayages en déformation, 'our les mélanges ayant subis ou non une 'ause dans le mélangeage, sont les mêmes. Ces données sur le module de 'erte G'' viennent confirmer le fait que la cinétique de 'hysisor' tion est 'lus lente que la cinétique de désagglomération.

En résumé, on conclut que la 'hysisor' tion de caoutchouc à la silice lors du mélangeage a une influence 'rimordiale sur l'a' titude (cinétique) de la charge à se désagglomérer. Au début du mélange (avant le Ge<sub>max</sub>), il y a com'étition entre la désagglomération de la silice (augmentation du nombre de contacts entre les agrégats) et la 'hysisor' tion de SBR sur la silice. Il faut bloquer la désagglomération 'ar l'intermédiaire d'une 'ause dans le mélangeage 'our 'ermettre à l'inter' hase de se former totalement. Une croissance tro' ra'ide du taux de caoutchouc lié lors du mélangeage est un frein au mécanisme de dis'ersion, cela coute d'avantage d'énergie au système 'our obtenir le même mélange (sans `ause). La cinétique de désagglomération de la silice, dans le cas d'une `ause à 1 minute, est réduite `ar la `résence d'élastomère lié. Enfin, la `ause à 3 minutes a `eu d'effets sur la cinétique de désagglomération ; `ar contre elle a un im`act sur la taille finale des agrégats en l'augmentant. C'est à l'occasion du cha`itre 4 que l'effet des `auses sur le mélangeage sera

étudié ` ar ra` ` ort à l'efficacité de la dis` ersion en terme force du réseau de charge. Le taux d'élastomère lié a un rôle crucial lors de l'acte global de mélangeage ` uisqu'il influe directement la cinétique et les mécanismes de dis` ersion.

#### 5. Influence des propriétés physico-chimiques des silices sur la dispersion

Nous étudions le rôle des `ro` riétés `hysico-chimiques des silices sur la dis` ersion à `artir des deux silices industrielles ZEOSIL `uis des silices non-industrielles. La différence `rinci` ale entre ces silices est leur différence de surface s` écifique (m²/g) mais aussi leur nombre de grou` ements silanols en surface de la silice. Tous les mélanges sont réalisés à 130°C de tem` érature de mélangeage, 50 r` m et 30% massique de silice selon le `rotocole habituel établi lors du cha` itre 2. Nous cherchons à déterminer la sensibilité de nos descri` teurs mis en `lace et à savoir s'ils `euvent discriminer les différentes silices. Le détail de l'effet des `ro` riétés `hysico-chimiques sera ` résenté à l'occasion du cha` itre 4

Les données relatives à la fabrication des nanocom'osites à 'artir de silices industrielles du ty'e ZEOSIL sont dis'onibles, dans la Figure 75, à 'lusieurs tem's de mélange. Ainsi les cou'les mesurés lors du mélangeage ainsi que la tem'érature 'euvent être analysés afin d'étudier l'im'act du ty'e de silice sur le mélangeage.



Figure 75 : Suivi des paramètres de mélangeage (T°C, couple, rpm), silice Z1165MP ou Z1115MP

La silice Z1115MP `résente un cou` le qui diminue légèrement `lus ra` idement que celui de la Z1165MP. De même, il est observé que l'auto-échauffement de la Z1115MP est rigoureusement le même que celui `rovoqué ` ar la Z1165MP. Une différence de viscosité ne ` eut ` as être envisagée ` our ex` liquer les différences de mesures des cou` les entre les deux silices car les tem` ératures sont équivalentes. La diminution du cou` le est instantanée (elle s'observe dès la ` remière minute de mélangeage) ` our les deux silices industrielles, signifiant que la désagglomération est très ra` ide. Clairement, on ` eut assimiler la chute du cou` le à la désagglomération ` uis à la réduction de la taille des agrégats et à la ` hysisor` tion du SBR.



Figure 76 : Mesure des modules Ge(t) pour chacune des silices de l'étude.

Les variations du module Ge en fonction du tem's de mélangeage sont relevées `our chacune des séries de mélanges dans la Figure 76. Pour les deux silices industrielles, le module croît `uis diminue. De la même manière, le module Ge n'augmente que durant les deux `remières minutes de mélangeage dans le cas de la Z1115MP alors qu'il augmente durant les 5 `remières minutes dans le cas de la Z1165MP. Le maximum de dis`ersion de la Z1115MP est donc `roche de 2 minutes de mélangeage alors que le maximum de dis`ersion de la silice Z1165MP est voisin de 5 minutes. A`rès 5 minutes de mélangeage, lorsque la dis`ersion est terminée `our les deux silices, les modules Ge(t) diminuent fortement : adsor`tion du SBR lié sur la surface de silice encore dis`onible. Le module de la silice Z1115MP diminue `our un

tem's de mélange inférieur à celui de la Z1165MP car la `hase de dis`ersion de cette silice est beaucou` `lus courte (2 minutes) que celle de la silice Z1165MP (5 minutes). A`rès la `hase de dis`ersion, le module Ge de la silice Z1115MP reste inférieur à celui de la silice Z1165MP. L'observation de l'allure des modules Ge(t) de la Figure 76 indique que la cinétique de désagglomération de la Z1165MP est environ deux fois `lus lente que celle de la Z1115MP.

Le gra'hique de la Figure 76 montre des évolutions différentes du module Ge 'our chacune des silices. Ces modifications sont reliées aux différents scénarios de dis'ersion. Les silices non industrielles montrent une variation du module Ge similaire à celle observée 'our les silices industrielles aux tem's courts de mélangeage. La différence entre les silices industrielles et les silices `ilotes intervient dans l'observation d'un `lateau secondaire (Figure 76 ) corres' ondant à une stabilisation du module Ge(t) entre 5 et 10 minutes de mélangeage. Ce `lateau corres' ond à un équilibre entre l'augmentation du nombre de contacts causée `ar une réorganisation du réseau de charge ou une dis' ersion secondaire et la diminution de l'énergie d'interaction entre les agrégats due à l'adsor' tion du SBR sur la silice. Nous `réciserons ce `hénomène `lus loin dans le cha`itre.

Les deux familles de silices (industrielles ou `ilotes) diffèrent `ar leurs ty`es et leurs mécanismes de dis`ersion avant 15 minutes de mélange. A`rès 25 minutes, le module Ge(t) tend vers une valeur constante quelque soit la silice, c'est à dire que les interactions dans le réseau de charge sont équivalentes quel que soit la silice utilisée. En règle générale, `lus le `ic corres` ondant au module  $Ge_{max}$  est tardif et `lus la cinétique de désagglomération est lente.



Figure 77 : Mesure des modules G' (a) et G'' (b), balayage en déformation, silice Z1115MP ou Z1165MP

L'analyse en rhéologie non linéaire lors de balayage en déformation (Figure 77) va confirmer l'idée d'une cinétique de désagglomération `lus forte dans le cas de la Z1115MP, comme le montre le gra`hique b) de la Figure 77.

A `artir de la Figure 77, il est observé (à 5 minutes) que le module G'' de la silice Z1115MP est constant `our les faibles taux de déformations alors qu'il ne l'est `as `our la Z1165MP. Cela signifie que la silice Z1115MP ne `résente `as de désagglomération / réarrangements de la silice à 5 minutes de mélange, contrairement à la silice Z1165MP. Par conséquent, `our 5 minutes de mélange, la dis`ersion de la Z1165MP n'est `as encore terminée alors que l'état de dis`ersion final est déjà atteint `our la Z1115MP. Une nouvelle fois, cela confirme bien la différence entre les cinétiques de dis`ersion des silices industrielles. Néanmoins, la mesure de l'effet Payne sur le module G' ne nous a` `orte aucune information `uisqu'il n'y a aucune différence de com` ortement entre les deux silices dans la chute du module de conservation G'.

Le cas de la dis`ersion secondaire, `our les silices non industrielles, est caractérisé via l'outil rhéologique (linéaire et non linéaire) `our le cas de la silice non-industrielle (la Si200), à 30% massique dans les conditions de mélanges habituelles  $(130^{\circ}C - 50 \text{ r})$ . La Figure 78 montre l'évolution détaillée du module Ge(t).







La Figure 79 `résente les évolutions du module de `erte G'' `our `lusieurs tem`s de mélangeage, obtenus `ar des balayages en déformation.

Figure 79 : Mesure des modules G" au cours du mélangeage, balayage en déformation, Si200

Dans le cas de cette silice Si200, il est observé (Figure 78) sur le module Ge(t) deux zones caractéristiques d'une `hase de ru`ture des agglomérats : entre 1 et 2 minutes `uis entre 7 et 10 minutes. On a `récédemment démontré à l'aide des analyses en MET que les bosses sur le module de `erte G'', à faibles déformations, étaient associées à la ru`ture des agglomérats. L'analyse des modules de `ertes G'' en fonction de la déformation (Figure 79) confirme bien la `résence de bosses associées à la ru`ture d'agglomérats `our 1-2 minutes et 7 minutes de mélange. La dis`ersion secondaire est ainsi confirmée via la corrélation entre l'analyse du module Ge(t) et les bosses sur le module G''.

Une évolution de l'état de dis`ersion est observée au cours du tem`s de mélangeage. Les variations du taux de caoutchouc lié en fonction du tem`s de mélangeage sont re`résentées dans la Figure 80.



Figure 80 : Mesure du %BdR(t) pour chacune des silices de l'étude

Les évolutions des taux d'élastomère lié en fonction du tem's de mélangeage montrent de nettes différences selon la silice utilisée. C'est la com' étition entre les interactions charge – matrice et charge – charge qui gouverne la formation du taux d'élastomère lié [LEB 01]. On observe que certaines silices ont un fort taux d'élastomère lié maximum (35% environ `our la Z1165MP) alors que `our d'autres il est nettement `lus faible (20% environ `our la Z1115MP). Cette différence `rovient de l'a' titude de la charge à se dis' erser et à se lier avec du caoutchouc. La surface s'écifique joue aussi un rôle très im`ortant dans la création de caoutchouc lié `uisque la surface accessible influence directement le taux d'élastomère lié. L'évolution du taux de caoutchouc lié aux tem's courts de mélangeage caractérise la façon dont la silice va se dis' erser (ru`ture ou érosion). Une augmentation ra`ide du %BdR(t) au tem`s courts (cas de la Z1165MP) signifie une ru`ture en gros fragments alors que l'érosion (cas de la Z1115MP) se traduit `ar une augmentation `lus tardive du %BdR(t) `uisque la silice se désintègre `lus tardivement. La surface de silice accessible `ar le SBR, résultant de la com` étition entre les interactions charge-charge ou charge-matrice, gouverne l'évolution du taux d'élastomère lié.

Concernant les silices industrielles, il est observé que le début de la stabilisation du taux d'élastomère lié à son maximum est à 15 minutes de mélangeage `our chacune deux silices. Les tem`s de saturation en SBR lié des silices Z1115MP et Z1165MP sont similaires (15

minutes). Par contre, la mesure du taux de SBR lié ra``elle le fait qu'il existe une différence de surface accessible entre les deux silices, à cause de leurs surfaces s`écifiques différentes.

La vitesse de greffage du SBR sur la silice n'est `as un `aramètre essentiel dans l'o` tique de la com`araison des silices. Les valeurs sont toutes com`rises entre 0,08 et 0,14 s<sup>-1</sup>, la moyenne est de 0,1 s<sup>-1</sup> et l'écart ty`e des résultats obtenus est de 0,02 s<sup>-1</sup>. Les différences ne sont `as significatives. La constante k caractérise la cinétique d'adsor` tion du SBR à la silice ; elle dé` end ` eu de la nature de la charge mais elle est ` ilotée ` ar le taux de cisaillement.

La caractérisation en microsco`ie électronique à transmission `ermet de mesurer le rayon moyen des agrégats en fonction du tem`s de mélangeage, comme le montre la Figure 81.



Figure 81 : Mesure du rayon moyen en nombre Rn(t) pour chacune des silices de l'étude

L'analyse réalisée en MET, en com`lément de l'évolution du module Ge(t) et du BdR(t), `ermet de mieux com`arer les scénarios de dis`ersion de chacune des silices. Pour chacune des silices aux tem`s courts, la taille des agrégats diminue fortement `uis `our les tem`s `lus longs (> 7 minutes) la taille des agrégats n'évolue `lus. Cela signifie que la `hase de désagglomération et de réduction de taille des agrégats se déroule `our les tem`s courts de mélanges.

En fin de mélangeage les agrégats constituant le réseau de charge n'ont `as le même rayon moyen `uisque les silices `ossèdent des `ro`riétés `hysico-chimiques (surface s`écifique et

chimie de surface) différentes. Ce`endant, il nous est difficile de confirmer cela avec le MET à cause de l'incertitude élevée `our cette technique d'analyse. Les différences observables entre chacune des silices résident dans les différences de cinétique de ru`ture. La `hase de réduction de taille est observée `lus `récisément à l'aide de la Figure 82.



Figure 82 : Mesure du rayon moyen en nombre Rn(t) au temps courts pour chacune des silices de l'étude

Conformément aux analyses du taux d'élastomère lié et aux mesures du module Ge(t), l'évolution du rayon moyen en nombre Rn des agrégats en début de mélange n'est `as la même selon la silice utilisée. Il est observé que les silices ont des réductions de la taille des agrégats différentes, im`liquant une modification de la cinétique de dis`ersion. Ici, entre 2 et 8 minutes de mélange, c'est la cinétique de réduction de taille des agrégats qui est observée, alors que la désagglomération corres` ond d'avantage aux tem`s `lus courts à l'aide d'une analyse des agglomérats (µm). Néanmoins, la réduction de taille des agrégats est directement associée à la désagglomération.

Globalement, deux ty' es de familles sont observées. Le 'remier grou' e corres' ond à la silice Z1165MP et les silices 'ilotes réalisées sur la base de la Z1165MP. Le deuxième grou' e concerne les silices Z1115MP et Si200. Au sein d'un même grou' e de silice, il existe des différences dans la taille des agrégats, mais elles sont tro' faibles 'our être quantifiées en MET. Les différences entre ces deux grou' es résident dans la mesure du Rn à 1 ou 2 minutes de mélange. Le grou' e des silices du ty' e Z1165MP corres' ond à une dis' ersion

`lus lente que celles de la Z1115MP et Si200 `uisque la taille finale des agrégats est atteinte `lus tardivement : à 2 minutes de mélange c'est  $100 \pm 20$  nm `our le grou` e de la Z1165MP alors que c'est  $45 \pm 10$  `our la Z1115MP et la Si200. Cela confirme les résultats `récédents en mesure du taux d'élastomère lié et du module Ge(t). Le grou` e de la Z1115MP corres` ond aux silices qui se dis` ersent selon une érosion alors que le grou` e des Z1165MP corres` ond à un mécanisme de ru` ture. La dis` ersion de la silice Z1115MP est `lus ra` ide mais elle donne une taille finale des agrégats `lus im` ortante que celle de la silice Z1165MP. Or, selon les travaux de Dumas [DUM 11], l'attrition de la silice Z1115MP est `lus faible que celle de la silice Z1165MP, ce qui `rovoque une désagglomération `lus aisée `our la silice Z1115MP.

#### Bilan sur les descripteurs de dispersion :

L'utilisation des différents descri`teurs `ermet la caractérisation de la dis`ersion. Ceux-ci a``ortent des informations com`lémentaires afin de définir un scénario `our chacune des silices. Ce sont les `ro`riétés `hysico-chimiques des silices, entre autres surfaces s`écifiques et nombre de silanols en surface, qui im`actent au maximum la ru`ture des agglomérats en agrégats `uis la com`étition entre les interactions charge–charge et charge–matrice au sein du système chargé. Nos descri`teurs de dis`ersion sont `lus ou moins sensibles à différents as`ects de la dis`ersion :

- Les cinétiques de désagglomération et de réduction de taille des agrégats sont directement déterminées via la rhéologie non linéaire et les mesures obtenues en MET. Ces deux analyses ne donnent `as d'indice quant à la cinétique de `hysisor` tion du SBR.
- Le cou`le de mélangeage a``orte une idée sur la cinétique de désagglomération `uisqu'une diminution du cou`le est induite `ar une faible résistance du milieu vis-àvis des rotors [MAN 97].
- Les analyses en MET et de mesures du %BdR fournissent les descri`teurs qui décrivent le mieux l'état final de la dis`ersion `our les tem`s longs de mélangeage.
- L'évolution des interactions charge-matrice est décrite via le taux d'élastomère lié à la charge. Cela `ermet de définir directement la cinétique de `hysisor` tion du SBR.
- Les allures du module Ge(t) montrent un reflet des interactions charge-charge et charge-matrice en début de mélangeage. L'unique défaut de cette technique de

caractérisation est qu'elle ne `ermet `as une analyse `récise de l'état final de la dis`ersion (structure du réseau de charge, taille des agrégats) du fait que l'interaction charge-charge est rem`lacée `ar une interaction charge-matrice aux tem`s longs.

Ainsi, nos descri`teurs de dis`ersion dé`endent `our la `lu`art des surfaces s`écifiques. C'est à l'occasion du cha`itre 4 que la structure du réseau de charge sera étudiée afin de caractériser de manière quantitative la force des interactions charge-charge et charge matrice et de `ouvoir com`arer les résultats des différentes silices en s'affranchissant de l'effet des surface s`écifiques.

# 6. Dispersion après broyage d'une silice non industrielle

Ce `aragra`he a `our objectif la caractérisation de la dis`ersion secondaire des silices non industrielles `uis l'étude de la dis`ersion dans le cas où la silice a été `ré-broyée, c'est à dire lorsque la `hase de désagglomération a déjà eu lieu.

L'efficacité et le scénario de dis`ersion d'une silice `réalablement broyée `uis tamisée à 75 microns est étudiée. La silice utilisée `our cette étude est une Si163 ayant subi un broyage au moyen d'un broyeur `lanétaire (30 minutes à 400 r`m en `résence de billes). A`rès un tamisage, les silices d'une taille inférieure à 75 microns sont récu`érées. La mesure granulométrique de ces silices récu`érées donne une distribution de taille de `articules com`rises entre 3 et 100 microns. Cette étude `ermet de savoir si la dis`ersion secondaire `rovient d'agglomérats de `etite taille (< 75 µm) ou si ce sont les gros agglomérats (> 75 µm) qui sont concernés `ar la dis`ersion secondaire. Nous allons ainsi chercher à montrer s'il reste des agglomérats en début de mélange a`rès le `ré-broyage de la silice.

Les mélanges sont réalisés à  $130^{\circ}$ C – 50 r'm – 30 % massique de silice Si163. Les mélanges sont réalisés à 2, 7 et 13 minutes de mélange. Ils sont caractérisés à l'aide des descri`teurs de dis`ersion classique `uis com`arés avec les résultats obtenus `our la Si163 dans des conditions classiques de mélange. Les évolutions du module Ge obtenu à l'aide de balayages en fréquence `uis du module G'' lors d'un balayage en déformation sont réalisées. La com`araison des résultats obtenus en s`ectrosco`ie mécanique avec ceux obtenus `our le mélange classique entre la Si163 et le SBR sont donnés dans la Figure 83.

Cha` itre 3



Figure 83 : Mesure du module Ge(t), influence d'un pré-broyage de la silice Si163

Aucune augmentation du module Ge n'est observée dans le cas de la dis`ersion de la silice `ré-broyée, ce qui signifie logiquement que la `hase de désagglomération n'est `as visible `uisque elle a lieu lors du `ré-broyage.

Les nanocom`osites obtenus à `artir de silice Si163 `ré-broyée sont étudiés lors de balayages en déformation.



Figure 84 : Mesure des modules G", balayage en déformation, silice Si163 pré-broyée

Si la silice est `ré-broyée, alors aucune bosse n'est visible sur le module G'' (Figure 84). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus à `artir de la mesure du Ge(t) : `as de désagglomération a`rès 2 minutes de mélangeage dans le cas du mélangeage d'une silice `ré-broyée. Le `ré-broyage de la silice avant le mélangeage a donc `ermis une désagglomération antici`ée `ar ra` `ort aux mélanges sans `ré-broyage.

De même, la désagglomération secondaire n'est `lus visible dans le cas où la silice a été `réalablement `ré-broyée. En effet, lors du `ré-broyage, les fragments issus de la croûte ont été fragilisés ou désagglomérés suite aux nombreux chocs au sein du broyeur.

En conclusion, ces essais à l'aide de la Si163 ne nous `ermettent `as de caractériser davantage la dis`ersion secondaire rencontrée `our les silices non industrielles, ils `ermettent ce`endant de conclure qu'un `ré-broyage accélère très significativement la cinétique de dis`ersion `uisque le `ré-broyage désagglomère les silices.

# 7. Effet du taux de charge sur la dispersion

Des séries de mélanges à différents taux de charge sont ainsi réalisées `our observer l'effet du taux de charge sur la dis`ersion. La littérature montre que la dis`ersion de la charge est d'autant `lus facilitée que sa concentration dans le mélange est élevée [COT 84, LAP 99]. Cela est ex`liqué `ar les modèles que `ro`osent Krieger et Dougherty [KRI 59] qui `rédisent une augmentation de viscosité dans le mélange lorsque le taux de charge augmente. Localement, la `roximité d'autres granules dans l'écoulement génère des contraintes locales sur une autre granule. Ces contraintes sont `lus élevées que les contraintes locales qui `rennent en com` te une sim` le augmentation de la viscosité liée à la fraction volumique en charges. D'où une meilleure dis`ersion des charges dans la matrice `uisque les effets de friction sont moyennés autour des `articules dans l'écoulement.

Nous revenons sur la réalisation de mélanges SBR + silice à différents taux de charge. Les valeurs des fractions massiques et volumiques de nos silices (densité = 2,13) sont ra``elées dans le Tableau 15.

% massique	10	20	25	30	35	40
% volumique	4.7	9.9	12,4	15.9	18,6	22.7

Tableau 15 : Correspondance entre fraction massique et fraction volumique, silices Z1165MP

Les clichés obtenus en microsco` ie électronique en transmission sont ` résentées à 10 minutes de mélangeage ` our la silice Z1165MP, dans la figure 85. Ces états de dis` ersion ont été obtenus ` our les mêmes taux de cisaillement. Nous ne retrouvons ` as sur ces clichés une équivalence entre fraction volumique et fraction surfacique. La tro` grande fraction surfacique est ex` liquée ` uisque l'é` aisseur de la cou` e est aux alentours de 100 nm : ` lusieurs couches sont su` er` osées. Comme on l'a vu dans le cha` itre 1 bibliogra` hique et le cha` itre 2, l'é` aisseur de la couche analysée en MET est ` rimordiale. Si cette é` aisseur est tro` forte, le cliché ne corres` ond ` as à un ` lan 2D mais à une ` rojection 3D en 2D : d'où l'augmentation de la fraction surfacique a`` arente.



Figure 85 : Images en MET, influence du taux de charge, silice Z1165MP

Les clichés de la Figure 85 donnent une idée de l'effet de la concentration en charge sur la formation du réseau de charge dans le nanocom`osite. Si le taux de charge augmente alors le nombre d'interactions charge-charge est augmenté, donc la force du réseau de charge est accrue.

Une analyse d'image com' lète l'observation qualitative de la mor' hologie ` ar une analyse quantitative du rayon moyen des agrégats en nombre Rn(t). A ` artir des clichés MET obtenus, il est ` ossible de montrer l'évolution du rayon moyen en nombre des agrégats en fonction du taux de charge.



Figure 86 : Mesure du rayon moyen Rn en fonction du taux de charge, silice Z1165MP

Selon la Figure 86, il est constaté que deux états de dis'ersion existent selon le taux de charge du nanocom'osite. Cela est mis en évidence `uisqu'un taux de charge critique est observé lors de l'analyse du Rn en fonction du taux de charge (Figure 86). Le taux de charge critique se situe entre 20% et 25 % massique. Pour les fractions massiques inférieures ou égale à 20%, on est en `résence d'une dis'ersion finale où les agrégats sont `lus volumineux (Rn  $\approx$  130 nm) que les agrégats `résents `our un taux de charge su `érieur à 25%. Néanmoins, `our les mélanges à 25% massique et `lus, les agrégats obtenus en fin de mélangeage sont beaucou' `lus fins (Rn  $\approx$  40 nm). La taille des agrégats n'est `as `ro` ortionnelle au taux de charge est su `érieur ou inférieur au taux de charge critique. Globalement, si le taux de charge est su `érieur au taux de charge critique, on a une taille des agrégats `lus fine `our deux raisons :

- Il existe une augmentation du nombre de collisions entres les silices.
- Le cisaillement microsco`ique augmente également. Cette augmentation du cisaillement autour des agrégats entraîne évidemment un accroissement des contraintes hydrodynamiques au sein du système : d'où une augmentation des ru`tures d'agglomérats et de la réduction de taille des agrégats.

Selon ces deux as' ects, si le taux de charge augmente alors cela signifie que la cinétique de ru'ture des agglomérats est accélérée et une 'hysisor'tion 'lus lente du SBR, d'où une diminution accrue de la taille.

Une fourchette du seuil de 'ercolation 'eut être déterminée (entre 20 et 25%) à 'artir du taux de charge critique déterminés en MET et de la Figure 87. A l'occasion du cha'itre 4, la valeur de ce seuil de 'ercolation sera définie 'récisément à l'aide de la quantification de la structure du réseau de charge suite aux modélisations.

A' rès avoir étudié la mor hologie du système chargé via les analyses MET, il est intéressant d'inter réter les résultats obtenus en s' ectrosco ie dynamique.



Figure 87 : Mesure des modules G', balayage en fréquence, influence taux de charge, Z1165MP

Les gra`hiques de la Figure 87 nous indiquent que l'augmentation du taux de charge `rovoque une augmentation du module de conservation G', surtout aux basses fréquences. En rhéologie dynamique linéaire, il est observé que `our un taux de charge inférieur ou égale à 10%, il n'y a `as de `lateau secondaire visible aux basses fréquences ; c'est à dire qu'il n'y a `as ou très `eu d'interactions charge-charge. Il est aussi visualisé l'existence d'un seuil de `ercolation entre 20 et 30% massique. L'analyse du taux d'élastomère lié (Figure 88) en fonction du tem`s de mélange est `résentée `our des mélanges réalisés dans des conditions o` ératoires classiques (50 r`m, 130°C).



temps de mélangeage (min)

Figure 88 : Mesure du %BdR, influence du taux de charge, silice Z1165MP

L'éta' e d'adsor' tion du SBR à la silice, à 20% massique, est `lus faible et beaucou` `lus ra`ide que `our un mélangeage à 30% massique. Pour 30% massique de silice, on remarque que le taux maximum d'élastomère lié à la silice est de 0,3 alors que c'est seulement 0,05 `our le mélange à 20% massique de silice. Cela s'ex`lique `ar une fraction volumique de silice inférieure et une taille finale d'agrégats `lus im`ortante `our le mélange à 20% massique comme le montre la Figure 89. L'ex`lication est que la surface accessible est `lus faible `uisque la taille des agrégats à 20% massique est beaucou` `lus forte que celle à 30% (130 nm contre 45 nm).

Taux de	Fraction volumique (%)	Taux	Coefficient de
		d'élastomère lié	l'élastomère lié
charge (%)		maxi (%)	relatif
20	9,9	15	1,51
30	15,9	36	2,26

Tableau 16 :	Calcul du	coefficient d	le l'élastomère	lié relatif,	silice Z1165MP
--------------	-----------	---------------	-----------------	--------------	----------------

Le coefficient de l'élastomère lié relatif corres` ond au ra`` ort du taux d'élastomère lié sur la fraction volumique. Pour les mélanges à 20%, ce taux relatif est `lus faible que celui des mélanges à 30% massique. En effet, la dis` ersion est moins fine à 20%, donc la surface de silice accessible ` ar le SBR est relativement `lus faible.



Figure 89 : Mesure du Rn(t), influence du taux de charge, silice Z1165MP

Les valeurs du taux d'élastomère lié et du module Ge sont relevés dans la Figure 90 en fonction du tem`s de mélange.



Figure 90 : Mesure du module Ge(t), influence du taux de charge, silice Z1165MP

Le taux de charge influe la dis'ersion et notamment le module Ge(t) 'uisque les allures des courbes sont différentes. Il est observé que le module Ge(t) suit des allures similaires quelque soit le taux de charge `uisqu'on retrouve bien une `hase de croissance du module (corres' ondant à la ru' ture des agglomérats), 'uis une 'hase de décroissance traduisant la mise en `lace de l'élastomère lié, et enfin une `hase de stabilisation indiquant la fin des mécanismes associés à la dis`ersion des charges. Les scénarios de dis`ersion ne semblent `as modifiés si le taux de charge augmente `uisque les allures des modules Ge(t) sont semblables. Les seules différences observées sur le gra`hique `récédent corres`ondent à l'intensité des `ics observés (module Ge max) et la durée nécessaire `our que le maximum de %BdR soit atteint. Globalement, si le taux de charge augmente alors les modules Ge<sub>max</sub> ainsi que le tem's `our obtenir le %BdR max sont aussi `lus im`ortants. Cela corres`ond res`ectivement à une force du réseau de charge `lus im`ortante et une surface accessible `ar le SBR `lus im' ortante. L'augmentation de la valeur du module  $Ge_{max}$  ( $\approx 5$  minutes) corres' ond à un nombre d'interactions charge-charge `lus im`ortant. On retrouve des valeurs du module Ge très 'roches en fin de dis'ersion. Pour ces tem's longs, on sait que la force du réseau de charge est diminuée `ar la `résence de SBR adsorbé. Le fait que les modules Ge soient identiques à 20 et 30% montre que les interactions entre les `articules sont rem` lacées `ar des interactions « SBR lié - SBR lié ».

La Figure 91 re`résente les évolutions des taux d'élastomère lié en fonction du tem`s de mélange.



Figure 91 : Mesure du %BdR(t), influence du taux de charge, silice Z1165MP

Plus le taux de charge est im`ortant et `lus la surface accessible `ar le SBR sur la surface de la silice est im`ortante. Il est donc logique de retrouver une augmentation du taux d'élastomère lié. La constante k associée à la cinétique de greffage du SBR à la surface de la silice ne semble `as être influencée `ar le taux de charge `uisqu'elle vaut  $0.10 \pm 0,1$  quel que soit le taux de charge, `our cette silice Z1165MP.

La cinétique de greffage est différente selon le taux de charge des mélanges. Le module Ge(t) atteint une stabilisation a' rès 15 minutes ' our 30% de charge (alors que la stabilisation est atteinte à 10 minutes ' our le 20% et 30 minutes ' our le 35%). On défini ainsi un tem' s de stabilisation à ' artir des évolutions de Ge et %BdR en fonction du tem' s :

temps de stabilisation =  $\frac{Surface totale silice}{Vitesse adsorption du SBR}$ 

- la vitesse d'adsor` tion (en m<sup>2</sup>/s) qui dé` end de la tem` érature, du taux de cisaillement, de la ca` acité d'accueil de la charge ...
- le tem`s est en secondes
- la surface est en m<sup>2</sup>

A `artir des taux d'élastomère lié maximums `our chacune des silices, il est `ossible de déterminer les coefficients d'élastomère lié relatifs, `résentés dans la Figure 92.



Figure 92 : Coefficient de l'élastomère lié relatif, silice Z1165MP

Dans la Figure 92, il est montré que le coefficient d'élastomère lié relatif croît lorsque le taux de charge augmente `uisque la surface accessible ` ar le SBR est ` lus forte. L'ex` lication de ces différences réside dans le fait que les contraintes hydrodynamiques ` ermettant la ru` ture de la silice et les collisions entre silices augmentent avec le taux de charge. La taille des agrégats finaux diminue et la surface accessible augmente.

En conclusion, on a``rend `lusieurs informations suite à ce `aragra`he sur l'influence du taux de charge :

- ✓ la taille finale des agrégats évolue autour du seuil de `ercolation.
- l'augmentation du taux de charge `rovoque la diminution du taux d'élastomère lié. Cela ne modifie `as l'allure de la cinétique de désagglomération à cause du bruit conséquent des mesures.
- ✓ Le coefficient d'élastomère lié relatif est `lus im`ortant quand la fraction volumique augmente. Cela démontre un effet de la taille sur les interactions charge-matrice.

#### 8. Conclusion

Ce cha'itre a 'ermis la caractérisation des systèmes chargés obtenus. Malgré les diverses stratégies de mélanges ou des silices aux 'ro'riétés 'hysico-chimiques différentes, il a été 'ossible de définir les scénarios de dis'ersion à l'aide des descri'teurs de dis'ersion. Il s'avère que la tem'érature du mélange est 'rimordiale 'uisqu'avec ou sans eau libre les com'ortements dis'ersifs des silices sont modifiés. Les 'ro'riétés 'hysico-chimiques des silices (surface s'écifiques, rugosité, nombre de grou'ements silanols en surface) sont aussi les 'aramètres les 'lus im'ortants 'our influencer la dis'ersion. Il a aussi été 'rouvé que la cinétique de désagglomération de la silice est 'lus ra'ide que celle de 'hysisor' tion du SBR. Néanmoins, la 'hysisor' tion 'eut influencer et réduire la cinétique de désagglomération dans le cas d'une 'ause dans le mélangeage. Ce cha'itre a 'ermis une discussion sur l'efficacité des descri'teurs de dis'ersion. C'est à dire com'rendre la sensibilité de chacun des descri'teurs de dis'ersion vis à vis de l'état final, des cinétiques de désagglomération et de 'hysisor' tion, des scénarii. Ce'endant, les descri'teurs de dis'ersion 'résentent une dé'endance aux 'ro'riétés 'hysico-chimiques telles que la surface s'écifique ou le nombre de

grou`ements silanols en surface. Enfin, il a été com`ris qu'il existait un seuil de `ercolation dans la formation du réseau de charge.

# <u>CHAPITRE 4 : Structure du réseau de</u> <u>charge et modélisation</u>

# Chapitre 4 : Structure du réseau de charge et modélisation

Le cha' itre 'récédent a 'ermis d'étudier ex' érimentalement tous les 'hénomènes reliés à la cinétique et l'efficacité de la dis' ersion selon différentes stratégies de mélange en l'absence d'agent de cou' lage. Cela a 'ermis la com' réhension des scénarios de dis' ersion selon diverses stratégies de mélange telles que les modifications du taux de cisaillement ou encore l'effet de la tem' érature de mélange. La 'résentation des résultats dans le cha' itre 3 était 'urement ex' érimentale et visait à com' rendre dans sa globalité les mélanges entre le SBR et la silice. A l'occasion du cha' itre 4, on cherche à définir des 'aramètres élémentaires de la dis' ersion. Les modules G', Ge(t) et G'' déterminés en rhéologie linéaire et non-linéaire lors du cha' itre 3 sont modélisés afin de cerner les verrous de la dis' ersion. Une meilleure com' réhension des scénarios de dis' ersion 'uis une caractérisation 'lus fine de la force du réseau de charge via l'étude de la fractalité du système sont abordées dans ce cha' itre.

# 1. Définitions des paramètres élémentaires de dispersion

Dans cette `artie, les résultats ex `érimentaux obtenus `ar l'intermédiaire des descri`teurs de dis `ersion doivent nous `ermettre de définir les `aramètres élémentaires de la dis `ersion. Ces `aramètres dé `endent des conditions o `ératoires et/ou des caractéristiques `hysico-chimiques des silices.

## 1.1 Surface d'adsorption du SBR à la charge

Il est `ossible de définir un `aramètre élémentaire caractéristique de l'interaction chargematrice et indé`endant de la surface s`écifique des silices. Ce `aramètre doit caractériser l'affinité entre la charge et la matrice à `artir des données obtenues sur le taux d'élastomère maximum. Le `aramètre  $S_{mol}$  qualifie le mécanisme de la `hysisor` tion d'une chaîne de SBR à la surface de la silice et il décrit la nature et l'activité de surface de la silice.

C'est à `artir des nouvelles relations ci-a` rès que nous `ouvons définir la surface moyenne d'adsor` tion d'une chaîne de SBR sur la silice ( $S_{mol}$ ). Cette surface dé` end des interactions entre la charge et l'élastomère et corres` ond à l'a` titude du SBR à se lier à la silice. Plus le `aramètre  $S_{mol}$  est im` ortant et `lus les interactions charge-matrice doivent être favorisées.

Sachant que nous cherchons à ex`rimer le `aramètre  $S_{mol}$  en fonction des données accessibles ex`érimentalement, le  $S_{mol}$  est défini `ar la relation suivante :

$$N_{\max}^{SBR \ li\acute{e}} \times S_{mol} = S_{Si-SBR}$$
(18)

- S<sub>mol</sub> est la surface moyenne de `hysisor` tion d'une entité de SBR (m<sup>2</sup>)
- $N_{\text{max}}^{SBR \ li\acute{e}}$  est le nombre maximum de sites d'adsor` tion du SBR
- $S_{Si-SBR}$  est la surface de silice accessible à la `hysisor` tion de SBR (m<sup>2</sup>)

La relation (18) devient :

$$\frac{N_{\max}^{SBR \ li\acute{e}}}{N_{SBR}} = \frac{m_{\max}^{SBR \ li\acute{e}}}{m_{SBR}}$$
(19)

- N<sub>SBR</sub> est le nombre total de chaînes SBR dis`onibles
- $m_{\max}^{SBR \ lie}$  est la masse maximale de SBR se `hysisorbant sur la silice (g)
- m<sub>SBR</sub> est la masse de SBR `our le système chargé étudié (g)

Le taux maximal d'élastomère lié est défini ` ar :

$$\phi_{\max} = \frac{N_{\max}^{SBR \ li\acute{e}}}{N_{SBR}} \times N_{Si}$$
(20)

Les grandeurs de l'équation 19 sont ex' rimées en fonction des `aramètres mesurables :

$$m_{SBR} = \frac{N_{SBR} \times M w_{SBR}}{N_A} \qquad m_{silice} = V_{Si} \times \rho_{Si} \times N_{Si} \qquad \frac{m_{silice}}{m_{SBR}} = \frac{\omega_{Si}}{1 - \omega_{Si}}$$
(21)

- (N<sub>A)</sub> est le nombre d'Avogadro (mol<sup>-1</sup>)
- (M<sub>w SBR</sub>) est la masse molaire moyenne en `oids de l'élastomère SBR (g/mol)
- $(\omega_{Si})$  est la fraction massique de silice dans le nanocom` osite
- $(\phi_{max})$  est le taux maximum d'élastomère lié à la silice (%BdR)

En considérant que toute la surface de silice ( $S_{Si-SBR}$ ) dis`onible`our l'adsor`tion de SBR à la surface de la silice est recouverte`ar des chaînes ou des segments de chaînes d'élastomère,

nous `ouvons déterminer une relation du `aramètre  $S_{mol}$  lié au taux d'élastomère maximum selon l'équation suivante:

$$S_{mol} = \frac{S_{specifique}^{Si}}{\varphi_{max}} \times \frac{\omega_{Si}}{1 - \omega_{Si}} \times \frac{M_{w \ SBR}}{N_A}$$
(22)

Ce `aramètre S<sub>mol</sub> donne une idée de l'affinité entre la charge et la matrice mais ne nous donne `as d'information sur le ty`e d'ancrage (ty`es et nombres de sites d'adsor`tion du SBR). La littérature a' orte quelques informations concernant la surface d'adsor' tion de chaînes élastomères à la surface des charges. Premièrement, il faut savoir que les chaînes macromoléculaires ayant une forte Mw (g/mol), c'est à dire les macromolécules les `lus larges, se lient `référentiellement à la charge d'a`rès Meissner [MEI 74]. De `lus, il est indiqué que la `hysisor` tion des caoutchoucs est effectuée selon un greffage de segments à la surface des charges. Les travaux menés `ar Villars [VIL 56] ont tout d'abord laissé `enser que la surface d'adsor` tion du SBR ` our un site élémentaire de ` hysisor` tion était d'environ 30 nm<sup>2</sup>. Florence Clément a trouvé un nombre de densité surfacique de `oints d'ancrage entre la gomme et la silice égale à 0,13 `ar nm<sup>2</sup>. Cela corres` ond à un `oint d'ancrage `our 7 nm<sup>2</sup> de silice environ. Selon Meissner [MEI 93], la surface d'un site actif d'adsor`tion est com' rise entre 0 et 60 nm<sup>2</sup> ' our du SBR ( $M_w < 400\ 000\ g/mol$ ) mélangé à du noir de carbone et `roche de 20 nm<sup>2</sup> `our de la silice mélangée à du caoutchouc naturel. Par contre, Cohen-Addad [COH 89, COH 92] défend la théorie d'une surface d'adsor` tion beaucou` `lus faible (0,55 nm<sup>2</sup>) dans le cas de mélange entre la silice et du `olydimethylsiloxane. Leblanc conclue en avançant que le Smol dé' end beaucou' de l'élastomère.



Figure 93 : Schéma de l'adsorption du SBR à la silice (S<sub>mol</sub>)

Les schémas de la Figure 93 montrent les différents ty`es de greffage`ossibles d'une chaîne élastomère à la surface de la silice selon un  $S_{mol}$  fort ou faible.

Une même chaîne de SBR `eut avoir `lusieurs `oints d'ancrage (Figure 93). Néanmoins, il n'est `as `ossible de savoir avec nos moyens actuels de caractérisation s'il existe un ou `lusieurs `oints d'ancrage `ar molécule de SBR.

Les valeurs des surfaces d'adsor`tion du SBR à la charge obtenues `our chacune des silices utilisées sont `résentées dans le Tableau 17.

<u>Silices</u>	<b>S<sub>mol</sub></b> (nm <sup>2</sup> )	
Z1115MP	101 ± 6	
Z1165MP	96 ± 4	
Si163	116 ± 6	
Si153	108 ± 4	
Si170	137 ± 6	
Si177	135 ± 6	
Si200	119 ± 5	

Tableau 17 : Valeurs du paramètre S<sub>mol</sub> pour chacune des silices

La surface d'adsor` tion du SBR à la surface de la silice dé` end du ty` e de silice utilisée. Ainsi, d'autres ` aramètres, différents de la surface s` écifique de la silice, influent le  $S_{mol}$  qui est un ` aramètre découlant des interactions charge – matrice. Nous étudions alors l'effet d'une variation du taux de cisaillement sur la valeur de la surface d'adsor` tion du SBR à la charge. Les ` aramètres  $S_{mol}$  sont calculés ` our chacun des taux de cisaillement. Selon, le Tableau 18, la même valeur de  $S_{mol}$  est trouvée ` uisque les taux d'élastomère maximums sont les mêmes.

<u>Z1115MP</u>	Smol (nm <sup>2</sup> )	
25 rpm	100 ± 4	
50 rpm	100 ± 4	
80 rpm	100 ± 5	

Tableau 18 : Valeurs des paramètres S<sub>mol</sub> à différents taux de cisaillement

La surface de `hysisor`tion du SBR à la charge est indé`endante du taux de cisaillement (valable de 25 à 80 r`m), sachant que les tailles finales des agrégats ne varient `as avec un changement des r`m de 25 à 80 r`m. En effet, les surfaces d'adsor`tion du SBR (Smol) et les surfaces de silice accessibles `ar le SBR sont indé`endantes d'une variation des rotations `ar minute des rotors. En résumé, les interactions charge-matrice sont indé`endantes du taux de cisaillement.

### 1.2 Energie surfacique de cohésion

Le `aragra`he `récédent a `ermis la définition de la surface d'adsor`tion du SBR à la charge `ermettant ainsi de caractériser les interactions charge-matrice. Dans ce `aragra`he nous choisissons de caractériser les interactions charge-charge. Par conséquent, nous allons ici chercher à définir un `aramètre caractéristique de l'énergie d'interaction `hysico-chimique entre les silices nues, c'est à dire en l'absence d'élastomère lié. Ce `aramètre doit être indé` endant de la forme des silices.

Dans le cha` itre ` récédent, la corrélation entre le module Ge et le taux d'élastomère lié a été mise en évidence Figure 57. Ce` endant, selon les droites obtenues sur la figure re` résentant le module Ge en fonction du %BdR, il a été observé que le module Ge dé` end de la surface s` écifique des silices utilisées.

Ainsi, nous `ro` osons de définir l'énergie surfacique de cohésion qui est associée à l'énergie d'interaction entre les charges en l'absence de SBR `hysisorbé à la charge. Ce `aramètre noté  $E_{surfacique \ cohésion}$  (en J/m<sup>2</sup>) caractérise les agrégats de silice dans le réseau de charge en donnant une idée sur l'intensité de l'interaction. C'est une grandeur intrinsèque aux silices et corres` ondant uniquement à l'interaction charge-charge indé` endante de la surface s` écifique et de la structure du réseau de charge.

# 1.2.1 Estimation de l'énergie surfacique de cohésion à partir des données physicochimiques

Dans ce `aragra`he, l'énergie surfacique de cohésion est estimée à `artir des données `hysico-chimiques des silices utilisées et de celles obtenues dans la littérature. Nous traitons le cas de la Z1165MP afin d'avoir un ordre de grandeur de son énergie surfacique de cohésion. Il faut ra``eler que les énergies déterminées dans ce cha`itre sont différentes de l'énergie de surface (cf. cha`itre 1 bibliogra`hie).

Comme nous l'avons vu dans le cha` itre concernant la bibliogra` hie générale, les ` aramètres intrinsèques de la silice, notamment sa mise en forme, influent énormément la cohésion des charges [CHO 04]. Par conséquent, les ` aramètres les ` lus influents de la dis` ersion sont : la ` orosité, la surface s` écifique, la chimie de surface de la charge, la structure et la taille des granules [DIZ 76].

Le Tableau 19 fourni les données `hysico-chimiques de la silice Z1165MP. Le calcul est réalisé en considérant les interactions hydrogènes entre les grou`ements silanols `résents en surface de la silice comme les seules interactions actives qui `ermettent la cohésion entre les charges.

Silice	Nombre de OH/nm <sup>2</sup>	S <sub>spécifique</sub> (m²/g) CTAB	Masse Molaire (g/mol)	Energie d'une liaison hydrogène (kJ/mol)
Z1165MP	5 - 7	150	60,08	5 - 40

#### Tableau 19 : Données physico-chimiques de la silice Z1165MP

Par un calcul ra`ide de l'énergie surfacique de cohésion à `artir des données du Tableau 19, celle-ci est estimée entre  $0,544 \text{ J/m}^2$  et  $4,35 \text{ J/m}^2$  `our la silice Z1165MP si la cohésion est exclusivement concernée `ar des liaisons hydrogènes. En ce qui concerne les autres silices de l'étude, on `eut résolument envisager des valeurs similaires `our l'estimation des énergies surfaciques de cohésion. En effet, les données `hysico-chimiques de ces autres silices sont `roches de celles de la Z1165MP.

Cette estimation de l'énergie surfacique de cohésion donne son ordre de grandeur. Néanmoins, il faut garder à l'es`rit que ces valeurs ne sont que des a``roximations. En effet, nous avons ici seulement considéré des interactions via des liaisons hydrogènes entre les silices. Or, d'autres interactions telles que les forces de Van der Waals interviennent dans la cohésion des silices. Ces dernières sont `résentées dans le cha` itre 1 bibliogra` hique et sont des interactions beaucou` `lus faibles que les interactions induites `ar des liaisons hydrogène. Ainsi, l'intervalle d'énergie surfacique de cohésion réelle `our une silice doit être légèrement inférieur à celui calculé selon une méthode `ar a` `roximation.

#### 1.2.2 Estimation de l'énergie surfacique de cohésion via le module Ge°

Sachant qu'on ne connaît `as exactement le nombre de grou`ements silanols `ar  $nm^2$ `our chacune des silices de l'étude et que les interactions de Van Der Waals interviennent aussi dans la cohésion des silices, l'énergie surfacique de cohésion ne `eut être déterminée qu'a``roximativement à `artir de nos données `hysico-chimiques.

Or, le module Ge mesure la force du réseau de charge, il est donc relié à l'énergie surfacique de cohésion. Il faut ce'endant su`rimer l'effet du caoutchouc lié, on utilisera donc une extra`olation du module Ge à un %BdR nul, nommée Ge°, à `artir de la corrélation entre le module Ge et le taux d'élastomère lié. Les relations suivantes décrivent le raisonnement définissant l'énergie surfacique de cohésion. A `artir des résultats du cha`itre 3, on `eut considérer que le module Ge `eut se mettre sous la forme suivante :

$$Ge = N.E \tag{23}$$

E est l'énergie stockée au sein des interactions charge-charge (Joules). N est le nombre de `articules de silice constituant le réseau de charge `ar unité de volume (en m<sup>-3</sup>). On ra``elle que les `articules créées corres` ondent ici à des agrégats de `articules élémentaires de silice. Une dis`ersion en `articules élémentaires est une illusion dans le cas de nos dis`ersions de silices. N est le nombre de contacts entre agrégats dans le nanocom`osite `ar unité de volume. En fin de mélangeage N devient Ne.

$$Ge^{\circ} = N.E^{\circ}$$
 (24)

 $E^{\circ}$  est l'énergie d'interaction entre les agrégats de silice `our un taux d'élastomère lié nul dans le nanocom`osite (Joules). Ge<sup>o</sup> (en Pa ou N/m<sup>2</sup>) est le module Ge `our un taux d'élastomère lié nul.

$$E^{\circ} = S_{agrégats} * E_{surfacique de cohésion}$$
 (25)

La surface d'un agrégat de silice intervenant dans le réseau de charge (en m<sup>2</sup>) est définie `ar  $S_{agrégat}$ . L'énergie surfacique de cohésion (E <sub>surfacique de cohésion</sub> en J/m<sup>2</sup>) de la silice caractérise l'a` titude d'une silice à se lier avec d'autres silices environnantes via des interactions de Van der Waals ou des liaisons hydrogènes ou encore via des liaisons covalentes telles que des `onts siloxanes [CHO 04, PER 06, FRO 05, FRA 11]. Plus cette énergie est forte, `lus les agrégats/agglomérats de silice seront cohésifs. Cette énergie doit être indé`endante de la constitution du réseau de charge, c'est à dire que le ty`e de `ercolation n'influe `as cette énergie. Ce`endant, le module Ge doit dé`endre du mode d'arrangement des agrégats de silice. En `remière a``roximation, nous considérerons que les agrégats s'arrangent sous la forme d'un em`ilement com`act. Le volume total d'un échantillon du nanocom`osite `eut être ex`rimé en fonction du nombre N d'agrégats (N<sub>agrégat</sub>) intervenant dans le réseau de charge, de leur volume (V<sub>agrégat</sub>) en m<sup>3</sup> et de la fraction volumique en charge f<sub>agrégat</sub>.

$$V_{total} = \frac{N_{agrégats} \times V_{agrégat}}{f_{agrégat}}$$
(26)

Ce qui `ermet de définir à nouveau le nombre N de contacts entre les agrégats de silice :

$$N = \frac{f_{agrégat}}{V_{agrégat}} = \frac{N_{agrégats}}{V_{total}}$$
(27)

La surface s' écifique (m<sup>2</sup>/g), à 'artir de la masse volumique  $\rho$  de la silice (g/cm<sup>3</sup>), aboutie à la relation suivante :

$$S_{spécifique}^{Si} = \frac{S_{agrégat}}{V_{agrégat} \times \rho_{agrégat}}$$
(28)

A `artir des relations `récédentes, une nouvelle ex`ression du module de conservation Ge est obtenue :

$$Ge = \frac{N_{agrégats}}{V_{total}} \cdot (S_{agrégat} \cdot E_{surfacique})$$
(29)

D'où l'ex`ression d'une relation sur l'énergie surfacique de cohésion à `artir du module Ge°. Celui-ci corres`ond à la valeur du module de conservation Ge en l'absence d'élastomère `hysisorbé à la charge :

$$G_e^{\circ} = f_{agrégat} \cdot S_{spécifique}^{CTAB} \cdot \rho_{agrégat} \cdot E_{surfacique \ cohésion}$$
(30)

Les données ex`érimentales connues dans le système chargé sont la fraction volumique de silice ( $f_{Si} = 0,159$ ), la masse volumique des `articules élémentaires (2,13 g/cm<sup>3</sup>) et la surface s`écifique des agrégats mesurée `ar CTAB. En effet, les molécules de CTAB sont `lus volumineuses que celles d'azote utilisée lors de la mesure de la surface s`écifique au BET, ainsi la mesure obtenue en CTAB, qui est inférieure à celle obtenue en BET, corres` ond davantage à la surface s`écifique des agrégats de silice et non `as à la surface s`écifique des `articules élémentaires. Finalement, il est aisé de relier ces données avec celles que nécessitent la relation 30. En considérant que les agrégats sont des amas de `articules élémentaires com` actées à la fraction  $\phi_{max}$ , on trouve ainsi que :

$$f_{agrégat} = \frac{f_{Si}}{\phi_{\max}}$$
 et  $\rho_{agrégat} = \phi_{\max} \cdot \rho_{Si}$  (31)

La relation 30 devient alors :

$$G_e^{\circ} = f_{Si} \cdot S_{spécifique}^{CTAB} \cdot \rho_{Si} \cdot E_{surfacique \ cohésion}$$
(32)

La fraction de com`actage maximale  $\phi_{max}$  est de 0,6 dans le cas d'un arrangement com`act de s`hères dures.

Cette énergie surfacique de cohésion corres`ond à l'énergie accumulée `ar un ensemble d'agrégats dans le nanocom`osite. Les valeurs trouvées `our chacune des silices étudiées en considérant un arrangement com` act des silices sont ex` rimées dans le Tableau 20.
	Energie surfacique de
Silicos	cohósion
SIIICES	conesion
	$(J/m^2)$
	Calculée via Ge°
Z1115MP	$0,128 \pm 0,006$
Z1165MP	0,428 ± 0,009
Si163	0,019 ± 0,009
Si153	0,105 ± 0,006
Si170	$0,074 \pm 0,004$
Si177	$0,063 \pm 0,005$
Si200	$0,163 \pm 0,008$

Tableau 20 : Valeurs des énergies surfaciques de cohésion pour chacune des silices

L'énergie surfacique de cohésion dé` end du ty` e de silice. Les valeurs sont com` arables avec celles trouvées ` ar Boudimbou [BOU 11] en a` ` liquant le modèle des coques minces et en su` ` osant que l'é` aisseur des coques est fixe. Ces valeurs corres` ondent à l'ordre de grandeur estimé ` récédemment lorsque nous avons considéré les liaisons hydrogènes. Boudimbou a récemment trouvé une valeur de 0,08 J/m<sup>2</sup> (é` aisseur de 3 microns) ` our la Z1115MP et 0,09 J/m<sup>2</sup> (é` aisseur de 6 microns) ` our la Z1165MP, mais ces résultats concernaient une micro` erle de silice isolée dans la matrice SBR. Le ty` e de silice influe les énergies d'interactions charge-charge (cohésion) ` uisqu'elles ont des ` ro` riétés ` hysico-chimiques de surface différentes.

# 1.2.3 Discussion sur les énergies surfacique de cohésion

Les énergies surfaciques de cohésion sont déterminées `our chacun des taux de cisaillement dis`onible `our des mélanges réalisés entre 25 et 80 r`m. L'objectif est ici de déterminer si une variation du taux de cisaillement influe les interactions charge-charge et la structuration du réseau de charge, sachant que l'énergie surfacique de cohésion est indé`endante de la constitution du réseau de charge.

	Energie		
<u>Z1115MP</u>	surfacique de		
	<b>cohésion</b> (J/m <sup>2</sup> )		
	calculée via Ge°		
25 rpm	$0,023 \pm 0,006$		
50 rpm	0,128 ± 0,008		
80 rpm	$0,437 \pm 0,009$		

Tableau 21 : Valeurs des énergies surfacique de cohésion à différents taux de cisaillement

Il est observé que les énergies surfaciques de cohésion diffèrent selon le taux de cisaillement (Tableau 21) à `artir de notre calcul de l'énergie surfacique de cohésion via le module Ge°. Ce constat n'est `as cohérent avec la définition de l'énergie surfacique de cohésion car celleci doit être constante `our une silice donnée et indé` endantes du taux de cisaillement. Les valeurs du Tableau 21 dé` endent du taux de cisaillement. Or, selon la relation 32 définissant l'énergie surfacique de cohésion, il s'agit d'une anomalie. Par conséquent, nous allons tenter de déterminer quelle variable de la relation 32 dé` end du taux de cisaillement.

A `artir des résultats obtenus dans le Tableau 18 (mesure de la surface d'adsor` tion  $S_{mol}$  en fonction du taux de cisaillement), il est observé que le `aramètre  $S_{mol}$  n'est `as influencé `ar une modification des r`m. Les modifications des rotations `ar minute ont un effet sur la cinétique de désagglomération, `ar contre elles n'influent `as la taille finale des agrégats (cf. analyse MET cha` itre 3). Il est établi que la fraction volumique et la masse volumique de la silice sont des constantes. Le `aramètre des relations 30 ou 32 qui dé` end du taux de cisaillement n'est `as la surface s` écifique. C'est donc le module Ge° qui dé` end du taux de cisaillement et qui est influencé `ar le réseau de charge. Par conséquent, si le taux de cisaillement est modifié via une variation des r`m, alors le réseau de charge se structure différemment. Le module Ge traduit la structuration du réseau de charge (interactions charge-charge) et il dé` end de `lusieurs `aramètres :

- ✓ la surface s`écifique des charges,
- ✓ la quantité N de contacts entre les agrégats constituants le réseau de charge,
- ✓ l'énergie E d'interaction entre les agrégats constituants le réseau de charge,

Globalement, le module Ge° `eut être déterminé en considérant l'arrangement des agrégats de la silice selon deux modes différents. Ceux-ci `euvent être définis comme un arrangement com`act de clusters d'agrégats (Figure 94) ou un arrangement fractal d'agrégats formant un réseau de charge (Figure 95), travaux de Klu` `el et Heinrish [KLU 03, HEI 02].



Figure 94 : MET, Différenciation entre agrégat et cluster d'agrégats, silice Z1165MP

A `artir du cliché `hotogra`hique de la Figure 94 réalisé en microsco`ie electronique à transmission, une définition ra`ide d'un agrégat et d'un cluster d'agrégat est donnée : le cluster d'agrégats corres`ond à un ensemble d'agrégats.



Figure 95 : Schéma représentant le type d'arrangement des silices : fractal ou compact

Soit le module Ge est gouverné `ar un arrangement com` act de clusters d'agrégats (cas du calcul de l'énergie surfacique de cohésion via le module Ge°), soit le module Ge `rovient de l'arrangement fractal des agrégats. Jusqu'ici un arrangement com` act entre les clusters d'agrégats a été considéré. Dans le cas d'un arrangement com` act des clusters, il y a beaucou` de contacts N entre ces derniers, alors qu'il y a moins de contacts N entre les agrégats si on considère l'arrangement fractal.

# Effet du taux de charge :

Les énergies surfaciques de cohésion et les surfaces d'adsor`tion  $S_{mol}$  sont déterminées à différents taux de charge, à `artir du calcul direct. L'effet du taux de charge sur les `aramètres

élémentaires com`lète la discussion `récédente concernant le calcul de l'énergie surfacique de cohésion à différents taux de cisaillement. Les résultats sont `résentés dans Tableau 22.

Lors du cha`itre 3, à `artir des observations réalisées en microsco`ie électronique à transmission, il a été observé l'existence d'un seuil de `ercolation aux alentours de 25% massique de silice. Le calcul de la surface de silice accessible `ar le SBR est réalisé en `renant `our valeur de  $S_{mol}$  la valeur trouvée `récédemment `our un mélange à 30% massique :  $S_{mol} = 96 \text{ nm}^2$ . Le taux de charge est su`érieur à celui corres`ondant au seuil de `ercolation. Précédemment, il a aussi été démontré que le taux de cisaillement n'influe `as le `aramètre  $S_{mol}$ .

<u>Z1165MP</u>	Surface	Energie
	d'adsorption	surfacique de
(influence	du SBR :	cohésion
du taux de		(J/m²) calculée
charge)	S <sub>mol</sub> (nm <sup>2</sup> )	via Ge°
20%	131 ± 8	0,005 ± 0,004
25%	105 ± 9	0,013 ± 0,007
30%	96 ± 7	0,428 ± 0,008
35%	94 ± 6	0,861 ± 0,009

Tableau 22 : Valeurs des paramètres élémentaires, influence du taux de charge, silice Z1165MP

Le `aramètre élémentaire ( $S_{mol}$ ) corres` ondant aux interactions charge-matrice est analysé et les valeurs de ce `aramètre  $S_{mol}$  sont `résentées en fonction du taux de charge dans la Figure 96.



Figure 96 : Evolution du S<sub>mol</sub>, influence du taux de charge, silice Z1165MP

D'a' rès le Tableau 22 et la Figure 96, on observe que le 'aramètre Smol diminue 'our les taux de charge inférieurs à 25%, 'uis le  $S_{mol}$  est constant 'our des taux de charge su'érieur à 25%. Le 'aramètre devient constant à environ 95 nm 'our les forts taux de charge (30 et 35%). Cela 'rouve que la silice a été dis'ersée à son maximum 'our ces taux forts. Dans le cas où la surface  $S_{mol}$  est minimale, la corrélation avec l'analyse MET du cha'itre 3 montre aussi que les agrégats de silice ne 'euvent 'as être 'lus 'etits. Dans ce cas 'récis d'un  $S_{mol}$  voisin de 95 nm<sup>2</sup>, la ru'ture est à son maximum et le SBR s'est adsorbé au maximum sur la surface dis'onible. La corrélation de ces résultats avec ceux des analyses réalisées en MET confirme cette idée de seuil de 'ercolation. La taille des agrégats est 'lus im' ortante si le taux de charge est inférieur au seuil de 'ercolation.

Le deuxième `aramètre élémentaire étudié en fonction du taux de charge dans le Tableau 22 est l'énergie surfacique de cohésion calculée en considérant un arrangement com` act des silices. Cette énergie est étudiée avec attention dans le but de com` rendre les évolutions des interactions charge-charge avec le taux de charge, notamment l'effet de la fractalité. On re` résente l'évolution de  $E_{surfacique de cohésion}$  en fonction du taux de charge dans la Figure 97.



Figure 97 : Evolution de l'énergie surfacique de cohésion en fonction du taux de Z1165MP

Ce gra`hique de la Figure 97 confirme l'hy`othèse `récédente qui admettait une dé`endance des interactions charge-charge à la fraction volumique des silices dans le système chargé. En effet, il est observé que l'énergie surfacique de cohésion calculée selon le calcul via Ge° n'est `as indé` endante du taux de charge. Si le taux de charge est inférieur à 25%, nous sommes dans le cas d'un système chargé en dessous du seuil de `ercolation et les interactions charge-charge sont `lus faibles et moins nombreuses car le nombre de contacts entre les agrégats est `lus faible. Ces résultats tendent à montrer que l'arrangement des agrégats devient fractal si le taux de charge augmente au delà de 25% massique (seuil de `ercolation). Cela signifie que le calcul de l'énergie surfacique de cohésion via le calcul direct ne doit `lus être valable `our des taux de charges tro` im`ortants.

Ici, nous allons raisonner afin de déterminer `our quel taux de charge notre relation du calcul via le module Ge° fournit la véritable énergie surfacique de cohésion. Plus le taux de charge augmente et `lus le réseau de charge devient fractal et `lus le nombre de contacts augmente. A l'inverse, `our les taux de charge tro` faible, le réseau de charge est inexistant, donc l'énergie surfacique de cohésion ne `eut `as être déterminée `uisque les interactions charge charge sont inexistantes. Finalement, on considère que la valeur de l'énergie surfacique de cohésion est calculée via le calcul direct `our une valeur du taux de charge corres` ondant au seuil de `ercolation. Par conséquent, l'énergie surfacique de cohésion vaut environ 0.01 J/m<sup>2</sup> `our la silice Z1165MP. Lors de l'analyse des résultats obtenus en MET, on a conclu à un taux de charge critique entre 20 et 25% dans le cas de la silice Z1165MP mélangée selon nos conditions o` ératoires (50 r` m, 130°C). Un taux de charge faible donne des Rn d'environ 130 nm alors qu'un taux de charge fort donne un Rn d'environ 45 nm.

En conclusion, le taux de charge a une influence sur la structuration du réseau de charge (fractalité) et sur la surface d'adsor` tion  $S_{mol}$  du SBR à la charge. On retient aussi que le module Ge° dé` end du mode d'arrangement des agrégats au sein du réseau de charge ; lui même influencé ` ar les conditions o` ératoires telles que le taux de charge ou le taux de cisaillement. La meilleure méthode ` our déterminer l'énergie surfacique de cohésion est de se ` lacer ` roche du seuil de ` ercolation afin de s'affranchir de l'effet du taux de charge sur l'arrangement des agrégats au sein du réseau de charge. Ainsi, la relation (32) reste valide au seuil de ` ercolation et ` ermet d'obtenir les vraies valeurs de l'énergie surfacique de cohésion. Néanmoins, dans la suite du document, nous ferons une com` araison des énergies surfaciques de cohésion à ` artir des valeurs obtenues à 30% massique de silice, dont l'ordre de grandeur est convenable. Le but étant sim` lement un classement des silices selon leurs ` ro` riétés ` hysico-chimiques et non ` as la détermination exacte de l'énergie surfacique de cohésion.

## 1.3 Corrélation entre paramètres élémentaires de la dispersion pour les silices

Les valeurs des `aramètres élémentaires de dis`ersion k,  $S_{mol}$  et  $E_{surfacique cohésion}$  qui ont été déterminées `récédemment sont ré`ertoriées dans le Tableau 23.

<u>Silices</u>	Surface d'adsorption du SBR sur la silice <b>Smol</b> (nm <sup>2</sup> )	Energie surfacique de cohésion (J/m <sup>2</sup> ) Calculée via Ge°	<b>Constante k</b> (en s <sup>-1</sup> ) de l'adsorption du SBR à la charge
Z1115MP	101 ± 6	0,128 ± 0,006	0.10
Z1165MP	96 ± 4	0,428 ± 0,009	0.10
Si163	116 ± 6	0,019 ± 0,009	0.15
Si153	108 ± 4	0,105 ± 0,006	0.11
Si170	137 ± 6	0,074 ± 0,004	0.07
Si177	135 ± 6	$0,063 \pm 0,005$	0.08
Si200	119 ± 5	0,163 ± 0,008	0,09

Tableau 23 : Valeurs des paramètres élémentaires de la dispersion, toutes les silices

Selon le Tableau 23, il existe une influence du ty`e de silice utilisée sur la dis`ersion`uisque les résultats obtenus évoluent en fonction de la silice. Les variations des `aramètres élémentaires `euvent être corrélées avec des `aramètres `hysico-chimiques intrinsèques aux silices tels que le mode et le `H de fabrication (cf. données des silices au cha`itre 2).

Les gra`hiques de la Figure 98 montrent les évolutions de l'énergie surfacique de cohésion ou de la surface d'adsor`tion  $S_{mol}$  en fonction du `H de `ré`aration de la silice.



Figure 98 : Influence du pH sur  $S_{mol}\left(a\right)$  et  $E_{\mbox{ surfacique cohésion }}(b)$ 

Il est observé que le `H utilisé lors de la `ré` aration des silices chez Rhodia a une influence directe sur la surface d'adsor` tion du SBR à la silice. Un `H faible lors de la `ré` aration de la silice `ermet une augmentation de la surface de contact  $(S_{mol})$  d'une molécule de SBR.

Il faut savoir que l'interaction dominante entre les agrégats de silice sans agent de couplage et le SBR est plutôt du type hydrodynamique [BOK 05, BOK 01] et qu'elle n'est `as directement lié au grou`ements silanols. Par contre ces derniers ont une influence sur la modification générale de la surface de silice, d'où la dé`ence du `aramètre  $S_{mol}$  au `H. La silice a tendance à former un solide réseau silice-silice à cause d'un mauvais mouillage par la matrice polymère.

Par contre, le `H n'est `as un `aramètre d'ordre 1 dans le contrôle des énergies surfaciques de cohésion, selon la Figure 98 b). Nous `ouvons faire l'hy`othèse que ces dernières `euvent être notamment influencées `ar la mor` hologie de la surface de la silice (`ro`riété `hysique).

Les `ro`riétés `hysico-chimiques des silices ont un rôle majeur dans l'organisation des interactions charge-charge et charge-matrice. Par exem`le, changer les `aramètres `hysico-chimiques de la silice `eut entraîner des changements im`ortants dans la dis`ersion (efficacité et scénario). Les `aramètres élémentaires de dis`ersion sont des outils adéquats afin de caractériser la dis`ersion. Ils `ermettent d'obtenir des données su``lémentaires aux données obtenues dans le cha`itre 3. Ces nouvelles données ne dé`endent `as directement de la surface s`écifique. Ces résultats sont donc intéressants afin de caractériser et de com`arer les résultats entre eux.

# 2. Fractalité d'un système chargé

# 2.1 Définition de la dimension fractale des systèmes chargés

Les charges de silice ou de noir de carbone dont les structures sont invariantes `ar dilatation d'échelle `euvent être décrites `ar la théorie des fractales [HOR 92]. Le `aragra`he `récédent et le cha` itre bibliogra` hique ont mis en évidence l'influence de la dimension fractale sur réseau de charge. On su``ose en effet que les agrégats du système chargé sont arrangés selon un arrangement fractal. Cette `artie de l'étude va chercher à définir la dimension fractale du système chargé.

Selon une définition tautologique, un objet fractal est un objet dont chaque élément est aussi un objet fractal. Un objet fractal `ossède au moins l'une des caractéristiques suivantes : soit il a des détails similaires à des échelles arbitrairement `etites ou grandes, soit il est tro` irrégulier `our être décrit efficacement selon des caractéristiques géométriques traditionnels, soit il est exactement ou statistiquement autosimilaire, c'est-à-dire que le tout est semblable à une de ses `arties. De façon imagée, les fractales se caractérisent `ar une sorte de dimension non-entière. Pour tout objet fractal, le nombre N de `articules `rimaires à l'échelle R de l'objet est donné `ar la relation :

$$N(R) = \left(\frac{R}{r}\right)^{D_f}$$
(33)

Où R est la taille de l'objet, r celle de la `articule `rimaire et D<sub>f</sub> est la dimension fractale avec 1≤ D<sub>f</sub> ≤3. La densité en nombre de `articules de l'objet s'écrit alors d=N(R)/R<sup>3</sup> est `ro`ortionnelle à (R/r)<sup>(Df)^(-3)</sup>. De même, la masse volumique varie comme (R/r)<sup>(Df)^(-3)</sup> : elle diminue quand l'échelle d'observation R augmente. Généralement, la dimension fractale `eut être mesurée `ar les deux méthodes `récitées, ou `ar adsor` tion de gaz (BET). Le facteur r<sup>2</sup> a``araît alors comme étant la surface de la molécule qui s'adsorbe [LEG 98]. La dimension fractale renseigne sur la com`acité des objets et a été utilisée `our simuler les modèles d'agrégation des `articules. Pour les grandes échelles d'observation, le matériau `erd son caractère fractal et sa masse volumique corres`ond à la masse volumique a``arente et devient constante. Il existe donc une échelle de corrélation au-delà de laquelle l'objet ne `eut` lus être considéré comme fractal. Cette échelle est déterminée soit en suivant l'évolution de la masse en fonction de la taille des objets (microsco`ie à effet tunnel ou à force atomique), soit en suivant l'évolution du nombre des `articules en fonction de leur taille à différentes échelles (diffusion de la lumière) [FRE 86]. Ici, nous a``orterons un nouveau mode de suivi de la fractalité basé sur la com` étition entre les interactions charge-charge et charge-matrice.

La fractalité des systèmes chargés a `récédemment été étudiée `ar `lusieurs auteurs [MEL 02, JOU 02]. Selon les travaux de Klu` `el et Heinrich sur la dimension fractale des réseaux de charges, le taux d'élastomère lié (interaction charge-matrice) ainsi que les interactions charge-charge ont un effet direct sur le module élastique G' [KLU 03, HEI 02]:

$$G' \cong G_{\rm P} \left( \frac{\left(d + 2\Delta\right)^3 - 6d\Delta^2}{d^3} \varphi \right)^{\frac{3 + d_{\rm f,B}}{3 - d_{\rm f}}}$$
(34)

Du `oint de vue rhéologique, l'im` act de la relation est valable lorsque la fraction volumique  $\varphi$  est su` érieure à la fraction volumique nécessaire `our obtenir un réseau de charge (seuil de `ercolation). Il s'agit d'une loi `uissance. G` est le module moyen associé aux différentes sortes de déformations angulaires entre les `articules de silice, d<sub>f</sub> est la dimension fractale du système chargé, d<sub>f,b</sub> caractérise la structure fractale des agrégats,  $\Delta$  est l'é` aisseur de la couche d'élastomère lié, d est le diamètre d'un agrégat de silice. Selon les travaux de P.Mélé [MEL 02], d vaut environ 45 nm `our la Z1165MP à `artir de mesure réalisées en MET. A titre de com` araison, Leblanc [LEB 01] ex` lique aussi dans la littérature que l'é` aisseur de la couche d'élastomère lié n'excède `as 8 nm sur des charges noir de carbone. Il est écrit que la dimension fractale des agrégats de silice (d<sub>f,b</sub>) vaut environ 5 nm [MEL 02].

Le coefficient  $\alpha$  relié à la fractalité du système est défini ` ar la relation suivante :

$$\alpha = \frac{3 + d_{f,B}}{3 - d_f} \tag{35}$$

Ce coefficient  $\alpha$  vaut en général 3.5 selon Klu``el`our un arrangement fractal d'agrégats. Les travaux de Klu``el et Heinrich [KLU 03, HEI 02] ont mis en évidence l'influence de la fraction volumique des charges sur la dimension fractale d'un système chargé. Afin de déterminer la dimension fractal d<sub>f,b</sub>, il faut calculer le coefficient  $\alpha$  lui même déterminé à `artir d'essais réalisés en modifiant le taux de charge et selon la relation suivante :

$$\operatorname{Log} G' = \alpha * \log \varphi + K \tag{36}$$

Cette relation est associée aux travaux de Klu``el et Heinrich [KLU 03, HEI 02] et nous `ermet de déterminer le coefficient  $\alpha$  associé à la fractalité du système chargé.

## 2.2 Détermination de la dimension fractale

Nous choisissons de nous intéresser aux modules  $Ge_{max}$  obtenus dès la fin de la `hase de désagglomération de la silice. Ces modules  $Ge_{max}$  dé`endent des différents taux de charge. Cela va nous `ermettre de tracer et d'obtenir une corrélation à l'aide de la relation 36. Le gra`hique de la Figure 99 montre l'évolution du module  $Ge_{max}$  en fonction de la fraction volumique de silice Z1165MP et `ermet l'évaluation du coefficient  $\alpha$  associé à la fractalité du système chargé. Par la même occasion, cela `ermet une `remière estimation de la dimension fractale.

Selon la Figure 99, le module Ge augmente avec le nombre de contacts N entre les agrégats, sachant que ce nombre N augmente avec la fraction volumique des charges.



Figure 99 : Corrélation entre le module Ge et la fraction volumique

Le gra`hique de la Figure 99 montre que le module varie avec la fraction volumique selon une loi `uissance décrite `ar la relation 36. On trouve ici que le coefficient directeur  $\alpha$  vaut 16,4.

En `renant  $d_{f,b} = (2,1 \pm 0,1)$  [MEL 02] comme la dimension fractale des agrégats de silice, le calcul de la dimension fractale  $d_f$  du système chargé (arrangement fractal d'agrégats) abouti à une valeur de  $(2,7 \pm 0,1)$ . Cette valeur est une estimation de la dimension fractale du réseau de charge à la fin de l'éta` e de ru`ture de la silice. Néanmoins, Horwatt, Legrand et leurs équi` es res` ectives ont concluent que l'agrégation `ar collage d'agrégats conduit à des agrégats dont la dimension fractale est de 1,78 [LEG 98, HOR 92]. Enfin, selon Rouw [ROU

89], la dimension fractale d'un réseau de charge de silice est res' ectivement de 2,1 et selon Freltoft [FRE 86] la dimension fractale des 'articules sèches de silices est de 2,6 a' rès une mesure en diffusion de neutron (neutron scattering). Toutes ces valeurs sont différentes 'uisqu'elles dé' endent du ty' e de silice utilisées et de la façon dont elles ont été assemblées. Ainsi, il est difficile de com' arer les valeurs trouvées dans la littérature avec celle trouvée ex' érimentalement via le module  $Ge_{max}$ .

De `lus, l'a``roche `récédente de la dimension fractale à `artir du module  $Ge_{max}$  est tro` sim`liste`uisqu'elle ne`rend`as en com`te l'é`aisseur de la couche de Bound Rubber et son éventuel im`act sur le réseau de charge. En effet, le module Ge mesuré est ici attribué à des tem`s courts de mélangeage`our lesquels le taux d'élastomère lié n'est`as maximal. Klu``el [KLU 03] indique que cette é`aisseur de la couche de SBR `hysisorbée` eut éventuellement déstructurer le réseau de charge à `artir d'un certain degré de greffage de SBR à la charge, c'est à dire que la `ercolation n'est` lus assurée lorsque le taux d'élastomère lié est` roche de son maximum. Nous allons vérifier cela en déterminant la dimension fractale du réseau de charge en fonction du taux d'avancement de la `hysisor` tion du SBR à la charge. Pour cela, nous travaillerons sur des mélanges sim` les entre le SBR et la silice à des taux de charge su` érieurs ou égales au seuil de `ercolation : 25%, 30% et 35% massique. Trois silices sont étudiées : Z1165MP, Z1115MP et Si200.

Le module Ge, `our chacun des taux de charges, est mesuré `our `lusieurs taux d'avancement de la `hysisor` tion du SBR à la charge. Ce dernier est déterminé selon le ra` `ort entre le taux d'élastomère lié à un tem` s de mélange et le taux d'élastomère lié maximal au tem` s longs de mélangeage.

En s'a``uyant de la relation 36, la Figure 100 montre le tracé des corrélations obtenues entre le module Ge et la fraction volumique, à différents taux d'avancement de la `hysisor` tion du SBR à la charge, c'est à dire en fonction du tem`s de mélangeage.



Figure 100 : Variation du coefficient a relié à la fractalité avec la fraction volumique, Z1165MP

Le coefficient  $\alpha$  associé à la fractalité est déterminé comme étant le coefficient directeur des droites obtenues dans la Figure 100.

Le coefficient  $\alpha$  est alors tracé en fonction du taux d'avancement de la `hysisor` tion du SBR à la charge (Figure 101). A `artir de ce coefficient  $\alpha$ , nous sommes désormais ca`able d'estimer la dimension fractale d'un système chargé.



Figure 101 : Mesure du coefficient a relié à la fractalité au cours du mélangeage

Le coefficient  $\alpha$  associé à la fractalité du système chargé est constant `our les faibles taux d'avancement de greffage du SBR à la charge (Figure 101). Par contre, lorsque le taux d'avancement du Bound Rubber excède 70%, il est observé une chute du coefficient  $\alpha$ . Cela

nous `ermet de conclure que la fractalité et la structure du réseau de charge sont constants jusqu'à environ 70 % du taux d'avancement du Bound Rubber. Ce `hénomène `eut être ex`liqué `ar le fait que l'excès de Bound Rubber (au delà de 70% d'avancement de `hysisor` tion du SBR à la charge) réduit considérablement les interactions charge-charge. Si bien qu'une ru`ture du réseau de charge est observée au-delà de 70% d'avancement du greffage `ar `hysisor` tion du SBR : la `ercolation entre les agrégats n'est `lus assurée. Par conséquent, la corrélation entre le module Ge et le taux d'élastomère lié à la charge est valable dans certaines conditions. Premièrement, le tem`s de mélange des essais réalisés doit être su`érieur au tem`s caractéristique du module Ge<sub>max</sub> `uis, deuxièmement, ce tem`s de mélangeage doit être inférieur au tem`s corres`ondant à 70% du taux d'avancement de la `hysisor` tion du SBR à la charge (t<sub>Gemax</sub> < t < t<sub>70%BdR</sub>)..

En résumé, `our les tem`s longs de mélangeage (taux d'avancement de la `hysisor`tion su`érieur à 0,7) la dis`ersion de la silice dans la matrice n'est `lus fractale `uisque le réseau de charge est fortement modifié `ar les interactions charge-matrice `résentes en grande quantité.

Les dimensions fractales sont déterminées `our les trois silices étudiées à `artir des valeurs des coefficients  $\alpha$  estimés via les valeurs des `lateaux observables `our chacune des silices, sur la Figure 101. Ces valeurs constantes des coefficients  $\alpha$  sont entre 20% et 70% d'avancement du taux d'élastomère lié.

silice	Z1115MP	Z1165MP	Si200
Coefficient α estimé (valeur du `lateau)	≈ 6,2	≈ 4,5	≈ 6,7
Dimension fractale d <sub>f</sub> du réseau de charge	$2,2 \pm 0,1$	1,9 ± 0,1	$2,2 \pm 0,1$

#### Tableau 24 : Dimension fractale estimée pour chacune des silices étudiées

Premièrement, en étudiant les résultats obtenus `our les dimensions fractales des silices étudiées (Tableau 24), on observe que les deux silices industrielles ont des valeurs différentes. Cela traduit les différences observées `récédemment dans les scénarios et cinétiques de dis`ersion de ces deux silices. Les valeurs sont conformes à celles déterminées dans la littérature.

Concernant la silice Z1165MP, la valeur de la dimension fractale à  $Ge_{max}$  ( $d_f = 2,7 \pm 0,1$ ) est bien su'érieure à celle calculée ci-dessus. Cela 'eut être ex'liqué 'ar le fait que la structure du réseau de charge est moins bonne à  $Ge_{max}$  'uisque le taux d'élastomère lié est minimal dans le cas d'une dis ersion maximale (fin de la dis ersion) et les agrégats n'ont 'as débuté leur arrangement afin de former le réseau de charge. Une dimension fractale 'lus élevée traduit une com'acité 'lus faible des objets formant le réseau de charge alors qu'une dimension fractale im'ortante 'eut signifier une meilleure structuration du réseau de charge si on se réfère à la définition de la dimension fractale.

# 2.3 Calcul des paramètres élémentaires de dispersion en considérant l'arrangement fractal

Dans cette `artie de l'étude, le calcul des énergies surfaciques de cohésion est réalisé en considérant un arrangement fractal des agrégats de silice (Figure 95 et Tableau 25). Cela `ermet la com`araison avec l'a``roche `récédente qui considérait un arrangement com`act d'agrégats. Cette nouvelle a``roche `our déterminer l'énergie d'interaction entre charges est censée `réciser le calcul de l'énergie surfacique de cohésion.

Afin de `rendre en com` te l'arrangement fractal de la silice au sein du réseau de charge, il est `ossible de réaliser le lien entre les travaux de Klu` `el et Heinrish [KLU 03, HEI 02] avec ceux de notre méthode de calcul de l'énergie surfacique de cohésion via le module Ge°. Ce calcul de l'énergie surfacique de cohésion qui `rend en com` te la fractalité du système chargé est défini `ar la relation suivante :

$$G_e^{\circ} = \left(\frac{f_{Si}}{\phi_m}\right)^{\frac{3+d_{f,B}}{3-d_f}} \cdot S_{spécifique}^{Si} \cdot \rho_{Si} \cdot E_{surfacique \ cohésion}$$
(37)

Le coefficient  $\alpha$  relié à la fractalité intervient alors dans l'ex`ression de l'énergie surfacique de cohésion. Sa valeur déterminée `récédemment est ra``elé `our la silice Z1165MP :  $\alpha \approx 4,5$ .

Les valeurs des énergies surfaciques de cohésion en considérant l'effet de la fractalité du système chargé sont `résentées dans Tableau 25. Ces énergies montrent qu'elles ne sont `as

<u>Silices</u>	<b>Energie surfacique</b> <b>de cohésion</b> (J/m <sup>2</sup> ) en considérant l'arrangement fractal
Z1115MP	302
Z1165MP	84
Si163	3
Si153	21
Si170	13
Si177	96
Si200	775

du tout du même ordre de grandeur que celles déterminées via le calcul direct ou de celles estimées en considérant les interactions entre charges via des liaisons hydrogènes.

Tableau 25 : Energies surfaciques de cohésion, calculées en considérant l'arrangement fractal

Bien que ces valeurs `ermettent une com` araison des silices entre elles, on `eut conclure que ces énergies sont beaucou` tro` im` ortantes `ar ra` `ort aux énergies calculées via le calcul direct ou estimées `récédemment en considérant les liaisons hydrogènes. Cela `eut être discuté `ar le fait que la relation de Klu` `el ne `rend `as en com` te l'évolution du taux d'élastomère lié en fonction du tem` s de mélange ou qu'il `rédit mal l'arrangement des agrégats en fonction des conditions o` ératoires.

A `artir de ces résultats du Tableau 25, en combinant la relation de Klu``el et celle que nous avons définie `our calculer l'énergie surfacique de cohésion en considérant un arrangement fractal, nous `ouvons calculer un facteur correctif à a``liquer sur la relation 35.

$$\left(\frac{f_{Si}}{\phi_m}\right)^{\frac{3+d_{f,B}}{3-d_f}} \cdot S_{spécifique}^{Si} \cdot \rho_{Si} \cdot E_{surfacique \ cohésion} = Gp\left(\frac{(d+2\Delta)-6d\Delta^2}{d^3}\varphi\right)^{\frac{3+d_{f,B}}{3-d_f}}$$
(38)

On trouve finalement que les valeurs des énergies surfaciques de cohésion déterminées `récédemment, en considérant l'arrangement fractal, sont à diviser `ar 10 environ `our une majorité de silices. Pour une majorité de silices, les valeurs restent bien tro` fortes `ar ra` `ort à l'estimation de ces énergies. Cela laisse donc sous entendre que le modèle de Klu` `el est à discuter. L'objectif restant la détermination de l'énergie surfacique de cohésion indé` endante des conditions o` ératoires et `renant correctement en com` te l'arrangement des agrégats au sein du réseau de charge.

# 3. Modélisation de l'évolution du module Ge(t)

Lors du cha' itre 3, les variations du module Ge(t) ont été ' résentées en fonction du tem' s de mélangeage. Ces évolutions ont fait l'objet d'une étude détaillée afin de com' rendre les scénarii et la cinétique de dis' ersion. Dans ce ' aragra' he, nous allons chercher à com' rendre et à modéliser l'évolution du module Ge au cours du tem' s de mélangeage ' uis les différents modes de ru' ture des silices sont com' arés.

Lors de ces études, la fraction massique de la silice sera 30% et les tem`ératures de mélanges à 130°C. Le `rotocole de mélangeage reste similaire à celui rencontré `récédemment.

## 3.1 Définition de la modélisation pour les silices industrielles

Nous savons ex`érimentalement que le module Ge(t) subit des changements d'évolution relatifs aux différents scénarios de dis`ersion des silices. Dans le cha`itre `récédent, il a été démontré que ce module Ge(t) dé`end conjointement du nombre d'agrégats de silices intervenant dans les contacts et de l'énergie d'interaction entre les agrégats de silices formant le réseau de charge.

Dans le cha' itre 3, en ce qui concerne les silices industrielles, il a aussi été démontré que le module Ge connaît trois 'hases lors de son évolution en fonction du tem's de mélange. La 'remière 'hase est une 'hase où le module Ge croît jusqu'au module Ge<sub>max</sub>. C'est une 'hase de ru' ture où il y a une augmentation du nombre d'agrégats constituants le réseau de charge. Il est acquis que si le 'ic corres' ondant à Ge<sub>max</sub> est tardif, alors la cinétique de désagglomération est lente. Ce module Ge<sub>max</sub> marque la fin de la 'hase de ru' ture de la silice. Il est considéré que la taille minimale des agrégats est atteinte lorsque le module Ge atteint son maximum (Ge<sub>max</sub>). La deuxième éta' e corres' ond à la 'oursuite de la 'hysisor' tion : diminution de l'énergie d'interaction entre les agrégats alors que le nombre de contacts n'évolue 'as. Il a' araît clairement que 'our le 'ic Ge<sub>max</sub>, il existe une com' étition entre l'augmentation du module 'rovoquée ' ar la ru' ture des agglomérats et la diminution du module Ge engendrée ' ar l'adsor' tion du SBR à la charge. La troisième 'hase est assimilée à la fin de la dis' ersion 'our laquelle le système chargé n'évolue 'lus.

La décom' osition du module Ge s'effectue à `artir des informations `récédentes. Les deux `aramètres influençant le module Ge(t) sont connus : l'énergie E d'interaction entre les agrégats et le nombre N de contacts entre les agrégats formant le réseau de charge. Les com' osantes énergie (E) et nombre (N) des contacts entre agrégats varient en fonction du tem's de mélangeage. Nous `ro` osons ainsi une relation caractérisant le module Ge au cours du tem's de mélangeage :

$$Ge(t) = N(t) \cdot E(t)$$
 (39)

Premièrement, N(t) est défini comme le nombre d'agrégats intervenant dans le réseau de charge, en fonction du tem's de mélangeage. Le nombre de contacts entre les agrégats ('aramètre influençant le module Ge) dé' end directement du nombre N d'agrégats constituant le réseau de charge. N est le nombre d'agrégats 'our un certain tem's de mélange et N<sub>e</sub> est le nombre total d'agrégats obtenus en fin de mélange. N<sub>e</sub> est fonction du taux de charge et des 'ro' riétés 'hysico-chimiques de la silice. Cela est démontré dans le cha' itre 3 lorsqu'on com' are les tailles des agrégats finaux obtenus en fin de dis' ersion 'our les diverses silices et selon la stratégie de mélange (avec un effet de la surface s' écifique). A taux de charge équivalents, la taille finale des agrégats dé' end du nombre N<sub>e</sub> d'agrégats constituant le réseau de charge final. On a' elle  $\xi$  la fraction d'agrégats créés tel que :

$$\xi = \frac{N}{N_e} \tag{40}$$

L'énergie nécessaire `our la dis`ersion est re`résentée `ar le travail dW, lui même `ro`ortionnel à la fraction de `articule créée :

$$\frac{d\xi}{1-\xi} \propto dW \tag{41}$$

Ce travail dW est fourni ` ar la contrainte im` osée lors du mélangeage. Le travail dW est donc le travail nécessaire ` our augmenter la fraction  $\xi$  de d $\xi$ . Ainsi, l'origine mécanique du travail dW est défini selon la relation suivante :

$$dW = \sigma d\gamma \approx \gamma d\gamma \tag{42}$$

L'ensemble de ces relations `ermet d'ex`rimer le nombre de contacts entre les agrégats en fonction du tem`s de mélangeage :

$$N(t) = N_e \left[ 1 - \exp(-\tau_d \gamma^2 t^2) \right]$$
(43)

Dans l'ex`ression de N(t), toutes les com`osantes sont mesurées hormis le  $\tau_d$  qui doit être déterminé. Ce nouveau `aramètre  $\tau_d$  caractérise l'a` `ort d'énergie élastique nécessaire à la ru`ture de la totalité de la silice en agrégats. Il est sans unité et `eut être étudié suite à la modélisation du module Ge(t) `our chacune des silices ou selon la stratégie de mélange. N<sub>e</sub> est obtenu `ar l'intermédiaire de la taille des agrégats obtenues `ar microsco` ie electronique en transmission, c'est le nombre total d'agrégats obtenus en fin de mélange. Les agrégats de silice sont assimilés à des s` hères. La relation `our obtenir N<sub>e</sub>, à `artir du rayon moyen en nombre Rn des agrégats en fin de mélangeage et du volume moyen d'un agrégat en fin de mélangeage, est donnée `ar la relation suivante :

$$V_{1\,agrégat\,Si}^{fin\,mélange} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (Rn)^3 \tag{44}$$

L'énergie E(t) est influencée directement `ar la quantité de SBR greffée à la charge et elle est issue des observations ex`érimentales. Les variations de l'énergie E d'interaction `euvent être `ilotée `ar l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial(\log E)}{\partial\varphi} = \beta \tag{45}$$

 $\beta$  est une constante issue des résultats ex`érimentaux. Les variations de l'énergie E dé`endent de l'avancement  $\phi$  du taux d'élastomère lié. Celui-ci est défini tel que :

$$\varphi = \frac{\% B dR}{\% B dR_{\text{max}}} \qquad \text{avec} \qquad \varphi(t) = 1 - \exp(k \cdot t) \qquad (46)$$

L'ex`ression de l'énergie E(t) au cours du mélangeage est déterminée à `artir de la résolution de l'équation différentielle `récédente et des ex`ressions de l'avancement du taux d'élastomère lié :

$$E(t) = E_0 \cdot \exp(-\beta \cdot \phi(t)) \tag{47}$$

La modélisation du module Ge(t) est réalisée à `artir des coefficients qui sont ajustés afin que le modèle é`ouse au mieux les `oints ex`érimentaux. La Figure 102 re`résente la

modélisation `our la silice Z1115MP mélangée à 30% massique, 50 r`m et 130°C, selon nos conditions o` ératoires.



temps de mélangeage (en minutes)

Figure 102 : Modélisation du module Ge(t), silice Z1115MP

Lorsque  $N(t)*E_0$  devient constant, cela signifie la fin de la ru`ture de la silice : les agrégats ont atteint leur taille finale. La Figure 103 montre qu'il existe une très bonne corres`ondance entre les `oints ex`érimentaux et le modèle :



temps de mélangeage (en minutes)

Figure 103 : Modélisation du module Ge(t), influence du type de silice

La modélisation de l'évolution du module Ge(t) `our chacune des séries de mélanges réalisées, à `artir de N(t) et de E(t), `ermet la détermination du `aramètre  $\tau_d$  qui est un autre outil de caractérisation de la ru`ture des agglomérats. Globalement, si le `aramètre  $\tau_d$  est fort alors cela signifie que la dis`ersion de la silice est `lus aisée que dans un cas où le  $\tau_d$  est faible.

Les valeurs du `aramètre  $\tau_d$  `our chacune des silices ont été déterminées et regrou`ées dans le Tableau 26 :

silices	<u>Z1115MP</u>	<u>Z1165MP</u>
$ au_d$	0,15	0,03
(sans unité)		

Tableau 26 : Ajustement du  $\tau_d$ , silice Z1115MP et Z1165MP

Le `aramètre  $\tau_d$  de la silice Z1165MP est `lus faible que celui de la Z1115MP. Ce résultat est conforme avec les analyses `récédentes réalisées lors du cha`itre 3. La silice Z1115MP se désagglomère `lus facilement que la silice Z1165MP `uisque l'énergie élastique nécessaire à la ru`ture de la silice Z1165MP est `lus forte que celle nécessaire à la Z1115MP. Le modèle `révoit bien la différence entre les deux silices industrielles dans la localisation du `ic corres` ondant à Ge<sub>max</sub>. Cela est conforme aux conclusions a``ortées `récédemment dans le cha`itre 3.

Dans la suite des travaux, nous observons l'effet des conditions o`ératoires (taux de cisaillement, taux de charge) sur le `aramètre  $\tau_d$ .

#### 3.2 Modélisation après modification du taux de cisaillement

Le `aragra`he `récédent a `ermis la modélisation du module Ge(t) `our les silices industrielles. Ici, c'est l'influence du taux de cisaillement sur la dis`ersion qui est étudiée via la modélisation du module Ge(t) et l'ajustement du  $\tau_d$  dans le cas de la Z1115MP mélangée à 30% massique et 130°C.



temps de mélangeage (en minutes)



Il est observé (Figure 104) que le tem's corres' ondant au maximum  $Ge_{max}$  du 'ic du module Ge(t) varie en fonction du carré du taux de cisaillement : le taux de cisaillement influence la durée de la désagglomération. Sim' lement, le module 'rédit la variation du 'ic en fonction du carré du taux de cisaillement. Par conséquent, il est intéressant de savoir s'il y a ou non une influence du taux de cisaillement sur le 'aramètre  $\tau_d$ . Les résultats des  $\tau_d$  ajustés sont ré'ertoriés dans le tableau suivant :

T 1 ' 'U /	14,1 s <sup>-1</sup>	28,3 s <sup>-1</sup>	45,3 s <sup>-1</sup>
<u>I aux ae cisaillement</u>	(25 r`m)	(50 r`m)	(80 r`m)
$ au_d$ (ajusté)	0,03	0,03	0,03

Tableau 27 : Ajustement du  $\tau_d$ , influence du taux de cisaillement, silice Z1115MP

Il est observé (Tableau 27) que le  $\tau_d$  est constant entre 25 et 80 r'm 'our la silice Z1115MP. Par conséquent, le 'aramètre  $\tau_d$  est un outil 'ermettant de s'affranchir de l'effet du taux de cisaillement lors de l'étude de la ru'ture des agglomérats. Ce 'aramètre  $\tau_d$  ne doit dé'endre que de la fraction volumique ou de la nature des silices.

## 3.3 Modélisation des silices montrant une dispersion secondaire

L'ajustement du `aramètre  $\tau_d$  est aussi réalisé `our les silices `résentant une dis`ersion secondaire. L'objectif de ce `aragra`he est d'a` `liquer la modélisation du module Ge(t) et d'ajuster le `aramètre  $\tau_d$  `our les silices `résentent une dis`ersion secondaire.

Les deux silices non-industrielles `résentent des scénarios de dis`ersion différents des silices industrielles Z1115MP et Z1165MP. L'observation de cette différence `rovient de l'analyse de l'évolution du module Ge(t). En effet, `our les silices non industrielles, il est classiquement observé une croissance du module Ge(t) jusqu'à Ge<sub>max</sub>, `uis lors de la `hase de décroissance du module Ge (`hysisor` tion du SBR), il est observé un `lateau secondaire sur Ge(t). La durée de ce `lateau dé` end de la silice. Il faut savoir que la valeur du module Ge sur le `lateau secondaire corres` ond à un équilibre entre la croissance du module Ge(t) causée ` ar la dis` ersion et à la diminution de ce même module suite à la `hysisor` tion du SBR à la charge. Ce `hénomène traduit une dis` ersion secondaire `uisqu'il corres` ond à une ru` ture tardive de certains fragments (agglomérats) de silice (cf. cha` itre 3).

La modélisation de Ge(t) est `résentée dans la Figure 105 dans le cas de la silice Si163.



Figure 105 : Modélisation du module Ge(t), silice présentant une dispersion secondaire, Si163

La modélisation de cette silice Si163, `résentant un `lateau sur le module Ge(t) caractéristique d'une dis`ersion secondaire, indique que le modèle ne `eut `as `rendre en

com' te le 'hénomène de dis' ersion secondaire. Un modèle multi tem' s est donc nécessaire. Ce' endant, les 'aramètres  $\tau_d$  sont déterminés en utilisant le 'rinci' al mode de ru' ture et ils sont com' arés avec ceux obtenus 'récédemment (Tableau 28). Cela confirme le fait que chaque silice a des 'ro' riétés de ru' ture différentes 'uisque l'énergie qui est associée à la ru' ture des agglomérats varie selon leur cohésion.

<u>silices</u>	Si163	Si153	Si170	Si177
$ au_d$	0,15	0,2	0,15	0,5

Tableau 28 :	Ajustement	des silices	des $\tau_d$ d	les silices	pilotes
--------------	------------	-------------	----------------	-------------	---------

Le `aramètre  $\tau_d$  étudié dans ces derniers `aragra`hes est un `aramètre caractéristique des interactions charge-charge mais, contrairement à l'énergie surfacique de cohésion, il corres` ond s` écifiquement à la `hase de ru`ture des agglomérats en agrégats. Il `eut ainsi être corrélé avec les travaux de Dumas [DUM 11] sur la cohésion des silices et leur mode de ru`ture en milieu granulaire. En effet, Dumas et son équi`e `résente les cohésions des différentes silices à `artir de leurs travaux sur la micro` erle de silice seule : les résultats obtenus vont dans le même sens que nos résultats obtenus `ar la rhéologie.

# 3.4 Influence du taux d'élastomère lié sur les paramètres élémentaires de dispersion

Selon nos `récédents résultats, il est acquis que la cinétique de ru`ture des agglomérats est `lus élevée que celle de `hysisor`tion du SBR à la surface des silices. Ici, les résultats et discussions sont com`lémentaires à celles du cha`itre 3 où l'influence de l'élastomère lié sur la dis`ersion a été étudiée via les descri`teurs de dis`ersion. L'idée générale de ce `aragra`he est d'étudier la ru`ture des agglomérats dans le cas où le greffage du SBR sur la silice est favorisé. La technique utilisée `our favoriser la croissance de l'élastomère lié, malgré le fait que la dis`ersion ne soit `as finie, est une `ause dans le `rocédé de mélangeage lors de la `hase de désagglomération. L'étude est ainsi menée afin d'observer quel `eut être l'effet de cette stratégie de mélange en s'a``uyant sur la mesure des `aramètres élémentaires de dis`ersion.



Figure 106 : Corrélation module Ge et %BdR, influence d'une pause dans le mélangeage

La corrélation entre le module Ge et le taux d'élastomère lié est obtenue (Figure 106) à `artir des tem`s de mélangeage effectifs. C'est à dire la durée `our laquelle il y a la rotation des rotors à 50 r`m : le tem`s de `ause n'est `as `ris en com` te dans le tem`s de mélange. Dans le gra`hique de la Figure 106, il est observé que :

- *Z1165MP classique* et Z1165MP *arrêt à 1 min* ont le même coefficient directeur. Pour un taux d'élastomère lié équivalent, le module sans `ause est `lus faible que celui avec `ause à 1 minute. La cause de cette différence est la `ause dans le mélangeage qui a influencée les interactions charge-matrice.
- Z1165MP classique et Z1165MP arrêt à 3 min ont des coefficients directeurs différents. Cela signifie un scénario de dis`ersion différent. A`rès trois minutes de mélangeage dans le cas sans `ause, la ru`ture de la silice est quasiment terminée et corres`ond davantage à une réduction de taille des agrégats. Le SBR s'est `ratiquement `hysisorbé sur toute la surface accessible de la silice. Une inter`hase de caoutchouc lié est `résente autour des agrégats de silice dont la taille (≈ 65 nm) n'est `as au maximum de sa réduction (≈ 45 nm), selon le MET. La `ause à 3 minutes de mélange bloque la réduction de taille finale (65 à 45 nm) `ar l'intermédiaire d'une `hysisor` tion com` lète.
- Les coefficients directeurs et les ordonnées à l'origine (module Ge°) sont différents ; ce qui signifie que certains des `aramètres élémentaires de dis`ersion varient selon la

stratégie de mélange. Sachant que l'énergie surfacique de cohésion est indé`endante du ty`e de mélange `our une silice, les différences observées (Figure 106) traduisent des structurations du réseau de charge différentes.

Les calculs des `aramètres élémentaires de dis`ersion sont déterminés à `artir des données ex`érimentales ainsi que des corrélations entre le module Ge et le taux d'élastomère lié. Bien que la mesure de l'évolution du Bound Rubber au cours du tem`s de mélangeage effectif ait été réalisée, la constante k associée à la cinétique de greffage ne `eut `as être déterminée dans le cas où des `auses dans le mélangeage sont effectuées car le tem`s de mélangeage n'est `as le même que le tem`s `ur lequel l'élastomère `eut se lier à la charge. Le `aramètre S<sub>mol</sub> est déterminé et `résenté dans le Tableau 29.

<u>Z1165MP</u>	Smol (nm <sup>2</sup> )
Z1165MP	96 ± 4
Z1165MP arrêt à 1 min	96 ± 4
Z1165MP arrêt à 3 min	96 ± 5

Tableau 29 : Paramètres élémentaires, influence d'une pause dans le mélangeage

Ce sont les données du  $(S_{mol})$  qui nous `ermettent de résoudre le `roblème de différence de scénario de dis`ersion entre une `ause effectuée à 1 minute et l'autre à 3 minutes de mélange. Ex`érimentalement, il est trouvé que les taux d'élastomère maximums similaires quel que soit le mode de mélangeage `our cette silice Z1165MP, d'où la corres`ondance entre les valeurs de surfaces d'adsor`tion du SBR sur la silice, `our la Z1165MP. Les `auses dans le mélangeage `ermettent bien l'éclatement total de la silice et ce quelque soit le moment où intervient la `ause. Les éclatements de silice sont équivalents en fin de mélange.

L'arrangement des agrégats dé`end des interactions charge-charge et charge-matrice. Les arrêts à 1 et 3 minutes modifient la dis`ersion et la structure du réseau de charge. Pour une `ause à 1 minute, la force du réseau de charge est quasiment la même que `our un mélange classique sans `ause. Concernant une `ause à 3 minutes, le réseau de charge est moins structuré et la taille finale des agrégats est légèrement (car invisible avec  $S_{mol}$ ) `lus forte que celle obtenue `our des mélanges sans `ause. L'ex`lication à cela est l'inter` hase formée `ar l'élastomère lié autour des agrégats. Cela signifie que les interactions entre charges sont faibles lors de la `résence de l'inter` hase autours des agrégats dont la taille ne `eut `lus être

réduites. Cela confirme les résultats du cha`itre 3 : la `ause à 1 minute à `eu d'influence contrairement à la `ause à 3 minutes.

# 4. Modélisation des comportements des systèmes chargés à grande déformation

Lors du cha' itre 3, la ru' ture des agglomérats a été étudiée qualitativement. Dans ce cha' itre 4, l'étude devient quantitative. Dans le but de com' rendre la dissi' ation d'énergie observée en rhéologie non-linéaire sur le module G'', un nouveau mécanisme est ajouté à ' artir du modèle de Leonov. Les mesures du module de ' erte G'' sont ainsi réalisées ' uis étudiés afin de mieux com' rendre la dis' ersion des agglomérats.

#### 4.1 Modification du modèle de Leonov

L'existence d'un `rocessus de dissi` ation d'énergie est attribuée à la `résence d'agglomérats en début de dis` ersion.

Les bosses observées sur le module G'' lors de la `hase initiale de ru` ture des agglomérats corres` ondent à un mécanisme de désagglomération / réarrangements de la silice comme Leonov [LEO 90] le suggère. En résumé, on montre que les bosses sur le module G'', mesurées en régime linéaire, sont directement reliées à la ru` ture des agglomérats aux tem` s courts de mélanges [CAR 10].

## 4.1.1 Description du modèle de Leonov

Le modèle de Leonov cou` le une équation d'évolution (équation 48) décrivant la ru` ture des structures avec une équation viscoélastique associée à la relaxation des agglomérats (équation 49) et reliée à la contribution du réseau de charge ` ar la contrainte  $\sigma$ ` :

$$\xi + \theta_p \frac{d\xi}{dt} = \frac{\dot{\gamma}}{Z_c} \theta_p \tag{48}$$

$$\frac{\theta_p}{\xi} \frac{d\sigma_p}{dt} + \sigma_p = \dot{\gamma} \frac{\theta_p}{\xi} G_p \tag{49}$$

Ceci est cohérent avec la nature dissi`ative de la structure à différentes échelles. Dans les équations `récédentes,  $\xi(t)$  est le nombre moyen de `artitions dans un agglomérat de `articules sujet à des ru`tures (au re`os  $\xi=0$ ). Zc est une énergie critique de déformation minimale `our induire la ru`ture des agglomérats,  $\theta_p$  est le tem`s de relaxation de l'agglomérat initial, G` est enfin le module de l'agglomérat.

L'agglomérat est considéré comme un cor`s viscoélastique : si on le déforme suffisamment dans un tem`s inférieur à son tem`s de relaxation, il casse, sinon il reste cohésif. La Figure 107 résume le com`ortement d'un agglomérat viscoélastique soumis à une contrainte :



Figure 107 : Schéma présentant le principe de rupture des agglomérats selon Leonov

Dans un écoulement oscillatoire en cisaillement à faible fréquence  $\omega$  et déformation  $\gamma_0$ , le nombre moyen de `artitions, solution de l'équation 48 corres` ond à :

$$\xi(t) = \frac{1}{Z_c} (\omega \theta_p) \gamma_0$$
(50)

Ainsi, le s' ectre de relaxation continue est :

$$H\left(\frac{\theta_p}{\xi}\right) = G_p \tag{51}$$

Avec des tem`s de relaxation échelonnés à l'inverse de la fréquence, ceci donne lieu à un `lateau secondaire à basses fréquences en en cisaillement oscillatoire :

$$G'_{p} = G_{p} \frac{\left(\frac{Z_{c}}{\gamma_{0}}\right)^{2}}{1 + \left(\frac{Z_{c}}{\gamma_{0}}\right)^{2}} \qquad \text{et} \qquad G''_{p} = G_{p} \frac{\left(\frac{Z_{c}}{\gamma_{0}}\right)}{1 + \left(\frac{Z_{c}}{\gamma_{0}}\right)^{2}} \qquad (52)$$

La contribution de la matrice est obtenue en utilisant la fonction classique de Krieger-Dougherty [KRI 59] `our tenir com` te de l'effet des interactions hydrodynamiques sur le module de la matrice. On obtient l'ex` ression suivante de  $\sigma_M$ :

$$\sigma_{m}(\phi) = \sigma_{m}(0) \cdot (1 - \phi / \phi_{M})^{-[\eta]\phi_{M}}$$
(53)

Où [ $\eta$ ] est la viscosité intrinsèque des charges et  $\phi_M$  est la fraction de com`actage maximum. En ajoutant la contribution de la matrice notée  $\sigma_m$  à celle de la charge  $\sigma_{\gamma}$  on obtient la contrainte  $\sigma$  qui est la contrainte globale du système chargé :

$$\sigma = \sigma_p + \sigma_m \tag{54}$$

Ce modèle `ermet d'obtenir une bonne re`résentation du com`ortement observé sur la zone du `lateau secondaire corres`ondant au module Ge [CAR 10]. Le modèle de Leonov est également `ertinent `our modéliser quelques `articularités observées au cours de balayages en déformation `our des ex`ériences réalisées en déformation oscillatoire. En `articulier, la décroissance du module de conservation G' en fonction de l'am`litude de déformation, connu sous le nom de l'effet Payne [PAY 65], est bien décrite `ar les limites de l'équation (52) :

$$G'_{p} = G_{p}$$
 `our (Zc/g0)>>1 (55)

ou

$$G'_p = G_p \left(\frac{Z_c}{\gamma_0}\right)^2$$
 our  $(Zc/g0) \ll 1$  (56)

De même, le maximum observé sur le module de `erte G'' en `résence d'agglomérats est correctement `rédit en ce qui concerne la `osition et l'am` litude `ar les limites :

$$G''_{p} = G_{p} \frac{\gamma_{0}}{Z_{c}}$$
 our  $(Z_{c}/g_{0}) >>1$  (57)

$$G''_{p} = G_{p} \frac{Z_{c}}{\gamma_{0}}$$
 our  $(Zc/g0) <<1$  (58)

Ce`endant, il est souvent observé qu'un com`ortement indé`endant du taux de déformation est généralement observé sur le module de `erte G''( $\gamma$ ) `our de très faible déformations (ty`iquement 0,0001%) [CAR 10]. Or, ce `lateau n'est `as `révu `ar l'équation (relation 52) découlant du modèle de Leonov. Dans le `aragra`he suivant, nous `ro`osons ainsi une modification du modèle de Leonov. Afin de résoudre le `roblème aux faibles déformations, il est `ro`osé de considérer deux ty`es de `artitions dans le but de modéliser nos résultats ex`érimentaux. Un nouveau mécanisme conciliant les résultats sur des ex`ériences à la fois en statique et en oscillatoire est `ro`osé.

#### 4.1.2 Modification du modèle de Leonov

Les 'lateaux observés sur G" (équation 52) 'our de faibles valeurs de taux de déformation suggèrent que les mécanismes dissi'atifs 'euvent se 'roduire dans cette gamme de déformation. En effet, un agglomérat qui ne casse 'as devient déformable sous l'effet de la contrainte. Ainsi, nous 'ro'osons que certaines 'artitions dans les agglomérats tendent à dissi' er l'énergie interne sans qu'elles ne 'uissent conduire à une ru'ture com'lète de l'agglomérat. Ces 'artitions vont 'lutôt induire une réorganisation interne au sein des agglomérats et ce mécanisme est similaire à un changement dans la configuration des 'articules à l'intérieur des agglomérats. Une 'articule entourée 'eut être considéré comme 'rise au 'iège dans un 'uit de 'otentiel, fait 'ar le réseau de 'articules dans l'agglomérat. Lorsque l'énergie de déformation est suffisante 'our surmonter les interactions charge-charge, les 'articules 'euvent 'asser à une nouvelle 'osition. Pour un agglomérat avec N 'artitions, ce saut est également caractérisé 'ar un tem's de ru'ture  $\theta$ j. La déformation  $\gamma_0$  macrosco' ique est liée à la déformation de l'agglomérat via  $\varepsilon$  qui est la taille d'un cluster d'agrégat. Cela traduit un changement de configuration dans l'arrangement des agrégats et 'eut être défini 'ar l'équation:

$$\gamma_0 = \frac{dL}{\varepsilon} = N\Delta \tag{59}$$

Où  $\Delta$  est le dé`lacement angulaire lors d'un saut ou la déformation minimale nécessaire `our induire le saut Figure 108 :



#### Figure 108 : Schéma présentant le réarrangement des particules au sein d'un agrégat

 $\theta_j$  est ` etit com` aré à  $\theta_j$  et c'est seulement un ensemble de sauts simultanés qui ` ourra conduire à la ru` ture de l'agglomérat selon le ` rocessus de la Figure 109:



Figure 109 : Schéma présentant les réarrangements successifs au sein d'un agglomérat

Ainsi, la contrainte dans le système chargé est toujours définie `ar la relation suivante, la même que dans le modèle de Leonov :

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{p}} + \boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{m}} \tag{60}$$

Où  $\sigma$  est la contrainte `rovenant du réseau de charge, assujettie à l'équation de relaxation associée aux sauts coo`ératifs des agrégats ou à la ru`ture des agglomérats :

$$\sigma_{p} + \frac{\theta_{p}}{\xi_{j} + \xi_{p}} \frac{d\sigma_{p}}{dt} = \dot{\gamma} \frac{\theta_{p}}{\xi_{j} + \xi_{p}} G_{p}$$
(61)

Où le nombre de sauts `ossibles est lié à l'équation cinétique suivante :

$$N\xi_{j} + \theta_{p} \frac{\mathrm{d}(N\xi_{j})}{\mathrm{d}t} = \frac{\dot{\gamma}}{N\Delta} \theta_{p} = \frac{\dot{\gamma}}{\gamma_{0}} \theta_{p}$$
(62)

Le nombre de `artitions total  $\xi$  est défini tel que :

$$\boldsymbol{\xi} = \boldsymbol{\xi}_p + \boldsymbol{\xi}_j \tag{63}$$

Où  $\xi_{i}$  est le nombre de cassure des `articules `rovoquées `ar ru`ture des agglomérats (modèle de Leonov classique) et  $\xi_{j}$  corres`ond au nombre de `artition `rovenant des sauts de `articules de silice (réarrangements observés sur la Figure 109).

Tandis que la ru`ture est donnée selon l'équation (49), lorsque  $\omega \theta_p \ll 1$ , l'équation `récédente a la solution :

$$\xi_j(t) = \frac{(\omega \theta_p)}{N}$$
(64)

Le s'ectre de relaxation et la continuité des tem's de relaxation sont associés à ces modèles et sont com'osés des deux contributions 'our les faibles déformations :

$$H\left(\frac{\theta_p}{\xi_p + \xi_j}\right) = G_p \tag{65}$$

La contribution `rinci` ale est celle qui est associée aux sauts de `articules :

$$H\left(\frac{\theta_p}{\xi_j}\right) = G_p \quad \text{our} \qquad (Zc/\gamma 0) >>1$$
(66)

Et seule la ru' ture des agglomérats demeure ' our les forts taux de déformations :

$$H\left(\frac{\theta_p}{\xi_p}\right) = G_p \qquad \text{`our} \qquad (Zc/\gamma 0) \ll 1 \tag{67}$$

On obtient les solutions suivantes `our les modules G' et G'' dans le domaine des basses fréquences où la contribution de la matrice dis`araît :

$$G' = G'_{p} = G_{p} \frac{1}{1 + \left(\frac{\gamma_{0}}{Z_{c}} + \frac{1}{N}\right)^{2}} \qquad \text{et} \qquad G'' = G''_{p} = G_{p} \frac{\left(\frac{\gamma_{0}}{Z_{c}} + \frac{1}{N}\right)}{1 + \left(\frac{\gamma_{0}}{Z_{c}} + \frac{1}{N}\right)^{2}} \tag{68}$$

A la limite des très faibles déformations où  $(Z_c/\gamma_0) \ll 1$ , le module est défini `ar la réorganisation des agglomérats selon :

$$G' = G_p \left( \frac{N^2}{1 + N^2} \right)$$
 et  $G'' = G_p \frac{N}{1 + N^2}$  (69)

A basse fréquence :

$$\tan\delta = \frac{1}{N} \tag{70}$$

Au-delà de la contrainte critique Zc, le modèle devient celui de Leonov avec seulement des évènements de ru`ture : il n'y a `lus de réarrangements de la silice au sein des agglomérats.

La Figure 110 montre les différences entre les modules prédits lors des balayages en déformation avec le modèle de Leonov et ceux avec le modèle de Leonov modifié. Aux faibles taux de déformation, le modèle présente un comportement indépendant de la déformation sur le module G".



Figure 110 : Modélisation des modules de perte G'' lors d'un balayage en déformation

# 4.2 Application du modèle au système chargé silice / SBR

Ce modèle avec réorganisation à toutes les échelles prédit bien des réorganisations limitées suivies de la rupture. La rupture des agglomérats intervient pour des contraintes supérieures à la contrainte critique  $Z_c$ . Pour les plus forts taux de déformations, on retrouve le modèle originel de Leonov et le module G<sup>°</sup> décroit proportionnellement avec l'augmentation du taux de cisaillement.

La Figure 111 montre les résultats obtenus pour le module de perte G" lors de balayages en déformation. Les mélanges ont été réalisés à 35% massique de Z1165MP. Si le taux de charge est important alors la bosse sur G" est d'autant plus visible, ce qui facilite sa modélisation. La Figure 111 montre la modélisation réalisée pour déterminer le module de perte G" lors de balayages en déformation.



Figure 111 : Modélisation du module de perte G'', balayage en déformation, silice Z1165MP

Le modèle `ro` osé réclame 3 `aramètres ajustables qui sont : G`, Zc et N. Ces données sont obtenues via le module de `erte G'' de la Figure 111. La hauteur relative du `ic (hauteur de la bosse `ar ra` `ort au `lateau) sur le module G'' `ermet de définir le nombre d'agglomérats N dans le système chargé. Le taux de déformation associé au maximum sur le module G'' corres` ond à la contrainte critique Zc et `ermet le calcul de la contrainte  $\sigma$  `our casser les agglomérats. Cette contrainte critique Zc augmente lorsque la contrainte de ru` ture est `lus forte. Enfin, la valeur maximale du module associé à la bosse sur G'' est équivalente au `roduit de l'énergie critique G` `ar la fraction d'agglomérats (obtenue en MET). Ces données

`ermettent le calcul de la contrainte globale  $\sigma$  associée à la ru`ture des agglomérats et sont ex`loitées `our déterminer les valeurs du Tableau 30 :

<u>Temps de</u> <u>mélange</u> (minutes) <u>35% silice</u> Z1165MP	Nombre N d'agglomérats	Module Gp (MPa)	% de déformation associée à l'énergie de rupture Zc	Contrainte σ (KPa)	Rayon moyen des agglomérats (µm), obtenu en MET	Fraction d'agglomérats (%), obtenue en MET
2	12	8	1,4	112	$0,70 \pm 0,14$	11
4,5	11	8	2,3	184	0,65 ± 0,09	4
10	10	8	8	640	0,35 ± 0,07	2
30	0	-	-	-	$0,30 \pm 0,06$	0

Tableau 30 : Données associées à la ruptures des agglomérats, 35% massique Z1165MP

Premièrement, il est observé que la hauteur du `ic est liée à la fraction volumique des agglomérats (cf. corrélation avec les mesures obtenues en MET). Ensuite, il est visualisé que la `osition du `ic (taux de déformation `our  $Z_c$ ) augmente avec le tem`s de mélange. En effet, lors du mélange, les agglomérats sont de `lus en `lus `etits et nécessitent un a``ort d'énergie de `lus en `lus im`ortant `our se casser : la contrainte à ru`ture  $\sigma$  augmente.

Pour les taux de déformations modérés, une bosse sur le module G' a` araît si des agglomérats `euvent encore être éclatés. Sinon, `our les tem` s longs de mélange, lorsque tous les agglomérats ont été réduits en agrégats, seule la contribution hydrodynamique reste `our le module G' aux faibles taux de déformation.

La contrainte  $\sigma$  `eut être corrélée avec le rayon moyen des agglomérats (Figure 112).



Figure 112 : Corrélation entre contrainte de rupture et rayon moyen des agglomérats, Z1165MP
La Figure 112 confirme bien que la contrainte de ru`ture de agglomérats est directement reliée à leur taille : si la taille diminue alors la contrainte augmente. Pour des tailles tro` `etites, la contrainte devient tro` im`ortante et les forces a``ortées `ar le cisaillement au système chargé ne suffisent `lus `our `ermettre la ru`ture des derniers agglomérats. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus au CEMEF `ar Boundimbou [BOU 11], à `artir de travaux menés sur l'infiltration des charges `ar la matrice, sur agglomérats isolés.



Figure 113 : Contrainte à rupture en fonction du rayon des charges [BOU 11]

Même si Boudimbou a étudié les micro' erles (dis' ersion en milieu dilué) de silices et nous les agglomérats (dis' ersion en milieu concentré) lors du mélangeage, la corrélation entre ces travaux est bonne `uisqu'on vérifie bien que la contrainte de ru` ture des agglomérats en milieu dilué ou concentré dé' end de leurs rayons. Il est observé que la contrainte de ru` ture des agglomérats augmente avec le tem`s de mélange `our les silices industrielles étudiées. Cette augmentation de la contrainte est logique `uisqu'elle est régie selon une loi `uissance avec la taille des agglomérats. Dans notre cas, la contrainte de ru` ture est inversement `ro` ortionnelle à la taille des agglomérats, elle même fonction du tem`s de mélange selon la relation suivante [HOR 92] :

$$\sigma_r \cong K \cdot R(t)^{-m-2} \tag{71}$$

A `artir des travaux de Horward, on trouve (m-2 = 1,8), c'est à dire m = 0,2. Cela corres` ond à un agglomérat `oreux selon [HOR 92]. Ceci est `lausible en considérant les agglomérats comme des amas d'agrégats `lus ou moins mous et différents des agglomérats initiaux.

Concernant une série de mélange à 35% massique de Z1165MP, selon la figure Figure 111 obtenue en rhéologie non linéaire, la désagglomération est effective lors des dix `remières minutes de mélange. Au delà de 10 minutes de mélange, les agglomérats sont tro` `etits et cela entraîne l'absence de dissi`ation d'énergie sur le module G''. Par conséquent, la contrainte à ru`ture des agglomérats est tro` élevée (su`érieure à 640 KPa) `our `ermettre la ru`ture des agglomérats.

Pour les silices non industrielles, sur le module Ge(t), on constate une `remière ru`ture des agglomérats `eu avant le module  $Ge_{max}$  `uis une deuxième ru`ture en fin de `lateau du module Ge(t). Ce`endant une question reste : quelle est la caractéristique des agglomérats qui se rom`ent lors de la dis`ersion secondaire? On fait l'hy`othèse que deux ty`es d'agglomérats coexistent en début de mélange `our les silices `ilotes : certains de ces agglomérats ne se sont `as désagrégés lors de la `remière `hase de désagglomération. Les agglomérats de la deuxième dis`ersion sont différents de ceux de la `remière et ils ont `u être infiltrés `ar du SBR. Le calcul des contraintes de ru`ture des agglomérats de silice est aussi réalisé à `artir des données ex`érimentales. Les résultats sont `résentés dans le Tableau 31.

Temps de		Module Gp	% de		Rayon moyen
mélange (minutes) 30% silice Si163	Nombre N d'agglomérats par image	(MPa) déterminé avec la fractalité	déformation associé à l'énergie de rupture Zc	Contrainte σ (KPa)	des agglomérats (µm), obtenu en MET
5	3	5	7	350	0,52
7	2	3,5	8	280	0,27

 Tableau 31 : Données associées à la rupture des agglomérats, silice Si163

Contrairement aux silices industrielles, les silices dites `ilotes ont une contrainte  $\sigma$  qui diminue lorsque le tem`s de mélange augmente entre la `remière et la deuxième désagglomération. Cela signifie que les agglomérats sont `lus faciles à rom`re lors d'une deuxième ru`ture `ar ra`` ort à la dis` ersion initiale aux tem`s courts. Les agglomérats qui se désagrègent lors de la dis` ersion secondaire sont des agglomérats différents de ceux qui se

brisent lors de la `remière dis` ersion aux tem`s courts de mélanges. La ru` ture a lieu lorsque le taux d'infiltration du SBR est suffisant `our que :

$$\sigma_{rupture} \approx \eta_{système} \cdot \gamma^{-}$$
(72)

Cette différence dans la désagglomération `eut être ex` liquée via les travaux de Dumas et son équi`e [DUM 11]. Ce dernier a en effet observé en microsco`ie électronique à balayage les micro`erles de silices `our en déduire qu'elles sont constituées d'une `eau com`acte (aussi a``elée croûte). A l'inverse, le cœur des micro`erles est constitué d'agglomérats de silice ayant un taux de com`acité inférieur à celui de la `eau. Boudimbou [BOU 11] a aussi observé et caractérisé ce `hénomène cœur-coquille lors de ses travaux sur les mécanismes élémentaires de dis`ersion. C'est le `rocédé de fabrication qui influe ce conce`t cœur-coquille. Selon les observations au MEB de Dumas, les silices industrielles de l'étude mettent en évidence une croûte fine alors que les silices `ilotes `résentent des é`aisseurs de croûte beaucou` `lus im`ortantes.

L'hy`othèse est faite que ce sont les fragments com`acts `rovenant de la croûte qui se désagglomèrent lors de la dis`ersion secondaire. En effet, ces derniers ont une énergie de ru`ture bien su`érieure à l'énergie nécessaire à la ru`ture des agglomérats du cœur de la micro`erle. Afin d'abaisser la contrainte de ru`ture, des réarrangements similaires à ceux rencontrés `récédemment ou une infiltration des fragments `ar le SBR sont deux hy` othèses conduisant à la désagglomération des fragments com`acts.

En résumé, la `remière `hase de dis` ersion concerne la ru` ture des agglomérats issus du cœur de la micro` erle. La deuxième `hase de dis` ersion concerne les agglomérats issus de la croûte des micro` erles de silice. Ces agglomérats ne se cassent `as lors de la `remière `hase de dis` ersion car leur contrainte de ru` ture est beaucou` tro` élevée et le système n'a` `orte` as assez d'énergie `our la ru` ture de ces agglomérats. Lors de la deuxième dis` ersion ce sont ces fragments issus de la croûte de la micro` erle qui sont brisés. Les deux `hénomènes (infiltration ou réarrangements des agrégats) `ouvant `rovoquer la dis` ersion secondaire sont des `rocessus lents, c'est `our cela que la désagglomération secondaire intervient bien a` rès le module Ge<sub>max</sub> lors du mélangeage.

## 5. Conclusion

A l'occasion de ce cha' itre 4, 'lusieurs 'oints com' lémentaires à ceux du cha' itre 3 ont été abordés. La structure du réseau de charge a ainsi été étudiée à 'artir des descri' teurs de dis' ersion obtenus, mais en su' 'rimant l'effet de la surface s' écifique des silices. De même, la caractérisation des interactions charge-matrice a été com' létée via la définition de la surface d'adsor' tion du SBR à la silice (S<sub>mol</sub>). Avec l'objectif de soustraire des 'ro' riétés 'hysico-chimiques telles que l'effet de la surface s' écifique ou le nombre de grou' ements silanols, l'énergie surfacique de cohésion est déterminée 'our chacune des silices. Cette valeur est indé' endante des conditions o' ératoires (taux de cisaillement, taux de charge) et traduit la force des interactions charge – charge 'our des silices non recouvertes ' ar du SBR 'hysisorbé. Dans ce cha' itre, nous avons aussi travaillé sur la fractalité du système chargé. Les dimensions fractales, selon nos conditions de mélange, ont donc ' u être déterminées via l'outil rhéologique cou' lé à la mesure du taux d'élastomère lié. Les valeurs déterminées sont en adéquation avec celles 'résentées dans la littérature.

Le cha`itre 4 a également révélé toute sa `ertinence dans la modélisation des données obtenues en rhéologie. Le module Ge(t) a ainsi été défini avec `récision et cela a abouti à un `aramètre décrivant l'a`titude des silices à se désagglomérer (le `aramètre  $\tau_d$ ). La modification du modèle de Leonov, concernant le module G'' obtenu lors de balayage en déformation, a montré toute son im`ortance dans la caractérisation de la ru`ture des agglomérats. En effet, en corrélant les résultats issus de la modélisation du module de `erte G'' à ceux obtenus en MET ` our la ru`ture des agglomérats, il a été `ossible de déterminer la contrainte de ru`ture ` our un agglomérat, en fonction du tem` s de mélangeage.

Ce cha`itre a `ermis de com`léter le socle des caractérisations de la dis`ersion dis`onibles (cinétique et état final) des systèmes chargés. Toutes ces connaissances seront utilisées dans le cha`itre suivant afin de com`rendre l'effet de l'agent de cou`lage sur la `hase de dis`ersion.

## CHAPITRE 5 : Dispersion en présence d'un agent de couplage

## **Chapitre 5 : Dispersion en présence d'un agent de couplage**

## 1 Protocoles et méthodes de caractérisations utilisés

Différents ty`es de mélanges sont réalisés afin d'étudier le rôle et l'influence de l'agent de cou` lage (le TESPT) sur la cinétique et l'efficacité de la dis`ersion de la silice dans le SBR. Plusieurs voies d'utilisation du TESPT sont testées afin de com` rendre les modes d'action de l'agent de cou` lage lors de la dis`ersion. Différentes stratégies de mélange sont ainsi ` ro` osées dans le but de mettre en œuvre les systèmes chargés ` résentant divers scénarios de dis` ersion. Ces derniers sont alors caractérisés à ` artir des descri` teurs de dis` ersion obtenus (cha` itre 2).

## 1.1 Procédé de mélangeage

Dans la `lu` art des mélanges de ce cha` itre, l'agent de cou` lage est généralement introduit avec une fraction massique corres` ondant à  $(10.0 \pm 0.5)$  `cs. Il est ra` `elé que la quantité de TESPT introduite est en unité « `cs » (`our cent silane), c'est à dire qu'un `cs équivaut à un gramme d'organosilane `our 100 g de silice introduite. Une fraction massique corres` ondant à 10 `cs `ermet de couvrir théoriquement une grande majorité (environ 4/5) de la surface totale dis` onible en silice.

Les `rotocoles de mélangeage utilisés dans ce cha` itre sont définis ci-a` rès et sont ins` irés de celui qui est utilisé chez Michelin [MIC 02]. Afin de `ouvoir étudier la cinétique et les scénarios de dis` ersion en `résence d'agent de cou` lage, nous choisissons d'introduire l'agent de cou` lage et la silice en une seule fois. Chez Michelin, une `remière fraction de 2/3 de la silice et contenant le TESPT est introduite `uis c'est le dernier tiers qui est introduit. Cette méthode d'introduction de la silice en deux éta` es ne `ermet `as l'étude de la cinétique de désagglomération. La quantité d'agent de cou` lage utilisée est de 10 `cs.

Le `rotocole de mélangeage avec agent de cou`lage est similaire à celui utilisé `our les mélanges classiques SBR + silice (cf. cha`itre 2). Bien qu'il existe `lusieurs ty`es de mélanges dans ce cha`itre, les `rotocoles ne diffèrent que `ar le mode d'introduction de l'agent de cou`lage (tem`s, quantité, ty`e d'ajout). Selon le mode d'introduction de l'agent de

cou`lage, les scénarios et la cinétique de dis`ersion varient. Les `rocédés des divers modes d'introduction du TESPT sont définis ci-a`rès :

- Mélanges classiques dont le `rotocole est similaire à celui corres`ondant aux mélanges entre le SBR et la silice `résentés lors du cha` itre 3. C'est aussi à `artir de ce ty` e de `rocédé de mélange que des essais à taux de TESPT variables sont réalisés.
- Mélanges avec introduction initiale de l'agent de cou` lage avec la silice. En l'absence de la matrice, l'agent de cou` lage est introduit `ar voie solvant suivi d'une homogénéisation mécanique afin que le TESPT `uisse se lier chimiquement et `récocement avec la silice.
- Mélanges avec une introduction initiale de l'agent de cou`lage dans la matrice. En l'absence de la charge, le TESPT est introduit dans l'élastomère lors d'un `rémalaxage. La dis`ersion du TESPT dans le SBR est souhaitée la `lus homogène `ossible. Ainsi, un `ré-malaxage en mélangeur interne de 10 minutes est effectué.

Pour chacun des essais réalisés avec le TESPT, le `rotocole d'introduction est donc le même que celui `résenté `our les mélanges sim`les sans agent de cou`lage. Soit c'est l'agent de cou`lage qui est sim`lement ajouté à l'un ou l'autre des deux com`osés du mélange entre le SBR et la silice, soit c'est la quantité de l'agent de cou`lage introduite qui varie. La `ro` ortion de l'agent de cou`lage introduit étant mineure `ar ra` `ort aux `ro` ortions de silice et de SBR, on admet que le TESPT ne modifie `as le taux de rem`lissage du mélangeur interne. Les nouveaux `rotocoles n'engendrent aucune modification majeure sur le `rocédé de mélangeage établi au cha` itre 2 et `résenté dans la Figure 114 :



Figure 114 : Frise chronologique des stratégies de mélange concernant l'introduction du TESPT

En résumé, l'ajout de l'agent de cou` lage se réalise soit simultanément avec l'introduction de la silice, soit lors de l'introduction du SBR. La Figure 115 com` are l'évolution du cou` le ` our les mélanges sim` les du SBR avec la silice Z1115MP, en conditions classiques avec ou sans agent de cou` lage.



Figure 115 : Evolution du couple, Z1115MP avec ou sans TESPT

En ce qui concerne l'évolution de la tem` érature lors du mélange de la Z1115MP et du SBR avec ou sans agent de cou` lage, il n'y a aucune différence notable. Les auto-échauffements sont aussi les mêmes et les stabilisations à la tem` érature souhaitée à 130°C sont équivalentes aux données observées `our un mélange sim` le entre SBR et silice. L'agent de cou` lage n'a donc ` as d'effet direct sur la tem` érature de mélangeage. En analysant le cou` le de mélangeage obtenu avec ou sans agent de cou` lage ` our la Z1115MP (Figure 115b), il est observé que le cou` le obtenu dans le cas de la ` résence d'agent de cou` lage est beaucou` ` lus faible que celui obtenu ` our le mélange sim` le entre la silice et le SBR. Or, une diminution du cou` le est induite ` ar une ` lus faible résistance du milieu vis-à-vis des rotors et elle est caractéristique d'une augmentation de la cinétique de désagglomération [MAN 97]. La littérature corrobore ce fait ` uisque l'agent de cou` lage réduit les interactions charge-charge en accélérant la cinétique de dis` ersion. Cette observation semble traduire une désagglomération ` lus ra` ide grâce à l'agent de cou` lage. Cela devra être confirmé dans ce cha` itre, lors de l'analyse de l'état final et de la cinétique de la dis` ersion à l'aide des

descri` teurs de dis` ersion (taille des agrégats et interactions entre charge et matrice), avec ou sans agent de cou` lage.

## 1.2 Stabilité de l'agent de couplage

L'agent de cou` lage utilisé se doit d'être stable sous l'effet du cisaillement et de l'élévation de la tem` érature dans le mélangeur interne. Cette stabilité est étudiée afin de s'assurer que le TESPT ne se dégrade ` as ou ` eu en cours de mélangeage. Dans la littérature on trouve que les liaisons soufre-soufre au sein du TESPT sont des liaisons fragiles et qu'elles ` euvent entraîner une co-condensation des molécules de TESPT. Les molécules d'agent de cou` lage ` euvent aussi se dégrader ` our de fortes tem` ératures. Dans la littérature, concernant le cas d'un renforcement du caoutchouc naturel ` ar des charges (cendres industrielles), si un fort taux d'agent de cou` lage intervient alors la qualité du TESPT diminue [HOR 04]. Le motif de cette dégradation est une réaction d'auto-condensation des molécules de ` olysiloxane (Si-O-Si) à la surface des cendres industrielles. Toujours selon Horrera-Franco, l'auto-condensation est une réaction de chimie organique ` our laquelle un com` osé organique ` ossède un grou` ement carbonyle jouant le rôle double d'électro` hile et de nucléo` hile lors d'une aldolisation symétrique.

La méthode envisagée `our caractériser la stabilité de l'agent de cou`lage consiste à mélanger, au sein du mélangeur interne, du TESPT avec l'élastomère. Cet essai est réalisé dans les conditions o`ératoires de mélangeage habituelles des mélanges entre SBR et silice. La caractérisation de l'éventuelle dégradation s'effectue `ar s` ectrosco` ie infrarouge à divers tem`s de malaxage entre le SBR et le TESPT.

Nous `résentons ci-a`rès l'étude réalisée sur la stabilité de l'agent de cou`lage lors du mélange entre l'agent de cou`lage et le SBR. Les conditions o`ératoires en mélangeur interne sont les suivantes : vitesse des rotors à 50 r`m, tem`érature de la cuve à 120°C, 50 g de SBR et 3 g de TESPT corres`ondant à un rem`lissage de 70% de la cuve. Des `rélèvements d'échantillons destinés à une analyse en s`ectrosco` ie infrarouge sont réalisés à 1, 15 et 50 minutes. Les s`ectres des mélanges entre SBR et TESPT sont com`arés avec ceux du SBR et du TESPT.

L'agent de cou`lage utilisé est un organosilane bifonctionnel (ou bi`ied). Ses liaisons moléculaires caractéristiques sont identifiées `ar l'intermédiaire de la s`ectrosco` ie FTIR. Le `ic significatif de notre agent de cou`lage TESPT est le suivant :

• Si – OR (alkoxysilane: 1000 -1100 cm<sup>-1</sup>, intensité forte et large)

Les s'ectres à 1, 15 et 50 minutes de mélangeage sont étudiés. Les bandes observées en transmission sont analysées afin de savoir si elles corres' ondent au SBR ou au TESPT. Les éventuelles bandes 'ouvant corres' ondre à une dégradation du TESPT sont :

- Si H (silane :  $2100 2360 \text{ cm}^{-1}$ , intensité forte)
- Si CH<sub>3</sub> (méthysilane :  $1250 \pm 10$  cm<sup>-1</sup>, intensité forte et fine)
- Si O Si (siloxane : 1000 1100 cm<sup>-1</sup>)

Le s'ectre obtenu a' rès 50 minutes de mélangeage `our un essai réalisé entre le SBR, la silice et l'agent de cou` lage est ` résenté dans la Figure 116 :



Figure 116 : Spectre FTIR, 50 minutes de mélange en présence d'agent de couplage

La Figure 116 montre qu'il n'y a `as d'évolution `our la matrice de SBR qui a été mélangée avec l'agent de cou` lage durant 50 minutes. Quel que soit le tem`s de mélangeage de 1 à 50

minutes, tous les s'ectres sont identiques : les bandes observées sont les mêmes aussi bien en termes de 'ositions (nombre d'ondes) et d'intensité des bandes (% transmittance).

L'analyse des s'ectres d'absor' tion infrarouge `our chacun des tem's de mélange entre le TESPT et le SBR traduit une stabilité de l'agent de cou' lage vis-à-vis la création de nouveau com' osé chimique. Aucune nouvelle bande, caractérisant une liaison chimique issue d'un 'roduit de dégradation de notre organosilane, n'a` araît sur les différents s'ectres. Néanmoins, les s'ectres FTIR obtenus ne nous 'ermettent `as de conclure quant à une éventuelle `olymérisation du TESPT (auto-condensation du TESPT `ar élimination de molécules d'eau) `uisque dans ce cas `récis aucune liaison nouvelle n'est formée : `as de modifications du s' ectre. La bande d'absor' tion à 1075 cm-1, qui traduit une co-condensation du TESPT via la création de `lus de liaisons Si-O-Si, n'évolue `as. L'auto-condensation `résentée `ar Herrero & al [HOR 04] `eut être estimée comme nulle ou négligeable lors de nos mélanges avec le TESPT.

#### 1.3 Caractérisation de l'interphase

Selon la littérature, la dis' ersion de la silice en 'résence d'un agent de cou' lage modifie la cinétique de dis' ersion 'ar ra' ort aux mélanges sim' les entre le SBR et la silice. Par conséquent, cela doit entraîner des modifications dans la constitution de l'inter' hase. Cette dernière est caractérisée en mesurant le taux d'élastomère lié, comme lors du cha' itre 3. Ce' endant, cette inter' hase ne corres' ond 'as à une sim' le 'hysisor' tion du SBR sur la silice 'uisque le TESPT réagit théoriquement avec la 'lu' art des grou' ements silanols en surface de la silice [DUG 03, REN 06, PAR 03]. Ainsi des questions essentielles se 'osent :

- Tous les grou` ements silanols sont-ils recouverts ` ar l'agent de cou` lage ?
- Quelle est la surface de silice nécessaire `our le greffage de l'agent de cou` lage ?
- Le SBR lié `hysiquement à la charge existe-t-il encore dans les mélanges en `résence d'un agent de cou` lage ? Si oui, quelle est la com` étition entre chimisor` tion et `hysisor` tion ?

La caractérisation de l'inter hase des nanocom osites obtenus à `artir des mélanges faisant intervenir l'agent de cou lage est essentielle, elle va `ermettre la com réhension des scénarios de dis `ersion en `résence d'un agent de cou `lage. Toujours selon la littérature, il est sti`ulé que la mesure du taux d'élastomère s'effectue à `artir du solvant toluène `our les mélanges faisant intervenir un agent de cou`lage [CHO 03], tandis que le solvant THF est utilisé `our des mélanges sim`les entre le SBR et la silice. Dans notre cas, si le TESPT a été utilisé, les mesures du taux d'élastomère lié sont réalisées avec le solvant toluène.

Le Tableau 32 résume les caractéristiques des solvants et des `rotocoles utilisés `our la détermination des taux d'élastomère lié des mélanges réalisés avec l'agent de cou`lage. En utilisant le solvant toluène, le `rotocole utilisé dans la technique de caractérisation évolue légèrement `uisque le tem`s nécessaire aux quatre lavages `asse de une à quatre semaines. L'analyse est donc `lus longue avec le toluène. A l'inverse on remarque que le solvant THF ne `ermet `as la mesure du taux d'élastomère lié en `résence d'agent de cou`lage.

Mesure du % de BdR possible?	THF	<u>Toluène</u>
SBR + silice	Oui	Oui
<u></u>	(1 semaine)	(4 semaines)
<u>SBR + silice + TESPT</u>	Non	Oui
		(4 semaines)

Tableau 32 : Caractéristiques des solvants lors des mesures de %BdR

Nos mesures du Bound Rubber ne sont `as en accord avec les travaux `récédents de Choï [CHO 01] et Leblanc [LEB 01] `uisque ceux-ci indiquent res` ectivement que l'organosilane augmente ou diminue le taux d'élastomère lié `ar ra` `ort aux mesures effectuées sans agent de cou` lage. Leurs résultats sont en contradiction. Ces différences `roviennent en fait du mode o` ératoire utilisé lors de la mesure des taux d'élastomère lié.

Nous réalisons également une étude afin de com` arer les mesures des taux d'élastomère lié réalisées au toluène, avec ou sans agent de cou` lage. L'objectif étant la com` araison de la mesure au THF ou au toluène. Si, les résultats sont les mêmes alors cela signifie la ` ossibilité de com` arer les mesures de %BdR(t) avec ou sans TESPT. Les résultats obtenus à ` artir du toluène dans ce cha` itre sont com` arés avec ceux obtenus lors du cha` itre 3 avec le THF.



Figure 117 : Mesure du %BdR(t), comparaison entre THF et toluène, silices industrielles

La Figure 117 `récédente montre les résultats obtenus avec le solvant toluène et les com` are avec ceux obtenus sans agent de cou` lage. La mesure au THF a été `récédemment déterminée : on avait trouvé  $36.5 \pm 3.9$  % de BdR. On mesure alors le %BdR à l'aide du toluène et on trouve  $35.6 \pm 0.6$  %. En considérant l'incertitude de mesure, l'évolution du %BdR(t) d'un mélange avec le TESPT (mesuré au toluène) est la même que celle mesurée au THF `our un mélange témoin entre silice et SBR. Par conséquent, la mesure du taux d'élastomère lié d'un mélange sans TESPT avec le THF ou avec le Toluène (Figure 117) n'a `as d'im` ortance. Ainsi, il est `ossible de com` arer les mesures de %BdR(t) avec ou sans TESPT.

## 2 Cinétique de dispersion en présence d'un agent de couplage pour des mélanges classiques

Les mêmes techniques de caractérisation que celles rencontrées `récédemment `our les mélanges au `rotocole classique entre le SBR et la silice sont utilisées. Les `aramètres élémentaires de dis`ersion décrits dans les `arties `récédentes restent valables dans le cas de la dis`ersion en `résence d'un agent de cou`lage et sont utilisés ci-a`rès. Les résultats

obtenus en `résence de l'agent de cou`lage sont com`arés entre eux afin de com`rendre l'im`act du TESPT sur la cinétique et l'efficacité de la dis`ersion selon son mode d'introduction.

#### 2.1 Utilisation des descripteurs de dispersion

Le gra`hique de la Figure 118 montre les évolutions de ce module Ge(t) `our un des mélanges entre le SBR et la silice avec ou sans agent de cou`lage. Dans le cas du mélange avec l'agent de cou`lage, l'augmentation du module Ge(t) corres`ondant à la ru`ture des agglomérats est très `récoce sur la Figure 118, c'est-à-dire que le module corres`ondant à Ge<sub>max</sub> (l'éclatement de tous les agglomérats) est atteint `our un tem` s inférieur à 2 minutes de mélange.



Figure 118 : Mesure du module Ge(t), influence de l'agent de couplage, Z1165MP

A travers le gra`hique de la Figure 118 re`résentant les variations du module Ge au cours du tem`s de mélangeage, on com`rend que l'efficacité et/ou la cinétique de désagglomération en `résence de TESPT sont très différents des mélanges réalisés sans agent de cou`lage. Celui-ci se lie ra`idement à la silice a`rès son introduction et diminue la `robabilité de réagglomération entre les silices comme cela a été décrit dans le cha`itre 1 bibliogra`hique. A l'aide de l'outil rhéologique, nous confirmons l'idée d'une cinétique de dis`ersion`lus ra`ide avec la`résence de l'agent de cou`lage.

Nous cherchons désormais à confirmer le fait que la cinétique de désagglomération est `lus ra`ide à l'aide des autres méthodes de caractérisation de la dis`ersion. Les analyses en MET `uis le calcul des `aramètres élémentaires de dis`ersion `our une silice greffée `ar le TESPT `ermettent d'analyser l'efficacité de la dis`ersion.



Figure 119 : Images MET, sans TESPT (a) et avec TESPT (b), silice Z1115MP

Les clichés a) et b) de la Figure 119 re'résentent res'ectivement la silice Z1115MP mélangée avec le SBR durant 25 minutes et le mélange durant 15 minutes entre la silice Z1115MP, l'agent de cou'lage et le SBR. La différence de tem's de mélangeage n'a 'as d'incidence sur le résultat final 'uisque nous sommes 'our ces deux essais dans la zone terminale du mélangeage : 'lateau aux tem's longs 'our le module Ge(t). Connaissant la différence d'échelle entre les deux 'hotogra'hies, il est extrêmement difficile de conclure à l'œil nu quant à une différence visuelle de l'état de dis'ersion. C'est l'utilisation des logiciels de traitements d'images (Gim' et ImageJ) qui va 'ermettre une étude 'oussée de la taille des agrégats et des agglomérats avec ou sans agent de cou'lage. Les résultats 'résentant le rayon moyen en nombre Rn(t) 'our les agrégats de différentes silices sont regrou' és dans la Figure 120 et la Figure 121.



Figure 120 : Evolution du rayon moyen en nombre des agrégats, impact du TESPT

Concernant les silices industrielles Z1115MP et Z1165MP mélangées en `résence de TESPT, il est observé que la taille des agrégats est constante quel que soit le tem`s de mélange. La fin de désagglomération des silices industrielles s'effectue avant 2 minutes de mélange. Selon la Figure 120 concernant la silice Si177, il est observé une légère chute du rayon moyen en nombre des agrégats de 60 nm (à 2 minutes) à 40 nm `our la taille finale des agrégats. La cinétique de désagglomération dans le cas de la silice Si177 semble être `lus lente que celle des silices industrielles `uisque la stabilisation du Rn(t) est atteinte `lus tardivement que celle des silices Z1115MP et Z1165MP.



Figure 121 : Evolution de Rn(t), présence ou non du TESPT, silices industrielles

L'analyse des évolutions des Rn(t) `our les silices industrielles avec ou sans agent de cou`lage à `artir de la Figure 121 témoigne bien de l'effet de l'agent de cou`lage. Contrairement aux mélanges réalisés sans TESPT, la cinétique de désagglomération est `lus ra`ide en `résence de TESPT `uisque la taille finale des agrégats est obtenue dès les tem`s courts de mélangeage.

Les mesures des modules Ge(t) `our chacune des trois silices re`résentées à `artir de 1 minute de mélangeage sont re`résentées dans la Figure 122.



Figure 122 : Mesure du Ge(t) en présence d'agent de couplage

Dans le cas des silices industrielles, la `hase de croissance du module Ge corres` ondant à la désagglomération des silices n'est `as observée `uisque celle-ci est `our des tem`s `lus courts de mélange (la désagglomération est tro` ra`ide). Par conséquent, la désagglomération de la silice (ru` ture des agglomérats) a lieu avant 1 minute de mélangeage `our les silices Z1115MP et Z1165MP. A contrario, la silice Si177 `résente bien une croissance du module Ge(t) de 1 à 2 minutes de mélangeage. Ces observations sont en `arfaite adéquation avec les résultats obtenus `récédemment à `artir des images MET.

Les deux silices industrielles, en `résence d'agent de cou`lage, ont une cinétique de désagglomération très ra`ide `ar ra``ort à celle de la silice Si177. L'agent de cou`lage ne modifie `as l'état final de dis`ersion d'un `oint de vue mor`hologique (taille des agrégats, arrangements des agrégats, ...) mais il semble avoir un intérêt `our réduire la ré-

agglomération (diminution de la cohésion). En résumé, le module Ge(t) confirme que le TESPT est un atout `our accroître la cinétique de dis`ersion.

Les caractérisations rhéologiques en s'ectrosco' ie mécanique non linéaire ne sont ' as utiles ' our les mélanges avec l'agent de cou' lage ' uisque les ' rocessus de désagglomération sont antérieurs aux tem' s des mélanges effectués.

Les variations du taux d'élastomère en fonction du tem's de mélange sont re'résentées cia'rès et vont 'ermettre la caractérisation des interactions charge-matrice.



Figure 123 : Mesure des %BdR(t) en présence d'agent de couplage

La Figure 123 montre que, `our chacune des silices, le taux d'élastomère lié croît ra`idement en début de mélangeage `uis atteint un `alier `lus ou moins im`ortant corres`ondant au taux d'élastomère maximal. Ce dernier taux est `lus im`ortant dans le cas de la silice Z1165MP et moins im`ortant `our la Z1115MP. Les évolutions du taux d'élastomère lié `our chacune des silices, en `résence de l'agent de cou` lage, montrent une évolution similaire à celle des mélanges sans agent de cou` lage. Pour les mélanges réalisés sans agent de cou` lage, la chute du module Ge `ilote la `hysisor` tion du SBR. C'est toujours le cas `our les mélanges avec le TESPT `uisque la `résence de l'agent de cou` lage chimisorbé à la surface de la silice n'inhibe `as la `hysisor` tion du SBR `uisque leurs surfaces de greffage res` ectives ne sont `as du même ordre de grandeur. En effet, le TESPT se lie avec une fonction silanol alors que le SBR s'adsorbe sur une centaine de nanomètre carré. De `lus, le `rinci` e d'adsor` tion du SBR reste le même que celui rencontré lors des mélanges sim` les (cf. cha` itre 3).

	Rayon final des agrégats, obtenu en MET (en nm)	t <sub>(Gemax)</sub> (min)	%BdR maxi
Z1115MP	$39 \pm 8$	2	$25 \pm 3$
Z1115MP + TESPT	$49 \pm 10$	< 2	$25 \pm 3$
Z1165MP	$40\pm 8$	5	37 ± 3
Z1165MP + TESPT	37 ± 7	< 2	33 ± 3
Si 177	$52 \pm 10$	2	29 ± 3
Si 177 + TESPT	45 ± 9	2	30 ± 3

#### Tableau 33 : Comparatif des mélanges avec ou sans agent de couplage

Le Tableau 33 résume les différences observées `our les résultats obtenus avec ou sans TESPT, et `lusieurs conclusions en sont tirées :

- Concernant les résultats obtenus avec le MET, en `renant en considération la forte incertitude de mesure, on en déduit que la taille des agrégats n'est `as significativement modifiée `our le mélange d'une silice avec ou sans l'agent de cou`lage.
- Les tem's corres' ondant au maximum de dis' ersion (Ge<sub>max</sub>), obtenus grâce à l'outil rhéologique, sont franchement réduits 'our les deux silices industrielles dans le cas des mélanges avec agent de cou' lage.
- Les taux d'élastomère lié maximum sont inchangés avec ou sans agent de cou`lage. Dans le cas `articulier des mélanges avec le TESPT, l'agent de cou`lage ne gène `as la `hysisor`tion du SBR. La com`étition entre chimisor`tion du TESPT et `hysisor`tion du SBR est étudiée dans les `rochains `aragra`hes.

Comme dans le cas des mélanges sans TESPT, les `ro`riétés `hysico-chimiques des silices (surfaces s'écifiques, `H) influent la dis`ersion dans le cas des mélanges avec agent de cou`lage. De `lus, en `résence d'agent de cou`lage, la `résence de SBR `hysisorbé est mesurée : il est sur`renant de mesurer qu'en `résence de TESPT les taux d'élastomères lié sont les mêmes que sans (dans ces conditions o`ératoires). Cela fera l'objet d'une étude `lus a` rofondie dans les `aragra`hes suivants `uisqu'on aurait `u`enser que le TESPT inhibe la

formation de Bound Rubber. Enfin, la détermination des `aramètres élémentaires de dis`ersion et leur com`araison avec ceux obtenus sans agent de cou`lage vont a``orter de nouvelles informations quant aux mécanismes et cinétiques de dis`ersion en `résence d'un agent de cou`lage.

#### 2.2 Modélisation et paramètres élémentaires

La corrélation entre les mesures du taux d'élastomère lié et le module Ge(t) est réalisée comme dans le cas des mélanges sim`les entre silice et SBR (cf. cha`itre 4). En effet, du SBR s'est `hysisorbé à la silice malgré la chimisor`tion du TESPT, ce qui signifie que tout le TESPT ne s'est `as chimisorbé à la silice ou que le TESPT ne gêne `as la `hysisor`tion. Dans ce `aragra`he, nous allons étudier l'im`act de l'agent de cou`lage sur l'énergie surfacique de cohésion mesurée via le calcul direct à `artir du module Ge°. Le module Ge(t) est gouverné `ar l'énergie d'interaction entre agrégats et `ar la `hysisor`tion du SBR à la charge. C'est une énergie surfacique de cohésion `our des silices greffées chimiquement `ar le TESPT qui est ici calculée. Les valeurs doivent être différentes de celles trouvées au cha`itre 4 `our une silice non greffée. En effet, l'agent de cou`lage lié chimiquement à la silice doit modifier les interactions charge-charge.



Figure 124 : Corrélation entre Ge(t) et %BdR(t) en présence de TESPT

La Figure 124 montre les résultats obtenus `our les corrélations. Les coefficients directeurs sont différents de ceux obtenus `our les mélanges sim` les entre la silice et le SBR. De même, les modules Ge°, caractéristiques du réseau de charge, sont différents selon la silice utilisée.

Les valeurs de ces `aramètres élémentaires de dis`ersion sont re`résentées dans le Tableau 34.

<u>Silices</u>	Surface d'adsorption du SBR sur la silice <b>Smol</b> (nm <sup>2</sup> )	Energie surfacique de cohésion (J/m <sup>2</sup> ) via le calcul direct avec Ge°	<b>Constante k</b> (s-1) de l'adsorption du SBR à la charge
Z1115MP	101 ± 6	0,124 ± 0,009	0.10
Z1115MP + TESPT	98 ± 4	0,015 ± 0,007	0.13
Z1165MP	96 ± 4	0,420 ± 0,007	0.10
Z1165MP + TESPT	102 ± 4	0,009 ± 0,005	0.15
Si 177	135 ± 6	0,055 ± 0,005	0.08
Si 177 + TESPT	130 ± 5	0,006 ± 0,003	0.11

Tableau 34 : Paramètres élémentaires, influence de l'agent de couplage TESPT

Les énergies surfaciques de cohésion sont calculées afin de mesurer quantitativement l'effet de l'agent de cou` lage sur les interactions charge-charge. Les valeurs des autres `aramètres élémentaires de dis` ersion ( $S_{mol}$  et la constante k) sont également analysées, selon la `résence ou non de l'agent de cou` lage :

- ✓ Les surfaces S<sub>mol</sub> corres` ondant à la surface d'adsor` tion du SBR à la charge sont similaires à celles trouvées dans le cas des mélanges sim` les entre SBR et silice car les mesures des taux d'élastomère lié maximums sont identiques. Il n'y a` as moins de surface de silice accessible ` ar le SBR. Les molécules de TESPT chimisorbées ne modifient ` as la surface de ` hysisor` tion du SBR. Il est aussi nécessaire de se ` oser des questions sur le rendement de greffage du TESPT ` uisque si ce dernier s'est totalement greffé chimiquement, alors 4/5 de la surface de la silice est occu` é ` ar le TESPT (` our 10 ` cs).
- ✓ Les énergies surfaciques de cohésion sont beaucou` `lus faibles en `résence de TESPT. L'agent de cou` lage réduit les interactions charge-charge en inhibant les réagglomérations, réduisant ainsi drastiquement l'énergie surfacique de cohésion au sein

du réseau de silice. La raison de ce `hénomène est que le TESPT brise les liaisons hydrogènes qui `ermettent la cohésion du réseau de charge.

✓ La constante k caractéristique de la cinétique de greffage du SBR à la charge sans TESPT est réduite `ar ra` `ort aux mélanges avec TESPT. Le coefficient de réduction de la constante k mesurée en l'absence d'agent de cou` lage `ar ra` `ort à celle des mélanges avec TESPT est environ de 1/3. La surface de silice accessible maximale est `lus difficilement atteignable `ar les molécules de SBR qui `euvent s'adsorber `uisque l'agent de cou` lage s'est chimisorbé très ra` idement à la surface de la silice lors de la `hase de désagglomération. Dans le cas de l'ajout de TESPT, il y a une différence entre la cinétique de greffage du SBR qui est réduite (constante k augmente) et la cinétique de désagglomération qui est augmentée.

La modélisation des modules Ge(t) est aussi réalisée afin de déterminer le `aramètre  $\tau_d$  (défini `ar la relation 43). Dans le cas d'un mélange de Z1165MP en `résence d'agent de cou` lage, le `aramètre  $\tau_d$  ajusté vaut environ 1 alors qu'il vaut 0.03 `our un mélange sim` le entre le SBR et la silice Z1165MP. L'énergie consommée `ar la dis` ersion en l'absence de TESPT est donc bien `lus forte que celle utile `our les mélanges avec l'agent de cou` lage. La mesure du  $\tau_d$  confirme le fait que le TESPT réduit l'énergie nécessaire à la dis` ersion de la silice. Autrement dit, le fait que le TESPT favorise la dis` ersion en évitant la réagrégation des agrégats de silice est une nouvelle fois confirmée.

Suite au calcul direct de l'énergie surfacique de cohésion des silices avec ou sans agent de cou`lage, il est `ossible de conclure que le TESPT modifie les interactions charge-charge. Ce`endant, les interactions charge-matrice ne sont `as `erturbées. En effet, malgré le fait que l'organosilane TESPT se lie chimiquement à la charge, le SBR s'adsorbe toujours à la charge. Ce résultat est sur`renant, donc il est évident qu'il existe une com`étition entre la `hysisor` tion du SBR et la chimisor` tion du TESPT à la charge. Désormais, il est nécessaire de caractériser d'avantage cette com`étition. Pour cela, des mélanges entre le SBR, le TESPT et la silice doivent être réalisés, avec diverses stratégies de mélangeage et des taux de TESPT différents.

# 3 Compétition entre chimisorption du TESPT et physisorption du SBR à la charge

La com'étition entre la 'hysisor' tion de l'élastomère et le greffage 'ar chimisor' tion de l'agent de cou' lage TESPT à la charge a été mis en évidence dans le 'aragra' he 'récédent. Ici, nous cherchons à étudier cette com'étition en favorisant l'une ou l'autre des adsor' tions 'hysico-chimiques à la surface de la silice. L'objectif est de com' rendre si la com'étition entre chimisor' tion et 'hysisor' tion évolue lorsque la stratégie de mélange est modifiée. La clef de cette com'étition de greffage sur la silice est l'antagonisme entre la 'hysisor' tion du SBR, qui est un 'rocessus lent mais favorisé 'ar un im'ortant effet de nombre (beaucou' de SBR), et la chimisor' tion de l'agent de cou' lage selon un 'rocessus ra' ide mais défavorisé 'ar sa faible concentration ('eu de molécules TESPT introduites `ar ra` ort au SBR).

Pour chacune des deux `ossibilités de greffage sur la silice, les différentes stratégies de mélange `ro`osées sont `résentées dans le Tableau 35.

Type d'introduction de l'organosilane	Taux de TESPT en pcs (Z1115MP)	Greffage favorisé
Mélanges classiques	10.5 ± 0.5	physisorption
En excès	≈ 35	chimisorption
Introduction primaire du TESPT <b>sur la silice</b> via le solvant acétone	10.5 ± 0.5	Chimisorption
Introduction primaire du TESPT <b>lors du pré- malaxage avec le SBR</b>	10.0 ± 0.5	?

#### Tableau 35 : Stratégies de mélanges réalisées avec l'agent de couplage (TESPT)

Toutes ces stratégies de mélanges vont `ermettent une meilleure com` réhension de l'effet de l'agent de cou` lage. En com` lément, une étude ` réliminaire concernant des mélanges à même tem` s de mélangeage mais à différents taux d'agent de cou` lage introduits est réalisée. Le but est notamment de com` rendre si un taux critique d'agent de cou` lage existe.

## 3.1. Effet de la concentration en agent de couplage sur la dispersion

Dans ce `aragra`he, l'im`act du taux d'agent de cou`lage introduit lors du mélange est analysé `our des tem`s de mélangeage identiques (10 minutes). Le `rotocole est similaire à celui rencontré lors des mélanges `récédents : 30% massique de silice Z1115MP, 130°C, 50 r`m. La différence réside uniquement dans le taux de TESPT introduit afin de savoir si la concentration en agent de cou`lage introduit influe ou non la cinétique de désagglomération. Le Tableau 36 résume les taux de TESPT (en `cs) `our chacun des mélanges réalisés.

N° de mélange	Taux de TESPT	
(silice Z1115MP)	(en pcs)	
1°)	0	
2°)	2.9	
3°)	3.7	
4°)	8	

Tableau 36 : Taux d'agent de couplage introduit dans les mélanges

L'objectif étant de définir le taux critique de TESPT nécessaire à l'o`timisation de la cinétique de dis`ersion, à 10 minutes de mélange. Les taux d'élastomère lié n'ont `as été mesurés `our ces essais. Mais si on se fie au fait que les %BdR sont les mêmes `our des mélanges avec ou sans TESPT ; on fait l'hy`othèse que les taux d'élastomère lié ne dé`endent `as du taux d'agent de cou` lage, si ce taux n'excède `as 10,5 `cs. Les énergies E d'interactions entre les agrégats restent donc les mêmes. La méthode de caractérisation utilisée `our ces essais est le suivi des évolutions des modules de conservation G' en fonction de la fréquence de balayage (Figure 125).



Figure 125 : Mesure du module G', taux de TESPT, balayage en fréquence, silice Z1115MP

La Figure 125 traduit une dé`endance du module G' `ar ra``ort aux différents taux de TESPT et `our un même tem`s de mélangeage (10 minutes). En `remière a``roche, `our les interactions charge-charge à basse fréquence, il est observé une diminution `uis une stabilisation du module Ge lorsque le taux d'agent de cou`lage augmente. Pour cette silice Z1115MP mélangée 10 minutes, `our les taux su`érieurs à 4 `cs, la ré`onse des interactions charge-charge n'est `as la même que celle obtenue `our les mélanges dont le taux de TESPT est inférieur à 4 `cs. Comme il est connu que le TESPT réduit la cinétique de désagglomération, on en déduit que la différence dans les allures des modules G' `rovient en fait d'une différence de structuration du réseau de charge suite à une cinétique de désagglomération différente, causée `ar une quantité initiale de TESPT différente.

Nous allons analyser, dans les `rochains `aragra`hes, des séries de mélanges dont le taux de TESPT varie : 10,5 ou 35 `cs. Le but est de mieux caractériser l'influence du taux d'agent de cou`lage sur la cinétique de désagglomération `uis de confirmer le fait qu'il existe une différence entre la cinétique de chimisor`tion et celle de `hysisor`tion selon les taux de TESPT introduits. Enfin, il sera intéressant d'étudier l'influence du taux critique de TESPT `our lequel la `hysisor`tion ou la chimisor`tion est favorisée.

## 3.2 Excès de l'agent de couplage

Précédemment nous avons étudié des mélanges silices + TESPT + SBR dans des conditions de mélanges similaires aux mélanges entre SBR et silice. Il a été observé que l'agent de cou`lage `ermet un accroissement de la cinétique de désagglomération. Ce`endant, l'évolution des taux d'élastomère lié reste la même avec ou sans l'organosilane. Cela sousentend que la `hysisor` tion de l'élastomère à la silice n'est `as `erturbée `ar la `résence du TESPT chimisorbé. Ce résultat est étonnant car l'agent de cou`lage doit modifier l'adsor` tion du SBR à la charge si toute la surface de la silice est recouverte `ar les molécules d'agent de cou`lage. De nouveaux essais sont réalisés avec un large excès d'agent de cou`lage dans le but de recouvrir la totalité de la surface des silices et de vérifier dans ce cas qu'il n'y a `as d'élastomère lié à la charge.

Dans le cas des mélanges `récédents, le taux de l'organosilane introduit corres` ond à  $(10.0 \pm 0.5)$  `cs, c'est-à-dire à un recouvrement `otentiel d'environ 4/5 de la surface de la silice. Ce taux de recouvrement doit être amélioré `our être `roche de 100% de recouvrement de la surface de silice accessible ` ar l'agent de cou` lage, sachant que le taux théorique de TESPT `our obtenir un recouvrement total est de 12 ` cs. La dis` ersion est étudiée dans le cas où un large excès de TESPT est introduit (35 ` cs). L'objectif étant que tous les grou` ements silanols de la silice soient des sites où il y eu une chimisor` tion de l'agent de cou` lage afín d'obtenir une inter` hase constituée uniquement de TESPT, c'est à dire un taux d'élastomère lié nul. Les mélanges sont réalisés avec la silice Z1115MP et le `rotocole suivant est utilisé : 130°C de tem` érature de mélange, 50 r` m, 30% massique de silice ` ar ra` ` ort à la matrice. Le TESPT est introduit sur la silice ` eu avant son introduction dans le mélangeur interne.

Temps de mélange	Excès TESPT ≈ 35 pcs	Conditions classiques ≈10 pcs	mélanges sans organosilane
2 min	0	4.4 ± 2.0	≈ 5.3
5 min	1	≈ 11.4	11.5 ± 1.6
15 min		22.3 ± 3.1	19.7 ± 2.0
17.5 min	0	≈ 22.3	≈ 21.2

Les mesures des taux d'élastomère lié sont réalisées et ra``ortées dans le Tableau 37.

#### Tableau 37 : Mesures des %BdR, influence du TESPT en excès, silice Z1115MP

Avec un excès de TESPT, le taux d'élastomère mesuré est nul contrairement à celui des essais réalisés en conditions classiques. On en déduit que l'excès d'organosilane greffé à la surface de la silice bloque la formation d'élastomère lié : le SBR n'a `lus la `lace de venir s'adsorber, ce qui est le résultat attendu. Dans ce cas, on com`rend aussi que la cinétique de chimisor` tion du TESPT est su`érieure à la cinétique de `hysisor` tion. Contrairement aux mélanges selon un `rotocole classique, l'inter` hase est uniquement constituée de TESPT `our les mélanges réalisés avec un excès d'agent de cou` lage.

La caractérisation en s'ectrosco' ie mécanique est effectuée afin d'analyser l'effet de la chimisor' tion sur le réseau de charge : l'absence de Bound Rubber modifie-t-elle les évolutions du module de conservation ?

La caractérisation rhéologique des systèmes chargés obtenus com'lète l'analyse. Des balayages en fréquences sont réalisés sur les nanocom'osites obtenus avec le large excès de TESPT, 'uis ils sont com'arés avec les résultats 'récédents (mélanges classiques avec ou sans TESPT).



Figure 126 : Mesure des module G', balayage en fréquence, excès de TESPT, silice Z1115MP

Premièrement, la Figure 126 nous ra``elle l'effet de l'agent de cou`lage sur le module de conservation G' si on étudie les mélanges réalisés selon un `rotocole classique avec ou sans TESPT. A basse fréquence, le `lateau du module Ge des mélanges sim`les avec le TESPT

selon les conditions classiques (2 min et 50 min), est inférieur à celui des mélanges sim` les réalisés sans TESPT entre le SBR et la silice. Cela a été démontré `récédemment et résulte du fait que la cinétique de désagglomération est accrue en `résence de TESPT `uisque l'agent de cou` lage évite la réagrégation, diminuant ainsi les interactions charge-charge. Désormais, la question est aussi de savoir si l'excès d'organosilane accroît encore la cinétique de désagglomération. On ré`ond à cette question en étudiant les modules de conservation G' corres`ondant aux essais réalisés avec un large excès de TESPT.

A deux minutes de mélangeage, le module Ge de l'essai réalisé avec un large excès de TESPT est inférieur à celui corres` ondant au mélange à 2 minutes avec ou sans TESPT. Cela signifie qu'en `résence d'un large excès de TESPT, la cinétique de désagglomération est encore `lus accélérée que celle corres` ondant à des mélanges sim` les avec le TESPT. Ce` endant, à deux minutes de mélange avec un large excès de TESPT, le module Ge corres` ondant à l'absence d'interaction charge-charge n'est ` as atteint (` lateau à 10<sup>4</sup> Pa). Cela signifie que la totalité des grou` ements silanols de la silice n'a ` as encore été recouverte ` ar l'organosilane et que quelques interactions charge – charge subsistent encore à 2 minutes.

Pour l'étude du module Ge du mélange à 17.5 minutes, il est observé que les valeurs de ce module sont `arfaitement identiques à celles des essais classiques avec ou sans l'organosilane aux tem`s longs de mélanges. Ainsi, le `lateau à 10<sup>4</sup> Pa est atteint malgré l'absence d'élastomère lié à la charge. Cette observation `ermet de com` rendre qu'une inter` hase constituée uniquement de molécules d'agent de cou` lage a été créée, c'est-à-dire que la totalité des sites silanols ont une molécule de TESPT greffée. Cette nouvelle inter` hase (mono ou multi-couche de molécules de TESPT) joue alors le rôle de l'élastomère lié en réduisant les interactions charge-charge (cf. Tableau 38). Toute la surface autour des agrégats de silice est recouverte `ar l'agent de cou` lage ce qui confère au système un module Ge `lus faible que celui du mélange à 2 minutes. Il n'y a `lus d'interactions charge-charge `ossibles. On est en `résence d'interactions TESPT- TESPT qui font chuter le module de la même façon que l'élastomère lié fait chuter le module Ge sur un `lateau à 10<sup>4</sup>.

On `eut considérer ici que la `lus forte des cinétiques de désagglomération de la silice (dans ces conditions o`ératoires avec un large excès de TESPT) est atteinte. C'est-à-dire que la totalité de la surface de la silice est recouverte `ar l'agent de cou`lage, le `lus ra`idement `ossible, avec un minimum de réagrégation de la silice lors de sa dis`ersion. L'agent de cou`lage `ermet donc une réduction de l'énergie mécanique nécessaire à l'obtention de l'état

final lors du mélangeage. Le Tableau 38 résume l'évolution de l'état de la surface de la silice lors du mélangeage.

silice seule	2 minutes de mélange	Fin de mélange
OH OH OH OH Silice OH OH OH OH	TESTP OH OH OH OH OH OH OH OH OH OH OH OH OH	TESTP OH OH OH OH OH OH OH OH OH OH OH OH OH
•Silice simple •Groupements Silanols (Si-OH) en surface	<ul> <li>Surface de la silice partiellement recouverte par l'agent de couplage TESTP: silanols libres en surface</li> <li>Impossibilité de la physisorption du SBR (temps courts et espace insuffisant ?)</li> <li>Module Ge &gt; 10<sup>4</sup> puisque quelques interactions charge – charge sont encore possibles</li> </ul>	<ul> <li>Tous les silanols (-OH) sont chimiquement liés avec une molécule de TESTP</li> <li>Pas de SBR physisorbé</li> <li>Module Ge &lt; module Ge à 2 minutes puisqu'il n' y a plus d'interactions charge – charge</li> <li>Interphase de TESTP</li> </ul>

Tableau 38 : Principe de la chimisorption du TESPT sur la silice au cours du mélange

Ces résultats confirment le fait d'une com'étition entre chimisor'tion du TESPT et 'hysisor' tion du SBR à la charge. En effet, à 2 minutes de mélange, la mesure du taux d'élastomère lié 'our l'essai avec un large excès d'agent de cou' lage indique l'absence de 'hysisor' tion (%BdR nul) malgré que toute la surface de la silice ne soit 'as totalement recouverte 'ar le TESPT. L'organosilane réduit la ca'acité de formation du Bound Rubber 'uisque 'our les mélanges classiques réalisés à 2 minutes, on trouvait ( $4.4\pm2.0$ )% en 'résence de TESPT et ( $5.3\pm1.6$ )% 'our un mélange sim' le entre SBR et silice. L'augmentation du taux de TESPT limite l'adsor' tion de SBR à la charge et la chimisor' tion semble être favorisée 'ar ra' 'ort à la 'hysisor' tion du SBR. Cela 'eut être ex' liqué 'ar la facilité de greffage sur la silice des 'etites molécules de TESPT qui sont en surnombre 'ar ra' 'ort aux macromolécules de SBR. Dans la littérature [CHO 01], il est également relevé des informations confirmant l'idée d'une chimisor' tion favorisée à cause de la grande mobilité des 'etites molécules de TESPT 'ar ra' ort aux macromolécules massives de SBR. La réaction chimique ('ar condensation) entre l'organosilane et les silanols en surface de la silice est aussi favorisée thermodynamiquement 'ar ra' ort à l'adsor' tion 'hysique du SBR de SBR à la charge.



L'analyse en rhéologie dynamique non linéaire des modules de conservation (G') et de `erte (G'') est effectuée afin d'étudier la ru`ture des agglomérats (Figure 127).

Figure 127 : Mesure des modules G'' et G', balayage en déformation, excès de TESPT, Z1115MP

Concernant l'étude des modules de conservation G', il est observé une différence entre le mélange à 2 minutes et celui à 17.5 minutes. Pour les forts taux de déformation, les modules G' ne convergent `as vers la même valeur. C'est l'effet Payne [PAY 65, GAU 04] qui diffère entre ces deux mélanges `uisque il existe une évolution de la structure du réseau de charge entre 2 et 17,5 minutes. Cela est confirmé via les données du Tableau 38. En effet, `our deux minutes de mélangeage, il est démontré que des interactions charge - charge subsistent ; à l'inverse, `our 17,5 minutes de mélangeage, il n'y a `lus d'interactions charge - charge `uisque la totalité de la surface de la silice est recouverte `ar l'agent de cou` lage.

A travers l'évolution du module de `erte G'' au cours du tem`s de mélangeage, on com`rend que la ru`ture des agglomérats est antérieure à 2 minutes de mélanges dans le cas où un large excès de TESPT est introduit. En effet, aucune bosse sur le module de `erte G'' n'est ré`ertoriée. L'évolution des modules de `ertes en fonction du taux de déformation confirme l'hy`othèse que l'agent de cou` lage accélère la cinétique de désagglomération.

L'analyse en microsco` ie électronique à transmission est utilisée afin de mesurer la taille des agrégats en fonction du tem` s de mélangeage. Le gra` hique suivant donne les résultats obtenus ` our les rayons moyens en nombre Rn des agrégats au cours du tem` s de mélange. Pour la silice Z1115MP, l'évolution de Rn(t) des essais avec un large excès d'agent de cou` lage est com` arée avec celles des mélanges sim` les avec (10 ` cs) ou sans TESPT (Figure 121).



Figure 128 : Mesure des Rn(t). Influence du TESPT en excès, silice Z1115MP

Selon la Figure 128, les rayons moyens en nombre Rn obtenus `our ces mélanges sim` les avec ou sans agent de cou` lage sont les mêmes en fin de mélange ( $\approx 40$  nm) `uisque la différence mesurée (38 contre 45 nm) sur les Rn en fin de mélange n'est ` as significative face à l'incertitude de mesure. L'évolution du Rn(t) corres` ondant aux essais avec un large excès de TESPT est su` érieure aux autres Rn(t) : voisin de 65 nm à 7 minutes. Cette différence sur la mesure des Rn(t) obtenus en MET est significative et traduit une taille d'agrégats ` lus im` ortante dans le cas où un large excès de l'organosilane est introduit. On se retrouve donc avec un effet inattendu de l'agent de cou` lage sur la dis` ersion ` uisque ce dernier semble entraîner une dis` ersion de moins bonne qualité (état final) si le taux de l'organosilane introduit est en large excès.

On sou`çonne le fait qu'un `ontage `ar l'intermédiaire des molécules bifonctionnelles de TESPT est `ossible. Une même molécule de cet organosilane se lie avec deux `articules de silices voisines et cela tend à lier les silices entre elles. De `lus, ces essais avec un excès d'agent de cou`lage `ermettent de conclure que le taux d'élastomère lié dé`end du taux de chimisor`tion si et seulement si ce dernier est très `roche de recouvrir toute la surface de silice. Il existe donc un taux de charge critique com`ris entre 10 et 35 `cs au delà duquel la `hysisor`tion est bloquée.

#### 3.3 Introduction primaire de l'agent de couplage sur la silice

Dans le `aragra`he `récédent, un recouvrement total de la silice `ar le TESPT introduit en excès a été obtenu, inhibant ainsi la `résence d'élastomère lié. Ce résultat traduit la com`étition évidente entre élastomère lié et TESPT lié chimiquement. La chimisor`tion est favorisée `ar ra` `ort à la `hysisor`tion dans le cas d'un excès de TESPT. Si le TESPT n'est `as introduit en excès alors la `hysisor`tion n'est `as gênée et le Bound Rubber se forme comme s'il n'y a avait `as d'agent de cou` lage. Ce` endant la chimisor`tion `eut-elle être favorisée dans le cas de mélanges avec un taux ordinaire de TESPT (environ 10 `cs) ?

Nous `ré`arons un `rotocole afin d'o`timiser le recouvrement de la silice `ar le TESPT, avant le mélangeage : introduction de l'organosilane `ar voie solvant sur la silice. Nous caractériserons les nanocom`osites obtenus à `artir de techniques habituelles `uis nous com`arerons les résultats obtenus aux `récédents. Nous allons ainsi chercher à com`rendre les scénarios de dis`ersion dans le cas où nous introduisons les mêmes `ro`ortions de TESPT mais avec un mode d'introduction différent qui cherche à favoriser la chimisor`tion de l'agent de cou`lage.

La silice utilisée `our cette étude est encore la Z1115MP. Le `rotocole de mélange reste classique `ar ra``ort aux mélanges références étudiés `récédemment : 50 r`m, 130°C, 30% massique de silice, `rotocole d'introduction de la silice classique. Le taux d'organosilane introduit corres` ond à un recouvrement `otentiel d'environ 4/5 de la surface de la silice, c'està dire (10.5  $\pm$  0.5) pcs. Les essais sont réalisés à 1, 4, 7 et 40 minutes de mélangeage. Les seuls changements de `rotocole résident dans le traitement en amont de la silice qui est `réalablement traitée ` ar le TESPT. Ce traitement a `our objectif la chimisor` tion du maximum de molécules de TESPT à la surface de la silice et ainsi limiter le taux d'élastomère lié. L'objectif est de réaliser un `rétraitement de la silice ` ar le TESPT, en s'ins` irant des travaux de Mathew qui réalisait un traitement ` lasma de la silice [MAT 04].

La technique utilisée ici est la dissolution de TESPT dans l'acétone ( $\approx 150 \text{ mL}$ ) `uis la mise en contact de la solution avec la silice. Le mélange est `lacé à l'abri de la lumière `uis il est régulièrement homogénéisé dans le but d'o`timiser le greffage chimique de l'agent de cou`lage sur la silice. Le tout est laissé environ trois jours jusqu'à l'éva`oration totale de l'acétone. L'intérêt est l'absence des macromolécules de SBR qui `euvent gêner la chimisor`tion des `etites molécules d'agent de cou`lage. La réaction chimique entre la silice et le TESPT se réalise `ar contact direct ou `ar infiltration [ROU 08, BOU 11] et entraîne un maximum de greffage des molécules de TESPT à la surface de la silice. Les micro`erles initiales de silices sont infiltrées et les liaisons hydrogènes inhibées suite au `rocessus de chimisor`tion des molécules de TESPT.

La mesure du taux d'élastomère lié en fonction du tem's de mélange est réalisée `our les essais où le TESPT a été introduit via l'acétone. Le Tableau 39 donne les valeurs au cours du tem's de mélange et `ermet de les com`arer avec les résultats `récédents (mode classsique d'introduction du TESPT).

Temps de mélange (Z1115MP)	≈ 10 pcs (intro via acétone)	≈ 10 pcs Conditions classiques
1 min	≈ 0	≈ 2.1
2 min	≈ 0	4.4 ± 2
4 min	0.5 ± 3.7	7.9 ± 4.4
7 min	0 ± 1.2	13.4 ± 2.2
40 min	25 ± 3	≈ 25

Tableau 39 : Mesures des %BdR, introduction TESPT via acétone, silice Z1115MP

Le `ré-traitement de la silice `ar le TESPT via l'acétone indique que la mesure du taux d'élastomère lié est nulle (Tableau 39) en début de mélange (tem`s inférieurs à 7 minutes), ce qui est similaire aux mesures trouvées `our les essais réalisés en excès d'agent de cou`lage. Ainsi, en début de mélange, le TESPT réduit la `ossibilité de `hysisor` tion à la charge du SBR. A titre de com`araison, on est déjà à environ 13% de Bound Rubber `our 7 minutes de mélange avec la Z1115MP selon un `rotocole ordinaire. Ici, comme dans le cas des essais avec l'excès de TESPT, la chimisor` tion est favorisée et la surface de la silice est exclusivement recouverte `ar l'organosilane. Cela entraîne une réduction de la ca`acité du SBR à se `hysisorber à la charge. Ce` endant, à l'inverse des mélanges réalisés avec un excès d'agent de cou`lage, toute la surface de la silice n'est `as recouverte `ar du TESPT : a` rès 7 minutes, le SBR `eut trouver des sites d'adsor` tion lors du cisaillement induit `ar le malaxage sur des agrégats de silice `artiellement recouvert de TESPT. A 40 minutes de mélange, le maximum de `hysisor` tion est atteint. Celui-ci vaut 25  $\pm$  3 % : la valeur du taux d'élastomère maximal mesuré est similaire à celle des autres mélanges avec la Z1115MP.

La microsco` ie électronique en transmission est utilisée afin de ` ermettre une mesure de la taille des agrégats au court du mélangeage. Les résultats obtenus ` our les mélanges où le TESPT est introduit en voie solvant via l'acétone (avant le mélangeage) sont ` résentés et com` arés avec les résultats ` récédents.



Figure 129 : Mesure des Rn(t), influence du type d'introduction du TESPT, silice Z1115MP

L'observation à `artir de la Figure 129 de l'évolution de la taille des agrégats en fonction du tem`s de mélange, `our la silice Z1115MP `réalablement gréffée `ar l'agent de cou`lage (TESPT + acétone), `résente une variation très diffférente `ar ra` `ort aux autres résultats : la taille des agrégats à 4 et 7 minutes de mélange ( $\approx 100$  nm) est bien su`érieure à celle des autres essais réalisés avec ou sans TESPT ( $\approx 40$  nm). Cette taille est stabilisée à environ 100 nm `our des tem` s com` ris entre 4 et 7 minutes de mélangeage. Malgré le greffage initial de TESPT à la surface de la silice, ce résultat est sur`renant `uisqu'on observe ici une forte augmentation de la taille des agrégats `ar ra` `ort celle des mélanges réalisés selon un `rotocole classique (Rn Z1115MP et Rn Z1115MP + TESPT). A` rès s'être stabilisé aux alentours de 100 nm entre 4 et 7 minutes, le rayon moyen Rn des agrégats (Z1115MP + TESPT + acétone) chute `our atteindre environ 65 nm à 40 minutes. Cette dernière valeur est toujours su`érieure à celle des agrégats des mélanges classiques ( $\approx 40$  nm) mais elle est similaire à celle obtenue `our des mélanges réalisés avec un large excès de TESPT (35 `cs) a` rès 40 minutes de mélange. Cela laisse `enser qu'en règle générale : lorsque la chimisor`tion est favorisée à son maximum, alors un `ontage est`ossible entre les agrégats
de silice grâce à la bi-fonctionnalité des molécules de TESPT. Cela corres`ond à une augmentation de la taille des agrégats `ar ra``ort à celles des mélanges sim`les. Ce `hénomène est le même origine que celui rencontrée `our les mélanges avec excès TESPT (35 `cs).

La lente adsor`tion du SBR sur les sites de la silice non occu`és `ar l'organosilane et la cinétique de réduction de taille des agrégats lente (évolution de Rn) démontre la lenteur de la cinétique de `hysisor`tion du SBR dans le cas où la silice est `ré-traitée `ar l'agent de cou`lage. La chute de la taille des agrégats `ermet l'augmentation de la surface de silice accessible dis`onible `our la `hysisor`tion du SBR et `rouve que l'état des mélanges à 4 et 7 minutes de mélanges n'était `as figé.

L'étude des modules de `erte (G'', b) et de conservaion (G', a) en fonction du taux de déformation est re`résentée dans la Figure 130.



Figure 130 : Rhéologie dynamique non-linéaire, introduction du TESPT sur la silice Z1115MP

Les modules G' (Figure 130 a) des mélanges antérieurs à 7 minutes ont le même `oint de convergence `our les forts taux de déformations ce qui indique un effet Payne similaire `our ces essais. Pour le mélange à 40 minutes, le `oint de convergence à haute déformation n'est `lus le même : il n'y a `lus d'effet Payne. Autrement dit, cela indique une différence dans le com`ortement mécanique du nanocom`osite entre 7 et 40 minutes de mélangeage. L'analyse du module G' confirme bien la stabilité du réseau de charge en début de mélange `uis la modification aux tem`s longs. Ces résultats sont en accord avec les observations obtenues en MET.

Concernant les modules G'' (Figure 130 b), quel que soit le tem's de mélange, aucune bosse à faible taux de déformation n'est observée. Sachant que le `remier tem's mesuré est 1 minute de mélange, on en déduit que la ru`ture des agglomérats est terminée avant 1 minute. La cinétique de désagglomération est donc ra`ide `ar ra``ort à celle des essais réalisés sans TESPT.

L'analyse du module Ge en fonction du tem`s de mélange (Figure 131) caractérise aussi le réseau de charge (interactions charge – charge ou charge – matrice).



Figure 131 : Mesure du module Ge(t), influence du mode d'introduction du TESPT, Z1115MP

La ré`onse mécanique du système chargé en rhéologie dynamique linéaire confirme une différence de com`ortement entre 7 et 40 minutes de mélange. En effet, le module Ge(t) est constant `our les essais jusqu'à 7 minutes. Par contre, la différence constatée entre les tem`s courts (inférieurs à 7 minutes) et les tem`s longs (40 minutes) est observée `uisque le `lateau à environ  $10^4$  Pascals corres`ondant aux interactions SBR lié – SBR lié est atteint. Ce changement de valeur est conforme aux observations `récédentes obtenues en MET `uis en mesure du taux d'élastomère lié et lors des balayages en déformation.

Les tailles d'agrégats entre 4 et 7 minutes sont globalement `lus im`ortantes que `our des mélanges réalisés selon un `rotocole classique car le réseau de charge est `remièrement stabilisé aux tem`s courts à cause du `ontage entre les agrégats qui est créé `ar la bi-fonctionnalité des molécules de TESPT. Sachant que le taux de recouvrement de la silice `ar les molécules de TESPT n'est `as total (10 `cs), on sait que dans le meilleur des cas 4/5 de la

surface totale de la silice est recouverte. Par conséquent, la `hysisor` tion du SBR à la charge est réduite mais encore `ossible. D'ailleurs, a` rès 7 minutes, la chute de la taille des agrégats et une augmentation du taux d'élastomère lié entraîne une modification de la structuration du réseau de charge : diminution du module Ge aux tem`s longs. Il n'est ce` endant `as `ossible de savoir exactement si c'est la `hysisor` tion du SBR ou si c'est la ru` ture des `ontages causés `ar la bi-fonctionnalité des molécules de TESPT qui est à l'origine de l'évolution du système chargé lors de la réduction de la taille des agrégats à 40 nm.

Ce ty`e d'essai, à l'instar des essais réalisés avec le TESPT en excès, met en évidence la lenteur de la `hysisor`tion si celle-ci est gênée `ar la `résence d'agent de cou`lage en surface. Toutes les molécules de TESPT dis`onibles se sont greffées, mais aux tem`s longs, il reste assez de surface libre `our que la `hysisor`tion du SBR soit `ossible. A travers ces essais où la chimisor`tion est o`timisée, il est confirmé le fait que les molécules de TESPT créent un `ontage entre les silices à cause de leur bi-fonctionnalité. De `lus, ce `ontage entraîne une augmentation de la taille finale des agrégats (65 nm contre 40 nm).

# 3.4 Introduction primaire de l'agent de couplage dans la matrice

Les `récédents essais réalisés (avec un excès d'agent de cou` lage ou avec une introduction `rimaire du TESPT sur la silice) favorisent la chimisor`tion du TESPT `ar ra``ort à la `hysisor`tion du SBR à la charge. Dans les conditions classiques, nous n'avons `as vu de réelle com` étition entre chimisor`tion et `hysisor`tion. Dans le but de mettre en évidence une com` étition hy` othétique entre les deux greffages `ossibles (`hysique ou chimique), nous étudions le cas où l'agent de cou` lage n'est `as en contact direct avec la silice. La caractérisation des mélanges obtenus avec les techniques habituelles `uis la com` araison avec les essais `récédents va `ermettre de clarifier ce `hénomène de com` étition.

Le `rotocole utilisé `our le mélange est modifié. Les modifications `ortent sur le ty`e d'introduction de l'agent de cou`lage `uis sur la durée du `ré-malaxage. Il est choisi d'introduire le TESPT lors du `ré-malaxage du SBR avant l'introduction de la silice : dis`ersion homogène des molécules d'agent de cou`lage au sein du SBR. Cette `hase de mélange entre TESPT et SBR se déroule dans le mélangeur interne à 80°C et 50 r`m, durant 10 minutes. Face aux données trouvées dans la littérature [HOR 04] et en considérant le faible tem`s de `ré-malaxage à une tem`érature `eu élevée, on `eut considérer que l'auto-

condensation des molécules de TESPT est négligeable lors de la dis`ersion du TESPT dans le SBR. L'étude `récédente sur la stabilité de l'agent de cou`lage réalisée `récédemment (`aragra`he 1.3 de ce cha`itre) `rend ici tout son sens et assure le fait que les molécules de TESPT ne sont `as dégradées et qu'elles ne réagissent `as avec le SBR, dans ces conditions o`ératoires.

Les silices utilisées `our ces mélanges sont la Z1165MP, la Z1115MP et la Si177. Les résultats obtenus seront com`arés avec les résultats `récédents avec ou sans agent de cou`lage. L'étude du module Ge en fonction du tem`s de mélange est donnée dans la Figure 132, `our la silice Z1165MP.



Figure 132 : Mesure de Ge(t), influence d'un pré-malaxage long SBR et TESPT, silice Z1165MP

L'allure du module Ge, à divers tem`s de mélangeage, donne une évolution en 3 éta`es qui est similaire de celles des mélanges avec ou sans agent de cou`lage. Il est observé une croissance du module Ge signifiant la ru`ture des agglomérats en agrégats suivie d'une diminution du module Ge corres` ondant à la `hysisor` tion du SBR à la charge `uis enfin une stabilisation du module Ge sur le `lateau à  $10^4$  Pascals indiquant la fin des `rocessus de dis` ersion.

En étudiant les coordonnées des `ics corres`ondant aux modulex  $Ge_{max}$  relevés dans le Tableau 40, on détermine le tem`s `our obtenir la dis`ersion totale (agrégats à leur taille

Z1165MP	Ge <sub>max</sub> (MPa)	Tem`s`our obtenir la dis`ersion maximale à 50 r`m ( <i>minutes</i> )
<u>SBR + Silice</u>	≈ 0.72	≈ 6
(SBR + TESPT en prémalaxage) + Silice	≈ 0.43	≈ 4
<u>SBR + TESPT +</u> <u>Silice</u>	≈ 0.36	≈ 2

minimale) ainsi qu'une valeur du module Ge corres` ondant aux interactions charge – charge au sein du nanocom` osite.

Tableau 40 : Coordonnées des pics sur le module Ge(t), différents mélanges

Bien que les taux d'organosilane introduit soit les mêmes ( $\approx 10$  `cs), il est observé que les données obtenues dans le cas d'un long `ré-malaxage entre SBR et TESPT sont intermédiaires à celles trouvées `our les mélanges avec ou sans l'agent de cou` lage. C'est-àdire que la cinétique de désagglomération dans ce cas de `ré-mélange entre SBR et TESPT est `lus ra`ide que celle obtenue `our les mélanges sans agent de cou` lage mais aussi `lus lente que celle des mélanges en `résence d'agent de cou` lage. En effet, s'il n'y a `as eu de long `ré-malaxage, le TESPT est directement en contact avec la silice lors de son introduction ; alors que ce n'est `as le cas lors du `ré-mélangeage entre SBR et TESPT.

De même, la valeur corres` ondant au  $Ge_{max}$  est com` rise entre les deux valeurs des mélanges sim` les avec ou sans TESPT. Or, si cette valeur des modules  $Ge_{max}$  est faible, cela signifie que les interactions charge – charge sont amoindries : l'agent de cou` lage réduit ces interactions en limitant la réagrégation car il détruit les liaisons hydrogènes entre les silices.

La Figure 133 `ermet de com` rendre que le raisonnement `résenté ci-dessus est aussi valable `our les silices Z1115MP et Si177. L'influence du `rotocole d'introduction de la silice sur la cinétique de désagglomération de la silice en milieu concentré `rend ici tout son sens. Dans le cas d'un long `ré-malaxage entre SBR et TESPT, la com`étition n'est `as favorable ni à la `hysisor` tion du SBR, ni à la chimisor` tion du TESPT.



Figure 133 : Mesure du module Ge(t) pout toutes les silices utilisées avec ou sans TESPT

Des analyses com' lémentaires en rhéologie dynamique non linéaires sont réalisées à l'aide de balayages en déformation afin d'étudier la ru' ture des agglomérats. Les gra' hiques de la Figure 134 nous donnent des informations com' lémentaires sur l'évolution du réseau de charge de la Z1115MP.



Figure 134 : Modules G' et G'', balayage en déformation, pré-mélangeage du TESPT, Z1115MP

Concernant les modules G'', quel que soit le tem's de mélange, aucune bosse à faible taux de déformation n'est observée. Cela signifie que la ru'ture des agglomérats est terminée avant 1 minute de mélange. La cinétique de désagglomération est donc ra'ide 'ar ra' ort aux essais

réalisés sans TESPT : en effet, une bosse signifiant la ru`ture des agglomérats de Z1115MP est visible sur le module G'' d'un mélange réalisé à 1 minute sans agent de cou`lage.

Les modules G' des mélanges antérieurs à 5 minutes montre des allures équivalentes (convergence) aux forts taux de déformation, signifiant un effet Payne similaire [PAY 65, GAU 04]. Concernant le mélange à 10 minutes, le `oint de convergence à haute déformation n'est `lus le même que celui au tem`s courts. Le réseau de charge a été modifié (arrangement et `ercolation) au cours du mélangeage. L'analyse du module G' confirme bien la stabilité du réseau de charge en début de mélange `uis la modification aux tem`s longs. Cette évolution `eut être confirmée avec l'analyse du Bound Rubber en fonction du tem`s de mélange.

Les mesures du taux d'élastomère lié sont donc réalisées à 5 et 10 minutes de mélangeage `our la silice Z1115MP et ré`ertoriées dans le Tableau 41. Cela `ermet de com`arer les mesures avec les autres ty`es d'introduction.

Temps de mélange (Z1115MP)	≈ 10 pcs Mélanges simples	(Pré-mélangeage TESTP + SBR) ≈ 10 pcs
2 min	$4.4 \pm 2.0$	-
4 min	$7.9 \pm 4.4$	-
5 min	≈ 10.6	12.8 ± 0.9
10 min	19.8 ± 5.9	16.5 ± 1.6
40 min	≈ 25	-

#### Tableau 41 : Mesure des %BdR, introduction primaire du TESPT dans la matrice, Z1115MP

La Figure 135 `ermet de visualiser `our la silice Z1115MP où se `ositionnent les mesures de %BdR effectuées, `our les mélanges réalisés avec un long `ré-malaxage entre le SBR et l'organosilane, `ar ra``ort au modèle obtenu `our les mélanges classiques avec ou sans TESPT. Il n'y a `as de différences avec les essais classiques avec ou sans agent de cou`lage.



Figure 135 : Mesure des %BdR(t), influence du pré-mélangeage, silice Z1115MP

Les mesures du taux d'élastomère lié indiquent logiquement la `résence d'une `hysisor` tion du SBR à la charge. Cela était attendu à la vue des `récédents résultats obtenus en s`ectrosco` ie mécanique. En effet, la chute du module Ge(t) a`rès le module Ge<sub>max</sub> est gouvernée `ar la `hysisor` tion du SBR sur la charge. En considérant l'incertitude de mesure, les valeurs obtenues corres` ondent aux mesures de taux d'élastomère lié `our les mélanges réalisés selon le `rotocole classique avec ou sans organosilane. Nous étudions alors les %BdR `our les autres silices : Z1115MP et Si177 : des valeurs de %BdR similaires aux essais réalisés selon le `rotocole classique sont trouvées.

Temps de mélange (Z1165MP)	≈ 10 pcs Mélanges simples	(Pré-mélangeage TESTP + SBR) ≈ 10 pcs		Temps de mélange (Si177)	≈ 10 pcs Mélanges simples	Pré-malaxage TESTP + SBR ≈ 10 pcs	
1 min	≈ 3.5	14		1 min	≈ 1.9	-	
3 min	≈ 11.2	10.9 ± 1.6		3 min	≈7.3	-	
5 min	≈ 16.9	18.6 ± 3.4		5 min	≈ 11.7	$14.2 \pm 0.7$	
7 min	≈21.1	5	a)	10 min	≈ 19.3	19.3 ± 0.5	b)

Tableau 42 : Mesure des %BdR, introduction primaire du TESPT avec SBR, Z1165MP et Si177

Les mesures réalisées sur les silices Z1165MP et Si177 (Tableau 42 a et b) confirment aussi la tendance : la `résence de l'agent de cou`lage initialement dans la matrice de SBR ne `erturbe `as la `hysisor`tion du SBR à la charge. Lors d'un `ré-malaxage entre SBR et

TESPT, tous le TESPT n'a `as `u se chimisorber à la surface de la silice : la `hysisor` tion est finalement favorisée `ar ra` `ort à la chimisor` tion.

Les descri`teurs de dis`ersion `ermettent d'affirmer que la chimisor`tion existe mais qu'elle n'est `as totale contrairement à celle des mélanges `récédents (excès de TESPT ou introduction `rimaire sur la silice). Dans le cas d'un long `ré-malaxage, la `ro`ortion du TESPT qui s'est liée chimiquement à la surface de la silice est `lus faible que celle rencontrée dans les mélanges sim`les avec le TESPT `uisque la cinétique de désagglomération est intermédiaire à celles des mélanges sim`les avec ou sans TESPT.

Par ailleurs, comme le module Ge(t) `résente la même allure (croissance `uis décroissance `uis stabilisation) que `our les mélanges sim`les entre SBR et silice, il est `ossible de déterminer la constante  $\tau_d$  associée à la modélisation du module Ge(t). Il est trouvé une valeur d'environ 0.10 ± 0.02 dans le cas d'une dis`ersion de la silice réalisée a`rès un long `rémalaxage entre TESPT et SBR. Les valeurs de  $\tau_d$  sont `résentées dans le Tableau 43 selon le ty`e de mélangeage `our la silice Z1165MP et com`arée avec les valeurs des mélanges classiques.

<u> t<sub>d</sub> Z1165MP (classique)</u>	<u> t<sub>d</sub> Z1165MP +</u> TESPT (classique)	<u> <u> <u> </u> <u> <u> </u> <u></u></u></u></u>
$0.030 \pm 0.005$	$1.0 \pm 0.1$	$0.10\pm0.02$

Tableau 43 : Ajustement des  $\tau_d$  en fonction du mode de mélangeage, silice Z1165MP

Dans le cas d'un long `ré-malaxage entre TESPT et SBR, le  $\tau_d$  obtenu est intermédiaire à ceux obtenus `our les mélanges classiques avec ou sans agent de cou` lage. Cela est en accord avec les résultats obtenus `récédemment et confirme bien le fait qu'on trouve une cinétique de désagglomération intermédiaire si on `ré-mélange le TESPT avec le SBR.

Le  $\tau_d$  mesuré dans le cas d'un mélange de Z1165MP en `résence d'agent de cou` lage vaut environ 1, le  $\tau_d$  `our un mélange sans agent de cou` lage vaut 0.03 et le  $\tau_d$  vaut 0.1 dans le cas d'un long `ré-malaxage entre SBR et TESPT. L'énergie consommée `ar le mélange dé` end du taux de TESPT greffé à la surface de la silice `uisque le TESPT réduit le `hénomène de ré-agrégation. On confirme le fait que la quantité de TESPT chimisorbée à la surface de la silice, dans le cas du `ré-malaxage du SBR avec l'agent de cou`lage, est inférieure à la quantité de TESPT greffée lors du mélange classique. La mesure du  $\tau_d$  illustre le fait que le TESPT réduit l'énergie nécessaire à la dis`ersion de la silice. La chimisor`tion dé`end du taux d'organosilane introduit : la com`étition entre `hysisor`tion et chimisor`tion est gouvernée `ar un effet de nombre de molécules de TESPT.

Les corrélations entre le taux d'élastomère lié et le %BdR sont `ossibles `our les mélanges réalisés `our chacune des trois silices étudiées dans ce `aragra`he : Z1115MP, Z1165MP et Si177. Il est ainsi `ossible de déterminer les `aramètres élémentaires de la dis`ersion, tels que l'énergie de surfacique de cohésion et la surface d'adsor`tion du SBR sur la silice. La Figure 136 `résente les corrélations obtenues entre module Ge(t) et %BdR(t). Cela `ermet de déterminer les modules Ge°`uis les énergies surfaciques de cohésion.



Figure 136 : Corrélation entre Ge(t) et %BdR(t) : influence de l'agent de couplage TESPT

Les énergies surfaciques de cohésion sont calculées via le calcul direct en considérant un arrangement com' act de clusters d'agrégats et selon les relations ' résentées dans le cha' itre 4. Le but étant la com' réhension de l'effet du ' ré-malaxage entre la ' hysisor' tion et la chimisor' tion, ' uis sur les interactions charge - charge et charge - matrice. Ces valeurs de l'énergie surfacique de cohésion des silices et des surfaces d'adsor' tion du SBR à la charge sont ré' ertoriées dans le Tableau 44.

<u>Silices +</u> <u>TESPT</u> Pré-malaxage	Surface d'adsorption du SBR sur la silice	Energie surfacique de cohésion (J/m <sup>2</sup> )
TESPT + SBR	Smor (mm )	Calculé via Ge°
Z1115MP	98 ± 4	0,013 ± 0,007
Z1165MP	102 ± 4	0,060 ± 0,005
Si177	130 ± 5	0,002 ± 0,003

Tableau 44 : Paramètres élémentaires, toutes les silices mélangées avec l'agent de couplage

Premièrement, il est observé que les surfaces d'adsor' tion Smol ' our chacune des trois silices sont exactement les mêmes que celles obtenues ' our les mélanges sim' les avec l'agent de cou' lage ' uisque les taux d'élastomère lié maximums sont les mêmes. Le long ' ré-malaxage entre le SBR et l'agent de cou' lage n'influe donc ' as la surface d'adsor' tion du SBR à la surface de la silice ' ar ra' ' ort à un mélange classique avec ou sans TESPT. La quantité de TESPT greffée chimiquement est faible ' ar ra' ' ort à un mélange selon un ' rotocole classique.

Ensuite, les énergies surfaciques de cohésion sont étudiées. Les valeurs obtenues sont com`arées avec celles des mélanges classiques avec ou sans agent de cou`lage à l'aide de la Figure 137.



Figure 137 : Comparaison des énergies surfaciques de cohésion, influence du mélangeage

Toutes les silices mélangées selon le `rotocole classique avec le SBR via l'utilisation de l'agent de cou`lage `résentent des énergies mesurées similaires (< 0,01 J/m<sup>2</sup>). Ces valeurs sont très inférieures à celles trouvées dans le cha`itre 4 en l'absence de TESPT. Concernant les mélanges ayant subis un long `ré-malaxage entre SBR et TESPT, la silice Z1115MP et la silice Si177 ont des valeurs équivalentes alors que la Z1165MP ( $\approx 0,06$  J/m<sup>2</sup>) se démarque des deux autres silices ( $\approx 0,02$  J/m<sup>2</sup>).

En ce qui concerne la silice Z1115MP, il est observé que l'énergie surfacique de cohésion est similaire ( $\approx 0.01 \text{ J/m}^2$ ) `our les mélanges réalisés via le TESPT avec ou sans un long `rémalaxage. Dans le cas `récis du mélange sim` le avec TESPT, la valeur obtenue est de 0,013  $\pm 0,007 \text{ J/m}^2$ : c'est donc largement inférieur à la valeur de l'énergie sans agent de cou` lage qui est de 0,124  $\pm 0,009 \text{ J/m}^2$ . Cela traduit et confirme un effet évident de l'agent de cou` lage sur les interactions charge – charge : ces dernières diminuent si des molécules de TESPT sont greffées chimiquement à la silice lors de la `hase de dis` ersion de la silice. Cela est ex` liqué `ar le fait que le TESPT brise les liaisons hydrogènes au sein de la silice. Le même `hénomène est observé `our la silice Si177.

Concernant l'étude de la silice Z1165MP, les interactions charge – charge sont logiquement réduites lors des mélanges en `résence d'agent de cou` lage `ar ra` `ort aux interactions sans TESPT. De `lus, les énergies surfaciques de cohésion ne sont `as les mêmes selon le mode d'introduction du TESPT (s'il y a ou non un `ré-malaxage), contrairement à ce qui a `u être rencontré `our les silices Z1115MP et Si177. Dans le cas de cette silice Z1165MP, l'énergie surfacique de cohésion est logiquement la `lus élevée `our un mélange sim` le entre SBR et silice. Elle est aussi `lus forte dans le cas où il y eu le long `ré-malaxage entre le SBR et l'agent de cou` lage `ar ra` `ort au mélange selon le `rotocole classique avec le TESPT.

Nous souhaitons montrer que la quantité de TESPT greffée sur les silices Z1115MP et Si177 est `lus forte que dans le cas de la Z1165MP. Cela `eut être ex`liqué en `renant en com`te les données `récédentes connues sur la dis`ersion des silices : cinétiques et scénarios de dis`ersion (Tableau 45). Il faut raisonner sur les différences d'interactions charge – charge au sein du réseau de charge. Or, ces interactions sont régies `ar le greffage `lus ou moins im`ortant de molécules d'agent de cou` lage sur la silice. Les données concernant les ru`tures des silices sont ré`ertoriées dans le Tableau 45 :

Paramètres de rupture	<u>Z1115MP et Si 177</u>	<u>Z1165MP</u>
Mode	Désintégration	Fragmentation
Cinétique	Rapide(tem`s de Gemax sansorganosilane $\approx 2 \text{ min}$ )	<i>Lente</i> (tem`s de Ge <sub>max</sub> sans organosilane $\approx 5$ min)

Tableau 45 : Mode et cinétique de rupture des silices

Les silices Z1115MP et Si177 se dis`ersent ra`idement selon un mode de ru`ture `ar désintégration alors que la Z1165MP se dis`erse lentement selon un `rocessus de fragmentation [DUM 11, BOU 11]. Ce sont ces différences qui vont `ermettre d'ex` liquer les variations observées dans les résultats obtenus `récédemment sur les calculs des énergies surfaciques de cohésion. Les silices Z1115MP et la Si177 ont une énergie surfacique de cohésion indé`endante du mode d'introduction de l'agent de cou`lage. Au contraire, la Z1165MP connaît une différence dans le calcul de l'énergie avec ou sans un long `rémalaxage. La Figure 138 `résente le scénario de dis`ersion et de greffage de la silice obtenu dans le cas où l'organosilane a été dis`ersé dans le SBR lors du long `ré-malaxage, `our les silices Z1115MP et Si177.



Figure 138 : Schéma de la rupture des agglomérats, présence de TESPT (Si<sup>69</sup>), Z1115MP et Si177

En ce qui concerne les silices Z1115MP et Si177, la ru`ture de la silice s'effectue selon un rocessus de désintégration qui est très ra`ide et cela `ermet aux molécules de TESPT résentes dans le SBR a`rès un long `ré-malaxage d'être ra`idement en contact avec la silice.



Figure 139 : Schéma de la rupture des agglomérats, présence de TESPT (Si<sup>69</sup>), silice Z1165MP

Le `rocessus mis en évidence dans le cas de la Z1165MP est bien différent et schématisé cidessus. Dans le cas de la Z1165MP (Figure 139), la silice éclate lentement en gros fragments, ainsi les molécules de TESPT `roches se greffent sur une `etite surface de silice : toutes les molécules de TESPT ne `euvent `as se greffer. Ce `rocessus en `lusieurs éta` es se `oursuit lentement au fur et à mesure de la ru`ture de la silice, sachant qu'une éta` e corres` ond à une fragmentation.

Dans le cas de la Z1115MP et de la Si177, la surface de silice accessible au début du mélange `ar les molécules d'agent de cou`lage est `lus im`ortante que celle offerte `ar la silice Z1165MP `uisque cette dernière se dis`erse `lus lentement et en `lus gros fragments. Cela confère aux silices Z1115MP et Si177 un greffage de l'organosilane meilleur et `lus ra`ide que `our la Z1165MP. La cinétique de désagglomération de la Z1165MP est `lus lente que celle de la Z1115MP, ce qui entraîne la différence dans la ca`acité de l'organosilane à se chimisorber à la charge. En effet, une cinétique lente de ru`ture (Z1165MP) favorise la `hysisor`tion du SBR à la charge `ar ra``ort au cas d'une cinétique ra`ide (Z1115MP et Si177). Sachant que l'adsor`tion du SBR à la charge réduit la chimisor`tion du TESPT, on en déduit bien qu'une cinétique lente de ru`ture diminue moins les interactions charge-charge qu'une cinétique ra`ide (Z1115MP et Si177).

Pour com' rendre les interactions charge - charge en fonction des silices lors de mélanges a' rès un long `ré-malaxage entre SBR et TESPT, on `eut aussi raisonner en terme de « réacteurs de TESPT» autour de la silice. Pour les silices Z1115MP et Si177, le `hénomène de ru` ture `ar désintégration en `etits agrégats est ra` ide. Par conséquent, la concentration en TESPT `ar ra` `ort à celle de SBR dans chacun des `etits réacteurs (Figure 138) est `lus im' ortante que celle rencontrée dans les réacteurs `lus volumineux rencontrés autour de la Z1165MP (Figure 139). Ainsi, `lus il y a de TESPT autour des agglomérats de silices et `lus les interactions charge-charge sont réduites.

Toutes ces ex`lications relatives aux interactions charge – charge `ermettent de com` rendre les résultats obtenus concernant les énergies surfaciques de cohésion. Pour la Z1165MP, l'énergie surfacique de cohésion est `lus forte, s'il y a un long `ré-malaxage entre SBR et TESPT, car l'organosilane se greffe moins facilement que dans le cas des mélanges sim` les avec le TESPT. A l'inverse, `our les mélanges avec la Z1115MP ou la Si177, les énergies d'interactions sont exactement les mêmes quel que soit le mode d'introduction de l'organosilane, car l'organosilane se greffe toujours à la même vitesse dans le cas des désintégrations.

# 4. Conclusion

L'organosilane utilisée (le TESPT) `ermet d'augmenter la cinétique de désagglomération `ar ra``ort aux mélanges réalisés sans agent de cou`lage, en diminuant la cohésion des agglomérats. La raison de cette diminution de la cinétique de désagglomération est d'ordre chimique. Les molécules de TESPT se lient chimiquement avec la silice en rem`laçant les liaisons hydrogènes qui `ermettent entre autres la cohésion des silices. L'organosilane entre en contact avec la silice suite à un contact direct ou via une infiltration des agglomérats.

Les différentes stratégies de mélangeage `ro` osées mettent en évidence la com` étition entre deux mécanismes antagonistes : la `hysisor` tion du SBR à la charge ou la chimisor` tion des molécules de TESPT sur les grou` ements silanols. Ces deux ty` es de greffage influent la structure du réseau de charge et notamment les interactions charges. La différence observée `our les résultats obtenus avec 10 `cs ou 35 `cs d'agent de cou` lage met en évidence l'existence d'un taux critique en TESPT `our lequel la `hysisor` tion du SBR à la charge n'est `lus `ossible.

La chimisor`tion du TESPT est ainsi favorisée dans le cas où la concentration en molécules d'agent de cou`lage est très im`ortante (au delà du taux critique). Pour ces mélanges réalisés avec un excès de TESPT selon une introduction classique, c'est un effet de nombre qui favorise la chimisor`tion (`rinci`e des réactions chimiques). L'excès de TESPT bloque la `hysisor`tion. La chimisor`tion `eut aussi être favorisée dans le cas où l'agent de cou`lage est introduit `réalablement sur la silice (`ar contact direct ou `ar infiltration). Dans ces deux cas, il n'est `as `ossible de `arler d'une réelle com`étition entre chimisor`tion et `hysisor`tion `uisque tout est fait `our favoriser la chimisor`tion : la com`étition n'est `as équitable.

Cette com' étition est uniquement mis en évidence dans le cas des mélanges avec un 'rémalaxage entre l'agent de cou' lage et la matrice. En effet, 'our ces mélanges, aucun effet de nombre n'est mis en jeu et les molécules d'agent de cou' lage ne sont initialement 'as éloignées de la silice comme dans le cas des mélanges sim' les. Finalement, à 10 'cs, il est observé que la 'hysisor' tion l'em' orte face à la chimisor' tion. Ces essais avec un 'rémalaxage ont aussi 'ermis de mettre en évidence l'influence du ty' e de dis' ersion (érosion ou ru' ture) sur la cinétique de greffage. Plus la quantité de TESPT 'roche de la silice diminue et 'lus c'est la 'hysisor' tion du SBR qui est favorisée. En effet, il est constaté (grâce aux énergies surfaciques de cohésion) que les silices se dis' ersant selon un mécanisme de ru' ture dis' osent de moins de molécules de TESPT greffées chimiquement que les silices se dis' ersant selon un mécanisme 'ar érosion.

En résumé, lors du `rocédé de mise en œuvre, le choix du mode d'introduction de l'organosilane est `rimordial en fonction des caractéristiques finales souhaitées `our le nanocom`osite réalisé : élastomère lié, taux de greffage du TESPT, cinétique de désagglomération. En effet, il a été démontré dans ce cha`itre toute la `ertinence de l'influence du TESPT sur les interactions charge-charge ou charge matrice gouvernée `ar la com`étition entre chimisor`tion et `hysisor`tion.

# **Conclusion Générale**

# **Conclusion générale**

Cette étude s'est inscrite dans une thématique d'élaboration de matériaux ayant un im'act réduit sur l'environnement à travers le sous 'rojet DURAMAT SP1.1 et dans le cadre d'une coo' ération industrielle entre MFP Michelin et Rhodia via les 'artenaires académiques. Ce 'rojet vise le dévelo' 'ement d'un matériau nanocom' osite destiné à la bande de roulement des 'neumatiques. L'objectif était l'identification d'au moins un levier 'ermettant l'amélioration significative de la conjugaison « état de dis' ersion / tem' s de mélangeage ». D'un 'oint de vue technologique, le com' ortement de la silice en terme de dis' ersion dans l'élastomère lors de l'o' ération de mélangeage, l'amélioration de l'état de dis' ersion et la com' réhension des 'ro' riétés 'hysico-chimiques des silices ont été abordés dans ce 'rojet. Dans le but de 'roduire une silice aux 'ro' riétés 'hysico-chimiques s' écifiques, la conjugaison des données fournies 'ar l'ensemble des 'artenaires du 'rojet à conduit à trouver un com' romis entre une faible friabilité à sec selon le cahier des charges et une bonne dis' ersibilité souhaitée en mélangeage. La résolution de ces défis devrait 'ermettre entre autres un accroissement de la résistance à l'usure du 'neumatique, une mani'ulation 'lus aisée des silices ainsi qu'une éventuelle diminution des coûts de 'roduction.

Ce travail de thèse avait comme objectif scientifique l'identification et la caractérisation de la dis' ersion de mélanges de diverses silices nanométriques sous forme de micro' erles dans une matrice élastomère de SBR, en fonction de multi' les stratégies de mélange. Le but était également la mise en évidence des mécanismes de dis' ersion des sus' ensions concentrées en charge, 'uis la détermination de l'efficacité et de la cinétique de dis' ersion. Diverses techniques de caractérisation des systèmes chargés ont été dévelo` 'ées et validées afin de déterminer des descri' teurs caractéristiques de l'état de dis' ersion. L'étude bibliogra' hique, 'ro' re au domaine de la dis' ersion des charges nanométriques dans les élastomères, a révélée la nécessité d'orienter la recherche sur la caractérisation globale lors de la dis' ersion : la cinétique, la définition des 'aramètres élémentaires, la détermination du scénario, l'étude de la dimension fractale, l'influence de l'agent de cou' lage et des stratégies de mélanges em'loyées.

Ce travail s'est concentré sur une a``roche multi-échelle afin de com`rendre l'im`act des `hénomènes microsco`iques, l'interaction charge-matrice avec ou sans agent de cou` lage et la dis`ersion des charges sur les `ro`riétés macrosco`iques. L'incor`oration de silice est réalisée grâce à un mélangeur interne et sous contrôle de tem`érature. Finalement, la silice initialement en micro`erles ( $\approx 100 \ \mu m$ ) est dis`ersée à l'échelle nanométrique (10-100 nm). Les nanocom`osites obtenus sont alors caractérisés au cours du mélangeage. Suite à ces travaux, `lusieurs résultats `rinci` aux ont été établis.

# 1°) Méthodes de caractérisation de l'état et de la cinétique de dispersion

L'élaboration de techniques d'analyses judicieuses et adéquates a été nécessaire `our étudier le système chargé en cours et en fin de mélangeage. Ces méthodes de caractérisations (microsco` ie électronique en transmission, mesure du taux d'élastomère lié à la charge, outil rhéologique en s`ectrosco` ie mécanique linéaire ou non linéaire) forment un ensemble com` lémentaire conduisant à une analyse multi-échelles des nanocom` osites.

L'outil rhéologique a montré toute sa `ertinence `uisqu'il est très sensible `our caractériser l'évolution de la dis`ersion de charges dans une matrice élastomère. En `articulier, en rhéologie linéaire, le module de conservation G' montre un `lateau significatif aux faibles fréquences. Ce `lateau est fortement sensible à l'état de dis`ersion ainsi qu'à la nature des interactions entre les charges. Le module corres`ondant à ce `lateau est a` `elé Ge. Le module Ge a été défini comme le `roduit du nombre de contacts N influant la cohésion entre les agrégats `ar leur énergie d'interaction E gouvernée `ar le taux d'élastomère lié. L'évolution au cours du mélangeage du module Ge est `rimordiale dans la com`réhension du scénario de dis`ersion. En effet, Ge(t) fait le lien entre les descri`teurs de dis`ersion et il caractérise la force du réseau de charge formé. Par exem`le, avant le module Ge<sub>max</sub>, c'est la `hase de désagglomération de la silice alors qu'a`rès ce Ge<sub>max</sub>, il s'agit de la `hysisor`tion du SBR à la surface de la silice.

La microsco` ie électronique en transmission, utilisée ` our mesurer la taille des agglomérats ou des agrégats en fonction du tem`s de mélange, s'est révélée être une caractérisation essentielle dans l'étude des cinétiques de désagglomération et de réduction de taille des agrégats. La ` hase de ru` ture des agglomérats est également étudiée ` ar l'intermédiaire de la rhéologie non-linéaire afin de quantifier les désagglomérations. Enfin, les mesures du taux d'élastomère lié corres` ondent à un descri` teur fiable des interactions charge - matrice.

En étudiant l'évolution des modules de `ertes et de conservations à divers tem`s de mélangeage, il est `ossible de caractériser la dis`ersion (état, ty`e, avancement, scénario). Le module de `erte G'' `ermet de connaître l'énergie dissi`ée `ar frottements internes due au

caractère visqueux de la matrice ou alors causée ` ar des désagglomérations et réarrangements de la silice. En fonction du tem`s de mélangeage, les évolutions du module G'' en fonction du taux de déformation ont des variations caractéristiques de l'état de dis`ersion. Dans ce travail, nous avons défini un nouveau mécanisme à `artir du modèle Leonov. En considérant que les agglomérats ou les clusters d'agrégats `euvent subir une déformation avant ru`ture, nous avons introduit l'idée d'une réorganisation interne au sein des agglomérats comme étant un mécanisme dissi`atif. Il a été mis en évidence une corrélation `ossible entre l'étude de la bosse sur le module G'' en s`ectrosco` ie mécanique non linéaire, le module G' en s`ectrosco` ie mécanique linéaire et les observations réalisées en MET.

Il est a``aru clairement que la surface s`écifique est reliée aux autres descri`teurs de dis`ersion. Par conséquent, nous avons défini des `aramètres élémentaires de la dis`ersion qui sont indé`endants de la surface s`écifique dans le but de caractériser l'a` titude des silices à se dis`erser. Ainsi, `lusieurs grandeurs ont été abordées afin de qualifier la structure du réseau de charge:

- L'énergie surfacique de cohésion qui est un indicateur de la cohésion entre les charges sans SBR lié et en s'affranchissant de leur surface s`écifique.
- La surface de silice S<sub>mol</sub> occu`ée `ar le SBR adsorbé ne semble `as dé`endre de la nature to`ologique de la surface et elle est de l'ordre de la centaine de nm<sup>2</sup>. Cette quantité est seulement affectée `ar la nature chimique de la surface. Le caoutchouc lié affecte l'interaction entre les agrégats `uisqu'au cours du mélangeage, l'interaction charge-charge est rem`lacée `ar une interaction charge-caoutchouc.
- La rugosité et l'activité chimique de la silice. Ces `aramètres jouent un rôle direct dans les interactions charge-charge et charge-matrice.
- A'rès l'étude a' rofondie du module Ge(t), un 'aramètre caractéristique du mécanisme de dis'ersion ('ar érosion ou ru'ture) et de l'aisance de la micro'erle de silice à se désagglomérer a été défini. Il s'agit de l'énergie élastique totale de désagglomération (τ<sub>d</sub>).
- La constante k caractéristique de la cinétique de `hysisor` tion du SBR à la silice.
- La contrainte de ru`ture des agglomérats en cours de mélangeage.

Lors de cette thèse, l'im` act des conditions de mélangeage sur le scénario de dis` ersion, telles que l'effet de l'eau libre, le taux de cisaillement ou encore une ` ause dans le mélangeage ont été mis en évidence :

- Par exem`le, la tem`érature de mélange `eut notamment avoir un rôle `ré`ondérant dans le fait d'éliminer ou non l'eau libre `résente en surface de la silice. Cette eau libre tend à réduire drastiquement les interactions charges matrices.
- Les autres modifications des stratégies de mélange, telles que les modifications du taux de cisaillement ou une `ause dans le mélange lors de la `hase de dis` ersion, ont un rôle sur les cinétiques de désagglomération et de `hysisor` tion. Ces modifications de cinétiques induisent une constitution du réseau de charge différente.

En fonction du ty'e de silice, de leur mécanisme de dis'ersion (érosion ou ru'ture) et des stratégies de mélanges, 'lusieurs scénarios ont été déterminés. Ceux-ci divergent 'ar des cinétiques de désagglomération ou de 'hysisor' tion différentes. Pour certaines silices, un cas 'articulier 'résentant une dis'ersion secondaire des agglomérats initiaux a ce'endant 'u être examiné. Il a été admis que la dis'ersion secondaire 'rovenait de la désagglomération tardive d'agglomérats issus de la croûte com'acte des micro'erles de silice. Finalement, il a été observé que la 'hysisor' tion du SBR à la charge est un 'hénomène lent 'ar ra' ort à la 'hase de désagglomération.

# 2°) Structure du réseau de charge et fractalité

Les essais réalisés sur une même silice à différents taux de charge ont été `articulièrement utiles. Ces essais ont montré que l'augmentation du taux de SBR `hysisorbé entraînait la diminution de la surface d'adsor`tion. De `lus le taux d'élastomère lié relatif est `lus fort lorsque le taux de charge augmente. La structure et la force du réseau de charge ont été mis en évidence `ar l'intermédiaire de la fractalité du système. Ainsi, les dimensions fractales ont `u être estimées à `artir de nos descri` teurs et elles ont `ermis d'établir un lien avec le mode de dis` ersion (`ar érosion ou `ar ru`ture) : l'augmentation de la dimension fractale signifie une dis` ersion `ar érosion qui tend à augmenter la force du réseau de charge. Le calcul de l'énergie surfacique de cohésion associé à été discuté. Elle `eut être calculée soit en considérant un arrangement com` act de clusters d'agrégats, soit en su` `osant un arrangement fractal des agrégats formant le réseau de charge, comme Klu` `el l'a défini dans ses travaux. La `remière méthode de calcul s'est révélée être la meilleure dans la détermination de l'énergie d'interaction entre les agrégats de silice. En effet, les valeurs sont de l'ordre de la dizaine de mJ/m<sup>2</sup>, ce qui est conforme à l'estimation menée à `artir des connaissances

bibliogra' hiques. A contrario, il est sur' renant de trouver des valeurs hors normes dans le cas du calcul considérant un arrangement fractal des agrégats. En résumé, le réseau de charge s'avère être un em' ilement com' act de clusters d'agrégats, ces derniers étant eux mêmes arrangés de façon fractal au sein des clusters ( $d_f \approx 2,2$ ) our la Z1115MP).

#### *3°) Effet de l'agent de couplage*

Dans notre cas avant la vulcanisation du mélange, l'agent de cou` lage ` ermet uniquement une augmentation de la cinétique de désagglomération de la silice, comme dans le cas d'une modification du taux de cisaillement. La connaissance de la cinétique de `hysisor` tion du SBR est 'rimordiale car elle entre en com'étition avec la réaction de greffage des futurs agents de cou`lages. Son `rinci` e d'action est de diminuer la cohésion des silices `uisque, en se liant chimiquement avec les grou'ements silanols, le TESPT rem'lace les liaisons hydrogènes qui assuraient la cohésion de la silice. Sachant que l'agent de cou`lage `ermet une augmentation de la cinétique de désagglomération de la silice en milieu concentré, divers modes d'introduction, à différents taux de TESPT, ont été étudiés afin de favoriser ou non la chimisor`tion. Il a été mis en évidence une com`étition entre l'agent de cou`lage qui se chimisorbe et l'élastomère qui se `hysisorbe à la surface de la silice. L'agent de cou`lage greffé à la silice diminue l'énergie surfacique de cohésion des silices. La surface de `hysisor`tion du SBR est la même qu'en l'absence d'agent de cou`lage lorsqu'il n'est `as introduit en excès. A `artir de nos travaux à 10 `cs, nous `ouvons conclure que la chimisor`tion de l'agent de cou`lage n'est `as favorisée face à la `hysisor`tion du SBR. La chimisor` tion est uniquement favorisée dans le cas d'un taux de TESPT introduit su` érieur au taux critique `ermettant un total recouvrement de la silice. Dans ce cas, les interactions charge-matrice sont totalement inhibées (`as d'élastomère lié). De `lus, on observe un effet de grossissement des agrégats suite à l'excès de TESPT. La cinétique de désagglomération est elle aussi influencée `ar le ty` e de mécanisme de dis` ersion de la silice (`ar érosion ou `ar ru`ture). Une érosion `ermet un contact ra`ide et en nombre avec l'agent de cou`lage alors qu'une ru`ture signifie une accentuation de la `hysisor`tion face à la chimisor`tion.

Les travaux réalisés lors de cette thèse ont ainsi ré`ondu à la `roblématique qui était de déterminer l'im`act des différentes stratégies de mélangeage sur la cinétique et les états

finaux de dis' ersion, avec ou sans agent de cou' lage, 'our des silices aux 'ro' riétés 'hysicochimiques différentes. Ce travail fourni des descri' teurs de dis' ersion multi-échelles et des 'aramètres qui 'ermettent une très bonne investigation des 'hénomènes mis en jeu lors de la dis' ersion.

En com' lément de nos travaux, il serait intéressant de 'ouvoir étudier la fractalité du réseau de charge 'our différentes stratégies de mélange : avec ou sans agent de cou' lage, avec ou sans taux de cisaillement, avec ou sans 'ause dans le mélangeage, avec ou sans eau libre ... Ces données 'ermettraient une meilleure com' réhension du scénario de la dis' ersion et de son effet sur la constitution du réseau de charge. Concernant les mélanges avec l'agent de cou' lage, en 'ers' ective, il serait intéressant d'étudier les rendements de greffage du TESPT afin de les corréler avec nos différentes cinétiques : désagglomération, 'hysisor' tion et chimisor' tion. Enfin, une analyse des cinétiques d'infiltration de l'agent de cou' lage au sein des agglomérats et fragments com' acts de silice, dans le cas de sus' ensions concentrées en charge 'ourrait être envisagée 'our caractériser davantage la dis' ersion secondaire.

Il `ourrait être également intéressant d'étudier le cas de la dis`ersion de sus`ensions concentrées en charge nanométriques agglomérées mais amor'hes (sans 'ossibilité d'interactions charge - charge) ou avec une interaction connue ou contrôlée. Dans ce cas, les interactions charge-matrice devront être nulles ou constantes. Par exem`le, les agglomérats initiaux 'ourraient être maintenus via un surfactant qui, une fois éliminé en début de mélangeage, laisserait les charges nanométriques se dis'erser librement. Un modèle général de la dis'ersion serait ainsi déterminé, 'ermettant la com'réhension de la dis'ersion et du 'hénomène de la constitution ou non du réseau de charge, en l'absence d'affinités tro' im'ortantes entre charge et matrice. A l'avenir, le modèle de Klu''el 'ourra aussi être discuté. Les discussions concernant l'arrangement fractal des agrégats `ermettront `eut-être de trouver une relation universelle de l'énergie surfacique de cohésion, quel que soit le taux de charge ou le taux de cisaillement. De `lus am`les connaissances de la structure du réseau de charge (fractalité, arrangement des clusters d'agrégats, fraction volumique des clusters) seront notamment obtenues avec une analyse en tomogra' hie 3D MET, afin de déterminer au mieux les énergies surfaciques de cohésion. Enfin, concernant la dis`ersion de sus`ensions concentrées en charges nanométriques dans une matrice élastomère, com' rendre l'ensemble des clefs gouvernant les scénarios et cinétiques liés à la dis`ersion reste encore et toujours le but ultime.

# **Références bibliographiques**

- [ALL 88a] M.B. ALLEN III, G.A. BEHIE J.A. TRANGENSTEIN, Multi' hase flow in a 'orous media, lecture note in engineering, Vol.34, S' ringer, New York (1988)
- [ALL 88b] T. ALLEN, Granulométrie, Techniques de l'Ingénieur référence p.1040 (1988)
- [ALI 08] I. ALIG, T. SKIPA, D. LELLINGUER, P. POTSCHKE Destruction and formation of a carbon nanotube network in `olymer melts: Rheology and conductivity s' ectrosco' y Polymer, 2008, 49, 3524-3532
- [AMA 83] T. AMARI, K. WATANABE Rheological `ro` erties of dis` erse systems of `igment - Polymer Engineering Reviews, 1983, 3, 277
- [AMA 97] T. AMARI, K. UESUGI, H. SUZUKI Viscoelastic `ro`erties of carbon black sus`ension as a flocculated `ercolation system - Progress in Organic Coatings, 1997, 31, 171-178
- [ANS 04] ANSARIFAR, A., LIM, H.P., NIJHAWAN, R., Assessment of the effect of a bifunctional organosilane on the bound rubber and `ro` erties of some natural rubber com` ounds, Int. J. Adhes. Adhes., 2004, 24, ``. 9-22
- [ANS 05] ANSARIFAR, A., AZHAR, A., IBRAHIM, N., SHIAH, S.F., LAWTON, J.M.D., The use of a silanised silica filler to reinforce and crosslink natural rubber, Int. J. Adhes. Adhes., 2005, 25, ``. 77-86
- [ARA 97] M. ARANGUREN, E MORA, C-W. MACOSKO, Com`ounding fumed Silicas into `olydimethylsiloxane : bound rubber and final aggregate size, Journal of colloid and interface science 195, 329–337 (1997)
- [ARR 04] V. ARRIGHI, I.J. MCEWEN, H. QIAN, M.B. SERRANO PRIETO, The glass transition and interfacial layer in styrene-butadiene rubber, Polymer 44 (2003) 6259–6266
- [AST 01] M. ASTRUC, Etude rhéo-o' tique de la mor' hologie de mélanges concentrés de `olymères immiscibles et de `olymères chargés en noir de carbone, Thèse de Doctorat de sciences et génie des matériaux, So' hia Anti' olis : Ecole des Mines de Paris (2001)
- [BAR 06] S. BAR-CHAPUT, C. CARROT Rheology as a tool for the analysis of the dis`ersion of carbon filler in`olymers Rheologica Acta, 2006, 45, 339-347
- [BAT 72] G.K. BATCHELOR, J.T. GREEN, The hydrodynamique interaction of two freely-moving s`heres in a linear flow field. J. Fluid Mech., 56, 375-400 (1972)
- [BEC 10] V. BECKER, H. BRIESEN, A master curve for the onset of shear induced restructuring of fractal colloidal aggregates, J. Colloid Interface Sci. 346, 32-36 (2010)
- [BER 02] J. BERRIOT, F. LEQUEUX, L. MONNERIE, H. MONTES, D. LONG, Filler-elastomer interaction in model filled rubbers, a H NMR study, J. Non-Crist. Solids 307-310, 719-724 (2002)

[BER 03]	J. BERRIOT, H. MONTES, F. MARTIN, M. MAUGER, W. PYCKHOUT- HINTZEN, G. MEIER, H. FRIELINGHAUS, Reinforcement of model filled elastomers : synthesis and characterization of the dis`ersion state by SANS measurements, Polymer 44 (2003) 4909–4919
[BOH 94]	F. BOHIN, D.L. FEKE, I. MANAS-ZLOCZOWER, Penetration of silicone `olymers into silica agglomerates and its influence on dis`ersion mechanism, Rubber Chem. Technol., 67, 602-609 (1994)
[BOH 96]	F. BOHIN, I. MANAS- ZLOCZOWER, D.L. FEKE, Kinetics of dis'ersion for s'arse agglomerates in sim'le shear flows : a'`lication to silica agglomerates in silicone 'olymers, Chem. Eng. Sci., 51(23), 5193-5204 (1996)
[BOK 01]	L. BOKOBZA, V. GAULLIARD, L. LADOUCE, Silica reinforcement of styrene- butadiene rubbers, Kautschuk Gummi Kunststoffe 54.jahrgang, Nr.4/ (2001)
[BOK 04]	L. BOKOBZA, The Reinforcement of Elastomeric Networks by Fillers, Macromol. Mater. Eng. 2004, 289, 607–621
[BOK 05]	L. BOKOBZA, J.P. CHAUVIN, Reinforcement of natural rubber: use of in situ generated silicas and nanofibres of se`iolite, Polymer 46, 4144-4151 (2005)
[BOL 58]	W.R. BOLEN, R.E. COLWELL, Intensive mixing, Soc. Plast. Eng. J. 14(8), 24-28 (1958)
[BOM 96]	Y. BOMAL, P. COCHET, B. DEJEAN, P. FOURRE, D. LABARRE, Une silice de nouvelle génération `our `neumatiques, L'actualité chimique, 1, 42-48 (1996)
[BOO 63]	B.B. BOONSTRA, A .I. MEDALIA, Effect of Carbon Black dis`ersion on the mechanical `ro`erties of rubber vulcanizates, Rubber Chem. Technol. 36, 115- (1963)
[BOT 03]	A. BOTTI, W. PYCKHOUT-HINTZEN, D. RICHTER, V. URBAN, E. STRAUBE, J. KOHLBRECHER, Silica filled elastomers_`olymer chain and filler characterization in the undeformed state by a SANS–SAXS a``roach, Polymer 44 (2003) 7505–7512
[BOU 11]	I. BOUDIMBOU, Mécanismes élémentaires de dis`ersion de la charge dans une matrice élastomère. Thèse de Doctorat Science et Génie des Matériaux, Ecole des Mines de Paris, So`hia-Anti`olis, 2011
[BOY 05]	J. F. BOYLE, I. MANAS-ZLOCZOWER, D. L. FEKE, Hydrodynamic analysis of mechanisms of agglomerate dis' ersion, Powder Technology, 153, 127-133 (2005)
[BRI 07]	N. BRIELLES, F. CHANTRAINE, M. VIANA, D. CHULIA, P. BRANLARD, G. RUBINSTENN, F. LEQUEUX, D. LASSEUX, M. BIROT, D.ROUX, O. MONDAIN- MONVAL, Imbibition and dissolution of `orous medium, Ind. Ing. Chem. Res. 46, 5785- 5793 (2007)

- [CAN 08] CANTALOUBE, B., Les élastomères, Cours du Master "Matériaux Polymères", Université de Saint-Etienne, 2008
- [CAN 96] B.CANTALOUBE, Mélanger un élastomère et une charge dans un mélangeur interne : descri`tion, cinétiques et `roblèmes rencontrés, 4ème journée francoallemande du caoutchouc, Trèves, 15-16 Nov. 1996
- [CAR 07] C. CARROT, 2007, Formation : Rhéologie des Polymères Chargés
- [CAR 10] C. CARROT, J-C. MAJESTE, B. OLALLA, R FULCHIRON. On the use of the model proposed by Leonov for the explanation of a secondary plateau of the loss modulus in heterogeneous polymer–filler systems with agglomerates Rheologica Acta, 2010, 49, 513-527, 2010
- [CAS 05] CASTELLANO, M., CONZATTI, L., COSTA, G., FALQUI, L., TURTURRO, A., VALENTI, B., NEGROTI, F., Surface modification of silica: 1. Thermodynamic as'ects and effect on elastomer reinforcement, Polymer, 2005, 46, ``. 695-703
- [CAS 05] M. CASTELLANO, L. CONZATTI, G. COSTA, L. FALQUI, A.TURTURRO, B. VALENTI, F. NEGRON, Surface modification of silica : Thermodynamic as' ects and effect on elastomer reinforcement, Polymer 46 (2005) 695–703
- [CAS 08] P. CASSAGNAU, Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocom' osites, Polymer 49 (2008) 2183e2196
- [CAS 10] P. CASSAGNAU, C. BARRES, Rheological Behavior of Rubber Nanocom`osites, Rubber Nanocom`osites: Pre`aration, Pro`erties and A``lications 2010
- [CAU 96] M. CAUDE, Méthodes chromatogra`hiques, Techniques de l'ingénieurs, réference P 1445 (1996)
- [CHA 96] J. CHATELET, Systèmes o' troniques semi-actifs, Techniques de l'ingénieur, référence E 4410 (1996)
- [CHO 01] S-S CHOI, Influence of storage time and tem`erature and silane cou`ling agent on bound rubber formation in filled styrene-butadiene rubber com`ounds, Polymer Testing 21 (2002) 201–208
- [CHO 02] S-S CHOI, I-S KIM, Filler-`olymer interactions in filled `olybutadiene com` ounds, Euro` ean Polymer Journal 38 (2002) 1265–1269
- [CHO 03] S-S CHOI,1 B-H PARK,2 C NAH, Effect of low molecular weight `olybutadiene as `rocessing aid on `ro` erties of silica-filled styrene-butadiene rubber com` ounds, J A`` 1 Polym Sci 90 : 3135–3140, 2003
- [CHO 04] S-S CHOI, B-H PARK, H S, Influence of filler ty'e and content on 'ro'erties of styrene-butadiene rubber (SBR) com' ound reinforced with carbon black or silica, Polym. Adv. Technol. 2004; 15: 122–127

- [CHO 06] S-S. CHOI, G. CHO, Influence of 1,2-unit contents on retraction behaviors of SBR vulcanizates, Journal of A``lied Polymer Science, Vol. 102, 4707–4711 (2006)
- [CHU 94] O.Y . CHUN, Etude des interactions à l'interface silice-caoutchouc, Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace (1994)
- [CLE 01] F.CLEMENT, A.LAPRA, L. BOKOBZA, L.MONNERIE, P.MENEZ, Atomic force microsco'y invistigation of filled elastomers and com'arison with transmission electron microsco'y – a``lication to silica-filled silicone elastomers, Polymer 42 (2001) 6259-6270
- [COH 89] JP. COHEN ADDAD. Silica-siloxane mixtures. structure of the adsorbed layer: chain length de' endence. Polymer 1989;30:1820 -3
- [COH 92] JP. COHEN ADDAD. Sol or gel-like behaviour of ideal silica±siloxane mixtures: `ercolation a``roach. Polymer 1992;33:2762 7
- [COL 04] COLLIN, V., Etude rhéo-o`tique des mécanismes de dis`ersion du noir de carbone dans des élastomères, Thèse Doct. sciences génie matériaux, So`hia Anti`olis : Ecole des Mines de Paris, 2004
- [COL 05] COLLIN, V., PEUVREL-DISDIER, E., Dis`ersion mechanisms of carbon black in an elastomer matrix, Elastomery, 2005, 9, ``. 9-15
- [COR 05] L.CORTE, L. LEIBLER, Analysis of `olymer blends mor`hologies from transmission electron microgra`hs, Polymer46 (2005), 6360–6368
- [COT 84] G.R. COTTON, Mixing of carbon black with rubber I. Measurement of dis`ersion rate by changes in mixing torque, Rubber Chem. Technol., 57, 118-133 (1984)
- [COT 85 I] G.R COTTON, Pa' er to Rubber Division, ACS meeting, A' ril 1985
- [COT 85 II] G.R. COTTON, Mixing of carbon black with rubber. II. Mechanism of carbon black incor` oration. Rubber Chem. Technol., 58, 774 (1985)
- [DAN 75] DANNENBERG, E.M., Rubber chemistry and technology (1975)
- [DIE 05] DIEKERS, W., NOORDERMEER, J.W.M., Mixing of silica com`ounds: The chemistry of the silanization reaction as determined by the ty`e of cou`ling agent and `rocess` arameters, International conference: Euro`ean Rubber Research, Paderborn, Germany, January 25-26, 2005
- [DIZ 76] E.S. DIZON, Processing in an internal mixer as affected by carbon black `ro`erties, Cities Com`any, Petrochemicals Research, Drawer 4, New Jersey 08512 (1976)
- [DON 93] J. DONNET, R. BANSAL, M. WANG, Carbon Black, Marcel Dekker, INC. New York, ``.290 (1993)
- [DUG 03] V. DUGAS, Y. CHEVALIER, Surface hydroxylation and silane grafting on fumed and thermal silica, Journal of Colloid and Interface Science 264 (2003) 354–361

- [DUM 11]T. DUMAS, Caractérisation `hysico-chimique des granules et dis` ersion à sec<br/>des granules de silice. Thèse de Doctorat Chimie et Sciences des Matériaux,<br/>Ecole des Mines de Saint Etienne, Saint-Etienne, 2011
- [ELI 07] L. ELIAS, F. FENOUILLOT, J-C. MAJESTE, P. CASSAGNAU, Mor' holgy and rheology of immiscible `olymer blends filled with silica nano`articles, Polymer 48 (2007) 6029e6040
- [ELI 08] L. ELIAS, F. FENOUILLOT, J.C. MAJESTE, P. ALCOUFFE, P. CASSAGNAU, Immiscible `olymer blends stabilized with nano-silica `articles: Rheology and effective interfacial tension, Polymer 49 (2008) 4378–4385
- [FEK 07] D.L. FEKE, Shear-induced dis`ersion of `article agglomerates, Handbook of Powder Technology, 11, 815-852 (2007)
- [FRA 11] D. FRAGIADAKIS, L. BOKOBZA, P. PISSIS, Dynamics near the filler surface in natural rubber-silica nanocom`osites, Polymer 52 (2011) 3175e3182
- [FRE 86] T. FRELTOFT, J. K. KJEMS, Power-law correlations and finite-size effects in silica `article aggregates studied by small-angle neutron scattering, Phys. Rev. B 33, 269–275 (1986)
- [FRO 05] FROLICH, J., NIEDERMEIER, W., LUGINSLAND, H.-D., The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement, Com' osites Part A, 2005, 36, ``. 449-460
- [FRO 05] J. FROHLICH, W. NIEDERMEIER, H.-D. LUGINSLAND, The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement, Com' osites: Part A 36 (2005) 449–460
- [GAL 11] F-J. GALINDO-ROSALES, P. MOLDENAERS, J. VERMANT, Assessment of the Dis'ersion Quality in Polymer Nanocom'osites by Rheological methods, Macromol. Mater. Eng. 2011, 296, 331–340
- [GAT 07] C. GATUMEL, Analyse granulométrique : caractérisation de la taille et de la forme des `articules, cours sur les Sciences et la Technologie des `oudres, htt`://boiseriere.enstimac.fr, consulté en date du 10 novembre 2007
- [GAU 04] C. GAUTHIER, E. REYNAUD, R. VASSOILLE, L. LADOUCE-STELANDRE, Analysis of the non-linear viscoelastic behaviour of silica filled styrene butadiene rubber, Polymer 45 (2004) 2761–2771
- [GOP 05]P. GOP ALKRIHMAN. I. MANAS-ZLOCZOWER, L. FEKE, Investigating<br/>dis`ersion mechanisms in `artially infiltrated agglomerates: Interstitial fluid<br/>effects, Powder Technology 156, 111-119 (2005)
- [GUY 05] L. GUY, Y. BOMAL, L. LADOUCE-STELANDRE, Ph. COCHET, Elastomers reinforcement by `reci`itated silicas, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 58, 43-49 (2005)

[GUY 06]	GUY, L., BOMAL, Y., COCHET, P., NEBUT, S., Effect of silica `ro` erties on reinforcement, DIK-Funktionale Füllstoffe, Hannover, 30 juin 2006
[GUY 08]	L. GUY, S. DAUDEY, P.H. COCHET, Y. BOMAL, New insights in the dynamical `ro`erties of `reci`itated silica filled rubber using a new high surface silica. Communication, `a` er 65, ACS 2008
[HAR 06]	S.HARADA, R. T ANAKA, H. NOGAMI, M. SA W ADA, De' endence of fragmentation behaviour of colloidal aggregates on their fractal structure, J. Colloid Interface Sci. 301, 123-129 (2006)
[HAS 02]	HASSE, A., KLOCKMANN, O., WEHMEIER, A., LUGINSLAND, HD., KOLN Influence of the amount of `olysulfane silanes on the crosslinking density of silica-filled rubber com`ounds, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2002, 55, ``. 236-243
[HEI 02]	G. Heinrich, M. Klu``el, T-A. Vilgis, reinforcement of elastomers, Current O`inion in Solid State and Materials Sciences 6 (2002) 195-203
[HES 84]	HESS, W. M., SWOR, R. A., MICEK, E. J., The influence of carbon black, mixing, and com'ounding variables on dis'ersion, Rubber Chem. Technol., 1984, 57, ``. 959-1000
[HOR 92a]	S. W. HORWATT, I. MANAS-ZLOCZOWER, D. L.FEKE, Dis'ersion behavior of heterogeneous agglomerates at su'ercritical stresses, Chem. Eng. Sci., 47, 1849-1855 (1992)
[HOR 92b]	S. W. HORWATT, D. L. FEKE, I. MANAS –ZLOCZOWER, The influence of structural heterogeneities on cohesivity and breaku' of agglomerates in sim' le shear flow, Powder technology, 72, 113-119 (1992)
[HOR 04]	P.J. HORRERA-FRANCO, A. VALADEZ-GONZALEZ, Mechanical Pro'erties of Continuous Natural Fibre- Reinforced Polymer Com'osites, Com'osites:Part A A'`lied Science & Manufacturing, 35, 339-345 (2004)
[HUN 97]	HUNSCHE, A., GORL, U., MULLER, A., KNAACK, M., GOBEL, Th., HURTH, Investigations concerning the reaction silica/organosilane and organosilane/`olymer, Part 1: Reaction mechanism and reaction model for silica/organosilane, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1997, 50, ``. 881-889
[HUN 98]	HUNSCHE, A., GORL, U., KOBAN, H.G., Investigations on the reaction silica/organosilane and organosilane/`olymer, Part 2: Kinetic as`ects of the silica-organosilane reaction, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1998, 51, ``. 525-533
[IFO 87]	IFOCA, Synthèse, `ro`riétés et technologie des élastomères, IFOCA, édit. 1987
[ILE 79]	R.K. ILER, The chemistry of silica, John Wiley and Son, New York, (1979)
[JAG 04]	K. M. JÄGER, S. S. EGGEN - Scaling of the viscoelasticity of highly filled carbon black `olyethylene com`osites above the melting `oint - Polymer, 2004, 45, 7681-7692

[JOU 02]	N. JOUAULT, P. VALLAT, F. DALMAS, S. SAID, J. JESTIN, F. BOUE, Well dis`ersed fractal aggregates as filler in Polymer-Silica nanocom`osites, long range effects in rheology, Macromolecules, 2009, 42 (6), `` 2031–2040
[KAO 05]	KAO, S. V ., MASON, S. G., Dis' ersion of `articles by shear, Nature, <b>253</b> , ``. 619-621 (1975)
[KEL 62]	J. M. MCKELVEY, Polymer Processing, John Wiley, New York, 1962, 326-332
[KHA 05]	KHAYET, M., VILLALUENGA, J.P.G., VALENTIN, J.L., LOPEZ- MANCHADO., M.A., MENGUAL, J.I., SEOANE, B., Filled `oly(2,6- dimethyl-1,4-`henylene oxide) dense membranes by silica and silane modified silica nano`articles: characterization and a``lication in `erva`oration, Polymer, 2005, 46, ``. 9881-9891
[KLU 03]	M. klu``el, elasticity of fractal filler network in elastomers, Macromol. Sym`. 194, 39-45 (2003)
[KOH 05]	S KOHJIYA, A KATOH, J SHIMANUKI, T HASEGAWA, Y IKEDA, Three dimensional nano-structure of in situ silica in natural rubber as revealed by 3D-TEM/electron tomogra` hy. Polymer 46 (2005) 4440–4446
[KOT 04]	R. KOTSILKOVA, D. NESHEVA, I. NEDKOV, E. KRUSTEVA, S. STAVREV - Rheological, electrical, and microwave `ro`erties of `olymers with nanosized carbon `articles - Journal of A``lied Polymer Science, 2004, 92, 2220-2227
[KOS 86]	L. E. KOSINSKI, J. M. CARUTHERS - The effect of molecular weight on the rheological `ro`erties of `oly(dimethylsiloxane) filled with fumed silica - Rheologica Acta, 1986, 25, 153-160
[KRI 59]	I. M. KRIEGER, T. J. DOUGHERTY, A mechanism for non-Newtonian flow in sus' ensions of rigid s' heres, Trans. Soc. Rheol., 20, ``. 137-152 (1959)
[KRY 97]	KRYSZTAFKIEWICZ, A., RAGER, B., JESIONOWSKI, T., The effect of surface modification on `hysicochemical `ro` erties of `reci` itated silica, J. Mat. Sci., 1997, vol.32, ``. 1333-1339
[LAP99]	A. LAPRA, Caractérisation moléculaire et `ro`riétés mécaniques des réseaux élastomères SBR renforcés `ar la silice, Thèse de Doctorat Chimie Physico- chimie Polymères, Paris : Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 1999
[LEB 01]	J-L LEBLANC, Rubber-filler interactions and rheological `ro` erties in filled com` ounds, Prog. Polym. Sci. 27 (2002) 627-687
[LEB 96]	J. LEBLANC, Rhéologie des élastomères et leur mise en forme, Artel, Namur, 1996
[LEB 08]	M. LEBOEUF, N. GHAMRI, B. BRULÉ, T. COUPEZ, B. VERGNES - Influence of mixing conditions on rheological behavior and electrical conductivity of `olyamide filled with carbon Black - Rheologica Acta, 2008, 47, 201-212

- [LEG 98] A. LEGRAND, The surface `ro`erties of silicas, John Wiley and Son LTD, New York, 1998
- [LEO 90] A. Leonov, 1990, On the rheology of filled `olymers, J.Rheol 34(7)
- [LEV 97] P. LEVRESSE, D. L. FEKE, I. MANAS-ZLOCZOWER, Analysis of the formation of bound `oly(dimethylsiloxane) on silica, PII: S0032-3861(1997)10194-X
- [LOP 05] LOPEZ, B.L., PEREZ, L.D., MESA, M., SIERRA, L., DEVAUX, E., CAMARGO, M., CAMPAGNE, C., GIRAUD, S., Use of meso' orous silica as a reinforcing agent in rubber com' ounds e-Polymers, 2005, n°18
- [MAE 06] M. MAEBAYASHI, M. ENDO, T. MATSUOKA, S. KODA, Y. ISONO, Acoustic analysis of bound rubber formed in silica/SBR com`ounds, Ultrasonics 44 (2006) e1101–e1104
- [MAE 06] M. MAEBAYASHI, M. ENDO, T. MATSUOKA, S. KODA, Y. ISONO, Acoustic analysis of bound rubber formed in silica/SBR com`ounds, Ultrasonics 44 (2006) e1101–e1104
- [MAN 89] MANAS-ZALOCZOWER, D.L. FEKE, Analysis of Agglomerate Se` aration in Linear Flow Fields, Ini. Polymer Process. II, 185 (1989)
- [MAN 97] MANAS-ZLOCZOWER, Analysis of mixing in `olymer `rocessing equi` ment Rheology Bulletin, 1007, 66(1), ``. 5-8
- [MAT 04] G. MATHEW, M.-Y. HUH, J. M. RHEE, M.-H. LEE, C. NAH, Im' rovement of `ro`erties of silica-filled styrene-butadiene rubber com`osites through `lasma surface modification of silica, Polym. Adv. Technol. 2004; 15: 400– 408
- [MEI 74] B.MEISSNER, Molecular Mechanisms of Failure in Polymer Nanocom`osites, J. Polym. Sci., 18, 2483 (1974)
- [MEI 74] B. MEISSNER, Theory of bound rubber. J A``1 Polym Sci 1974;18:2483-91
- [MEI 93] B. MEISSNER, Bound rubber theory and ex`eriment. J A``1 Polym Sci 1993;50:285±92
- [MEL 02] P. Mele, S. Marceau, D Brown, Y. Puydt, N-D Alberola, Reinforcement effects in fractal-structure filled rubber, Polymer 43 (2002) 5577–5586
- [MIC 02] MICHELIN, Tout sur le `neu, Manufacture française des `neumatiques Michelin, Clermont Ferrand, 2002
- [MOH 05] M. MOHSEN, M.H. ABD-EL SALAM, A. ASHRY, A. ISMAIL, H. ISMAI, Positron annihilation s' ectrosco' y in carbon black-silica-styrene butadiene rubber (SBR) com'osites under deformation, Polymer Degradation and Stability 87 (2005) 381e388
- [NIC 04] D. NICHETTI, Determination of mechanical `ro` erties of silica com` ounds using a curing kinetic model, Euro` ean Polymer Journal 40 (2004) 2401–2405

- [NID 03] NIDEROST, K. J., WALTERS, M. H., Cord reinforced elastomers, Com' rehensive com' osite materials, 2003, cha'. 2.03, ``.77-105
- [OLA 10] B. OLALLA, Analyse des mécanismes de dis`ersion élémentaires et globaux de charges minérales dans des `olymères :influence de la rhéologie et de la structure de la matrice. Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet de Saint Etienne (2010)
- [OTT 05] OTTO, S., MALLET, J., CANTALOUBE, B., Ex`erimental evaluation of an innovative rotor geometry on a tangential internal mixer, International conference: Euro`ean Rubber Research, Paderborn, Germany, January 25-26, 2005
- [PAR 03] S.PARK, K. CHO, Filler elastomer interactions influence of silane cou`ling agent on crosslink density and thermal stability of silica rubber com`osites, Journal of Colloid and Interface Science 267 (2003) 86–91
- [PAR 05] S-J. PARK, S-Y. JIN, S. KAANG, Influence of thermal treatment of nanoscaled silica on interfacial adhesion `ro`erties of the silica/rubber com`ounding, Materials Science and Engineering A 398 (2005) 137–141
- [PAY 62] A. R. PAYNE The dynamic `ro` erties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I Journal of A``lied Polymer Science, 1962, 6, 57-63
- [PAY 65] A. R. PAYNE Effect of dis`ersion on the dynamic`ro`erties of filler-loaded rubbers - Journal of A``lied Polymer Science, 1965, 9, 2273-2284
- [PER 06] L.D PEREZ, L-F GIRALDO, B-L. LOPEZ, M HESS, Reinforcing of Elastomers with Meso' orous Silica, Macromol. Sym'. 2006, 245–246, 628–640
- [PLU 82] PLUEDDEMANN, E.P., Silane cou'lig agents, New York, Plenum Press, 1982
- [POM 03a] C. POMCHAITAWARD, I. MANAS-ZLOCZOWER, D.L. FEKE, Lattice Boltzmann simulation of ca` illary infiltration in agglomerates and beds of fine `articles, Adv. Powder Technol., 14(3), 295-311 (2003)
- [POM 03b] C. POMCHAITAWARD, I. MANAS-ZLOCZOWER, D.L. FEKE, Investigation of the dis' ersion of carbon black agglomerates of various sizes in sim' le-shear flows, Chem. Eng. Sci. 58, 1859-1865 (2003)
- [POW 82] R.L. POWELL, S.G MASON, Dis`ersion by laminar flow, Amer. Inst. Chem. Eng. J., 28(2), 286 (1982)
- [RAM 04]RAMIER, J., Com`ortement mécanique d'élastomères chargés, Influence de<br/>l'adhésion charge-`olymère, Influence de la mor`hologie, Thèse Doct. Génie<br/>Matériaux, Lyon : Institut National des Sciences A``liquées de Lyon, 2004
- [REN 06] H. REN, Y. QU, S. ZHAO, Reinforcement of Styrene-Butadine Rubber with Silica Modified by Silane Cou`ling Agents : Ex`erimental and Theorical Chemistry study, Chinese J. Chem. Eng., 14(1) 93-98 (2006)
| [REN 06] | H. REN, Y. QU, S. ZHAO, Reinforcement of Styrene-ButadieneRubber with Silica Modified by Silane Cou`ling Agents: Ex`erimental and Theoretical Chemistry Study, Chinese J. Chem. Eng., 14(1) 93-98 (2006)                        |
|----------|---|
| [ROU 08] | C. ROUX, Etude rhéo-o' tique des mécanismes de dis' ersion de la silice dans des élastomères, Thèse Doctorat Science et Génie des Matériaux, Ecole des Mines de Paris, So' hia-Anti' olis, 2008                                 |
| [ROU 89] | P. W. ROUW, C. G. DE KRUIF, Adhesive hard-s' here colloidal dis' ersions:<br>Fractal structures and fractal growth in silica dis' ersions, Phys. Rev. A 39, 5399–5408 (1989)  |
| [RUM 62] | H. RUMPF, The strength of granules and agglomerates, Kne``er, W.A. (Ed.), Agglomeration, Interscience, New York; ``. 379-418 (1962)   |
| [RWE 90] | RWEI S.P., FEKE, D.L., MANAS-ZLOCZOWER, I., Observation of carbon black agglomerate dis' ersion in sim' le shear flows, Polym. Eng. Sci., 1990, 30, ``. 701-706   |
| [RWE 91] | RWEI S.P., FEKE, D.L., MANAS-ZLOCZOWER, I., Characterization of agglomerate dis' ersion by erosion in sim' le shear flows, Polym. Eng. Sci., 1991, 31, ``. 558-562  |
| [SAE 04] | P. SAE-OUI, U. THEPSUWAN, K. HATTHAPANIT, Effect of curing system on reinforcingefficiency of silane cou`ling agent, Polymer Testing 23 (2004) 397–403  |
| [SAE 05] | SAE-OUI, P., SIRISINHA, C., HATTHAPANIT, K., THEPSUWAN, U., Com`arison of reinforcing efficiency between Si-69 and Si-264 in an efficient vulcanization system, Polym. Testing, 2005, 24, ``.439-446                            |
| [SAE 05] | P. SAE-OUI, C. SIRISINHA, K. HATTHAPANIT, U. THEPSUWAN, Com'arison of reinforcing efficiency between Si-69 and Si-224 in an efficient vulcanization system, Polymer Testing 24 (2005) 439–446                                   |
| [SAE 06] | SAE-OUI, P., SIRINHA, C., THEPSUWAN, U., HATTHAPANIT, K., Roles of silane cou`ling agents on `ro`erties of silica-filled `olychloro`rene, Euro`ean Polym. J., 2006, 42, ``. 479-486   |
| [SAI 83] | C. SAINT-FLOUR, E.PAPIRER, Gas solid Chromatoga' hy, a quick method of estimating surface free energy variations by the treatment of short glass fibers, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 91, No. 1, January 1983 |
| [SCU 01] | SCURATI, A., MANAS- ZLOCZOWER, I., FEKE, D.L., Influence of `owder surface treatment on the dis`ersion behaviour of silica into `olymeric materials Rubber Chem. Technol., 2001, 75   |
| [SCU 02] | A. SCURATI, D.L. FEKE, I. MANAS-ZLOCZOWER, Model and analysis of kinetics erosion in sim`le shear flows, Rubber Division Meeting, Savannah, Georgia, a`ril 28 <sup>th</sup> – may 1 <sup>st</sup> (2002)                        |
| [SEY 00] | SEYVET, O., NAVARD, P., In situ study of the dynamics of erosion of carbon black agglomerates, J. a``l. Polym. Sci., <b>80</b> , ``. 1627-1629 (2000)   |

[SEY 00] O. SEYVET, P NAVARD, Collision-induced dis`ersion of agglomerate sus' ensions in a shear flow, Journal of A' ' lied Polymer Science, Vol. 78, 1130-1133 (2000) [SEY 01] SEYVET, O., NAVARD, P., Collision-induced dis'ersion of agglomerate sus`ensions in a shear flow, J. A``l. Polym. Sci., **78**(5), ``. 1130-1133 (2001) [SEY 99] O.SEYVET, Etude rhéoo' tique de l'im' régnation et de la dis' ersion d'agglomérats de silice en sus' ension dans des 'olymères, thèse de doctorat, Ecole nationale Su'érieure des Mines de Paris, So'hia-Anti'olis (1999) [SHE 95] E. SHENG, I. SUTHERLAND, R. H. BRADLEY, P. K. FREAKLEY, Effect of multifunctional additive on bound rubber in carbon black and silica filled natural rubbers, 0014-3057 (1995) 00107-7 [SHI 08] S. SHIM, A. ISAYEV, Rheology and structure of `reci` itated silica and `oly(dimethyl siloxane) system, Rheol Acta (2004) 43: 127-136 [SHI 85] S. SHIGA, M. FURUTA, Processability of EPR in an internal mixer. II. Mor' hological changes of carbon black agglomerates during mixing, Rubber Chem. Technol., 58, 1-22 (1985) SMOLUCHOWSKI, M., Versuch einer mathematischen theorie des [SMO 17] koagulationskineticks kolloduider lösungen, Z. Phys. Chem., 1917, ``. 129-168 R.C. STONNATAG, W.B. RUSSEL, Structure and breaku' of flocs subjected [STO 87] to fluid stresses. II. Theory, J. Colloid Interface Sci. 26, 2071 (1987) Y. SUETSUGU, J. L WHITE. - The influence of `article size and surface [SUE 83] coating of calcium carbonate on the rheological `ro` erties of its sus` ensions in molten 'olystyrene - Journal of A' lied Polymer Science, 1983, 28, 1481-1501 [SUZ 04] N. SUZUKI, M. ITO, F. YATSUYANAGI, Effects of rubber/filler interactions on deformation behavior of silica filled SBR systems, Polymer 46 (2005) 193-201 [THO 04] C. THORNTON, L. LIU, How do agglomerates break?, Powder Technol., 143-144, 110-116 (2004) N. TOKITA, I. PLISKIN, The de'endence of 'rocessability on molecular [ULM 73] weight distribution of elastomers, Rubber Chem. Technol. 57(46) (1973). [ULM 74] Ulmer J. D., HessW. M., Chirico V. E. - The effects of carbon black on rubber hysteresis - Rubber Chemistry and Technology, 1974, 47, 729 J. L. VALENTIN, P. POSADAS, A. MARCOS-FERNANDEZ, L. IBARRA, [VAL 06] A. RODRIGUEZ, Effect of a fatty amine on 'rocessing and 'hysical `ro` erties of SBR com` ounds filled with silane-silica ` articles, J A` ` 1 Polym Sci 99: 3222-3229, 2006 VAN DE POL, C., NIJMAN, G., Challenge in the Processing of Silica Filled [VAN 05] Com'ounds on an Industrial Scale, International conference: Euro'ean Rubber Research, Paderborn, Germany, January 25-26, 2005

- [VAN 95] VANSANT, E.F., VAN DER VOORT, P., VRANCKEN, K.C., Characterization and chemical modification of the silica surface, Amsterdam: Elsevier,1996
- [VIG 98] V. VIGNAUX-NASSIET, A. ALLAL, J-P MONTFORT-Emulsion models and rheology of filled `olymers, Eur. Polym. J. Vol. 34. 309-322 (1998)
- [VIL 56] DS. VILLARS, Studies on carbon black. III. Theory of bound rubber. J Polym Sci (1956) ; 21:257-71
- [WAG 97] M. WAGNER, A. VIDAL, Reinforcement of elastomers by fillers : Molecular mobility and s' ecificity of interactions at the silica/styrene-butadiene rubber interface, Thèse nouveau doctorat, 97 MULH 0499
- [WAS 21] E.W Washburn, The dynamics of ca`illary flows, Physical Review 17, 273-283 (1921)
- [WEI 10] C. WEILER, M. WOLKENHAUER, M. TRUNK, P. LANGGUTH, New model describing the total dis'ersion of dry 'owder agglomerates, Powder Technol. 203, 248–253 (2010)
- [WHI 06] J-L. WHITE, D. LIU, S-H BUMM, Develo`ment of dis`ersion in rubber-`article com`ounds in internal and continuous mixers, Journal of A``lied Polymer Science, Vol. 102, 3940–3943 (2006)
- [WIN 86] H. WINTER H., F. CHAMBON Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking `olymer at the gel `oint Journal of Rheology, 1986, 30, 367-382
- [WU 08] Y-P. WU, Q-S. ZHAO, S-H. ZHAO, L-Q. ZHANG, The influence of in situ modification of silica on filler network and dynamic mechanical `ro` erties of silica-filled solution styrene-butadiene rubber, Journal of A``lied Polymer Science, Vol. 108, 112–118 (2008)
- [XIE 10] Y. XIE, C. HILL, Z. XIAO, H. MILITZ, C. Mai, Silane cou`ling agents used for natural fiber/`olymer com`osites: A review, Com`osites: Part A 41 (2010) 806–819
- [YAM 97] H. YAMADA, I. MANAS-ZLOCZOWER, D.L. FEKE, Influence of matrix viscosity and interfacial `ro`erties on the dis`ersion kinetics of carbon black agglomerates, Powder Technol. 92,163-169 (1997)
- [YAM 98] H.YAMADA, I. MANAS-ZLOCZOWER, D.L. FEKE, The influence of the matrix viscosity and interfacial `ro` erties on the dis` ersion kinetics of carbon black agglomerates, Rubber Chem. Technol., 71, 1-16 (1998)
- [ZAC 09] A. ZACCONE, M. SOOS, M. LATTUADA, H. WU, M.U. BÄBLER, M. MORBIDELLI, Breaku` of dense colloidal aggregates under hydrodynamic stresses, Physical Review E79, 061401 (2009)