



HAL
open science

Structure et propriétés de mélanges d'élastomères chargés de noir de carbone : étude des coupages NR / SBR et BR / SBR

Marie Merlin

► **To cite this version:**

Marie Merlin. Structure et propriétés de mélanges d'élastomères chargés de noir de carbone : étude des coupages NR / SBR et BR / SBR. Autre. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2012. Français. NNT : 2012STET4002 . tel-00952025

HAL Id: tel-00952025

<https://theses.hal.science/tel-00952025>

Submitted on 26 Feb 2014

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

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

Ecole Doctorale 488 : Sciences, Ingénierie et Santé

THESE de DOCTORAT

Présentée à

L'Université Jean Monnet de Saint-Etienne

En vue de l'obtention du diplôme de doctorat

Spécialité « Chimie et Sciences des Matériaux »

Par

Marie Merlin

Structure et propriétés de mélanges d'élastomères chargés en noir de carbone : étude des coupages NR / SBR et BR / SBR

Dirigée par Jean-Charles MAJESTE,

Professeur

Soutenue le 25 janvier 2012

Devant la commission d'examen :

Mr Thierry AUBRY	Professeur	Rapporteur
Mr Lazhar BENYAHIA	Professeur	Rapporteur
Mr Bruno VERGNES	Directeur de Recherche	Examineur
Mme Marie ELOY	MFP Michelin	Examineur
Mr Christian CARROT	Professeur	Examineur
Mr Jean-Charles MAJESTE	Professeur	Examineur
Mr Vincent PELISSIER	MFP Michelin	Invité

Remerciements

Remerciements

Trois années qui se terminent et il est temps pour moi de présenter ces travaux de thèse CIFRE qui ont été réalisés sur le site stéphanois de l'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP@UJM) en étroite collaboration avec la société Michelin.

Pour commencer, je tiens à remercier mon directeur de thèse, Jean-Charles MAJESTE, professeur de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne, pour sa confiance et son encadrement durant ces trois années. Je ne suis pas sûre d'être devenue plus experte que lui sur le sujet, mais je m'y suis attachée. Mais je suis certaine d'une chose : je ne veux pas chercher des poils sur les œufs !

Je voudrais également remercier Christian CARROT, directeur de l'IMP@UJM et Jacques GUILLET, ancien directeur, de m'avoir accueillie dans leur laboratoire.

Ma reconnaissance s'adresse également à Vincent PELISSIER et Marie ELOY, de la société Michelin, qui ont suivi ces travaux en tant que tuteurs industriels. Je les remercie pour leur disponibilité et leurs remarques et conseils qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je voudrais aussi remercier les membres du jury d'avoir accepté notre invitation : Mr Thierry AUBRY, professeur de l'Université de Bretagne Occidentale et Mr Lazhar BENYAHIA, professeur de l'Université du Maine, d'être rapporteurs de mes travaux de thèse, ainsi que Mr Bruno VERGNES, Directeur de Recherche à l'école Mines ParisTech. Merci d'avoir porté un intérêt à ce travail.

J'ai passé beaucoup de temps au Centre de Microscopie Electronique Stéphanois durant ces trois dernières années, c'est donc tout naturellement que je voudrais remercier Isabelle ANSELME-BERTRAND, pour son aide et ses conseils car mes débuts au microscope électronique n'ont pas été simples.

Je tiens à remercier également Mr Bernard CANTALOUBE et toute son équipe pour leur accueil et leurs bons conseils lors de mes déplacements à Ladoux.

Je remercie sincèrement tous les membres du laboratoire, permanents, doctorants et post-docs. Merci pour leur aide, pour les discussions, scientifiques ou non, que l'on a pu avoir. Je pense en particulier à Bea et nos échanges sur les recettes, cours de cuisine et restos ! Merci à Rachida à qui j'ai mené la vie dure avec mon noir de carbone. Et, Fred, RDV l'été prochain pour un apéro ou une glace.

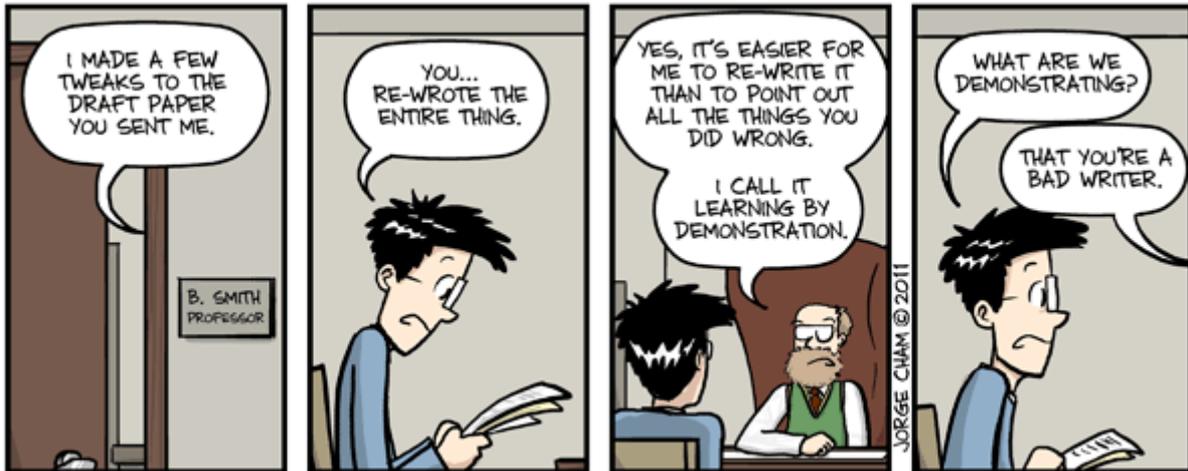
Merci à Céline et Caroline pour nos soirées « filles ». Merci à Tarik pour son amitié. L'époque de la pause « chocos » me manque beaucoup... Les soirées et sorties de cette « dream team » resteront à coup sûr, de très bons souvenirs.

Je remercie chaleureusement mes amis qui m'ont encouragé mais surtout ma famille sans qui je ne serais sûrement pas là aujourd'hui. En particulier, merci à Maman pour avoir lu ce manuscrit (et je sais que ce n'était pas très marrant ...), à Papa pour ces remontées de moral du dimanche soir à l'époque de la prépa (et encore aujourd'hui d'ailleurs !) qui ont eu un impact positif visiblement. Merci aussi à mon p'tit, ma petite sœur Clémentine, qui est toujours là et avec qui je partage tout (ou presque). Profite de ton aventure bordelaise et j'espère que tu en auras bien d'autres par la suite. Et si jamais tu as un doute, regarde dans un miroir et dis moi ce que tu vois !!!

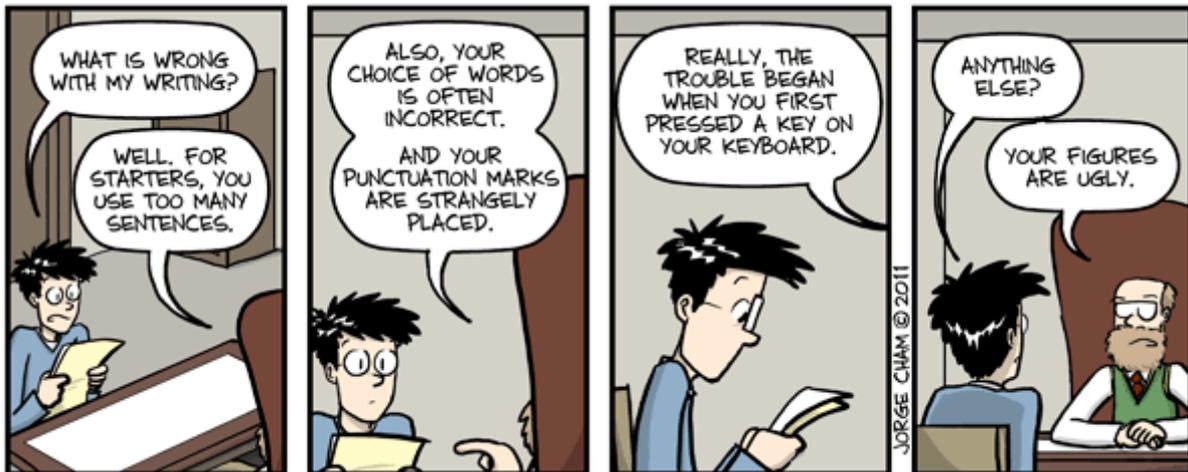
Enfin, je voudrais remercier Virgile, qui partage ma vie, pour son soutien, sa patience et son aide. J'espère que ton aventure américaine se passera bien mais que tu rentreras quand même très vite.

J'espère n'avoir oublié personne. Si c'est le cas, veuillez m'en excuser.

Merci à tous.



WWW.PHDCOMICS.COM



WWW.PHDCOMICS.COM

Structure et propriétés de mélanges d'élastomères chargés en noir de carbone : études des coupages NR / SBR et BR / SBR

Résumé : Les objectifs de cette thèse consistent à identifier les morphologies adoptées par des mélanges d'élastomères chargés en noir de carbone, à étudier l'influence de l'introduction de charges sur ces morphologies mais aussi de détecter la localisation de la charge dans ces mélanges. Dans une dernière partie, l'impact de ces différentes structures sur les défauts d'extrusion est abordé.

Ces travaux concernent l'étude des coupages caoutchouc naturel / styrene-butadiene rubber (NR / SBR) et polybutadiène / styrene-butadiene rubber (BR / SBR) non vulcanisés. Dans un premier temps, les morphologies adoptées par ces mélanges non chargés ont été identifiées grâce à plusieurs protocoles expérimentaux. L'influence de l'introduction de noir de carbone ainsi que l'étude de la localisation de la charge dans ces mélanges ont constitué une seconde étape dans ces travaux. Aucune localisation préférentielle de la charge n'a été détectée pour ces mélanges. Un système ségrégré a donc été réalisé par la suite. Enfin, le comportement en extrusion de ces mélanges a été simulé par rhéométrie capillaire et des observations de défauts d'aspect ont été faites. La ségrégation du noir de carbone ne semble pas entraîner la création de défauts d'aspect, sauf dans le cas d'une localisation dans la matrice.

Mots clés : mélanges d'élastomères, caoutchouc naturel NR, copolymère de styrène-butadiène SBR, polybutadiène BR, noir de carbone, structure.

Structure and properties of elastomer blends filled with carbon black : study of NR / SBR and BR / SBR blends

Abstract : The purpose of this project is to investigate the morphology of elastomeric blends filled with carbon black, the localization of the filler in these blends and the structure impact on their processing. This work concerns uncured natural rubber / styrene-butadiene rubber (NR / SBR) blends and butadiene rubber / styrene-butadiene rubber (BR / SBR) blends. Firstly, the morphology of these blends unfilled was described by different experimental procedures over the entire composition range. Secondly, the impact of the filler on the morphology and the localization of it on the blends were studied. No preferential localization was observed in our case. Another blend with a segregation was realized. And finally, the processing of these elastomeric blends was simulated by capillary rheology to detect the formation of flow instabilities. Few melt fractures were observed, except when the filler is localized in the matrix.

Keywords : elastomer blends, natural rubber NR, styrene-butadiene rubber SBR, butadiene rubber BR, carbon black, structure, morphology.

Sommaire

Sommaire

Introduction

Chapitre 1 : Etude bibliographique1-1

I. Mélanges de polymères incompatibles et leurs morphologies1-1

1. Morphologie des mélanges incompatibles1-1
 - a. Généralités1-1
 - b. Mécanisme de rupture1-4
 - c. Mécanisme de coalescence1-7
 - d. Influence des conditions de mélange sur la morphologie1-8
2. Caractérisation de la morphologie des mélanges1-10
 - a. Observations microscopiques1-10
 - b. Extraction sélective1-13
 - c. Rhéologie à l'état fondu1-15
 - d. Rhéologie à l'état solide1-18
3. Cas des coupages d'élastomères1-19

II. Mélanges de polymères chargés en noir de carbone1-21

1. Le noir de carbone1-21
 - a. Définition et échelles de taille1-21
 - b. Nomenclature du noir de carbone1-23
2. Effet de la présence de charges sur la morphologie des mélanges1-25
3. Localisation du noir de carbone dans les mélanges de polymères1-27
4. Cas des mélanges d'élastomères1-31
 - a. Méthode directe : observation microscopique1-31
 - b. Localisation de la charge par mesure indirecte1-33

III. Comportement en extrusion / Défauts d'aspect1-35

1. Les différents défauts d'extrusion1-35
 - a. Généralités1-35

<i>b. Défauts de surface</i>	1-37
<i>c. Défauts volumiques</i>	1-40
<i>d. Défauts oscillants</i>	1-45
2. Le gonflement	1-46
3. Effet de l'introduction de charges sur les défauts d'extrusion	1-48
IV. Synthèse de l'étude bibliographique	1-51
Chapitre 2 : Matériaux et procédures expérimentales	2-1
I. Généralités sur les matériaux étudiés	2-1
1. Le caoutchouc naturel (NR)	2-1
2. Le polybutadiène (BR)	2-2
3. Le copolymère de styrène-butadiène (SBR)	2-3
4. Le noir de carbone	2-4
II. Propriétés des élastomères étudiés	2-4
1. Chromatographie d'exclusion stérique	2-4
2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	2-5
3. Analyses spectrométriques mécaniques	2-7
<i>a. A l'état fondu</i>	2-7
<i>b. A l'état solide</i>	2-8
4. Bilan	2-10
III. Méthodes expérimentales	2-11
1. Réalisation des mélanges	2-11
2. Extraction sélective	2-12
3. Rhéologie à l'état fondu	2-16
4. Rhéologie à l'état solide	2-17
5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	2-17
6. Microscopie électronique en transmission (MET)	2-18
7. Mesures des coefficients de dilatation thermique	2-18

8. Rhéométrie capillaire	2-22
--------------------------------	------

Chapitre 3 : Caractérisation de la morphologie des coupages NR / SBR et BR / SBR non-chargés3-1

I. Mélanges NR / SBR3-1

1. Réalisation des mélanges	3-1
2. Caractérisation de la morphologie	3-2
<i>a. Extraction sélective</i>	3-2
<i>b. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</i>	3-4
<i>c. Rhéologie à l'état fondu</i>	3-5
<i>d. Rhéologie à l'état solide</i>	3-10
<i>e. Microscopie électronique en transmission (MET)</i>	3-16
3. Bilan sur la morphologie des mélanges NR / SBR non chargés	3-21

II. Mélanges BR / SBR3-23

1. Réalisation des mélanges	3-23
2. Caractérisation de la morphologie	3-24
<i>a. Extraction sélective</i>	3-24
<i>b. Rhéologie à l'état fondu</i>	3-28
<i>c. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</i>	3-33
<i>d. Microscopie électronique en transmission (MET)</i>	3-36
<i>e. Rhéologie à l'état solide</i>	3-38
3. Bilan sur la morphologie des mélanges BR / SBR non chargés	3-43

III. Bilan sur la morphologie des mélanges d'élastomères non chargés3-45

Chapitre 4 : Mélanges d'élastomères chargés en noir de carbone4-1

I. Effet de la présence de charges sur la morphologie4-1

1. Mélanges NR / SBR chargés	4-1
------------------------------------	-----

a. Réalisation des mélanges	4-1
b. Microscopie électronique en transmission	4-2
c. Rhéologie à l'état solide	4-6
2. Mélanges BR / SBR chargés	4-8
a. Réalisation des mélanges.....	4-8
b. Calorimétrie différentielle à balayage.....	4-9
c. Rhéologie à l'état solide	4-10
II. Localisation du noir de carbone dans les mélanges d'élastomères.....	4-12
1. Observation microscopique	4-12
a. Mélanges NR / SBR	4-13
b. Mélanges BR / SBR.....	4-15
2. Analyse d'images	4-17
a. Outil basé sur la distance inter particules	4-17
b. Outil basé sur la densité de particules	4-23
3. Bilan sur la localisation du noir de carbone dans les mélanges NR / SBR et BR / SBR	4-31
III. Cas d'un système avec ségrégation de la charge	4-31
1. Nouvel élastomère : le SBRF.....	4-32
a. Présentation.....	4-32
b. Activation du SBRF.....	4-32
c. Réalisation des mélanges.....	4-35
2. Localisation de la charge	4-36
a. Observation microscopique	4-36
b. Analyse d'images	4-39
c. Rhéologie à l'état fondu.....	4-49
3. Bilan sur la localisation de la charge dans un système ségrégué.....	4-56
 Chapitre 5 : Comportement en extrusion	5-1
 I. Comportement en extrusion des élastomères	5-1

1. Construction des courbes d'écoulement	5-1
2. Comportement en extrusion des élastomères non chargés	5-2
II. Comportement en extrusion des élastomères et des mélanges chargés en noir de carbone N234	5-6
1. Comportement en extrusion des élastomères chargés en N234	5-6
2. Comportement en extrusion des mélanges d'élastomères chargés en noir de carbone	5-11
III. Bilan sur les défauts d'extrusion	5-19

Conclusion et perspectives

Références bibliographiques

Annexes

Introduction

Introduction

Derrière sa banale apparence ronde et noire, le pneumatique est un produit de haute technologie, auquel il est demandé de nombreuses fonctions, parfois contradictoires, comme une bonne adhérence à la route mais une faible résistance au roulement pour une meilleure longévité. Des compromis sont réalisés grâce à la combinaison de tous ses composants, environ 200 différents dans un pneumatique. De nombreuses technologies sont indispensables pour sa réalisation : la métallurgie, le textile mais aussi la chimie. Il suffit de regarder une coupe d'un pneumatique pour appréhender cette complexité.

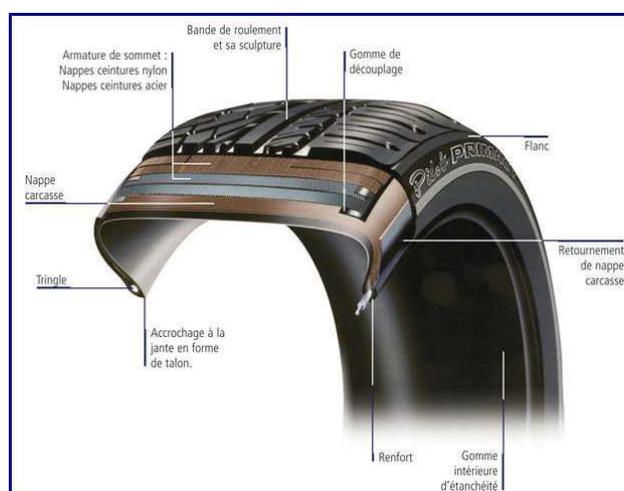


Figure Intro-1 : Schéma d'un pneumatique.

A l'heure actuelle, 60 % des caoutchoucs utilisés dans l'industrie du pneumatique sont des élastomères synthétiques, fabriqués à partir d'hydrocarbures d'origine pétrolière. Le caoutchouc naturel constitue les 40 % restants. Le développement des élastomères synthétiques a fait suite à l'augmentation de la demande en caoutchouc naturel mais aussi à la pénurie de ce dernier au lendemain des conflits mondiaux. Les possibilités de formulation ont alors été multipliées et de nombreuses caractéristiques du pneumatique ont pu être améliorées. Les élastomères ne sont pas les seuls composants d'un pneumatique : des charges renforçantes ainsi que des agents de vulcanisation sont indispensables. Le noir de carbone mélangé aux élastomères va permettre d'améliorer la résistance à l'usure des pneumatiques mais aussi la résistance aux rayonnements ultraviolets responsables de la fissuration et du craquelage de la

gomme. La silice est également utilisée pour diminuer les risques de déchirure des élastomères. Enfin, le soufre est utilisé comme agent de vulcanisation, étape nécessaire de « cuisson » du pneumatique qui le rend élastique.

Le schéma précédent montre bien qu'un pneumatique n'est pas un matériau unique mais un assemblage de plusieurs matériaux différents. La formulation de chaque élément va donc être adaptée à sa fonction et à l'utilisation finale. Par exemple, les flancs vont être réalisés avec un mélange de composition 50 / 50 de deux élastomères alors que la bande de roulement sera plutôt réalisée avec un mélange de type 70 / 30.

Aujourd'hui, un grand nombre de formulations destinées à l'industrie du pneumatique est composé de plusieurs élastomères mais aussi de plusieurs charges dans certains cas. L'étape de mélangeage reste déterminante car la taille des phases, leur forme ainsi que la localisation de la charge dans ces mélanges vont être fixées durant cette étape. La structure ainsi obtenue doit être caractérisée et maîtrisée.

De petites variations des conditions de mélangeage peuvent entraîner des différences de structures alors responsables d'instabilités lors de la mise en œuvre de ces formules. Ces problèmes de stabilité géométrique sont repérables par un gonflement ou encore un comportement décohésif lors de l'extrusion. Des défauts d'aspect apparaissent lors de l'extrusion, surtout dans des conditions industrielles (débit élevé, de l'ordre de $50 \text{ kg}\cdot\text{min}^{-1}$) des mélanges crus.

La problématique de ces travaux va donc être l'établissement d'une relation entre ces défauts observés lors de la mise en œuvre et d'éventuelles différences de structures des mélanges. Ces travaux font suite à une précédente thèse où les mélanges caoutchouc naturel / polybutadiène ont été étudiés. D'autres mélanges binaires composés de caoutchouc naturel (NR), de copolymère de styrène et butadiène (SBR) et de polybutadiène (BR) non vulcanisés sont étudiés ici. Dans le but d'établir cette relation entre structure et propriétés, les travaux ont été divisés en trois grandes étapes. La morphologie des mélanges binaires, crus et non chargés est d'abord étudiée pour établir une cartographie. Dans une seconde étape, la structure de ces mêmes mélanges chargés en noir de carbone sera décrite. Enfin, la dernière partie de ces travaux sera consacrée au comportement de ces mélanges en extrusion et au lien qui peut exister entre celui-ci et la structure des matériaux.

La première partie de ce manuscrit est consacrée à une étude bibliographique axée sur la morphologie des mélanges de polymères incompatibles ainsi que sa caractérisation, mais aussi sur les mélanges de polymères chargés en noir de carbone et enfin sur les défauts d'extrusion couramment rencontrés et leur origine.

Le chapitre 2 est une présentation des matériaux utilisés dans cette étude ainsi que des différentes méthodes utilisées expérimentalement.

Les morphologies des mélanges NR / SBR et BR / SBR non chargés vont être étudiées au chapitre 3. Sur toute la gamme de composition des deux coupages, différents protocoles expérimentaux vont permettre la description de ces morphologies. Certains protocoles sont décrits dans la littérature comme l'extraction sélective, les mesures rhéologiques à l'état fondu ou encore l'observation microscopique mais la mise en place de nouveaux protocoles s'est avérée nécessaire. Les résultats, souvent partiels pour chaque méthode, sont bien corrélés et leur superposition va permettre la description des morphologies adoptées par ces deux mélanges d'élastomères sur toute la gamme de composition.

Le chapitre 4 va s'attarder sur la description de la structure de ces mêmes coupages mais chargés en noir de carbone. L'influence de la présence du noir de carbone sur les morphologies mais surtout la localisation du noir dans ces mélanges vont être étudiées. Des protocoles d'analyses d'images et des algorithmes de calcul vont être construits dans le but de détecter la ségrégation du noir de carbone dans l'un ou l'autre des constituants des mélanges. Des mesures rhéologiques à l'état fondu vont également permettre de conclure sur cette localisation de la charge dans les mélanges d'élastomères.

Enfin, le dernier chapitre de ce manuscrit sera consacré à la seconde partie de la problématique, à savoir le comportement de ce type de mélanges en extrusion et les défauts d'aspect éventuels qui peuvent apparaître. La rhéométrie capillaire va nous permettre de simuler cette mise en œuvre sur des coupages NR / SBR contenant 80 % de NR afin d'être au plus proche des formulations industrielles.

Les conclusions observées à l'issue de ces travaux ainsi que de possibles perspectives seront enfin présentées.

Chapitre 1

Etude bibliographique

I. Mélanges de polymères incompatibles et leurs morphologies

Les mélanges de polymères constituent une voie intéressante de développement de nouveaux matériaux tant du point de vue des performances que du point de vue économique. Ces mélanges ont donc été un point d'étude très important ces dernières années.

Du point de vue des performances techniques, ces associations permettent d'obtenir des matériaux avec de nouvelles propriétés inaccessibles avec un seul polymère. La technique de mélange permet d'ajuster les propriétés physiques et chimiques au besoin final et cela pour des applications très variées. Cette technique est aussi très intéressante économiquement car le procédé de mélange est relativement bien connu et maîtrisé aujourd'hui et permet de s'affranchir de la synthèse de nouvelles molécules, qui est souvent longue et coûteuse.

1. Morphologie des mélanges incompatibles

a. Généralités

De par leur très haute masse moléculaire, la plupart des polymères sont incompatibles. L'entropie de mélange est une grandeur proportionnelle au logarithme du nombre de complexions, c'est à dire au nombre d'arrangements possibles des différents composants du mélange dans l'espace. L'entropie de mélange est donc d'autant plus faible que les composants sont « grands ». Dans le cas de polymères, c'est à dire de macromolécules, le nombre de complexions est très faible donc l'entropie de mélange sera elle aussi très faible. Cette incompatibilité engendre des mélanges hétérogènes qui vont présenter des morphologies variées. Différents paramètres peuvent avoir une influence sur cette morphologie des mélanges : la composition bien évidemment, les conditions de mélangeage (température, temps de mélangeage, gradient de vitesse) mais aussi des propriétés intrinsèques aux matériaux comme la tension interfaciale, les rapports de viscosités et d'élasticités.

La connaissance de ces morphologies est rendue indispensable par la relation liant la morphologie d'un mélange aux propriétés finales d'un matériau. Quatre familles de morphologies différentes ainsi que leurs effets sur les propriétés sont connues [1] :

- dispersion de gouttes dans une matrice
- dispersion de fibres dans une matrice
- structure lamellaire
- structure co-continue

La figure 1.1 suivante donne une image de ces morphologies.

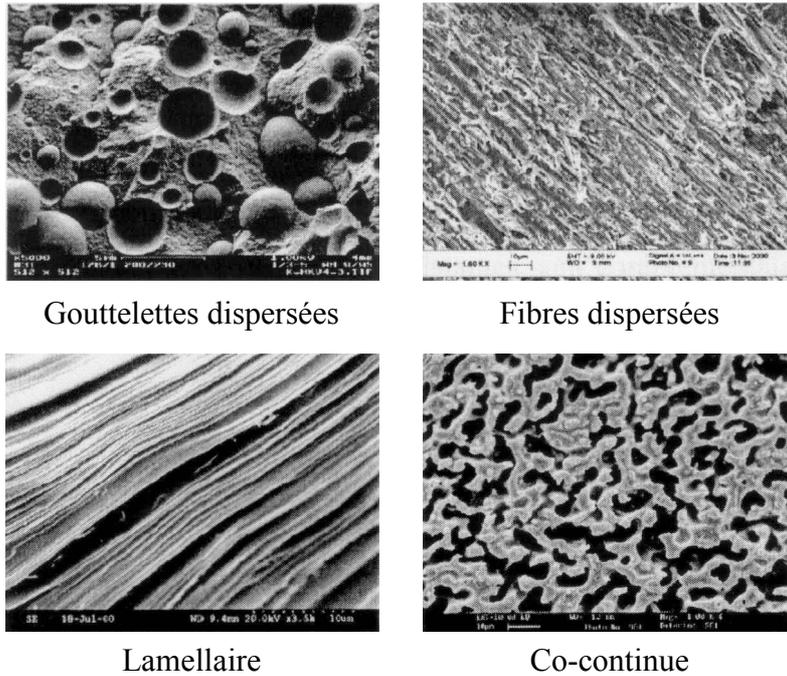


Figure 1.1 : Différentes morphologies obtenues pour des mélanges binaires de polymères incompatibles [1].

La morphologie la plus largement observée dans les matériaux commerciaux est la dispersion de gouttelettes dans une matrice. Ce type de structure a pour avantage de renforcer les propriétés de résistance aux chocs, en particulier avec la dispersion de particules élastomériques dans une matrice thermoplastique (exemple du PS choc). Les morphologies fibres / matrice présentent quant à elles des propriétés élongationnelles améliorées par rapport à une matrice simple. Les structures lamellaires vont être utilisées pour leurs propriétés barrières. Enfin, les mélanges avec une morphologie co-continue permettent d'obtenir des propriétés améliorées par rapport à celles d'une structure dispersée. Le « maximum » de chaque matériau peut être obtenu simultanément et des effets de synergie peuvent venir encore améliorer ces propriétés.

Le premier paramètre ayant une influence sur cette morphologie va être la composition du mélange [2]. La figure 1.2 schématise l'évolution de la morphologie d'un mélange binaire en fonction de la composition.

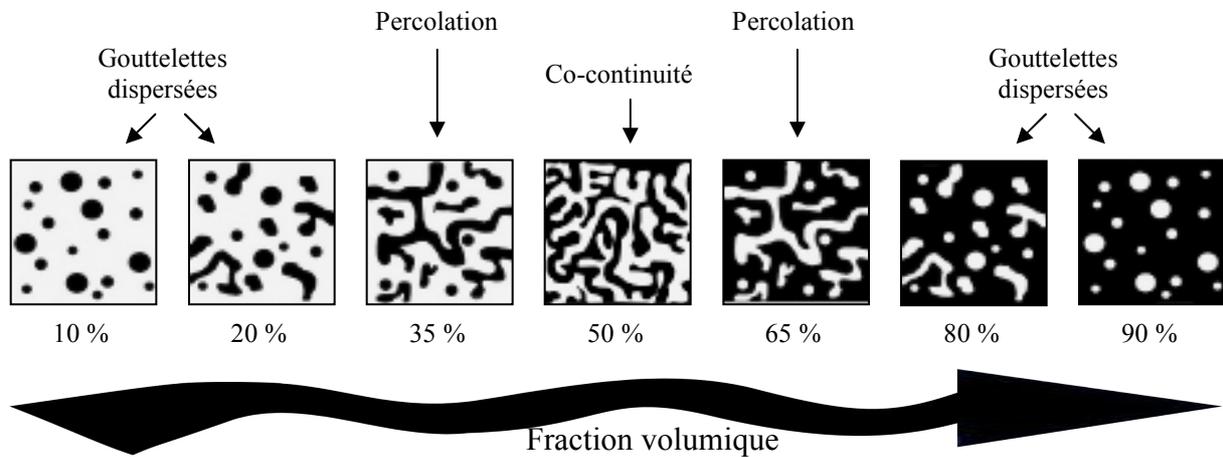


Figure 1.2 : Schématisation de l'évolution de la morphologie d'un mélange binaire de polymères incompatibles en fonction de la composition.

A faible concentration, une dispersion de gouttelettes de la phase minoritaire dans une matrice de phase majoritaire est observée. Lorsque la concentration de la phase minoritaire augmente, un début de coalescence des gouttelettes apparaît, c'est à dire qu'elles sont suffisamment proches pour entrer en contact. Lorsque la concentration de la phase minoritaire continue d'augmenter, ce phénomène de coalescence se produit plus fréquemment et une structure partiellement continue de la phase minoritaire est obtenue. A une concentration donnée, les deux phases se trouvent sous forme continue et il n'y a plus ni matrice, ni phase dispersée. Cette composition spécifique est appelée point d'inversion de phase. Mais il faut noter que la plupart du temps, ce phénomène n'apparaît pas pour une composition unique mais dans un domaine de composition. Si la concentration de la phase minoritaire continue d'augmenter, on retrouve les mêmes structures mais la phase auparavant dispersée devient matrice et inversement.

L'établissement de ces différentes morphologies résulte donc de l'équilibre entre deux phénomènes que sont la coalescence et la rupture des gouttes. Le cisaillement créé par l'action de mélangeage va avoir pour effet de déformer les gouttelettes dispersées de la phase minoritaire. Celles-ci peuvent alors s'allonger et se diviser en deux gouttelettes de plus petite

taille : c'est le phénomène de rupture. Dans le même temps, le cisaillement va favoriser les collisions entre gouttelettes de polymères fondus et donc le phénomène de coalescence.

b. Mécanisme de rupture

Le mécanisme de rupture est schématisé sur la figure suivante :

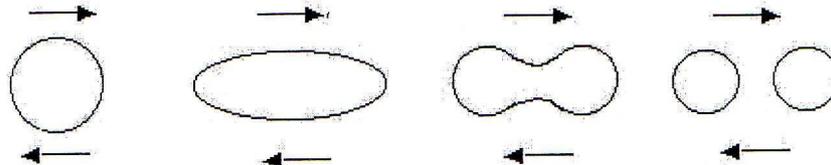


Figure 1.3 : Schéma du mécanisme de rupture des gouttes de polymère fondu [3].

Ce mécanisme de rupture et son impact sur la morphologie des matériaux sont expliqués par Taylor [4], [5]. Celui-ci a étudié les mélanges de liquides newtoniens et a montré qu'une sphère liquide immergée dans une matrice, elle aussi liquide, est soumise à un cisaillement et qu'elle peut se rompre selon sa taille et le taux de déformation. Une équation introduisant le nombre capillaire Ca a été mise au point et permet de connaître la taille maximale d'une goutte qui ne sera pas rompue par le cisaillement.

$$Ca = \frac{\eta_m R \dot{\gamma}}{\sigma}$$

Equation (1.1)

avec η_m : viscosité de la matrice

R : rayon de la goutte

$\dot{\gamma}$: gradient de vitesse de déformation

σ : tension interfaciale

Le nombre capillaire Ca est égal au rapport de la contrainte visqueuse tendant à déformer la goutte sur la contrainte interfaciale qui a pour effet de redonner sa forme sphérique d'équilibre à la goutte. D'après cette équation, si Ca est faible, ce sont les forces interfaciales qui dominent et la goutte reste donc stable. A l'inverse, si Ca est élevé, jusqu'à atteindre une valeur critique Ca_{crit} , la goutte devient instable et se rompt. Quatre cas peuvent être définis

selon la valeur du nombre Ca^* qui est défini comme le rapport du nombre capillaire Ca sur le nombre capillaire critique Ca_{crit} .

$$Ca^* = \frac{Ca}{Ca_{crit}}$$

Equation (1.2)

- Cas où $Ca^* < 0,1$: la goutte ne se déforme pas.
- Cas où $0,1 < Ca^* < 1$: la goutte se déforme mais ne se rompt pas.
- Cas où $1 < Ca^* < 2$: la goutte se déforme puis se rompt en 2 gouttes de tailles inférieures.
- Cas où $Ca^* > 2$: la goutte se déforme pour donner des filaments instables.

Cette théorie a été complétée par Grace [6] qui a montré que la rupture des gouttes déformées n'est possible que pour un rapport de viscosités K inférieur à 4, dans le cas d'un écoulement en cisaillement. Le rapport de viscosités K est défini par le rapport de la viscosité de la phase dispersée sur la viscosité de la matrice.

$$K = \frac{\eta_d}{\eta_m}$$

Equation (1.3)

Une expression empirique permettant de calculer le nombre capillaire critique à partir du rapport de viscosités a ensuite été introduite par De Bruijn [7]. Deux types d'écoulement sont considérés : le cisaillement et l'élongation. La relation proposée par De Bruijn est la suivante :

$$\log Ca_{crit} = C_1 + C_2 \log K + C_3 (\log K)^2 + \frac{C_4}{\log K + C_5}$$

Equation (1.4)

avec K : rapport de viscosités

et les valeurs des constantes : en élongation :

C_1 : -0,64853
 C_2 : -0,02442
 C_3 : 0,0221
 C_4 : -0,00056
 C_5 : -0,00645

en cisaillement :

C_1 : -0,5060
 C_2 : -0,0994
 C_3 : 0,1240
 C_4 : -0,1150
 C_5 : -0,6110

La courbe suivante montre alors l'évolution du nombre capillaire critique Ca_{crit} en fonction du rapport de viscosités K et du type d'écoulement.

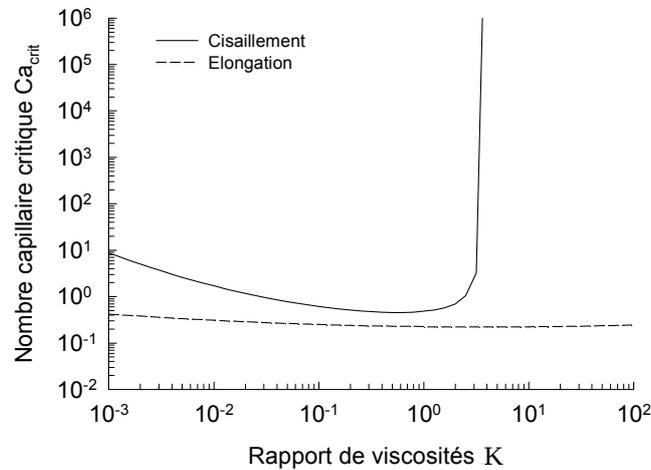


Figure 1.4 : Evolution du nombre capillaire critique Ca_{crit} en fonction du rapport de viscosités et du type d'écoulement.

La figure 1.4 montre une évolution asymptotique du nombre Ca_{crit} pour une déformation en cisaillement à partir d'un rapport de viscosités égal à 4. Ce comportement montre clairement que la rupture des gouttes en cisaillement devient impossible pour des rapports de viscosités importants. En revanche, la rupture des gouttes en élongation est beaucoup plus facile et ne montre pas de limitation due au rapport de viscosités. Pour un nombre capillaire supérieur à la valeur critique, la rupture n'est possible que si le temps d'application des contraintes est supérieur à un temps critique. Lorsque ces conditions sont remplies ($Ca > Ca_{crit}$ et $t > t_{crit}$), il est possible de relier la déformation et la rupture en cisaillement en fonction du rapport de viscosités K :

- Pour $K < 0,1$: de petites gouttelettes se détachent de la particule déformée par érosion.
- Pour $0,1 < K < 1$: la goutte déformée se rompt en deux gouttes principales et un nombre variable de petites gouttelettes.
- Pour $1 < K < 3,8$: la goutte se déforme en fibre et se rompt en petites gouttelettes.
- Pour $K > 3,8$: la goutte se déforme mais ne se rompt pas.

Cette théorie est basée sur l'étude de liquides newtoniens. Dans le cas de mélanges de polymères, qui sont, à l'état fondu, des liquides viscoélastiques, la forme des gouttelettes est

régie par les forces visqueuses mais aussi par la distribution de pression qui s'exerce autour des gouttes et qui est liée à leur élasticité. Les phénomènes de déformation, de rupture et de coalescence pour des systèmes viscoélastiques sont donc quelque peu différents de ceux des systèmes newtoniens. Cependant, cette théorie montre bien la relation qui existe entre le rapport de viscosités et l'évolution de la morphologie des mélanges de polymères. Certains auteurs [8], [9] ont étudié cette relation. Steinmann et al. [9] ont étudié des mélanges polyméthacrylate de méthyle / polystyrène (PMMA / PS) et polyméthacrylate de méthyle / polystyrène acrylonitrile (PMMA / PSAN) et ont montré que pour des polymères ayant un rapport de viscosités proche de 1, l'inversion de phase se produit pour une fraction volumique proche de 50 %. En revanche, pour des polymères ayant des viscosités très différentes, l'inversion de phase a lieu à une fraction volumique où le polymère le plus visqueux est majoritaire.

c. Mécanisme de coalescence

Comme évoqué auparavant, la morphologie des mélanges résulte de l'équilibre entre la rupture des gouttes et la coalescence de ces dernières. Après avoir décrit le mécanisme de rupture, nous allons maintenant évoquer celui de la coalescence.

Durant le mélangeage, sous l'action du cisaillement, les gouttes de polymères vont entrer en collision les unes avec les autres. Les faces entrant en contact vont se déformer et plus précisément s'aplatir afin d'expulser le film de matrice restant entre elles. Grâce à la tension superficielle, les particules en contact vont fusionner. Dans le but d'atteindre un équilibre avec un minimum d'énergie, les deux gouttes fusionnées vont former une goutte sphérique de plus gros diamètre.

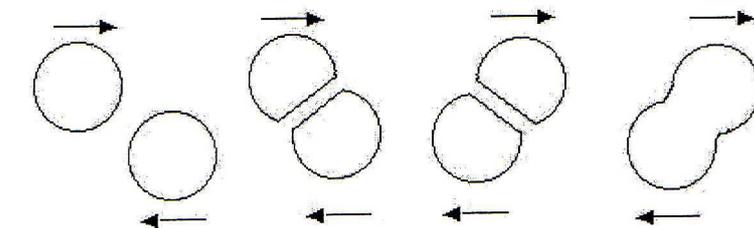


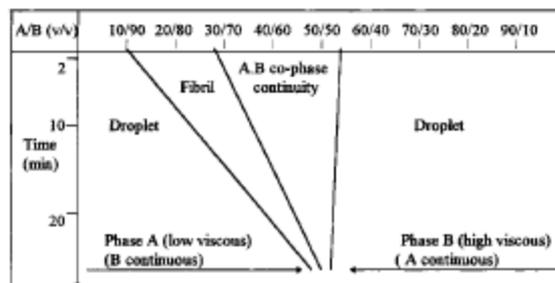
Figure 1.5 : Schéma du mécanisme de coalescence de gouttes de polymère fondu [3].

De nombreux auteurs [10], [11] ont observé ce phénomène et certains l'ont plus particulièrement étudié [12]. La coalescence des gouttes de polymère fondu dépend de nombreux paramètres comme par exemple, la probabilité de rencontre des gouttes ou le temps de rencontre des particules. Ce phénomène est principalement régi par la composition du système [13–15], la taille des gouttes mais aussi et surtout, par les propriétés intrinsèques aux polymères via la tension interfaciale.

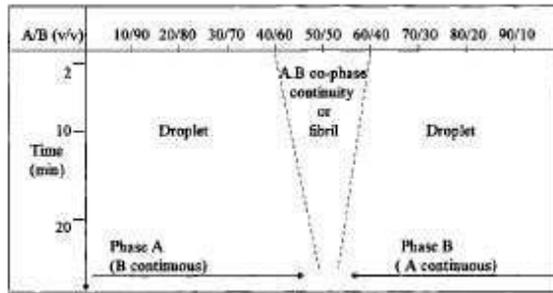
d. Influence des conditions de mélange sur la morphologie

Après avoir montré l'influence de la composition et des propriétés intrinsèques aux polymères, via le rapport de viscosités et la tension interfaciale, sur la morphologie, ce sont les conditions de mélange qui vont être étudiées. La température, le temps de mélange et le gradient de vitesse de cisaillement vont également pouvoir modifier la morphologie des mélanges de polymères incompatibles.

Plusieurs auteurs se sont intéressés à ces différents paramètres et plus particulièrement à leur influence sur le domaine de co-continuité. He et Bu [16], [17] ont étudié l'influence du temps de malaxage pour des mélanges polyamide / polyethersulfone (PA / PES) et polybutylène téréphtalate / polystyrène (PBT / PS) ayant des rapports de viscosités $K = 0,03$ et $K = 1$, respectivement. Les auteurs ont observé un domaine de co-continuité assez large aux temps de mélange courts. En revanche, le domaine de morphologie co-continue devient de plus en plus étroit avec le temps de mélange qui augmente, jusqu'à une composition unique de 50 % volumique pour des temps très longs, et ce, quelque soit le rapport de viscosités. La figure 1.6 illustre leur théorie.



Mélange PA / PES
avec $K = 0,03$.



Mélange PBT / PS
avec $K = 1$.

Figure 1.6 : Diagrammes illustrant le développement de la morphologie d'un mélange A / B selon le temps de mélange et la composition [17].

Lee et Han [18], [19] ont aussi observé l'évolution de la morphologie en fonction du temps et de la température du mélange de polymères incompatibles. Ils concluent que la morphologie de type co-continue n'est qu'un état de transition. Quelle que soit la composition du mélange, pour des temps de mélangeage suffisamment longs et des gradients de cisaillement élevés, ils n'observent que des morphologies de type gouttes / matrice. La figure suivante montre la schématisation faite de l'évolution des morphologies par ces auteurs.

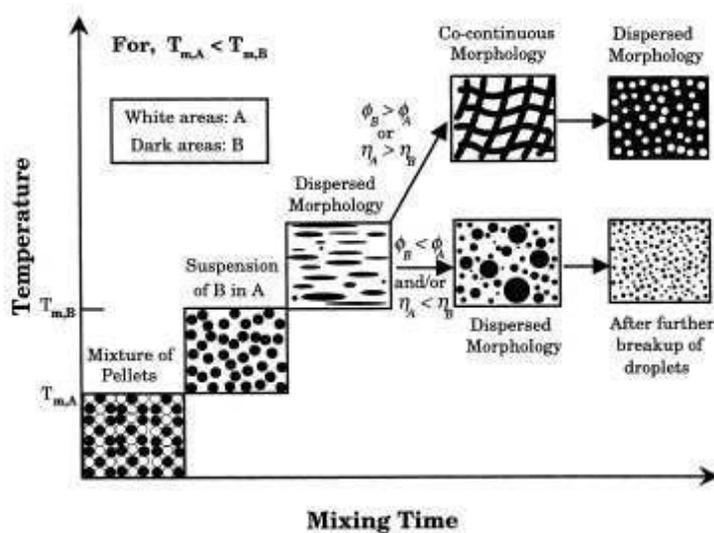


Figure 1.7 : Evolution des morphologies d'un mélange de polymères incompatibles en fonction du temps et de la température de mélangeage [18], [19].

Les conclusions des différents auteurs cités précédemment montrent que de nombreux paramètres agissent sur la morphologie des mélanges de polymères incompatibles et que leur caractérisation en sera d'autant plus difficile. Néanmoins, cette caractérisation reste indispensable de par la relation liant la morphologie aux propriétés finales d'un matériau.

2. Caractérisation de la morphologie des mélanges

Les morphologies adoptées par les mélanges de polymères incompatibles peuvent être très différentes. Les techniques de caractérisation doivent donc être adaptées. Les méthodes les plus directes sont celles basées sur l'utilisation de la microscopie. D'autres techniques comme l'extraction sélective ou la rhéologie à l'état fondu sont également souvent reportées dans la littérature.

a. Observations microscopiques

L'observation par microscopie constitue la méthode la plus directe pour l'identification de la morphologie des mélanges. Weis et al. [20] ont par exemple étudié des mélanges polyméthacrylate de méthyle / polystyrène (PMMA / PS) grâce à de la microscopie optique mais la plupart des auteurs ont reporté l'utilisation de la microscopie électronique. Que ce soit pour la microscopie électronique à balayage (MEB) ou la microscopie électronique en transmission (MET), l'étape de préparation des échantillons est déterminante.

Dans le cas du MEB, la surface de l'échantillon doit être très propre et lisse afin d'être métallisée par une fine couche d'or-palladium dans le but de conduire les électrons. Une méthode très couramment employée consiste à cryo-fracturer le mélange et à extraire une des phases à l'aide d'un solvant sélectif [21], [22]. Des études menées sur des mélanges polyoxyéthylène / polyfluorure de vinylidène (POE / PVDF) [23–25] ont montré l'efficacité de cette méthode et ont ainsi permis de connaître la morphologie de ces mélanges pour plusieurs compositions. La figure suivante montre des clichés obtenus par microscopie électronique à balayage, après cryofracture et extraction du POE dans l'eau, pour des morphologies gouttes / matrice et co-continue.

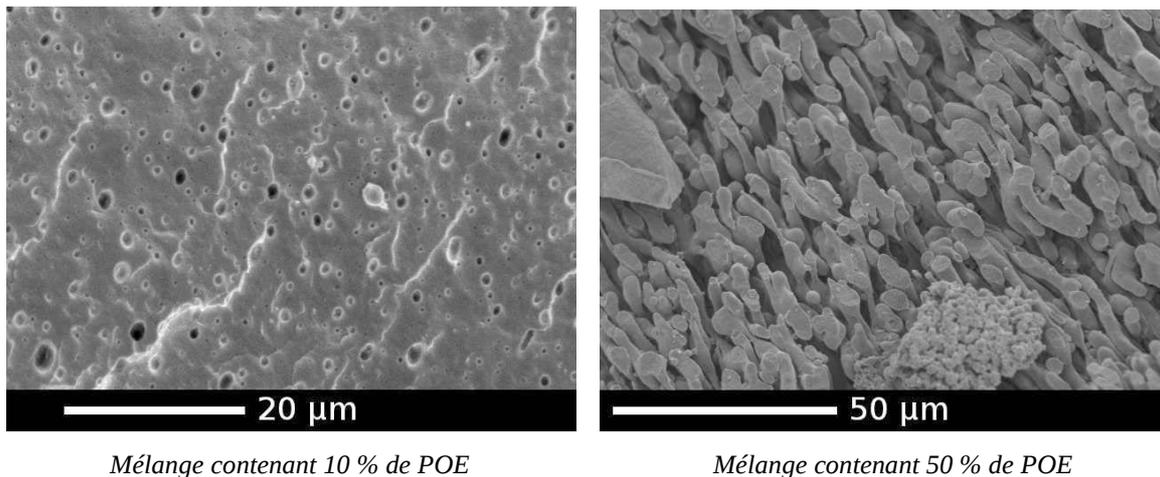


Figure 1.8 : Clichés MEB obtenus pour des mélanges POE / PVDF-HFP après extraction du POE [25].

Grâce à la même technique, la morphologie des mélanges polyoxyéthylène / polystyrène (POE / PS) a été observée après extraction du POE dans l'eau et extraction du PS dans le toluène [21].

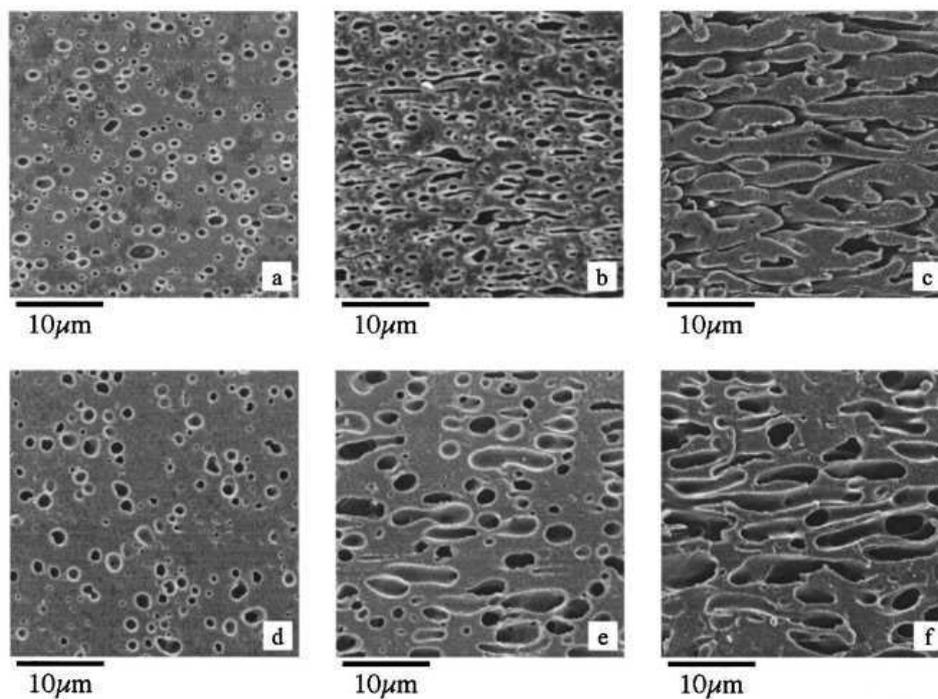


Figure 1.9 : Clichés MEB obtenus pour des mélanges POE / PS après extraction du POE dans l'eau ((a) : 20 / 80, (b) : 35 / 65 et (c) : 50 / 50) et du PS dans le toluène ((d) : 80 / 20, (e) : 65 / 35 et (f) : 50 / 50).

D'autres auteurs ont utilisé la microscopie électronique en transmission [9], [26], [27]. La préparation des échantillons est dans ce cas également très délicate. Le faisceau d'électrons doit pouvoir traverser l'échantillon à observer. Celui-ci doit donc avoir une épaisseur très faible, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Dans ce but, les échantillons sont microtomés ou ultra-cryomicrotomés, c'est à dire qu'ils sont coupés à une température inférieure à leur température de transition vitreuse (T_g). A cette température, les matériaux sont rigides et peuvent donc être coupés plus fins. Pour que l'observation soit pertinente, l'existence d'un contraste entre les phases est nécessaire. Celui-ci peut être naturel ou non. Des traitements chimiques [28] sont utilisés pour augmenter le contraste entre les phases : il s'agit de traiter les échantillons avec du tétraoxyde d'osmium (OsO_4) ou de ruthénium (RuO_4). Le OsO_4 va marquer préférentiellement les doubles-liaisons et le RuO_4 se fixera sur les groupes aromatiques. D'autres fonctions chimiques peuvent être marquées par ces oxydes mais seules celles qui nous intéressent ici sont reportées. Des mélanges polyméthacrylate de méthyle / polystyrène (PMMA / PS) ont été observés en MET et le cliché obtenu est présenté sur la figure 1.10 :

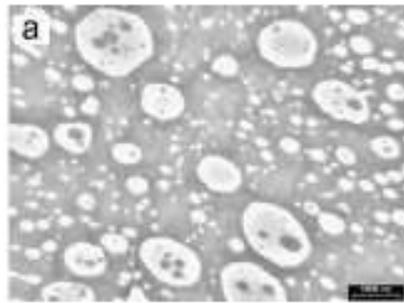


Figure 1.10 : Cliché MET obtenu pour un mélange PMMA / PS contenant 40 % de PMMA après marquage du PS par du RuO_4 [9].

La microscopie est une méthode d'observation des morphologies très attractive mais il s'agit d'une image bidimensionnelle (2D) d'une structure tridimensionnelle (3D). L'interprétation des clichés doit donc être faite avec beaucoup de précautions pour ne pas être erronée [29]. Selon l'axe de coupe de l'échantillon, des gouttes ou des fibres peuvent être observées. En reprenant l'exemple de Steinmann et al [9], les mélanges PMMA / PS ont été préparés selon deux axes de coupes et les clichés obtenus peuvent conduire à des interprétations très différentes. La figure 1.11 suivante montre ces clichés.

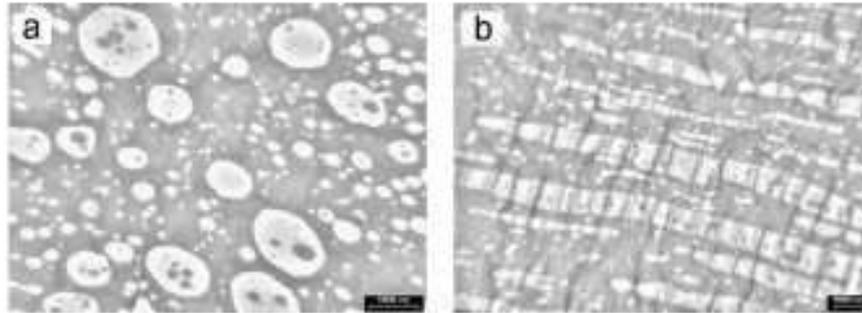


Figure 1.11 : Clichés MET obtenus pour des mélanges PMMA / PS contenant 40 % de PMMA après marquage du PS avec du RuO₄ selon deux axes de coupe [9].

Un modèle morphologique proposé par Arns [30] illustre d'ailleurs très bien ce phénomène.

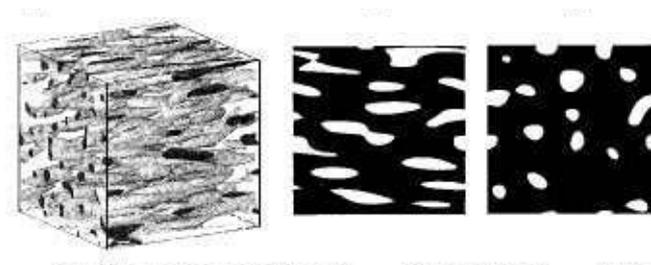


Figure 1.12 : Modèle morphologique en 3D et projection en 2D selon deux plans différents pour un mélange de composition 15 / 85 [30].

La microscopie électronique reste malgré tout un outil incontournable (quand celle-ci est possible) pour la caractérisation des structures. Dans un souci d'amélioration, de nombreux auteurs couplent cette technique avec d'autres moyens de caractérisation.

b. Extraction sélective

L'extraction sélective est une technique largement utilisée pour compléter l'observation en microscopie électronique à balayage. Mais elle est aussi devenue une méthode courante d'étude de la morphologie des mélanges de polymères [21–24], [26], [31], [32].

Cette technique repose sur l'existence d'un couple de solvants sélectifs : un solvant devant dissoudre totalement l'un des polymères du mélange sans aucune interaction avec le second et vice-versa. La masse de l'échantillon avant et après extraction est utilisée pour calculer le

pourcentage de continuité de chaque phase à partir de la quantité de phase extraite. Quand le pourcentage de continuité d'une phase est égal à 100 %, cela signifie que le polymère considéré se trouve sous forme continue et constitue la matrice du mélange. A l'inverse, un faible taux de continuité indique que le composé est présent sous forme dispersée dans le mélange. L'équation (1.5) suivante donne l'expression de ce pourcentage de continuité à partir des masses :

$$\% \text{ continuité de } (A) = \frac{m_{\text{initiale}} - m_{\text{finale}}}{w_A \times m_{\text{initiale}}} \times 100$$

Equation (1.5)

avec m_{initiale} : masse de l'échantillon avant extraction

m_{finale} : masse de l'échantillon après extraction

w_A : fraction massique du polymère A dans le mélange initial.

A partir de ces valeurs de continuité, il est alors possible de construire des diagrammes de continuité. Ces diagrammes montrent les courbes de continuité de chaque polymère en fonction de la composition et ces courbes se présentent, dans la majorité des cas, sous la forme de sigmoïdes. Chaput et al [23] ont utilisé cette technique pour étudier la morphologie de mélanges polyoxyéthylène / polyfluorure de vinylidène (POE / PVDF). Le diagramme de continuité qu'ils ont obtenu est présenté sur la figure suivante :

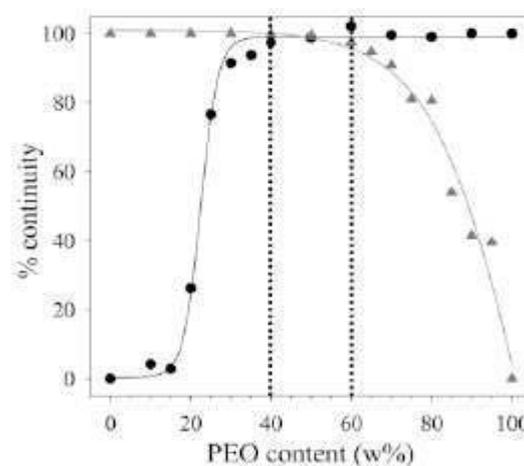


Figure 1.13 : Diagramme de continuité obtenu pour un mélange POE (●) / PVDF (▲) [23].

Ce type de diagramme permet de connaître le domaine de morphologie co-continue et sa largeur, car il est rare qu'il n'y ait qu'un point unique d'inversion de phase. Dans le cas de ce mélange POE / PVDF, les auteurs ont conclu sur l'existence du domaine de co-continuité entre 40 et 60 % en masse de POE dans le mélange. Ce domaine de composition correspond bien à des pourcentages de continuité élevés pour les deux polymères. En dehors de ces compositions, la morphologie est une dispersion plus ou moins fine de la phase minoritaire dans la phase majoritaire. D'autres auteurs se basent sur la définition de la continuité de Lyngaae-Jorgensen et Utracki [32], [33] pour considérer le domaine de co-continuité à partir du moment où les polymères présentent chacun un pourcentage de continuité de 80 %. En utilisant cette définition sur l'exemple précédent, le domaine de co-continuité serait élargi aux compositions comprises entre 25 et 75 % de POE dans le mélange. Le domaine de co-continuité des mélanges polyoxyéthylène / polystyrène (POE / PS) a été déterminé par cette méthode et avec cette définition de la continuité par Galloway et al. [21].

L'extraction sélective apparaît comme une technique relativement facile à mettre en place mais la recherche de solvants sélectifs peut s'avérer très complexe et la méthode présente tout de même quelques inconvénients comme l'influence de la taille de l'échantillon, la destruction de celui-ci ou encore l'effet du gonflement partiel d'une phase qui peut obstruer les canaux et empêcher la dissolution de l'autre phase. D'autres techniques d'analyse de la morphologie sont donc nécessaires.

c. *Rhéologie à l'état fondu*

Les mesures rhéologiques à l'état fondu en régime dynamique sont aussi largement utilisées dans la caractérisation de cette morphologie [21], [23–26], [34]. Cette utilisation des mesures rhéométriques provient de la signature rhéologique particulière de la morphologie gouttes / matrice. La présence de gouttelettes dans le mélange entraîne une augmentation de l'élasticité du matériau à basse fréquence qui provient de la grande quantité d'interface. Cette extra-élasticité à basse fréquence a, par exemple, été observée pour des mélanges polyoxyéthylène / polyfluorure de vinylidène (POE / PVDF) [24] ou polystyrène / polyméthacrylate de méthyle (PS / PMMA) [34]. Cette extra-élasticité aux basses fréquences est repérée par un épaulement du module de conservation G' comme le montre la figure suivante :

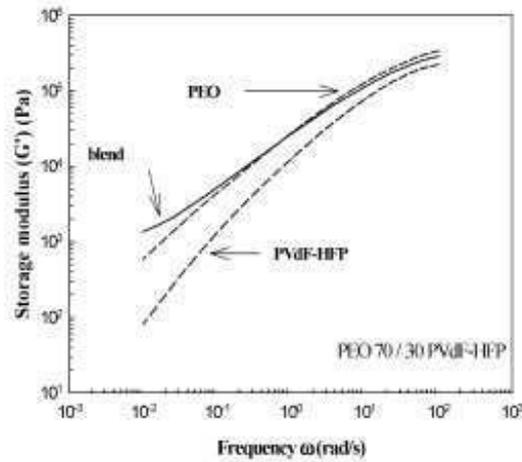


Figure 1.14 : Modules de conservation G' pour un mélange POE / PVDF-HFP ainsi que pour les composants seuls en fonction de la fréquence [24].

L'évolution de deux paramètres rhéologiques que sont la viscosité complexe η^* et le module de conservation G' a été étudiée à basse fréquence selon la composition. Galloway [21], qui a étudié les mélanges polyoxyéthylène / polystyrène (POE / PS), a alors observé deux maxima pour ces paramètres.

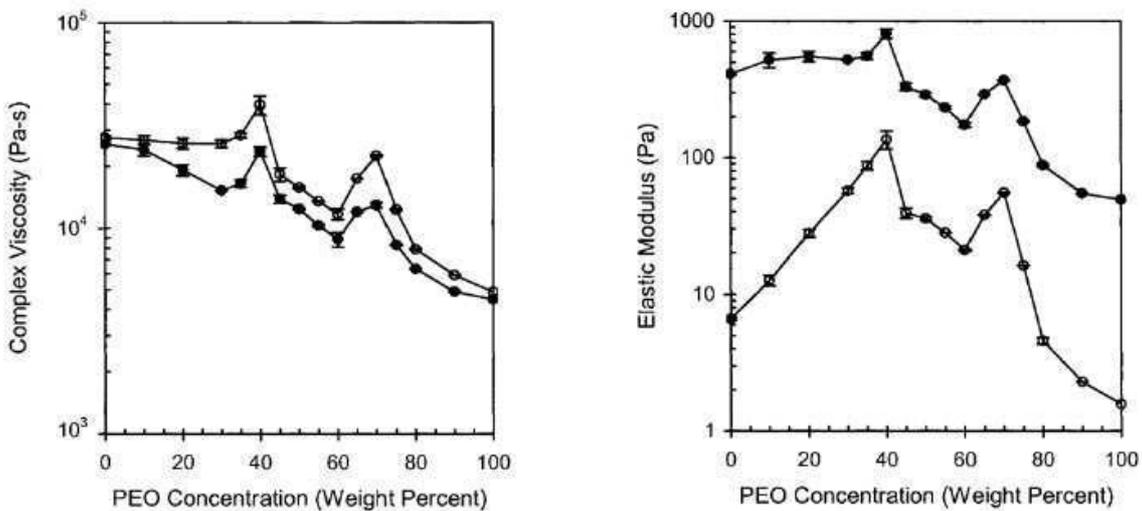


Figure 1.15 : Evolution de la viscosité dynamique complexe η^* et du module de conservation G' pour des mélanges POE / PS à $\omega = 0,01 \text{ rad.s}^{-1}$ en fonction de la composition du mélange [21].

Les auteurs ont relié ces maxima aux limites du domaine de co-continuité de la morphologie. Les résultats sont bien corrélés avec les observations microscopiques faites sur ces mélanges ainsi qu'avec la quantité d'interface. La présence de ces deux maxima a également été observée sur des mélanges POE / PVDF [24] et polyamide 12 / polyéthylène (PA-12 / PE) [35].

D'autres études sur des mélanges PMMA / PS montrent des résultats très différents [36]. Steinmann et son équipe ont également étudié l'évolution de la viscosité complexe et du module G' en fonction de la composition mais un seul maximum est observé. Cette évolution est représentée sur la figure 1.16 suivante :

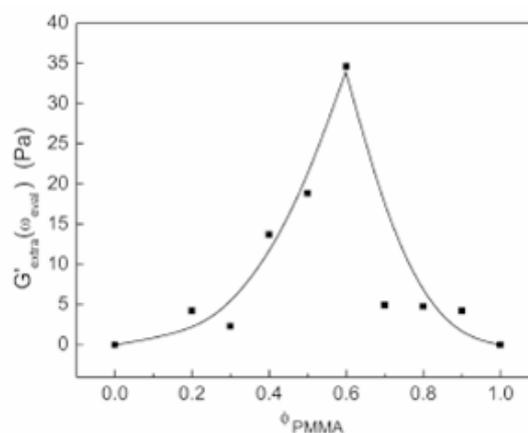


Figure 1.16 : Evolution du module de conservation G' pour des mélanges PMMA / PS à $\omega = 0,0044 \text{ rad.s}^{-1}$ en fonction de la composition du mélange [36].

Ce maximum de G' est là encore bien corrélé avec les observations microscopiques et analyses d'images qui ont été faites. Les auteurs concluent donc que ce maximum de module de conservation correspond à la composition du point d'inversion de phase.

Malgré des résultats et des avis divergents selon les systèmes et les auteurs, sur la présence d'un ou de deux maxima, la rhéologie à l'état fondu paraît être un bon outil dans la détermination de la morphologie des mélanges de polymères incompatibles. Ces résultats différents proviennent probablement des conditions de mélangeage. Comme l'ont montré Lee et Han [18], [19], la morphologie co-continue n'est qu'un état de transition et pour des temps suffisamment longs, la morphologie d'un mélange sera de type gouttes / matrice. La présence

d'un ou de deux maxima selon les cas est probablement due à des états de mélangeage différents. En effet à mêmes temps et conditions de malaxage, la cinétique d'établissement des morphologies va varier d'un système à l'autre. Si cette cinétique d'établissement des morphologies est plus rapide que le temps de mélangeage retenu, la morphologie sera de type gouttes / matrice avec l'observation d'un seul maximum du module G' . En revanche, si cette cinétique est plus lente, l'état de transition pourra être observé avec une morphologie co-continue et deux maxima du module G' . Cette différence de cinétique pourrait expliquer les différences observées dans la littérature et tous ces résultats seraient finalement en accord.

d. Rhéologie à l'état solide

Une autre mesure rhéologique a également été utilisée par quelques auteurs dans le but de connaître la morphologie des mélanges. Des mesures de spectrométrie mécanique dynamique (Dynamic Mechanical Analysis DMA) permettent de différencier une structure co-continue d'une dispersion de gouttes dans une matrice. Le module de conservation G' d'une structure co-continue est fonction des deux composants et sera par conséquent plus élevé que celui d'une structure gouttes / matrice où le module de la matrice est prépondérant sur celui de la phase dispersée. Les études de Gergen et al. [37] sur des mélanges polycarbonate / styrène-éthylène-butadiène-styrène (PC / SEBS) illustrent bien cette théorie.

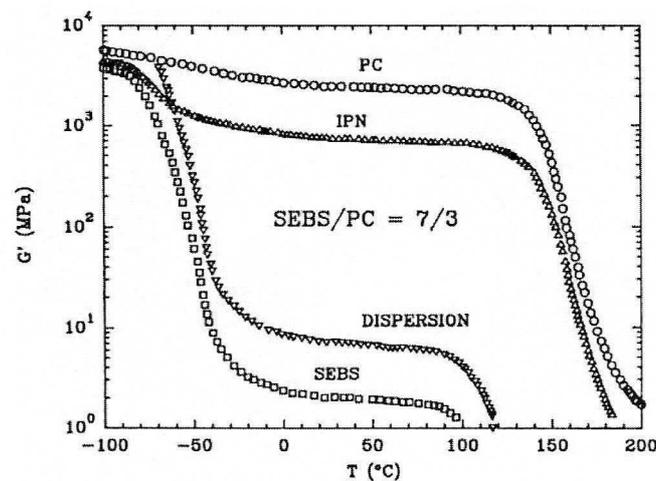


Figure 1.17 : Evolution du module G' pour un mélange PC / SEBS ainsi que pour les composants purs en fonction de la morphologie et de la température [37].

D'autres études relient l'évolution du maximum de $\tan\delta$ en fonction de la composition à l'inversion de phase. C'est le cas pour des mélanges polyamide 6 / polyméthacrylate de méthyle (PA-6 / PMMA) [38], où la forte diminution de $\tan\delta$ est reliée au domaine d'inversion de phase.

3. Cas des coupages d'élastomères

La plupart des travaux portant sur les mélanges d'élastomères traitent de mélanges vulcanisés et chargés [39–42]. Cependant, certains auteurs se sont intéressés à la morphologie des mélanges de caoutchoucs non vulcanisés [43–46]. Il s'agit surtout d'études sur la compatibilité des différents élastomères. Tous les auteurs s'accordent à dire que le polybutadiène (BR) et le caoutchouc naturel (NR) sont incompatibles ainsi que le styrène butadiène rubber (SBR) et le caoutchouc naturel (NR).

A l'inverse, différentes études montrent que le BR et le SBR sont partiellement compatibles. Hourston et al. [43] et Sebenik et al. [44] ont montré cette compatibilité grâce à des mesures d'analyse enthalpique différentielle (DSC) modulées en température. D'autres auteurs [45] utilisent la DSC et la microscopie optique pour montrer l'influence de la quantité de styrène dans le SBR sur la compatibilité avec le BR. La valeur de 23 % de styrène dans le SBR est donnée comme valeur optimale pour la compatibilité avec le BR.

En ce qui concerne l'étude de la morphologie des mélanges d'élastomères, l'utilisation de méthodes microscopiques paraît prépondérante. Beaucoup de travaux portent sur la création d'un contraste entre les phases [47–49]. Des essais de réticulation de films transparents d'élastomères avec du peroxyde de benzoyle ont été menés puis observés en microscopie optique [47]. L'équipe de Bhagawan [50] utilise la technique de dissolution sélective couplée à la microscopie électronique à balayage. Le NR est dissout dans du n-hexane puis la phase restante est observée. Les travaux de Hess et al. [48] sont tournés vers l'utilisation de la microscopie électronique en transmission. Des méthodes de préparation des échantillons par ultra-cryomicrotomie couplée à de la pyrolyse ou à du gonflement dans des mélanges de monomères ont permis l'observation de clichés sur lesquels le caoutchouc naturel apparaît plus clair que le polybutadiène. Sans ces traitements, les deux élastomères ne présentent pas de contraste de phase et il est impossible d'observer la morphologie. La microscopie à force atomique (AFM) a également été utilisée dans le but de caractériser la morphologie des

mélanges d'élastomères [51], [52]. Une différence de rigidité entre les polymères permet de créer un contraste. Cette technique, à la fois coûteuse et difficile à mettre en place, permet malgré tout d'obtenir une image de la morphologie.

Enfin, une étude plus récente a été menée spécifiquement sur des coupages caoutchouc naturel / polybutadiène (NR / BR) [3], [26]. Cette caractérisation s'est faite sur l'ensemble du domaine de composition en combinant les différentes techniques d'analyses vues auparavant pour les mélanges de polymères incompatibles. Portal et al. ont montré l'existence d'un point d'inversion de phase pour une composition massique d'environ 35 % de NR grâce à l'extraction sélective. Des mesures rhéométriques dynamiques à l'état fondu ont permis de mettre en évidence l'existence de deux maxima du module de conservation G' aux basses fréquences en fonction de la composition. Enfin, ces auteurs ont développé une nouvelle méthode de création de contraste entre les deux phases pour l'observation en microscopie électronique en transmission. Les échantillons ont été ultra-cryomicrotomés à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, qui est une température comprise entre les températures de transition vitreuse (T_g) des deux élastomères. Lors de la coupe, le NR sera rigide car en dessous de sa T_g alors que le BR sera encore déformable. Par conséquent, le NR sera coupé plus fin que le BR et apparaîtra ainsi plus clair sur les clichés. La figure 1.18 suivante présente la superposition de tous ces résultats qui a permis de conclure sur la morphologie des mélanges NR / BR sur tout le domaine de composition.

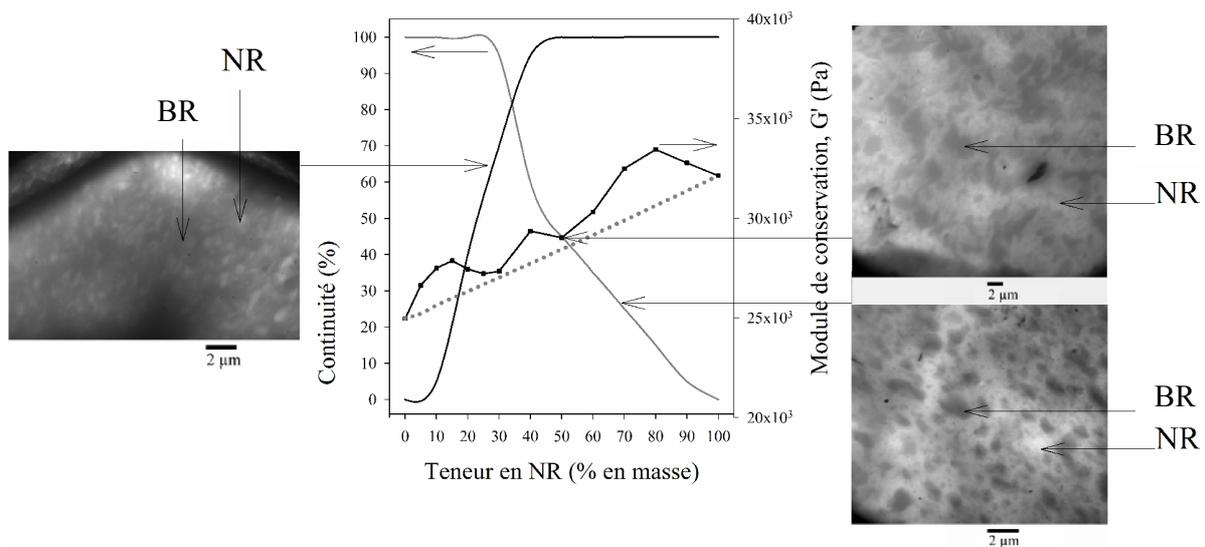


Figure 1.18 : Morphologie des coupages NR / BR non chargés et non vulcanisés en fonction de la composition du mélange [3].

Pour ces mélanges, on voit un point d'inversion de phase pour une composition de 35 % massique en NR. Pour des concentrations plus faibles en NR, on observe une matrice de BR avec des nodules de NR et de 40 à 100 % de NR, celui-ci est sous forme continue avec des inclusions de BR.

II. Mélanges de polymères chargés en noir de carbone

Le noir de carbone est principalement utilisé comme agent de renforcement dans les polymères, en particulier dans les produits en caoutchouc, mais il possède de nombreuses autres applications. Il est largement utilisé comme pigment dans la fabrication d'encre, de peintures et de vernis mais on le trouve aussi comme colorant alimentaire sous la dénomination E152 et E153. Il est également utilisé pour protéger certains matériaux des rayonnements ultraviolets et dans la fabrication de matériaux isolants résistants à très hautes températures. La majeure partie de la production, environ 80 %, est consommée par l'industrie du caoutchouc et plus particulièrement par la fabrication de pneumatiques. L'introduction de noir de carbone a pour but d'augmenter les propriétés mécaniques des élastomères utilisés lors de la fabrication d'un pneumatique et surtout, d'augmenter la résistance à l'usure du pneumatique. Il s'agit notamment d'améliorer la résistance à la rupture, au déchirement et à l'abrasion.

Notre étude portant sur les mélanges de polymères, il s'agit d'étudier l'influence du noir de carbone dans des mélanges de polymères. Le paramètre le plus important dans ce cas là n'est pas la fonction de la charge mais sa localisation dans le mélange de matériaux ainsi que l'influence qu'elle peut avoir sur la morphologie des mélanges.

1. Le noir de carbone

a. Définition et échelles de taille

Le noir de carbone (ou Carbon Black CB) utilisé pour le renforcement ou comme pigment colorant est issu de la combustion incomplète de nombreuses substances organiques, liquides, solides ou gazeuses. La production de noir de carbone est connue depuis l'Antiquité puisque les Chinois l'utilisaient comme colorant dans les encres au troisième siècle avant notre ère. Il existe trois procédés principaux pour fabriquer le noir de carbone : « channel blacks »,

« thermal blacks » and « furnace blacks ». Les « channel blacks » sont fabriqués par le confinement des flammes de gaz naturel dans des tubes, les « thermal blacks » sont issus de la décomposition thermique du gaz naturel et les « furnace blacks » sont obtenus par la combustion incomplète d'hydrocarbures. Cette dernière classe de noir de carbone est de loin la plus répandue et fournit quasiment à elle seule la totalité de la production.

Le noir de carbone est un matériau composé de carbone élémentaire sous forme de particules colloïdales sphériques et d'agrégats de particules. La notion d'échelle est très importante lorsque l'on parle de charges renforçantes et plusieurs niveaux de structures peuvent être définis. Les particules élémentaires de carbone (10 à 40 nm) se regroupent en agrégats (50 à 500 nm) qui constituent la structure primaire des charges. Cette structure primaire est très résistante de par les liaisons fortes qui la construisent et la rendent indestructible. Ces agrégats se regroupent en agglomérats ou amas (200 nm à 50 µm), assemblages dus à des liaisons plus faibles. C'est la structure secondaire des charges qui est destructible, lors du mélangeage par exemple. Enfin, ces agglomérats sont regroupés en granulés, objets de taille macroscopique (100 µm à 2 mm), que l'on manipule. Cette structure tertiaire est très facilement détruite. La figure suivante présente ces différentes échelles de charges.

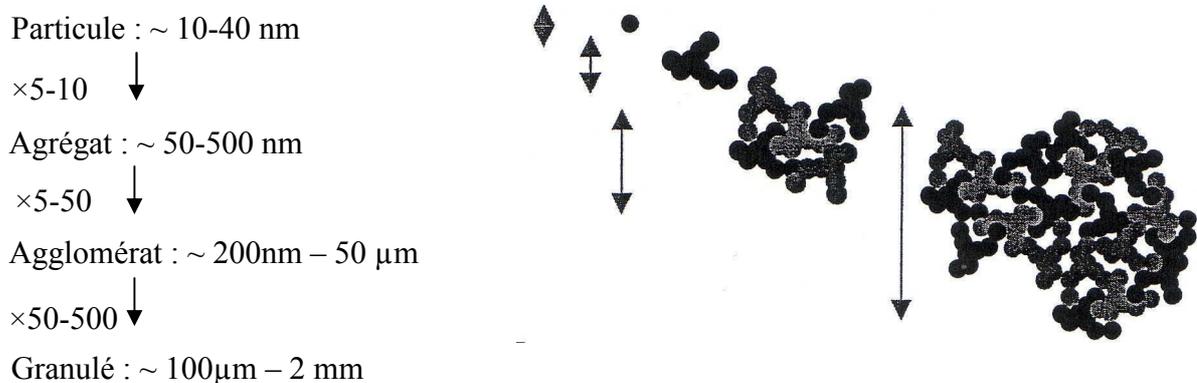


Figure 1.19 : Schéma illustrant les différentes échelles de taille de charges [53].

Lors de l'étape de mélangeage avec les élastomères, il s'agit d'introduire des granulés dans le mélangeur et d'obtenir des agrégats, c'est à dire la structure primaire de la charge à la fin du mélangeage. L'obtention de particules unitaires de carbone est impossible.

b. Nomenclature du noir de carbone

Les noirs de carbone répondent à une nomenclature définie par l'American Standard Testing of Materials (ASTM) : l'ASTM D1765. D'après cette norme, chaque noir est répertorié par une lettre (N ou S) et trois chiffres. La lettre renseigne sur la production et sur l'incidence du noir de carbone sur la vulcanisation. Un noir répertorié par la lettre N est un noir « four » et n'a aucune incidence sur la vulcanisation alors qu'un noir répertorié par la lettre S est un noir « channel » ou « four » qui a une action retardatrice sur la réaction de vulcanisation. Viennent ensuite les trois chiffres. Seuls les deux premiers sont significatifs, le dernier étant spécifique au producteur.

Le premier chiffre de la nomenclature renseigne sur la finesse du noir de carbone, c'est à dire sa surface spécifique. Plus une particule de noir de carbone est fine, plus sa surface spécifique développée dans un volume fixé est grande. La surface spécifique d'un matériau peut être mesurée par plusieurs techniques basées sur l'adsorption de molécules à la surface de la charge. La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) mesure la quantité d'azote adsorbée à la surface. C'est une méthode assez longue et difficile à mettre en place, contrairement à celle basée sur l'adsorption d'iodure d'azote (NI_2). Cependant cette dernière est affectée par la chimie de surface. Enfin, la méthode CTAB (Cethyl Trimethyl Ammonium Bromide) repose sur l'adsorption de molécules plus grosses que l'azote. La surface spécifique mesurée correspond à celle accessible aux grosses molécules et donc plus proche de celle accessible aux élastomères.

Le second chiffre de la nomenclature correspond à la structure de l'agrégat de noir de carbone. La notion de structure est plus complexe à imaginer car elle représente la façon dont les particules de noir de carbone s'empilent pour former les agrégats. La notion de structure transcrit ainsi le degré d'encombrement et d'irrégularités de l'agrégat. Plus la structure d'un noir de carbone est faible, plus les agrégats de particules de noir sont compacts. Plus celle-ci est grande, plus les agrégats sont irréguliers et avec des branchements, ce qui rend plus difficile leur empilement pour former les agglomérats. La structure est une grandeur exprimée en $\text{cm}^3 / 100\text{g}$ ou $\text{mL} / 100\text{g}$ qui correspond au volume de dibutylphtalate (DBP liquide) nécessaire pour remplir les vides entre les agrégats. Le chiffre donné dans la nomenclature renseigne sur la structure en comparaison avec la finesse. La figure 1.20 suivante schématise les notions de finesse et de structure.

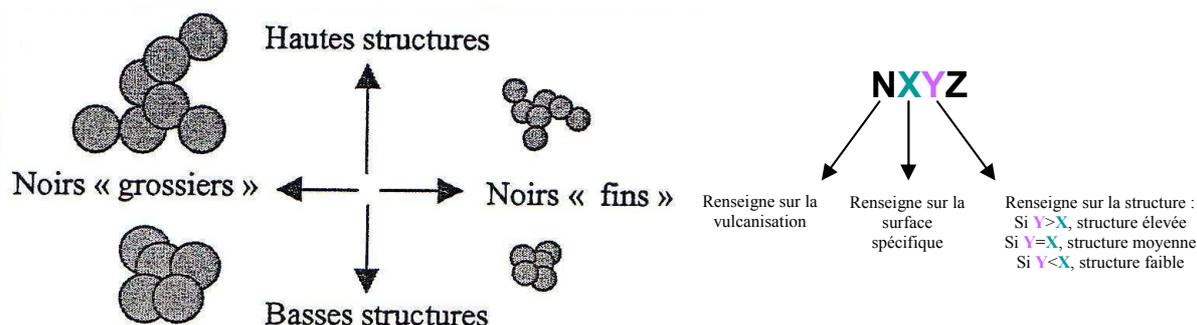


Figure 1.20 : Schémas représentatifs des notions de finesse et de structure des noirs de carbone [54].

Ce sont ces deux notions de surface spécifique et de structure qui vont déterminer le choix de tel ou tel noir de carbone. La qualité de la dispersion et du renforcement est directement liée à ces deux paramètres. Plus la surface spécifique développée est grande, plus le renforcement est important, mais plus l'objet est difficile à disperser dans la matrice. Le tableau suivant récapitule la nomenclature des noirs de carbone ainsi que des exemples.

Classe ASTM	Diamètre moyen (nm)	Surface spécifique (m ² /g)	Exemples	BET (m ² /g)	DBP (cm ³ /100g)
0	< 10	> 150			
1	11-19	124-150	N110	138	113
2	20-25	100-120	N234	124	125
3	26-30	70-99	N347	87	126
4	31-39	50-69	N440	50	60
5	40-48	40-49	N550	43	120
6	49-60	33-39	N660	36	91
7	61-200	21-32	N762	26	65
8	101-200	11-20	N880	17	
9	> 200	0-10	N990	8	36

Figure 1.21 : Tableau récapitulatif de la nomenclature des noirs de carbone selon la norme ASTM D1765.

D'un point de vue chimique, les noirs de carbone contiennent entre 2 et 3 % d'impuretés, c'est à dire, des atomes autres que le carbone, qui peuvent avoir une influence sur les propriétés du noir [55]. Des atomes d'hydrogène H, provenant des hydrocarbures à partir

desquels le noir de carbone est fabriqué, sont toujours présents. L'oxygène, présent dans la flamme nécessaire à la formation des particules de noir de carbone, se retrouve à la surface de celui-ci et joue un rôle important dans les caractéristiques du noir de carbone étudié. Enfin, d'autres atomes comme le soufre ou l'azote peuvent être présents. Ces impuretés se retrouvent généralement à la surface des particules de noir de carbone ce qui explique les différentes réactivités, car les réactions chimiques se produisent majoritairement à la surface du noir.

2. Effet de la présence de charges sur la morphologie des mélanges

Les mélanges de polymères adoptent des morphologies différentes, comme montré dans le paragraphe I.1 précédent, en fonction de la composition du mélange principalement. La nature des matériaux est déterminante pour cette morphologie via, notamment, les rapports de viscosités et d'élasticités. Il est admis que l'ajout de charges dans un mélange de polymères, comme le noir de carbone, a pour effet de faire augmenter la viscosité du mélange à l'état fondu. Cette variation de viscosité est détectée par la variation du couple mesuré lors de l'étape de mélangeage. La figure suivante montre l'évolution du couple pour des mélanges polypropylène / éthylène octène comonomère (PP / EOC) chargés en noir de carbone en fonction de la composition.

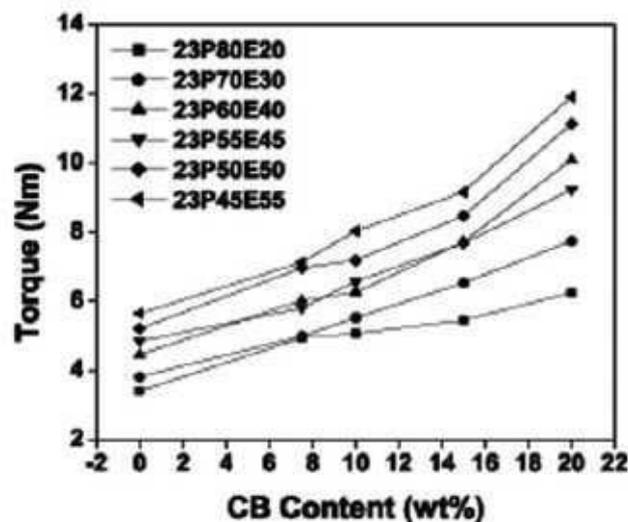


Figure 1.22 : Evolution du couple des mélanges PP / EOC en fonction de la composition [56].

Cette augmentation de viscosité, également observée dans le cas de mélanges polystyrène / éthylène propylène diène monomère (PS / EPDM) 20 / 80 [57], va induire une action de mélangeage plus efficace, c'est à dire une meilleure dispersion des gouttes de PS minoritaire dans la matrice EPDM. Dans ce cas, la taille des gouttes dispersées est fortement diminuée. Un diamètre moyen de 5 μm est observé dans le cas des mélanges non chargés alors que le diamètre moyen mesuré pour les mélanges contenant 10 pce de noir de carbone est de 0,2 μm . Un amincissement des canaux des structures co-continues est également observé [56].

L'ajout de noir de carbone modifie non seulement la taille de la phase dispersée mais une variation de forme de la morphologie peut aussi être observée [58], [59]. Dans les cas où le noir de carbone est localisé à la surface des gouttes de polymère dispersées, une variation des tensions de surface ainsi qu'une augmentation des frictions à l'interface [58] sont observées. Les auteurs s'accordent à dire que cette augmentation de frictions entraîne une réduction de la mobilité des particules ce qui conduit à des gouttes de forme plus allongée. Ces modifications de forme décalent alors les limites du domaine de cocontinuité, comme observé dans le cas des mélanges polypropylène / acrylonitrile butadiène styrène (PP / ABS) [60] ou dans le cas de mélanges acrylonitrile butadiène styrène / polyamide 6 (ABS / PA-6) [61]. La modification de la morphologie peut être encore plus importante. C'est ce qu'ont observé Pillin et al. [59] dans le cas de mélanges polybutylène téréphtalate / éthylène éthyle acrylique (PBT / EEA). Pour un mélange PBT / EEA 60 / 40, une morphologie fibrillaire est observée dans le cas de systèmes non chargés. L'ajout du noir de carbone va entraîner une augmentation du diamètre de ces fibres ainsi que des gouttes d'EEA. Lorsque la quantité de noir de carbone atteint 5 % en masse, la morphologie fibrillaire a quasiment disparu au profit d'une morphologie nodulaire. Ce phénomène serait lié à une baisse de la tension interfaciale de l'EEA suite à l'ajout de noir de carbone dans le mélange. Les figures suivantes montrent les clichés MEB illustrant ce phénomène.

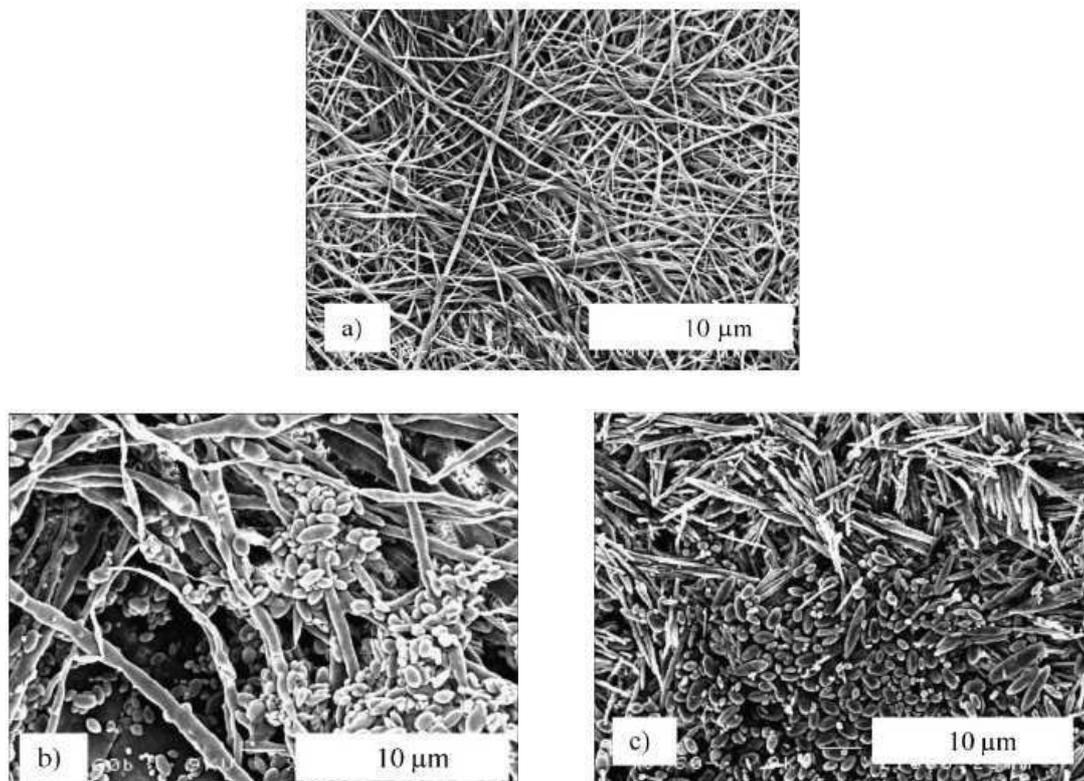


Figure 1.23 : Clichés MEB des mélanges PBT / EEA 60/40, sans noir de carbone a), avec 0,05 % en masse de noir de carbone b) et 5 % en masse de noir de carbone c) [59].

3. Localisation du noir de carbone dans les mélanges de polymères

L'introduction de noir de carbone dans un mélange de polymères a une influence plus ou moins marquée sur la morphologie. Le second paramètre qui a également une très grande importance est la localisation de la charge dans le mélange. Cette localisation, qui peut être prédite, est divisée en deux cas : soit la charge est distribuée de façon homogène majoritairement dans l'un ou l'autre des matériaux constituant le mélange, soit elle est concentrée à l'interface des deux polymères. Cette distribution est valable dans le cas de mélanges incompatibles uniquement. Cette prédiction ne prend pas en compte les cas où la charge est répartie de façon homogène dans tout le mélange, sans aucune localisation préférentielle. La figure 1.24 suivante est utilisée pour prédire la localisation d'une particule de noir de carbone.

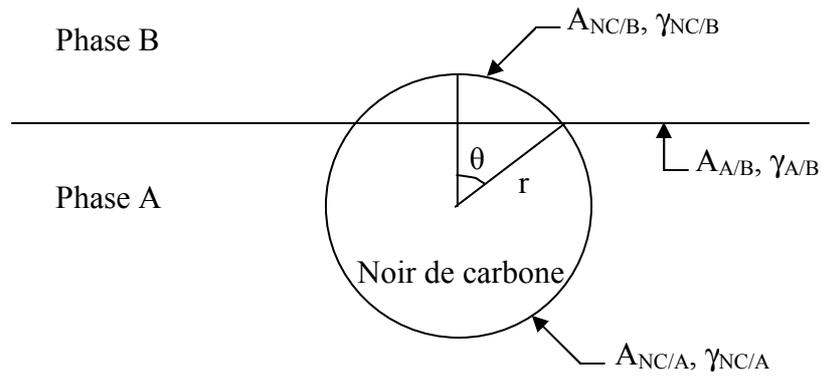


Figure 1.24 : Schéma d'une particule de noir de carbone à l'interface de deux polymères A et B [3].

Dans le cas où le système est à l'équilibre, avec une variation d'énergie libre nulle, l'équation suivante est valide :

$$\delta G = \gamma_{NC/A} \times \delta A_{NC/A} + \gamma_{NC/B} \times \delta A_{NC/B} + \gamma_{A/B} \times \delta A_{A/B} = 0$$

Equation (1.6)

$$\delta G = \gamma_{NC/A} \times (2\pi.r.\sin\theta.r.\delta\theta) - \gamma_{NC/B} \times (2\pi.r.\sin\theta.r.\delta\theta) + \gamma_{A/B} \times (2\pi.r.\sin\theta.r.\delta\theta)\cos\theta = 0$$

Equation (1.7)

avec r : rayon de la particule

$A_{i/j}$: aire interfaciale i/j

$\gamma_{i/j}$: tension interfaciale entre i et j.

Un coefficient de mouillage ω_A est défini par la relation d'Young et va permettre, selon sa valeur de localiser la charge dans le mélange.

$$\omega_a = \frac{\gamma_{NC/B} - \gamma_{NC/A}}{\gamma_{A/B}}$$

Equation (1.8)

Trois cas sont envisagés :

Si $\omega_a > 1$, la charge se situe dans la phase A.

Si $-1 < \omega_a < 1$, la charge se situe à l'interface A/B

Si $\omega_a < -1$, la charge se situe dans la phase B

Cet outil a été utilisé dans le cas de mélanges polyéthylène haute densité / polypropylène (HDPE / PP) chargés avec du noir de carbone [62]. Les valeurs des tensions interfaciales sont respectivement de $13,1 \text{ mN.m}^{-1}$ pour le couple HDPE / CB, $17,1 \text{ mN.m}^{-1}$ pour le couple PP / CB et enfin de $1,2 \text{ mN.m}^{-1}$ pour le couple HDPE / PP. Ce qui conduit à un coefficient de mouillage de 3,3 et prédit ainsi une distribution homogène des particules de noir de carbone dans la phase HDPE. Le cliché MET de la figure suivante confirme cette prédiction.

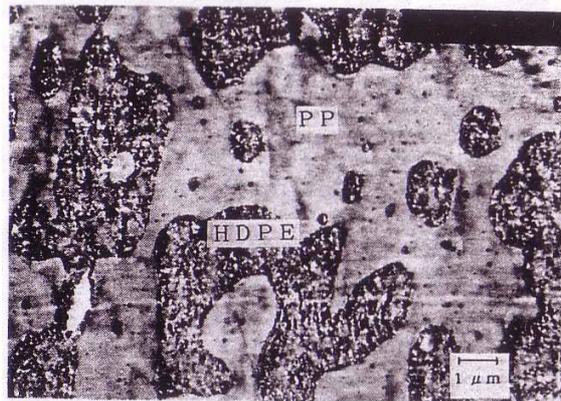


Figure 1.24 : Micrographie MET montrant la localisation du noir de carbone dans la phase HDPE pour les mélanges HDPE / PP [62].

Cet outil de prédiction de la localisation de la charge dans les mélanges de polymères n'est pas uniquement valable dans le cas du noir de carbone. Certains auteurs [63] l'ont également utilisé lors de l'étude de mélanges polypropylène / polystyrène (PP / PS) chargés avec de la silice.

La tension de surface est donc le paramètre clé qui régit la distribution du noir de carbone dans un mélange de polymères. Cette tension de surface est étroitement liée à la polarité du composé. Les polarités de la charge et des polymères constituant le mélange vont donc affecter la localisation de la charge. Certains auteurs [64–66] ont mis en évidence ce phénomène. Asai et al. [64] ont mené une étude sur les mélanges HDPE / PP, PP / PMMA et HDPE / PMMA afin de voir l'influence de l'oxydation du noir de carbone sur la localisation

de la charge. L'oxydation du noir de carbone dans l'acide nitrique provoque une augmentation de la composante polaire de sa tension de surface. Le coefficient de mouillage calculé pour les systèmes HDPE / PP va donc être modifié. Dans le cas où le noir n'est pas oxydé, ω_a est égal à 2 ce qui montre une localisation préférentielle du noir dans la phase HDPE alors qu'après oxydation, ω_a chute à 0,25 et traduit une localisation de la charge à l'interface des deux polymères. Ces prévisions par le modèle d'Young sont confirmées par des images microscopiques. Le noir de carbone apparaît en blanc sur ces clichés.

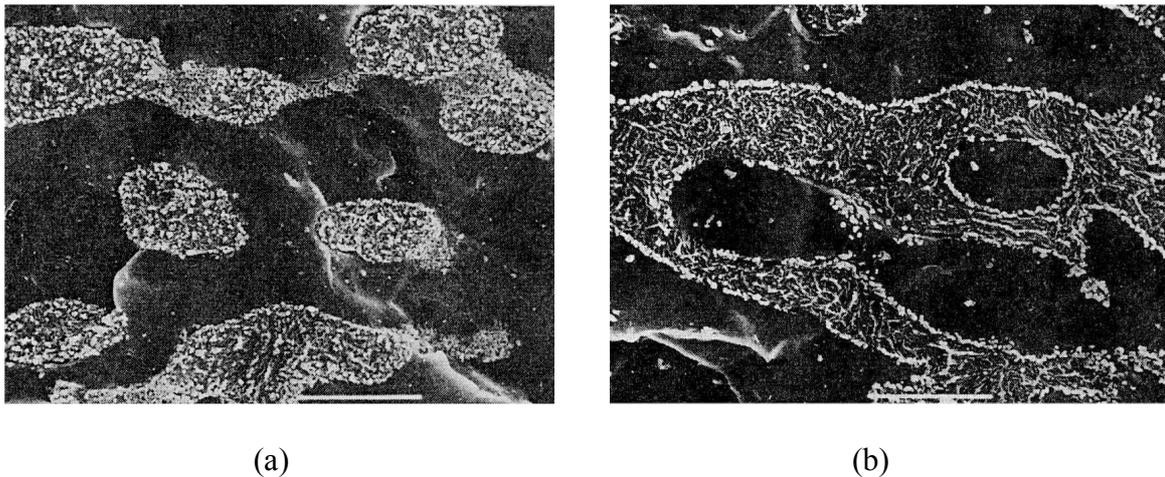


Figure 1.25 : Clichés MEB obtenus pour des mélanges HDPE /PP chargés à 5 % en volume avec du noir de carbone a) et du noir de carbone oxydé b) [64].

L'exemple précédent montre l'influence de la polarité de la charge sur sa localisation. D'autres auteurs [67], [68] ont étudié la polarité des polymères. Dans le cas des mélanges polyméthacrylate de méthyle / polyéthylène téréphtalate (PMMA /PET) étudiés par Mallette et son équipe [68], il a été montré que le noir de carbone se situait préférentiellement dans la phase PET à cause de la présence de groupes polaires dans ce polymère. La présence de ces groupes polaires augmente l'affinité entre le noir de carbone et le PET, ce qui implique une tension de surface plus faible. Le coefficient de mouillage prévoit donc une localisation du noir dans la phase PET. La polarité d'un polymère est donc liée à la structure chimique de sa chaîne. Soares et al. [67] ont montré l'affinité du noir de carbone pour les polymères insaturés en comparaison avec le polystyrène. Dans aucun cas la charge se situe dans le PS. Une compétition entre affinité et encombrement stérique dû aux groupes méthyles des chaînes a été mise en évidence. Cet encombrement stérique induit une localisation de la charge à l'interface des deux polymères.

Enfin, la prédiction de la localisation du noir de carbone par le coefficient de mouillage n'est pas toujours valide [69]. En effet, Feng et al. ont étudié des mélanges PP / PMMA avec des viscosités de PMMA variables et ont montré que la prédiction était valide dans le cas où les viscosités entre les constituants étaient proches. Lorsque la viscosité du PMMA augmente, le noir de carbone se retrouve à l'interface des deux polymères et dans le cas où la viscosité du PMMA est très supérieure à celle du PP, le noir de carbone est localisé dans la phase PP. Les charges se situant généralement dans la phase la moins visqueuse [56]. Dans ce cas, c'est le rapport de viscosités et donc l'aspect cinétique qui contrôle la distribution de la charge dans le mélange et non plus l'aspect thermodynamique.

Des études sur la localisation de la silice dans des mélanges polypropylène / éthylène-vinyle acétate (PP / EVA) [70] ont montré que le rapport de viscosités n'avait finalement pas d'influence et que les aspects thermodynamiques étaient déterminants.

La localisation des charges, dont le noir de carbone, dans les mélanges de polymères résulte donc d'un équilibre entre les affinités entre les composants, les tensions interfaciales, le rapport de viscosités des matériaux et les conditions de mélangeage [71].

4. Cas des mélanges d'élastomères

L'étude de la distribution du noir de carbone dans les mélanges d'élastomères est divisée en deux grandes familles. La première est basée sur l'observation microscopique qui donne directement des informations sur la localisation de la charge. Cette méthode est dite directe et est essentiellement qualitative. La seconde, dite indirecte, est basée sur une propriété particulière de l'un des composants du mélange qui est impactée par l'ajout de noir de carbone et qui permet alors une mesure quantitative de la répartition de la charge.

a. Méthode directe : observation microscopique

Les principales études menées dans la littérature sur les mélanges d'élastomères chargés en noir de carbone utilisent la microscopie électronique [48], [49], [72–74] en transmission ou encore la microscopie à force atomique [75].

L'étape de préparation des échantillons et surtout la création d'un contraste entre les phases reste l'étape clé pour l'obtention de clichés de bonne qualité. On retrouve alors les techniques

prises au point dans le cas des mélanges non chargés : la microtomie couplée à du gonflement [49] ou à de la pyrolyse [48], [72]. L'étude menée par Portal et al. [26] sur les mélanges NR / BR a été complétée par l'étude de ces mêmes coupages chargés en noir de carbone [76]. Dans ce cas, la coupe des échantillons se fait par ultra-cryomicrotomie à -80 °C, température comprise entre les Tg des deux polymères, ce qui va créer un contraste de phases. Les clichés TEM obtenus sont présentés sur la figure 1.26 suivante :

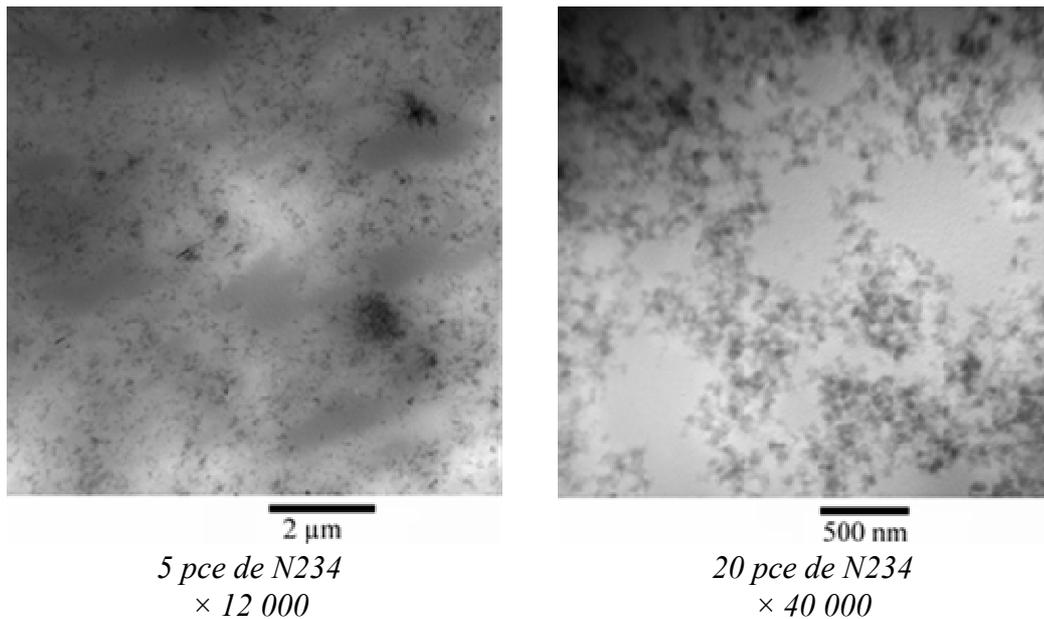


Figure 1.26 : Clichés MET obtenus pour un mélange NR 70 / BR 30 chargé à deux taux de noir de carbone N234 différents [76].

Grâce à ces clichés, les auteurs ont clairement montré une localisation préférentielle de la charge dans la matrice NR par rapport aux nodules de BR.

Cependant, ces observations ne permettent pas de quantifier la distribution du noir de carbone entre les deux phases élastomériques. Elles ne peuvent que donner une idée de la localisation de la charge dans les mélanges. De plus, les observations sont rapidement limitées par la quantité de charge dans le mélange.

b. Localisation de la charge par mesure indirecte

Il s'agit dans ce cas d'étudier l'évolution d'une propriété connue d'un des composants qui est impactée par l'ajout de noir de carbone dans le mélange. Des mesures réalisées sur les élastomères chargés seuls servent alors d'étalonnage pour la quantification de la distribution de la charge.

La RMN du ^{13}C à l'état solide a été utilisée par Kotani et al. [77] dans ce but pour des mélanges polyisoprène / polybutadiène (PI / BR). Les auteurs ont remarqué un élargissement d'un pic caractéristique de chacun des élastomères avec la quantité de noir de carbone. Les courbes de calibration permettent alors de conclure sur la répartition de la charge dans les mélanges PI / BR.

Maiti et al. [78] ont, parmi d'autres auteurs [79], utilisé les mesures en spectrométrie dynamique à l'état solide sur des mélanges caoutchouc naturel / caoutchouc naturel époxydé (NR / ENR). Un amortissement du pic de $\tan\delta$ sur la courbe de l'évolution de $\tan\delta$ en fonction de la température est observé. La mesure de cette diminution du maximum de $\tan\delta$ est alors utilisée pour estimer de façon quantitative la répartition de la charge dans le mélange. Les auteurs concluent alors à une localisation préférentielle de la charge dans la phase ENR.

Une autre méthode largement employée car relativement facile à mettre en place est l'utilisation d'analyses thermiques, que ce soit de l'analyse thermogravimétrique (ATG) [80] ou l'analyse enthalpique différentielle (DSC) [76], [81], [82]. Les mélanges NR / BR analysés par DSC montrent une température de cristallisation du BR (T_c BR) qui augmente avec le taux de noir de carbone. La courbe présentée à la figure 1.27 montre l'évolution de la T_c BR avec le taux de noir de carbone.

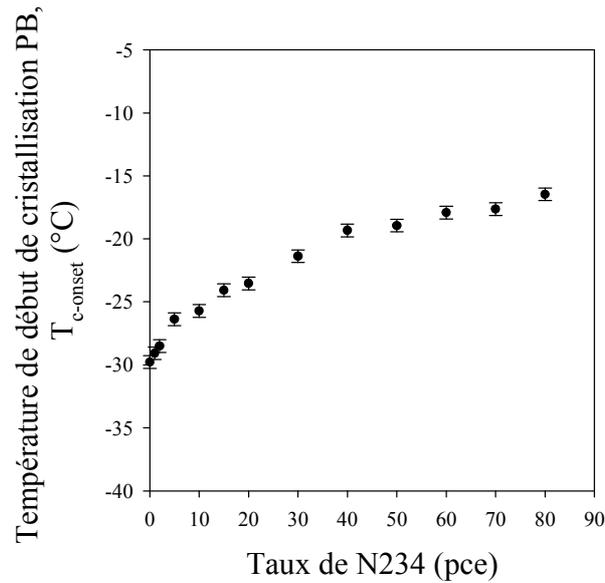


Figure 1.27 : Evolution de la température de cristallisation du BR en fonction de la teneur en noir de carbone N234 [3].

Cependant tous les auteurs ne s'accordent pas sur la localisation préférentielle du noir de carbone : Portal et al. [76] notent une localisation préférentielle de la charge dans la phase NR alors que Massie et al. [82] concluent sur une localisation dans la phase BR principalement. Cette différence entre les deux études peut être due aux conditions de mélangeage qui sont différentes : 80 °C et 32 rpm dans le premier cas alors que dans le second, les mélanges sont réalisés à 100 °C avec une vitesse de rotation des rotors de 100 rpm. La structure des élastomères étudiés peut aussi être à l'origine de cette localisation différente du noir de carbone.

Cette méthode nécessite tout de même qu'au moins l'un des deux polymères entrant dans la composition du mélange soit semi-cristallin.

Enfin, des études thermogravimétriques menées sur des mélanges NR / SBR [83] ont montré une préférence de noir de carbone pour la phase NR par rapport à la phase SBR. Les auteurs attribuent ces résultats, non pas à une influence de la viscosité de la matrice mais plutôt à la polarité du NR qui a été modifiée par époxydation.

III. Comportement en extrusion / Défauts d'aspect

Les défauts d'extrusion sont des déformations d'extrudat observées généralement lors de l'extrusion à grande vitesse des matériaux thermoplastiques. Ces défauts, aussi appelés instabilités d'écoulement, sont divisés en deux grandes catégories selon qu'ils affectent uniquement la surface du matériau ou alors tout le volume de l'extrudat. Dans le premier cas, ces défauts sont souvent désignés par le terme « peau de requin » et dans le cas des défauts volumiques, on parle de « rupture d'extrudat ». Lorsque ces deux types d'instabilités sont combinés, ce sont des défauts dits « bouchon » ou « défaut oscillant » qui sont observés. Ces défauts d'extrusion constituent un problème industriel majeur dans la mise en œuvre des matériaux plastiques car la qualité des produits est altérée et les cadences de production se retrouvent limitées.

1. Les différents défauts d'extrusion

a. Généralités

Différents types de défauts d'extrusion existent et ils apparaissent successivement avec l'augmentation du débit d'extrusion. La figure 1.28 suivante présente ces différents défauts d'aspect. Pour un débit d'extrusion faible, le jonc en sortie de filière est lisse (figure 1.28-a) voire brillant et transparent selon le polymère. Lorsque le débit est augmenté progressivement, c'est la surface de l'extrudat qui est affectée dans un premier temps. Des rayures assez inorganisées apparaissent à la surface et envahissent petit à petit toute la surface du jonc (figure 1.28-b). Par la suite, ce défaut devient organisé, c'est à dire que les rayures apparaissent de façon parallèle et périodique (figure 1.28-c). Cet extrudat a alors l'apparence « d'une peau de requin ». Si le débit augmente encore, c'est le défaut appelé « bouchon » qui est observé (figure 1.28-d). Cette instabilité se présente comme la succession régulière et périodique de zones lisses et de zones rugueuses du type « peau de requin ». Enfin, si le débit est encore plus élevé, c'est l'extrudat dans sa totalité qui est perturbé. Le jonc prend alors l'aspect d'une hélice régulière (figure 1.28-e) dont la périodicité va petit à petit diminuer (figure 1.28-f). Ces instabilités sont les défauts de rupture d'extrudat. Enfin, pour des débits très élevés, le défaut devient chaotique et le jonc est à la limite de la rupture (figure 1.28-g).

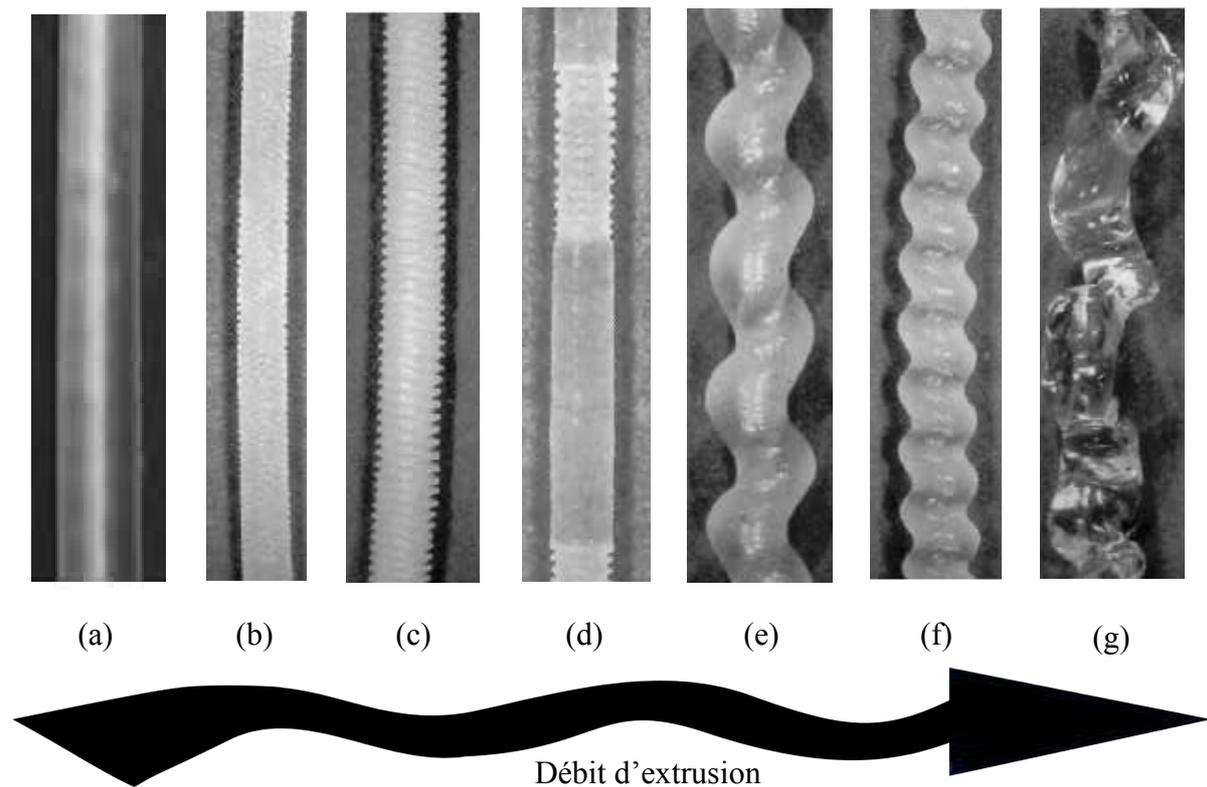


Figure 1.28 : Défauts d'extrusion communément observés : (a) extrudat lisse (référence) ; (b) et (c) défauts superficiels ou « peau de requin » ; (d) défaut « bouchon » ; (e) et (f) défauts volumiques hélicoïdaux ; (g) défaut chaotique [84].

Les limites d'apparition de ces phénomènes et les dénominations employées pour chaque type de défaut sont souvent confuses et peuvent conduire à des interprétations erronées à propos de l'influence des différents paramètres sur ces défauts et l'origine de ces derniers.

Dans le but de clarifier cette classification des défauts d'aspect, den Otter [85], [86] propose de regrouper les polymères selon deux types de comportement qu'il a observé pour des polyéthylènes haute densité (PEHD) et basse densité (PEBD). Le PEHD présente un défaut du type « peau de requin » puis un défaut du type « bouchon ». Pour des débits plus élevés, le jonc prend alors l'aspect hélicoïdal puis chaotique. A l'inverse, le PEBD ne présente pas de défaut superficiel ou oscillant. Lorsque le débit d'extrusion augmente le jonc qui était lisse devient progressivement hélicoïdal puis chaotique. Ces importantes différences de comportement en extrusion ont été interprétées comme provenant de l'architecture des chaînes de polymères. Les polymères linéaires présentent le même enchaînement d'instabilités d'écoulement que le PEHD et les polymères ramifiés celui du PEBD. Les

courbes d'écoulement caractéristiques de ces comportements sont représentées sur la figure 1.29 ainsi que les défauts d'aspect des joncs associés.

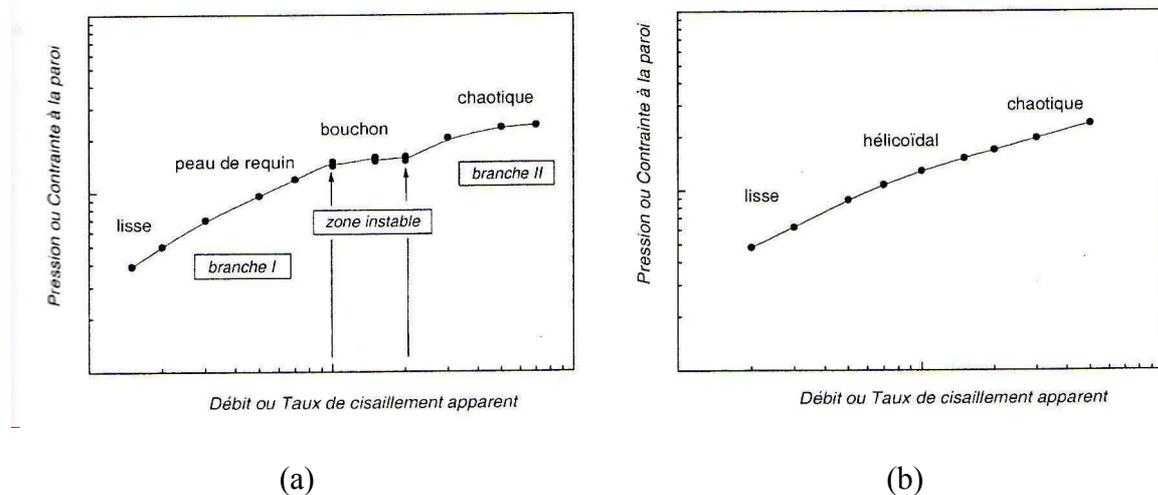


Figure 1.29 : Courbes d'écoulement caractéristiques des polymères linéaires (a) et des polymères ramifiés (b) [85], [86].

Il est courant de trouver la dénomination de branche I pour la première partie de la courbe d'écoulement des polymères linéaires qui correspond aux défauts surfaciques et de branche II pour les débits correspondants aux défauts volumiques. Le défaut « bouchon » apparaît quant à lui dans la zone de discontinuité de la courbe d'écoulement.

Cette distinction selon le caractère linéaire ou ramifié des polymères n'est souvent pas vérifiée. En effet, le polystyrène (PS) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) présentent un comportement similaire à celui du PEBD. Cette différence de comportement par rapport aux polymères linéaires provient de l'encombrement stérique. D'autres paramètres comme les caractéristiques moléculaires ou les géométries d'écoulement peuvent aussi avoir une influence sur le comportement du polymère en extrusion.

b. Défauts de surface

Les défauts de surface, appelés aussi « peau de requin » ou « sharkskin » ou bien encore « surface melt fracture » sont perçus comme le problème le plus important du point de vue industriel car ils apparaissent en premier et qu'ils limitent ainsi fortement la cadence de production.

Les défauts de surface sont identifiés par l'observation d'ondulations à haute fréquence et de petite amplitude superposées à un jonc central d'extrudat uniforme. Ces ondulations peuvent être périodiques ou apériodiques, avoir différentes amplitudes, différentes fréquences et apparaître comme des vagues ou comme des fissures orientées transversalement à l'écoulement. Malgré tout, les extrudats conservent une section rectiligne en sortie de filière. Ces instabilités d'écoulement surfaciques trouvent leur origine en sortie de filière et sont un phénomène continu et progressif. Il est d'ailleurs important pour l'observation de ces défauts de se placer juste à la sortie de la filière [87–89] et non en aval. En effet, si les observations sont réalisées trop en aval de la zone de création des défauts, une relaxation des contraintes pourra se mettre en place et ainsi minimiser l'ampleur des défauts d'aspect.

L'ensemble de la communauté scientifique s'accorde à dire aujourd'hui que les défauts surfaciques prennent naissance en sortie de filière [89]. Cependant, les théories sur l'origine de cette apparition de défauts sont parfois divergentes. Par exemple, Cogswell [90] envisage une vitesse d'extrusion critique plus qu'une contrainte de cisaillement critique comme l'origine de ces défauts alors que Larson [91] conclue sur l'influence de la forme de la sortie de filière, de la longueur de la filière mais aussi dans certains cas, sur l'influence du matériau de construction de la filière.

D'un point de vue pratique, il existe un consensus pour dire que les défauts d'extrusion (en général) se produisent lorsqu'une contrainte de cisaillement critique τ_c est atteinte. Dans le cas des défauts surfaciques, une réorganisation du profil de vitesse en sortie de filière entraînerait de fortes contraintes élongationnelles. Le développement du défaut « peau de requin » ainsi que la réorganisation du profil de vitesse en sortie de filière sont schématisés sur le figure 1.30 suivante.

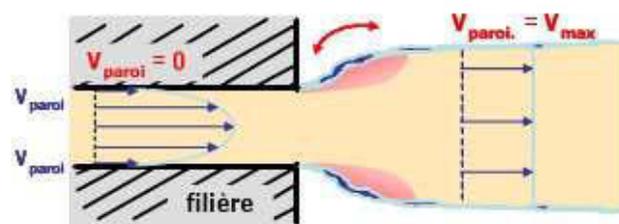


Figure 1.30 : Schéma de la réorganisation du profil de vitesse en sortie de filière et de l'apparition des défauts surfaciques [92].

La vitesse à la paroi est considérée nulle pour l'écoulement du polymère dans la filière, dans laquelle le profil de vitesse est du type Poiseuille. En revanche, dans l'extrudat, le profil de vitesse est uniforme dans tout le volume du jonc. En sortie de filière, il va donc y avoir une réorganisation de ce profil qui se traduit par une forte accélération à la paroi en sortie de filière. Cette forte accélération à la paroi aura pour conséquence une forte extension de la périphérie de l'extrudat et une décélération du cœur du jonc. En d'autres termes, la surface du jonc subit une très forte accélération sur une courte distance en sortie de filière alors qu'au centre, le polymère est ralenti et comprimé. Ces deux phénomènes combinés, s'ils sont suffisamment importants, vont entraîner une déformation du polymère fondu près des parois de la filière. La création d'une simple surface ondulée ou de fissures dues à une rupture de la couche supérieure du jonc va dépendre des propriétés viscoélastiques du polymère fondu.

Ce mécanisme de réorganisation de profil de vitesse et donc l'existence de ces contraintes locales a été confirmé grâce à des clichés de biréfringence [87], [89], [93] et des résultats de simulation numérique [94], [95].

Toutes ces études menées sur la compréhension des défauts d'aspect surfaciques ont pour finalité de les réduire voire de les faire disparaître. Dans ce but, Piau et al. [89] ont retardé l'apparition des défauts sur l'extrudat en ajoutant des tubes de téflon à la sortie de la filière. Toute modification permettant de favoriser le glissement du polymère fondu en sortie de filière comme le changement du matériau utilisé dans la construction de la filière ou le dépôt d'un lubrifiant sur la paroi de la filière est un avancement dans cette recherche d'atténuation des défauts. La figure 1.31 suivante illustre ce phénomène pour l'extrusion d'un polybutadiène [88].

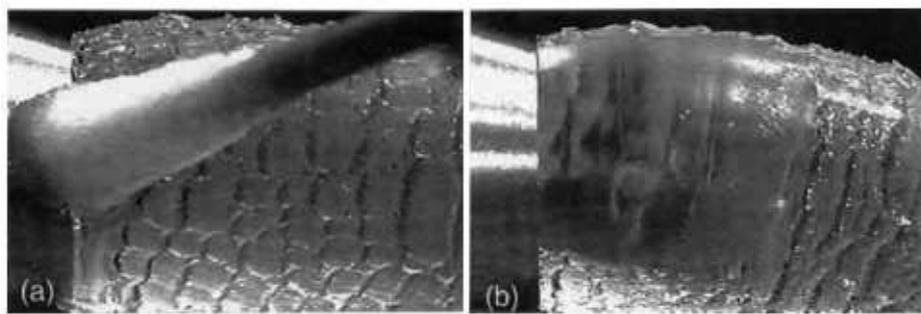


Figure 1.31 : Atténuation du défaut « peau de requin » pour un PB par application d'une solution de savon à la sortie de la filière [88].

Une dernière voie envisagée est l'ajout d'additifs dans le polymère pour supprimer la brusque variation de vitesse en sortie de filière. Ces additifs, ajoutés en très faible quantité, sont par exemple, des lubrifiants ou des polymer processing aids fluorés [89], [92], [95–98].

c. *Défauts volumiques*

Contrairement aux défauts surfaciques qui viennent d'être présentés, les défauts volumiques concernent tous les polymères pour des débits d'extrusion très élevés [85], [86]. Ces défauts sont communément appelés « rupture d'extrudat » ou « gross melt fracture ».

Ces ruptures d'extrudat peuvent avoir un aspect onduleux de forme hélicoïdale, qui peut être très régulière, périodique et avec une surface lisse. Dans d'autres cas, l'extrudat sera tordu et des défauts de surface peuvent venir se superposer. Pour des débits très élevés, un extrudat fortement tordu ou avec un aspect grumeleux et très irrégulier est généralement observé. Dans le cas des déformations volumiques, les extrudats sortent de la filière de façon tourbillonnante avec des variations de diamètre de l'ordre de 10 % et plus [91].

L'autre grande différence avec les défauts surfaciques vient de l'origine de l'apparition des défauts. En effet, contrairement à ce qui a été vu précédemment, les ruptures d'extrudat sont une conséquence d'instabilités d'écoulement en entrée de filière [85], [86], [89], [93]. Plusieurs auteurs s'accordent à dire que l'apparition des défauts volumiques est associée à une valeur critique de la contrainte de cisaillement à la paroi comprise entre 0,1 et 1 MPa [89], [91], [99].

Deux phénomènes différents peuvent apparaître en amont de la filière (dans le réservoir) et être à l'origine des ruptures d'extrudat observées en sortie de filière.

Le premier cas est la formation d'un vortex dans le réservoir. Ce vortex correspond en réalité à des recirculations qui se créent dans le réservoir. En d'autres termes, un écoulement principal de forme conique est observé en direction de l'entrée de la filière et de part et d'autre, c'est un écoulement secondaire qui se met en place, formé par du polymère fondu piégé. La forme du vortex dépend de la nature du polymère fondu étudié comme le montre les images obtenues pour un PEBD, un PEHD et un PS à un même taux de cisaillement apparent.

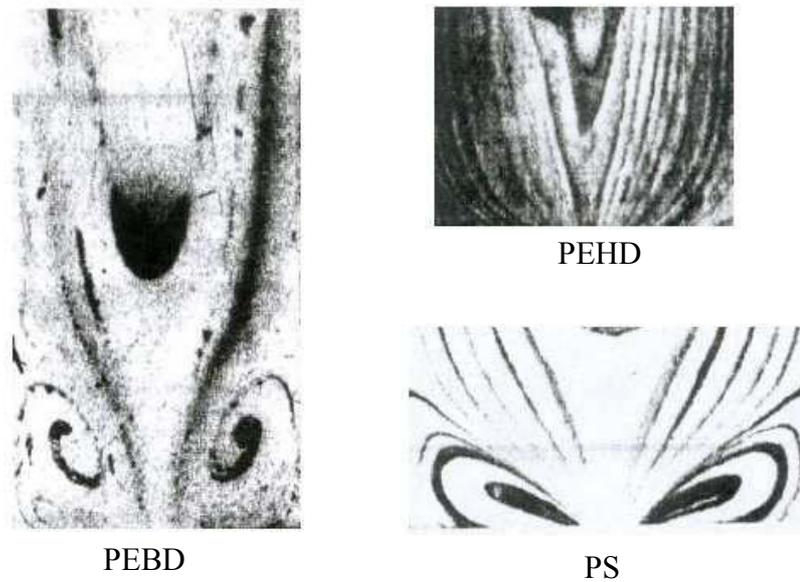


Figure 1.32 : Ecoulement en entrée de filière pour trois polymères différents à un taux de cisaillement fixe de 150 s^{-1} [100].

Ballenger et al. [100], [101] ont également caractérisé la nature de l'écoulement en entrée de filière par la mesure de l'angle α . Cet angle α est défini par les limites de l'écoulement principal par rapport aux recirculations qui se forment. Le schéma présenté sur la figure 1.33 illustre cette mesure.

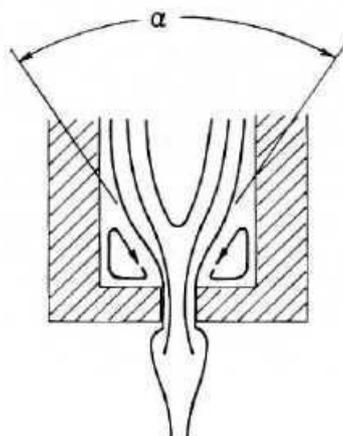


Figure 1.33 : Schéma de définition de l'angle α , caractéristique de l'écoulement principal [100].

D'après les clichés de la figure 1.32, on voit que le PEBD présente l'angle α le plus petit (entre 30 et 50 °). Le PS est défini par un angle α d'environ 90 ° et enfin 130 ° pour le PEHD. Les vortex ainsi formés vont alors se décharger dans l'écoulement principal de façon périodique. Ce phénomène de décharge est schématisé sur la figure 1.34 suivante :

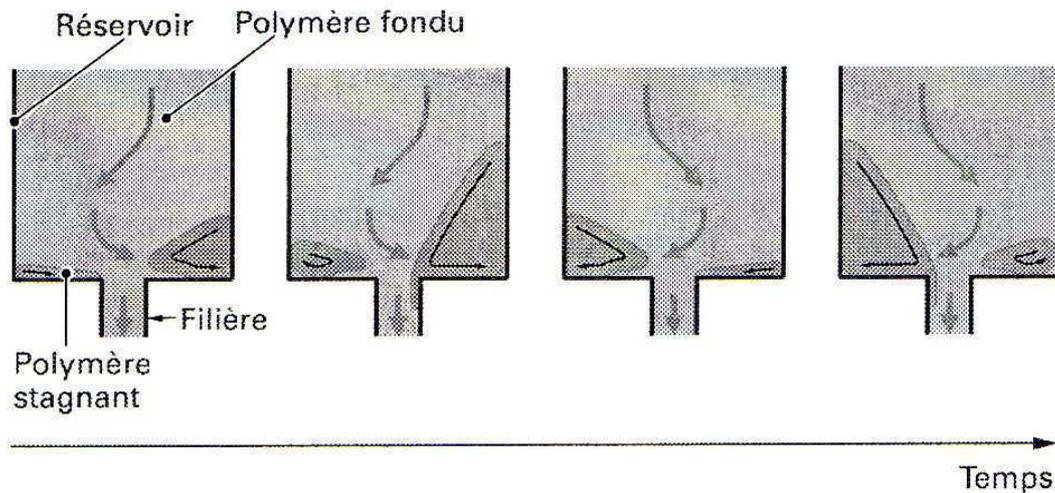


Figure 1.34 : Schématisation d'un écoulement instable avec décharge de vortex dans l'écoulement principal qui conduit à l'apparition de défauts volumiques [102].

Une relation entre l'angle caractéristique α et l'apparition des défauts volumiques peut alors être construite : plus l'angle α est grand, c'est à dire que les aires de polymère stagnant sont petites, plus l'écoulement sera « stable » et moins les défauts d'aspect en sortie de filière seront importants. Cette valeur de l'angle α est donc liée aux propriétés élongationnelles des matériaux. Il faut noter que dans tous les cas, il s'agit d'un écoulement instable.

La deuxième origine possible à ce type de défauts est une instabilité globale de l'écoulement, sans formation de vortex, qui provoque une alimentation irrégulière de la filière par le polymère fondu. Cet écoulement instable se propage alors dans la filière. De nombreux travaux [84], [103], [104] ont abouti à l'observation de clichés de biréfringence qui montre une perte très nette de la symétrie de l'écoulement une fois le défaut volumique initié.

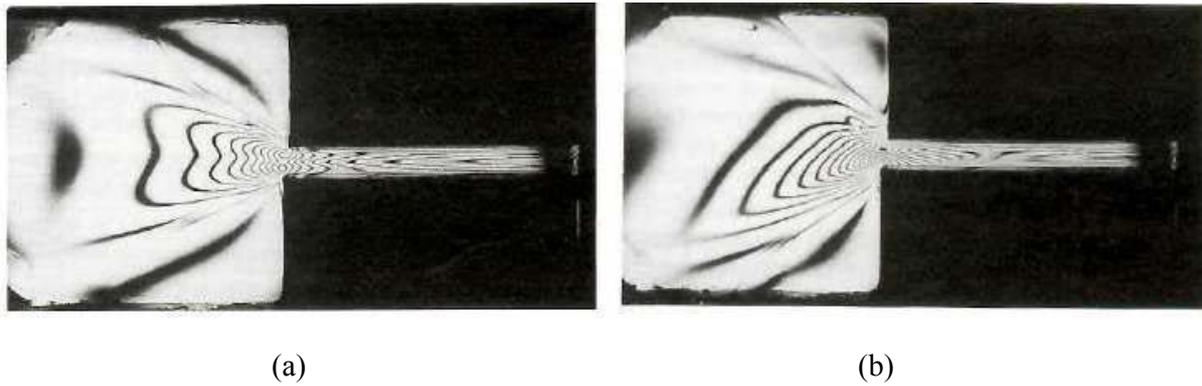


Figure 1.35 : Clichés de biréfringence obtenus pour l'écoulement d'un PS à 200 °C avec un écoulement stable (a) puis un régime instable (b) [84].

Les isochromes permettent de repérer le passage d'un régime stable à un régime instable car il correspond à la perte de symétrie de ces derniers. Sur la figure 1.35 (a), une symétrie quasi parfaite est observée dans le réservoir et cette symétrie est conservée tout au long de la filière. A l'inverse, sur la figure 1.35 (b), cette symétrie a totalement disparu dès le réservoir. La perte d'homogénéité des contraintes perpendiculaires à l'écoulement est à l'origine de cette instabilité. Cette dissymétrie va alors se propager le long de la filière et ainsi créer des défauts d'aspect de l'extrudat en sortie.

Dans les deux cas considérés, la présence de défauts volumiques est liée aux fortes contraintes élongationnelles qui sont créées par la contraction du polymère fondu avant l'entrée dans la filière. Les défauts du type rupture d'extrudat sont donc associés aux propriétés viscoélastiques du polymère fondu étudié. La géométrie convergente de l'ensemble réservoir-filière associée à des différences d'étirement du polymère engendrent des contraintes normales à la trajectoire de l'écoulement. Pour une contrainte normale supérieure à une contrainte critique, la formation d'un vortex pourra être observée. La formation d'un vortex n'entraîne pas directement l'apparition de défauts sur l'extrudat, mais c'est seulement quand le débit est suffisamment élevé et que la filière est courte que l'aspect hélicoïdal est observé sur le jonc.

Une fois encore, toutes les études ont pour finalité de supprimer ces instabilités volumiques. Des améliorations sont observées lorsque le matériau est moins ramifié, lorsque le temps de relaxation est plus court ou encore lorsque la température est élevée [105]. Une des

possibilités qui a été la plus envisagée est de modifier l'angle du convergent à l'entrée de la filière. En d'autres termes, il s'agit de modifier la forme de la filière [104], et l'apparition du défaut rupture d'extrudat ainsi que sa sévérité ont été retardée et diminuée.

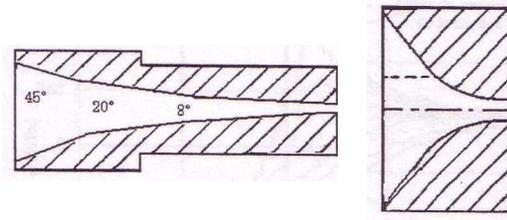


Figure 1.36 : Schémas de filières avec un angle convergent diminué en entrée [105].

Une autre voie, qui a été testée par ces mêmes auteurs [103], consiste à disposer des éléments poreux de type filtres dans la région d'entrée de filière. Leur étude a été menée sur des copolymères de type styrène-butadiène (SBR) et les résultats obtenus sont représentés sur la figure 1.37 suivante :

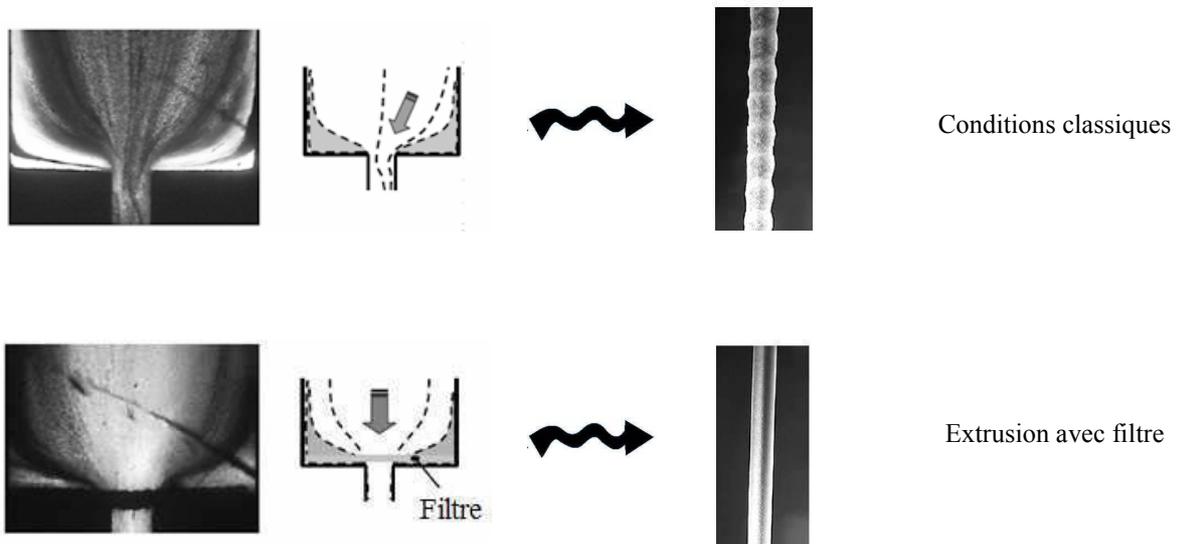


Figure 1.37 : Observation et schématisation des lignes d'écoulement du SBR à 10 s^{-1} et extrudat en sortie de filière ($D = 1 \text{ mm}$ et $L/D = 10$) [103].

La présence du filtre permet de stabiliser les lignes d'écoulement dans le réservoir et surtout de garder la symétrie en générant un cisaillement important à l'entrée de la filière. L'ajout de l'élément poreux en entrée de filière permet de réduire considérablement les défauts d'aspect

de l'extrudat. Ces observations sont en accord avec l'origine de ce type de défaut, à savoir de fortes déformations élongationnelles dans la région d'entrée de filière.

d. Défauts oscillants

Un troisième type de défaut d'aspect peut apparaître dans certains cas au niveau d'une zone instable, comprise entre les branches I et II définies sur la courbe d'écoulement figure 1.29 (a). Ce défaut d'aspect est appelé défaut « bouchon », défaut « oscillant » ou encore le « stick and slip ». Cet aspect particulier de l'extrudat (voir figure 1.28 (d)) est la conséquence d'une succession de glissements et d'adhésions du polymère fondu à la paroi de la filière. La périodicité du défaut dépend du polymère et aussi des conditions d'extrusion.

Ce type d'instabilités d'écoulement trouve son origine dans toute la filière d'extrusion et ce sont les propriétés viscoélastiques du polymère, principalement sa compressibilité, qui vont régir ce phénomène. A un débit donné, la pression augmente dans le réservoir car il entre plus de matière dans la filière qu'il n'en sort. Cette surpression va être régulée par le glissement du polymère à travers la filière (extrudat lisse en sortie). Cette diminution rapide de pression à fort débit entraîne une instabilité à l'entrée de la filière qui va engendrer des défauts volumiques. Le polymère adhère aux parois et la pression augmente de nouveau et des défauts de surface peuvent aussi apparaître à la sortie de la filière. Ce type de défauts d'aspect est facilement repérable sur une courbe d'écoulement car une discontinuité de celle-ci est observée.

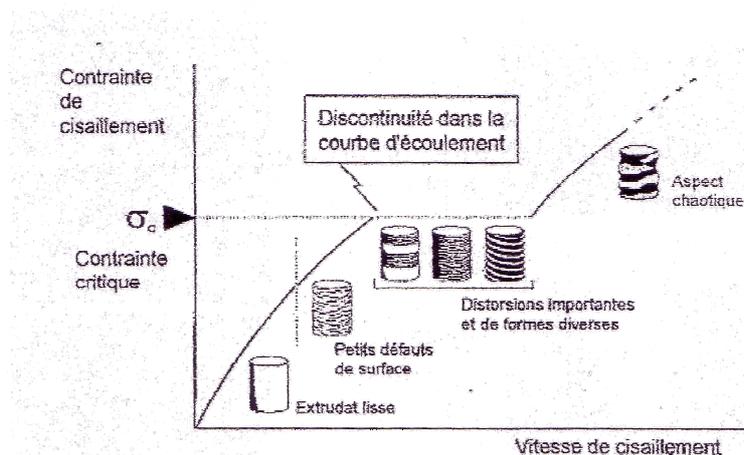


Figure 1.38 : Courbe d'écoulement discontinue avec présence de défaut type « bouchon »

[105].

Le phénomène de « stick and slip » ne présente pas un intérêt industriel majeur car, dans la pratique, les défauts d'aspect surfaciques apparaissent plus tôt lors de l'extrusion d'un polymère thermoplastique.

2. Le gonflement

Lors de l'extrusion de polymères fondus, des défauts d'aspect peuvent apparaître mais un autre phénomène, inévitable, vient se superposer. Le gonflement en sortie de filière ou effet Barus correspond à une augmentation du diamètre du jonc une fois sorti de la filière d'extrusion. Dans le cas d'une filière cylindrique et d'un extrudat cylindrique, le gonflement est défini par la relation suivante :

$$B = \frac{D_e}{D_c}$$

Equation (1.9)

avec D_e : diamètre de l'extrudat

D_c : diamètre de la filière

Le phénomène de gonflement est un phénomène de nature viscoélastique. Durant l'extrusion, le polymère fondu subit d'importantes déformations élongationnelles et de cisaillement. Si ces contraintes ne sont pas évacuées avant la sortie de la filière, un gonflement du jonc est alors observé. En d'autres termes, si la recouvrance des déformations élastiques subies par le polymère n'est pas atteinte dans la zone terminale de la filière, celui-ci va subir un gonflement. Ce phénomène est dû au réarrangement des chaînes macromoléculaires préalablement orientées lors du passage dans la filière.

Les auteurs [105] s'accordent à dire que le gonflement en sortie de filière est le résultat de trois contributions. La première est le gonflement newtonien qui provient du réarrangement du profil de vitesse en sortie de filière. Cette contribution newtonienne représente 12 % du gonflement dans le cas d'une filière cylindrique et 19 % dans le cas d'une filière plate. La seconde provient du recouvrement des déformations élongationnelles subies à l'entrée de la filière et la dernière, du recouvrement des contraintes normales établies dans la filière. La

figure 1.39 suivante schématise les trois contributions responsables du gonflement ainsi que la résultante.

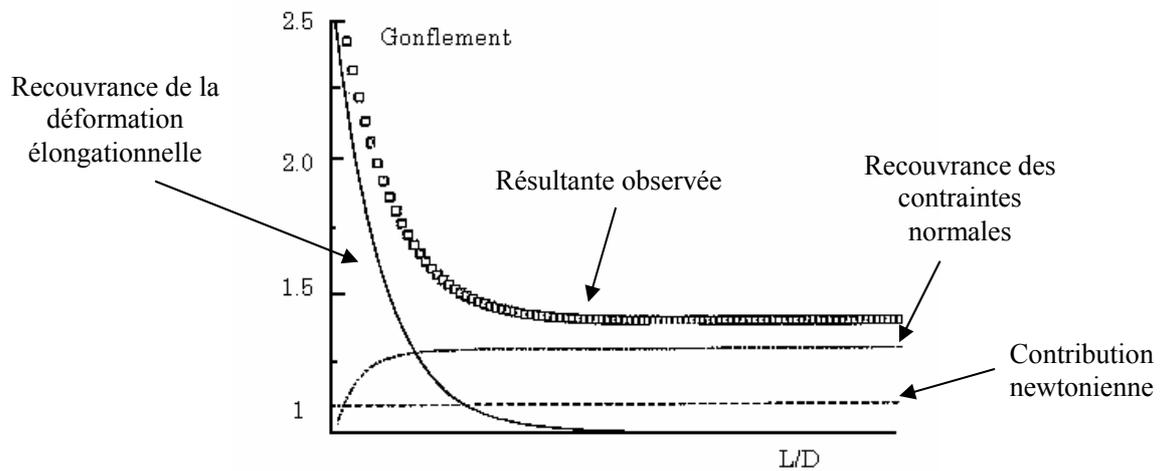


Figure 1.39 : Schématisation des contributions à l'origine du gonflement en sortie de filière et de la résultante observée [105].

Le gonflement a été défini comme la somme de ces différentes contributions [106] selon l'équation (1.10) suivante :

$$B = B_{Newt} + B_{elast} + B_{inelast} + B_{relax}$$

Equation (1.10)

avec B_{Newt} : gonflement newtonien (valeur = 0,12 dans le cas d'une filière cylindrique)

B_{elast} : gonflement élastique dû à la suppression des contraintes de cisaillement à la paroi en sortie de filière

$B_{inelast}$: gonflement inélastique

B_{relax} : gonflement dû à la recouvrance de la déformation élongationnelle.

Différents paramètres influent sur le gonflement comme la géométrie de la filière : le gonflement est plus important pour une filière courte que pour une filière longue, et plus généralement, le gonflement diminue quand le rapport entre la longueur et le diamètre de la filière (L/D) augmente. L'angle d'entrée de la filière au niveau du réservoir a quant à lui très peu d'effet sur le gonflement. Enfin, ce phénomène augmente avec le gradient de vitesse de cisaillement. Portal et al. [3] ont observé ce phénomène sur deux types d'élastomères, le

caoutchouc naturel (NR) et un polybutadiène (PB). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :

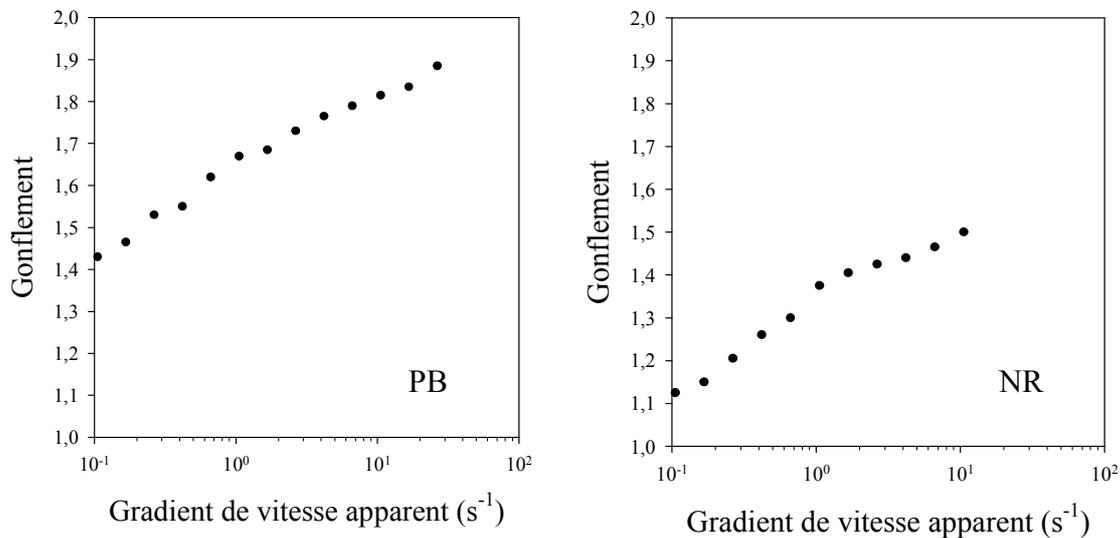


Figure 1.40 : Gonflement en sortie de filière pour deux élastomères non chargés [3].

3. Effet de l'introduction de charges sur les défauts d'extrusion

De nombreux auteurs ont étudié l'influence de l'introduction de charges sur les défauts d'extrusion évoqués précédemment. Des charges de type carbonate de calcium [107], argile [108] ou encore nitrure de bore [109], [110] ont tendance à retarder l'apparition du défaut type rupture d'extrudat et même à supprimer le défaut « peau de requin » dans certains cas. Les charges « facilitent » l'extrusion de ces polymères et peuvent être considérées comme des « processing aid ». Le graphique présenté sur la figure 1.41 suivante montre l'effet de l'introduction de 0,5 % en masse de nitrure de bore dans du polyéthylène (PE) observé par Lee et son équipe [109].

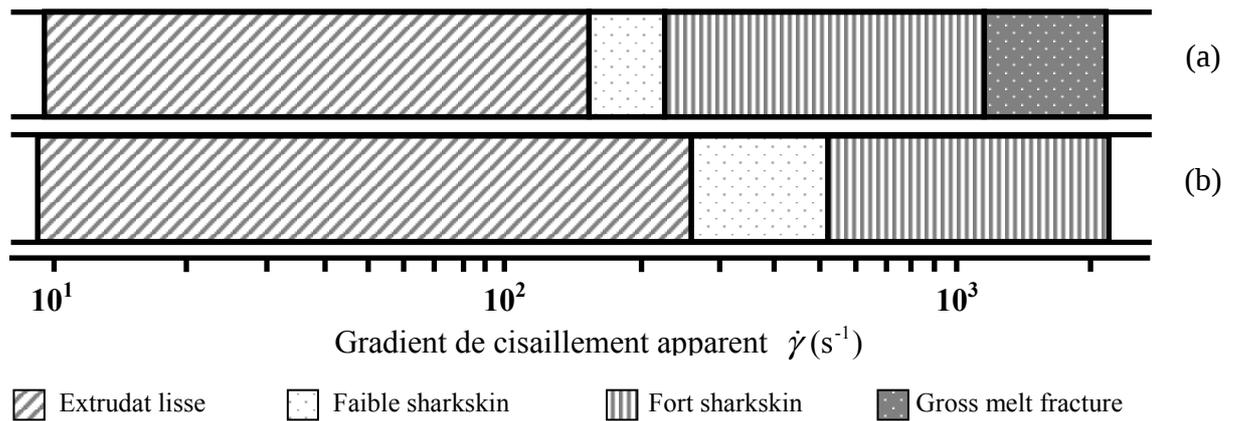


Figure 1.41 : Effet du nitrure de bore sur les défauts d'extrusion de PE : sans ajout de nitrure de bore (a) et avec (b).

L'apparition du défaut « peau de requin » est déplacée d'un gradient de cisaillement de 150 s^{-1} à 280 s^{-1} et la disparition de la rupture d'extrudat est observée. L'introduction de charges dans la matrice aurait pour effet de diminuer les contraintes de cisaillement apparentes à la paroi grâce à un dépôt des charges qui provoque ainsi un glissement. D'autres auteurs ont étudié ce phénomène, en particulier l'effet du noir de carbone sur les élastomères [3]. L'introduction du noir de carbone à 33 % en masse dans du polybutadiène (PB) et du caoutchouc naturel (NR) a été étudiée. L'apparition des défauts surfaciques et volumiques n'est pas réellement retardée par l'introduction de la charge mais elle intervient pour des contraintes de cisaillement plus élevées. Le tableau suivant résume les résultats obtenus par Portal et al. :

NR (% en masse)	PB (% en masse)	CB (pce)	σ_{crit} (MPa)	$\dot{\gamma}_{[1]}$ (s^{-1})	$\dot{\gamma}_{[2]}$ (s^{-1})
0	100	0	0.37	2.5	40
0	100	50	1.20	2.5	10
100	0	0	0.48	-	16
100	0	50	1.93	0.1	100

avec $\dot{\gamma}_{[1]}$: le gradient de cisaillement apparent d'apparition des défauts surfaciques

$\dot{\gamma}_{[2]}$: le gradient de cisaillement apparent d'apparition des défauts volumiques

Figure 1.41 : Influence du noir de carbone (CB) sur les conditions d'apparition des défauts d'extrusion pour le NR et le PB [3].

Cette augmentation de la contrainte de cisaillement apparente pour l'apparition des défauts d'aspect est attribuée à l'augmentation de viscosité du fait de la présence des charges.

D'autres études se sont intéressées à l'influence des charges sur le gonflement de l'extrudat en sortie de filière [107], [111], [112]. Tous s'accordent sur la diminution du gonflement de l'extrudat avec l'augmentation du taux de charge. En reprenant l'exemple des élastomères PB et NR étudiés par Portal et al. [3], cette diminution du gonflement est très nettement observée.

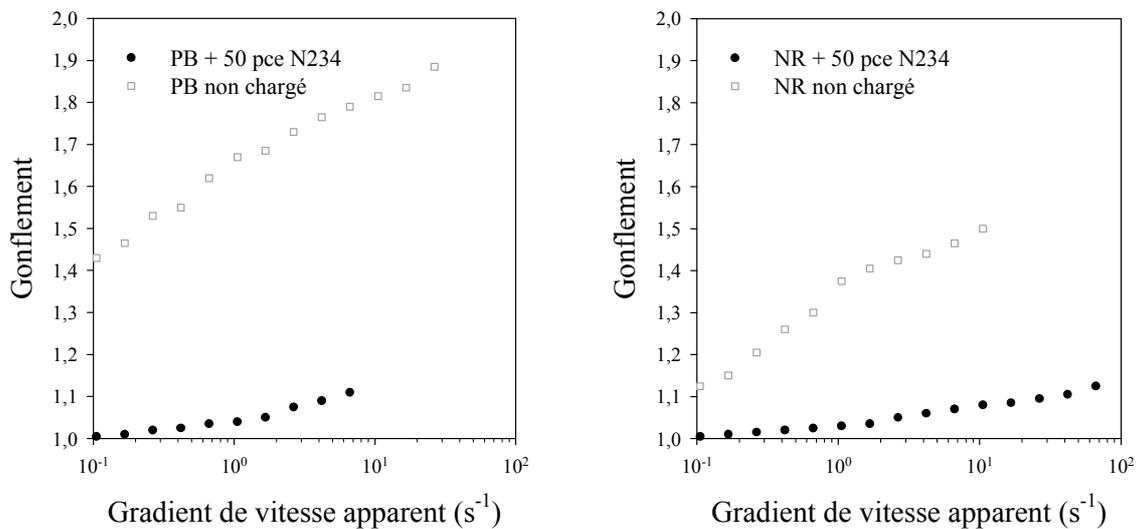


Figure 1.42 : Effet de l'introduction du CB sur le gonflement en sortie de filière du PB et du NR ($L/D = 5$, $D = 2$ mm et $T = 100$ °C) [3].

Cette diminution du gonflement avec le taux de noir de carbone peut avoir plusieurs origines. Des interactions peuvent se créer entre le polymère et la charge par l'intermédiaire des fonctions chimiques se trouvant à la surface de la charge. Ces interactions vont conduire à une diminution de la recouvrance élastique et donc une diminution du gonflement [111]. L'augmentation de la viscosité due à l'introduction de charge dans le polymère peut aussi être à l'origine de cette diminution du gonflement [113].

IV. Synthèse de l'étude bibliographique

Dans le but d'établir une relation la plus bijective possible entre la structure des mélanges d'élastomères chargés en noir de carbone et leur comportement en extrusion, plusieurs étapes seront nécessaires. Cette première partie dresse un bilan des différentes techniques utilisées et observations déjà faites pour des études plus ou moins similaires, portant sur l'une des étapes qui sera nécessaire à notre étude.

La première étape de cette étude sera de caractériser la morphologie des mélanges d'élastomères, non chargés et non vulcanisés. De nombreux auteurs ont reporté leurs méthodes d'analyse, très variées, qui permettent d'identifier la morphologie des mélanges de polymères incompatibles. Avec l'aide de ces techniques déjà connues, mais également de nouveaux moyens de caractérisation, une cartographie des morphologies de mélanges binaires d'élastomères devra être établie sur l'ensemble du domaine de composition.

Dans un second temps, une charge du type noir de carbone sera introduite dans les mélanges d'élastomères précédemment étudiés. L'influence de la charge sur la morphologie sera étudiée puis la détection de la localisation de la charge fera l'objet de nombreuses analyses. Les outils décrits dans la littérature seront complétés et adaptés aux matériaux étudiés ici.

Enfin, dans une dernière partie, ce sont les défauts d'extrusion de ces mélanges d'élastomères chargés en noir de carbone qui seront observés via une simulation d'extrusion en rhéométrie capillaire. Les défauts décrits dans la littérature seront identifiés sur nos mélanges et un lien entre l'apparition de ces défauts et les structures des mélanges devrait pouvoir être établi.

Chapitre 2

Matériaux et procédures expérimentales

I. Généralités sur les matériaux étudiés

1. Le caoutchouc naturel (NR)

Le caoutchouc naturel (natural rubber NR) est issu de la coagulation du latex de l'Hevea Brasiliensis. Cet hévéa est originaire d'Amazonie mais on en trouve des plantations en Asie du Sud-Est (Malaisie, Indonésie, Thaïlande) et en Afrique (Libéria, Nigéria, Côte d'Ivoire).

La structure du NR est constituée successivement d'un groupe initial, de deux unités isoprène en configuration trans, d'une longue séquence d'unités isoprène en configuration cis et d'un groupe terminal .

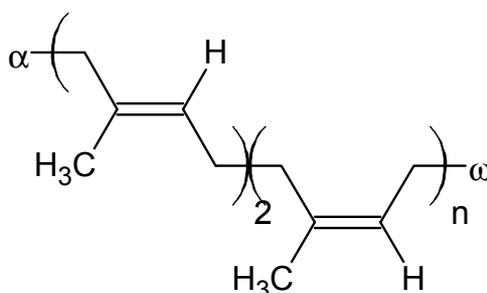


Figure 2.1 : Structure du caoutchouc naturel [114–116].

Tanaka et al. [114] ont proposé, en se basant sur l'analyse du processus de biosynthèse du caoutchouc naturel, un groupe diméthylallyle pour le groupement initial α et un groupe hydroxyle ou ester pour le groupement terminal ω .

La présence de fonctions chimiques spécifiques et d'impuretés dans le caoutchouc naturel constitue la principale différence entre l'élastomère issu de la coagulation du latex d'hévéa et le polyisoprène synthétique.

Les fonctions chimiques spécifiques identifiées dans le caoutchouc naturel sont principalement des fonctions lactone [117], des fonctions ester [118], [119], des fonctions époxyde [120] et des fonctions aldéhydes [119], [121].

Les impuretés, en particulier les protéines, vont induire un module élastique plus élevé pour le caoutchouc naturel que pour le synthétique [117]. Le tableau 2.2 suivant donne une composition typique du caoutchouc naturel :

Composition	Fraction massique (%)
Particules de caoutchouc	93.7
Lipides	3.4
Protéines	2.2
Carbohydrates	0.4
Autres	0.3

Figure 2.2 : Composition du caoutchouc naturel [122].

La présence de microgels dans le caoutchouc naturel s'explique par la possibilité qu'ont les protéines à se lier aux fonctions anormales.

Du point de vue des propriétés, le NR vulcanisé présente une résilience et une élasticité très élevée ainsi qu'une résistance élevée à la rupture, à l'abrasion et à la déchirure. Sa bonne adhésion aux métaux et aux textiles ainsi que sa large plage d'utilisation en température (-50 °C à 70 °C) en font un matériau incontournable dans la fabrication des pneumatiques.

2. Le polybutadiène (BR)

Le polybutadiène (ou butadiene rubber BR) est un élastomère synthétique formé par polymérisation du monomère 1,3-butadiène. Cette polymérisation est une addition en position 1,2 (formation de l'isomère vinyl-1,2) ou en position 1,4 qui conduit à deux configurations : cis-1,4 et trans-1,4.

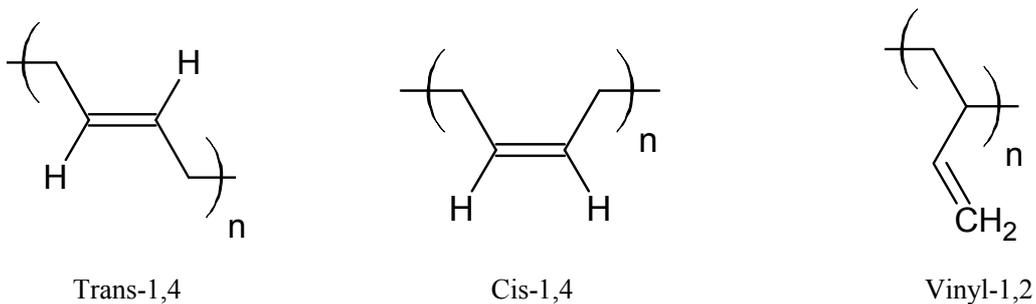


Figure 2.3 : Différentes microstructures du polybutadiène.

La microstructure obtenue dépend fortement de la nature du catalyseur utilisé [123]. L'isomère majoritairement cis-1,4, qui est le plus utilisé dans le domaine des pneumatiques, est obtenu par polymérisation en solution selon un procédé Ziegler-Natta avec des catalyseurs

à base d'organométalliques de titane, de cobalt, de néodyme. La microstructure sera légèrement différente en fonction du catalyseur. Les propriétés du BR sont fortement liées à sa microstructure et vont donc varier selon la nature du catalyseur utilisé.

Le polybutadiène utilisé dans ce projet est le BR CB22 produit par Lanxess (Bayer). Il s'agit d'un BR à haute teneur en isomère cis-1,4 (98 %) obtenu par catalyse à base de néodyme.

Le BR, une fois vulcanisé, est un élastomère reconnu pour ses propriétés d'élasticité, de résilience, de résistance à l'abrasion et à la propagation de fissures. Il présente également une bonne tenue à basse température. Par contre, il est également reconnu pour sa mauvaise adhérence sur une surface mouillée, sa faible résistance au déchirement, à l'ozone et à la chaleur [124]. Ces points faibles au niveau des propriétés rendent donc nécessaires la formulation et le mélange du BR avec d'autres élastomères, comme le caoutchouc naturel ou encore le copolymère de styrène-butadiène.

3. Le copolymère de styrène-butadiène (SBR)

Le copolymère SBR (styrene butadiene rubber) est un élastomère synthétique très couramment utilisé dans le domaine des pneumatiques. C'est un copolymère statistique formé d'unités styrène et butadiène. Son taux de styrène varie de 15 à 40 % et on retrouve les trois configurations possibles du polybutadiène : vinyl-1,2, cis-1,4 et trans-1,4. Le SBR utilisé pour cette étude est fourni par la société Michelin et est repéré par le nom de SBR 25E. Sa composition est la suivante :

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

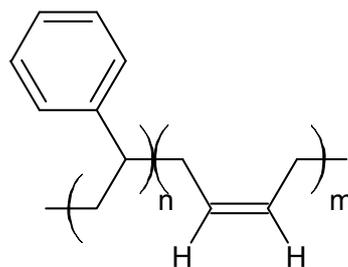


Figure 2.4 : Structure du copolymère de styrène-butadiène.

Le SBR 25E utilisé dans cette étude présente une structure de type étoilé et non linéaire. Le SBR peut être synthétisé suivant une polymérisation radicalaire (émulsion à chaud) ou suivant une polymérisation anionique (solution avec butyle lithium comme amorceur). La structure obtenue dépendra de la synthèse.

Le SBR est un élastomère principalement caractérisé par une bonne résistance à l'abrasion et aux flexions et une bonne tenue au vieillissement (oxygène et ozone).

4. Le noir de carbone

Le noir de carbone utilisé dans cette étude est le noir de grade N234. Ce noir est produit par Degussa AG. Les principales caractéristiques de cette charge sont répertoriées dans le tableau 2.5 suivant :

Propriétés	N234
BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	115-125
DPB ($\text{cm}^3/100\text{g}$)	120-130
Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	119
Densité à 20 °C ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,7-1,9

Figure 2.5 : Principales caractéristiques du noir de carbone utilisé dans cette étude.

II. Propriétés des élastomères étudiés

Il s'agit dans cette partie de caractériser nos matériaux du point de vue structure chimique et propriétés physico-chimiques à l'aide de plusieurs techniques.

1. Chromatographie d'exclusion stérique

Une chromatographie d'exclusion stérique avec une triple détection (réalisée par la société Michelin) a permis de déterminer leur masse molaire. L'appareil utilisé est une chaîne chromatographique " WATERS Alliance ". Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane (THF), le débit est de $0,7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ et la température du système est de 35°C . Un jeu de quatre

colonnes POLYMER LABORATORIES en série est utilisé (deux " Mixed A LS " de gamme de masse molaire = 2000 à 40 000 000 g.mol⁻¹ et deux " Mixed B LS " de gamme de masse molaire = 500 à 10 000 000 g.mol⁻¹). Le système de détection utilisé, le " TDA 302 de VISCOTEK ", est composé d'un réfractomètre différentiel, d'un viscosimètre différentiel et d'un détecteur de diffusion de la lumière à 90°. Pour ces trois détecteurs, la longueur d'onde est de 670 nm. Pour le calcul des masses molaires moyennes, la valeur de l'incrément d'indice de réfraction dn / dC de la solution de polymère dans le THF à 35 °C et à 670 nm est de 0,132 mL.g⁻¹ pour le BR et de 0,137 mL.g⁻¹ pour le SBR. Le logiciel d'exploitation des données est le système " OMNISEC de VISCOTEK ". Les résultats des masses molaires vraies (pas d'étalonnage) obtenus sont les suivants :

Elastomère	Mn en g.mol⁻¹	Mw en g.mol⁻¹	Ip (Mw/Mn)
BR	199 000	488 000	2,5
SBR	110 000	190 000	1,7

Figure 2.6 : Masses molaires mesurées pour le BR et le SBR.

2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les trois élastomères ont été analysés en calorimétrie différentielle à balayage (DSC Q10 de chez TA Instruments) sous un flux d'hélium entre -170 °C et 100 °C. Ces analyses ont permis d'obtenir les températures des différentes transitions thermiques des matériaux. Les thermogrammes obtenus sont présentés sur la figure 2.7 suivante :

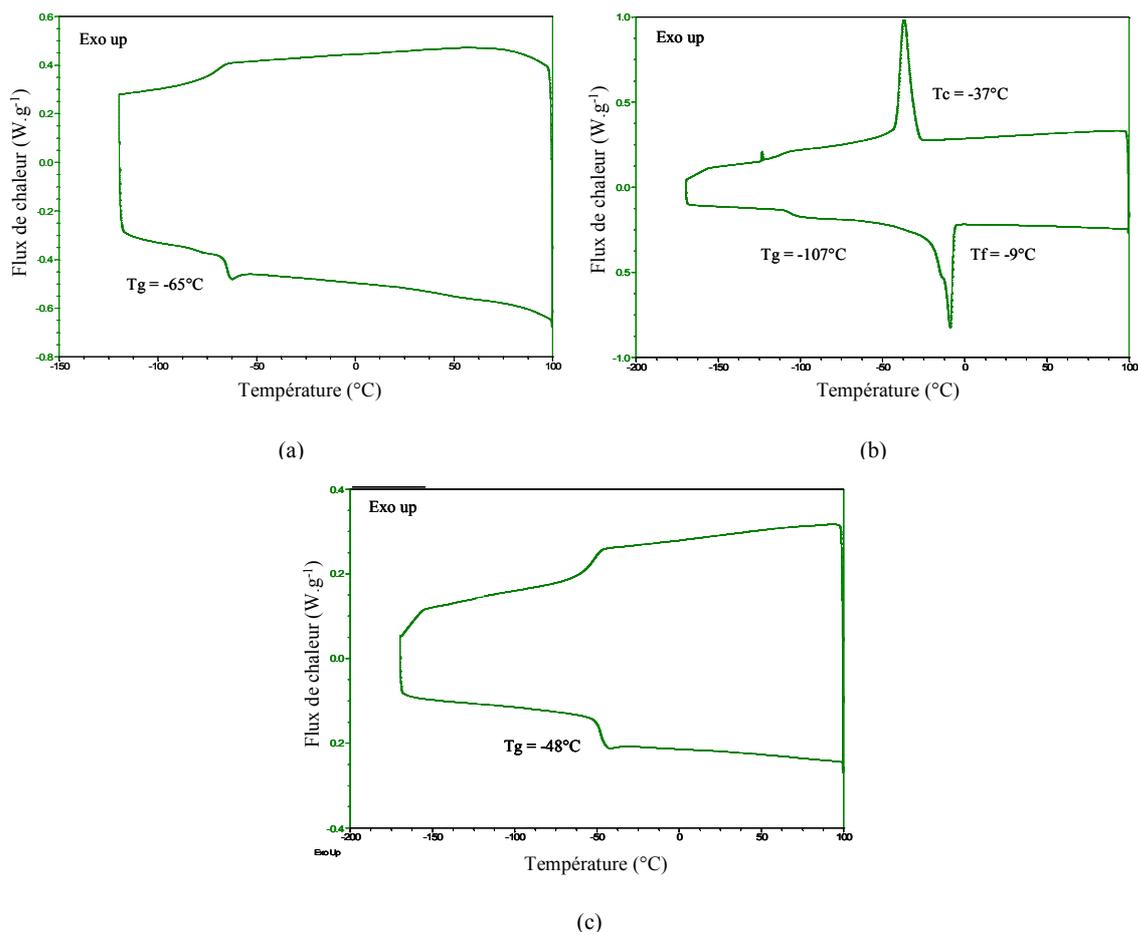


Figure 2.7 : Thermogrammes DSC obtenus pour : (a) le NR, (b) le BR et (c) le SBR.

Le caoutchouc naturel NR est un polymère amorphe avec une température de transition vitreuse T_g mesurée à $-65^{\circ}C$. Le SBR apparaît aussi comme un polymère amorphe avec une T_g mesurée à $-48^{\circ}C$. Le polybutadiène est quant à lui un polymère semi-cristallin avec une T_g mesurée à $-107^{\circ}C$, une température de cristallisation T_c mesurée lors du refroidissement de l'échantillon à $-37^{\circ}C$ et enfin une température de fusion T_f mesurée lors du réchauffement de l'échantillon à $-9^{\circ}C$. Le tableau suivant résume toutes les transitions thermiques mesurées en DSC :

	$T_g (^{\circ}C)$	$T_c (^{\circ}C)$	$T_f (^{\circ}C)$
NR	-65		
BR	-107	-37	-9
SBR	-48		

Figure 2.8 : Températures mesurées en DSC des transitions thermiques des élastomères étudiés.

3. Analyses spectrométriques mécaniques

a. A l'état fondu

Le comportement sous cisaillement dynamique des élastomères natifs n'ayant subi aucun traitement au préalable (en particulier, ils n'ont pas subi de passage en mélangeur interne) est analysé par rhéologie à l'état fondu. Les mesures sont réalisées dans un rhéomètre à déformation imposée type ARES (voir description plus précise dans la suite du chapitre), en configuration plan-plan avec des plateaux de 25 mm de diamètre et un entrefer fixé à 2 mm. Le comportement sous cisaillement est analysé à 80 °C, avec une déformation de 1 %, dans une gamme de fréquence de 0,01 à 100 rad.s⁻¹. Ces analyses sont effectuées dans le domaine de viscoélasticité linéaire des polymères, précédemment déterminé par des balayages en déformation. L'évolution du module de conservation G' et de la viscosité complexe η^* de chaque élastomère est présentée sur la courbe 2.9 suivante :

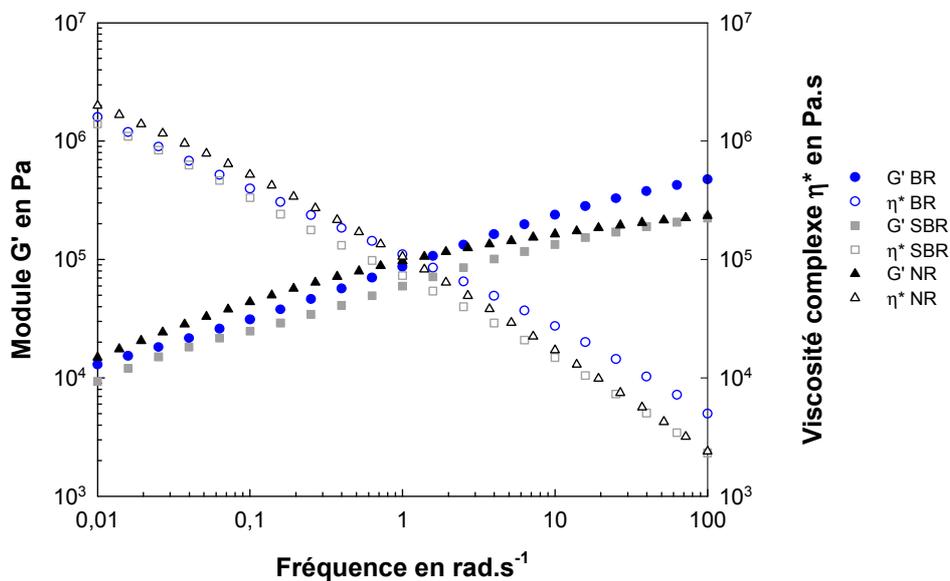
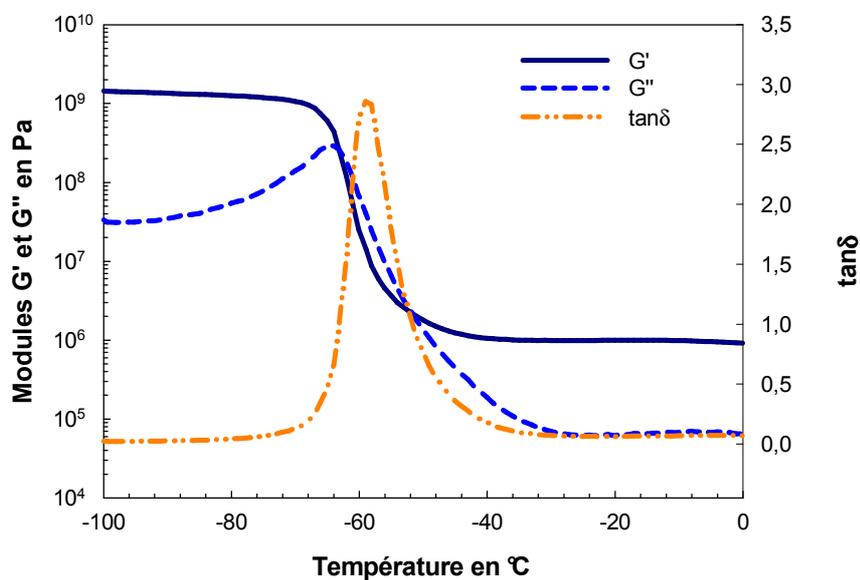


Figure 2.9 : Modules de conservation G' et viscosités complexes η^* à 80 °C des trois élastomères étudiés.

Une grande similarité des comportements du SBR et du NR est observée à haute fréquence alors qu'à basse fréquence, ce sont les comportements du NR et du BR qui sont plus proches. Ces analyses à l'état fondu permettent de déterminer les rapports d'élasticités et de viscosités à 16 s^{-1} pour les mélanges BR / SBR : $G'_{\text{BR}} / G'_{\text{SBR}} = 1,84$ et $\eta^*_{\text{BR}} / \eta^*_{\text{SBR}} = 1,91$, ainsi que pour les mélanges NR / SBR: $G'_{\text{NR}} / G'_{\text{SBR}} = 1,16$ et $\eta^*_{\text{NR}} / \eta^*_{\text{SBR}} = 1,1$. Ces rapports d'élasticités et de viscosités montrent bien que les trois matériaux étudiés sont très similaires.

b. A l'état solide

Les élastomères sont également analysés en rhéologie à l'état solide sur un rhéomètre à déformation imposée de type ARES en configuration torsion rectangulaire. Les échantillons sont soumis à un balayage en température de -130 °C à 0 °C pour le BR et de -100 °C à 0 °C pour le SBR et le NR. Les analyses se font à déformation imposée à 1 % et les transitions subies par le matériau sont alors observées. La figure 2.10 suivante montre les résultats obtenus par analyse spectrométrique à l'état solide.



(a)

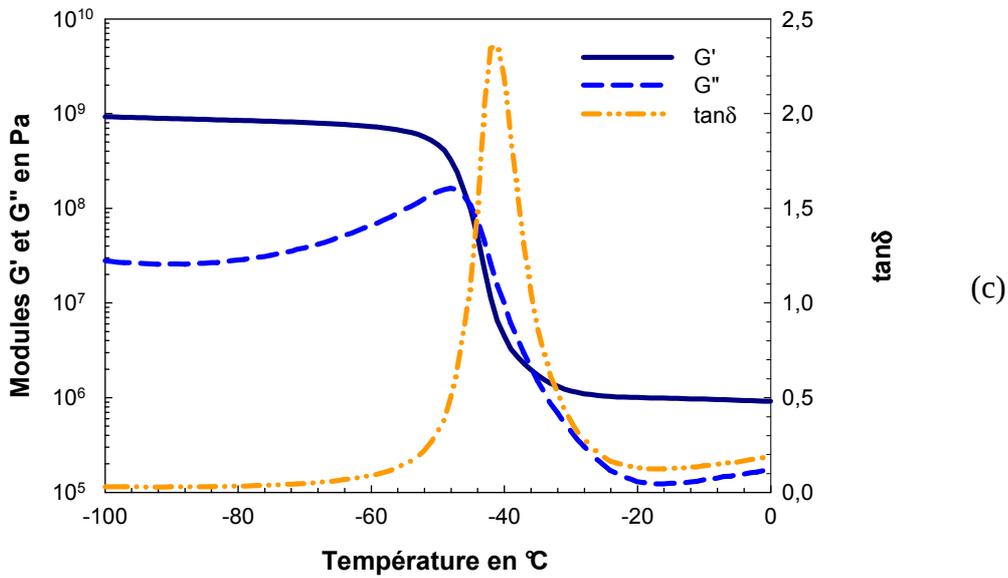
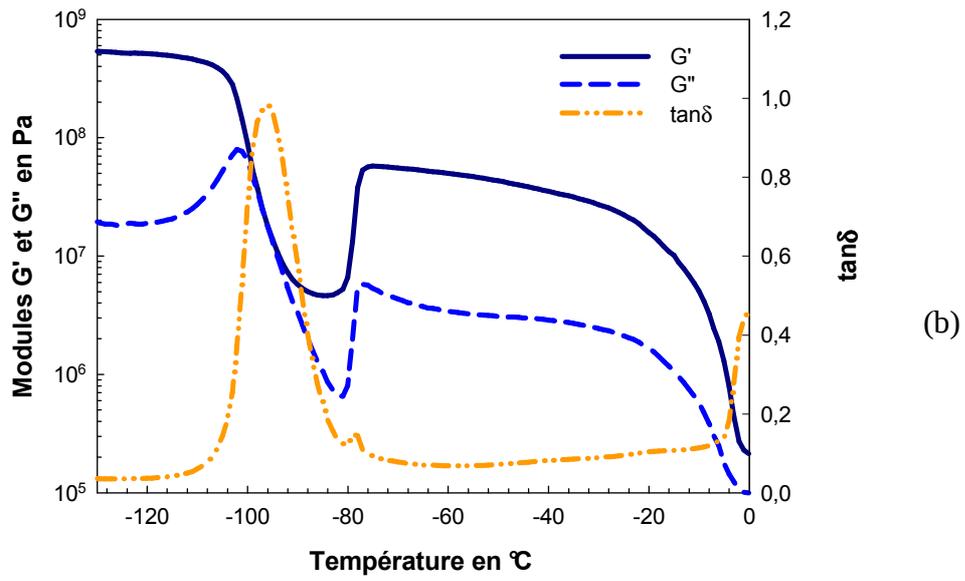


Figure 2.10 : Evolution des modules G' et G'' et de $\tan\delta$ en fonction de la température pour le NR (a), le BR (b) et le SBR (c).

Les comportements du NR et du SBR sont relativement similaires puisqu'une seule transition est observée pour ces deux élastomères. Cette transition est repérée par la forte diminution des valeurs des modules G' et G'' ainsi que par le pic de $\tan\delta$. Cette relaxation correspond à la

transition α des polymères. Cette température de transition α , notée T_α , est très souvent, par abus de langage, assimilée à la transition vitreuse T_g . Les analyses donnent donc une T_α NR = -59 °C et T_α SBR = -42 °C. Ces températures sont mesurées sur le pic de $\tan\delta$. Un comportement différent est observé pour le BR puisque deux transitions sont repérées. La première est la transition α avec une forte diminution des valeurs de G' et G'' et un pic de $\tan\delta$. La seconde transition est repérée tout de suite après, avec un second pic de $\tan\delta$, beaucoup moins important, et une remontée des valeurs des modules. Cette relaxation est associée à la cristallisation du BR. Le caractère semi cristallin du BR est donc retrouvé par ces analyses de spectroscopie à l'état solide avec une T_α BR = -96 °C et une T_c BR = -78 °C. Là encore, la mesure de T_c s'effectue sur le pic de $\tan\delta$. La valeur de la température de cristallisation du BR est différente de celle mesurée en DSC mais cette différence s'explique par le fait qu'en DSC, elle est mesurée en descente de température et en rhéologie à l'état solide, la mesure est faite en montée de température.

4. Bilan

Les trois élastomères étudiés ici présentent des structures chimiques très proches, en particulier pour le SBR et le BR puisque seulement 25 % de styrène les différencient. Le caoutchouc naturel se démarque par la présence de fonctions chimiques spécifiques du type aldéhyde, lactone, etc... sur la chaîne principale.

Le BR est un polymère semi-cristallin puisque des températures de cristallisations sont mesurées en DSC et en analyse spectroscopique à l'état solide. En revanche, le NR et le SBR sont des polymères amorphes. Les analyses en cisaillement montrent des comportements très proches pour les trois matériaux.

Les principales caractéristiques de ces trois élastomères sont résumées dans le tableau 2.10 suivant :

<i>Elastomère</i>	NR	BR	SBR
<i>Nom commercial</i>		PB CB22	SBR 25E
<i>Fournisseur</i>	Michelin	Bayer	Michelin
<i>Densité à 20 °C (g.cm⁻³)</i>	0,918	0,95	0,938
<i>Mn vraie (g.mol⁻¹)</i>	-	199 000	110 000
<i>Mw vraie (g.mol⁻¹)</i>	-	488 000	190 000
<i>Ip vrai</i>	-	2,5	1,7
<i>Tf (°C)</i>	-	-9	-
<i>Tc (°C)</i>	-	-37	-
<i>Tg (°C)</i>	-65	-107	-48
<i>Ta (°C)</i>	-59	-96	-42
<i>Tc solide (°C)</i>	-	-78	-

Figure 2.11 : Principales caractéristiques des élastomères étudiés.

III. Méthodes expérimentales

Dans cette étude, il s'agit de déterminer la morphologie adoptée par des coupages d'élastomères. Dans ce but, plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées en se basant sur celles rapportées par les différents auteurs dans la bibliographie.

1. Réalisation des mélanges

Les deux types de coupages, à savoir NR / SBR et BR / SBR, sont réalisés en phase fondue dans un mélangeur interne de type HAAKE Rheomix 600. Le mélangeur est équipé de rotors de type « roller rotors ».

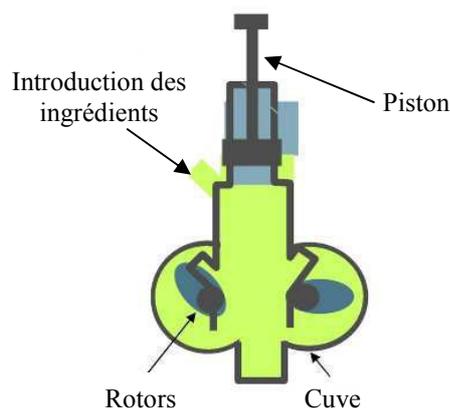


Figure 2.12 : Mélangeur HAAKE Rheomix 600 et schéma de fonctionnement d'un mélangeur interne.

La température est régulée grâce à un système d'air comprimé. La plage de températures accessibles s'étend de l'ambiante à 400 °C et la vitesse des rotors peut aller jusqu'à 200 rotation par minute (rpm). Le volume de la chambre de ce mélangeur interne est de 70 cm³.

2. Extraction sélective

L'extraction sélective est une méthode employée pour caractériser la morphologie des mélanges de polymères par de nombreux auteurs. Elle repose sur l'existence d'un couple de solvants sélectifs : un solvant devant dissoudre totalement un polymère du mélange sans interagir avec l'autre et vice-versa.

La première étape consiste à trouver un couple de solvants sélectifs. Afin d'avoir une base de travail pour cette dissolution sélective, des diagrammes ont été construits à partir des paramètres de solubilité.

La notion de paramètre de solubilité a été introduite en 1950 par Joel H. Hildebrand [125]. Ce paramètre de solubilité, qui propose une valeur numérique pour la notion de solubilité, correspond à la racine carrée de la densité d'énergie cohésive. Le système le plus utilisé aujourd'hui consiste à diviser ce paramètre de solubilité δ de Hildebrand en trois composantes. Ces trois composantes dites paramètres de Hansen ont été introduites en 1966 par Charles M.

Hansen [125]. Le paramètre global δ est donc divisé en trois composantes correspondant aux forces de dispersion, aux liaisons hydrogène et aux interactions polaires.

On a alors la relation suivante :

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

Equation (2.1)

On peut ensuite construire un modèle en trois dimensions et cartographier les différents solvants et polymères que l'on souhaite solubiliser.

Un graphique en deux dimensions a d'abord été construit pour avoir une première idée des solvants à utiliser : δ_p en fonction de δ_h .

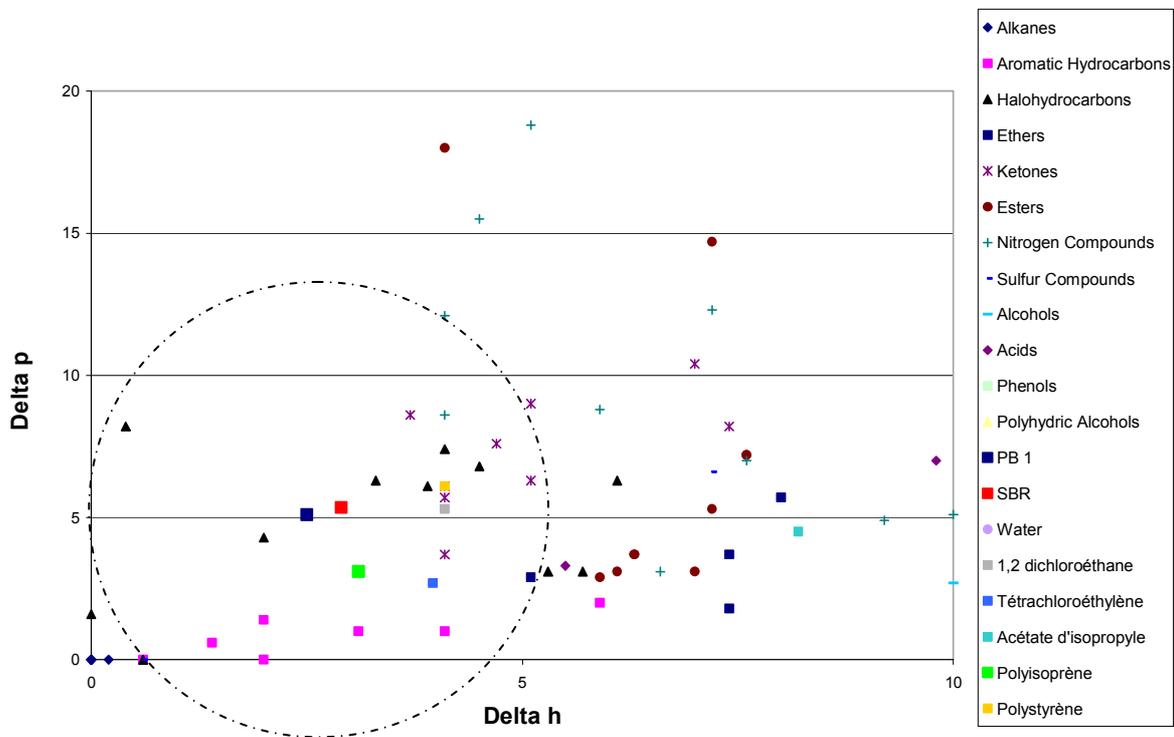


Figure 2.13 : Diagramme de Hansen avec BR, SBR et NR.

Si l'on place les coordonnées du polymère que l'on veut dissoudre sur ce diagramme, on peut ensuite tracer sa sphère (ou cercle) de solvation grâce à l'équation suivante :

$$D_{(s-p)} = [4(\delta_{ds} - \delta_{dp})^2 + (\delta_{ps} - \delta_{pp})^2 + (\delta_{hs} - \delta_{hp})^2]^{1/2}$$

Equation (2.2)

avec $D_{(s-p)}$: distance entre le solvant et le centre de la sphère de solubilité

δ_{xs} : composantes de Hansen relatives au solvant

δ_{xp} : composantes de Hansen relatives au polymère

Les solvants se trouvant dans cette sphère de solubilité doivent dissoudre le polymère considéré.

Afin d'améliorer nos recherches de solvants, en introduisant le troisième paramètre, nous avons construit un graphique de Teas. Ce diagramme est construit avec les paramètres de solubilité de Hansen mais sous leur forme fractionnelle.

$$f_d = \frac{\delta_d}{\delta_d + \delta_p + \delta_h} \quad f_p = \frac{\delta_p}{\delta_d + \delta_p + \delta_h} \quad f_h = \frac{\delta_h}{\delta_d + \delta_p + \delta_h}$$

Equation (2.3)

Dans ce cas, on a $f_d + f_p + f_h = 100$. On peut ainsi construire un diagramme triangulaire, empirique, mais très utile et utilisé pour connaître la solubilité de différents solvants.

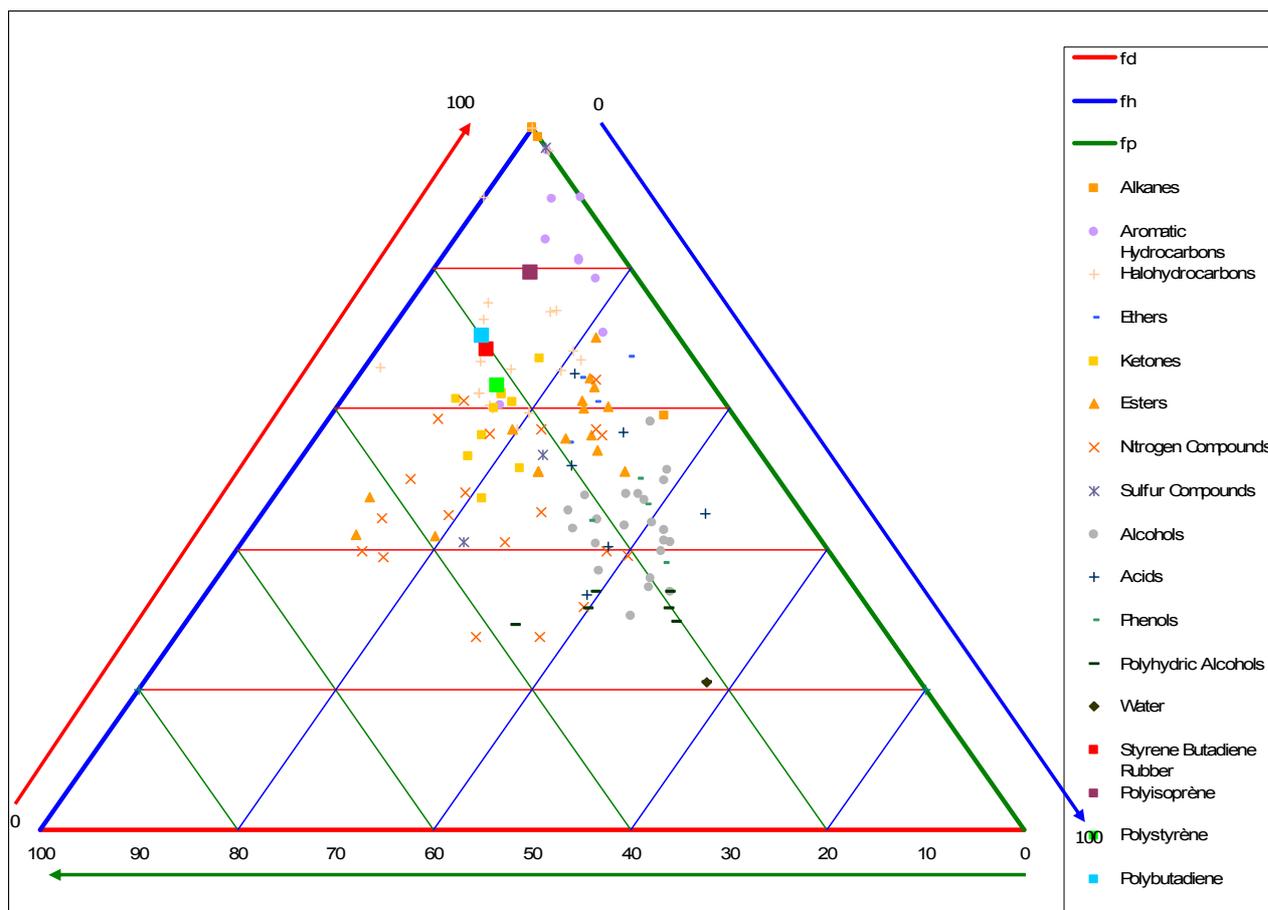


Figure 2.14 : Diagramme de Teas.

Grâce à ce diagramme, on obtient une base de données relativement fournie qui va nous aider à cibler les solvants à tester. On remarque rapidement qu'il sera très difficile de dissoudre sélectivement le BR et le SBR car leurs paramètres de solubilité δ sont très proches.

Une information qui n'est pas donnée par ces diagrammes est la cinétique de dissolution. En effet, les valeurs des paramètres de solubilité permettent de prédire quel solvant va pouvoir dissoudre un polymère donné mais elles ne donnent aucun renseignement sur la vitesse de cette solubilisation. Cette dissolution peut se faire de façon rapide dans des conditions simples (température ambiante) ou bien dans des conditions plus difficiles (agitation, augmentation de la température). Ces diagrammes ne donnent que l'état d'équilibre thermodynamique.

3. Rhéologie à l'état fondu

Des mesures dynamiques à l'état fondu ont été réalisées sur un rhéomètre à déformation imposée de type ARES. Les mesures se font en configuration plan-plan (voir Figure 2.15) avec des plateaux de 25 mm de diamètre. Un moteur placé sous le plateau inférieur impose à l'échantillon une déformation et un capteur, placé au dessus du plateau supérieur, permet de mesurer l'angle de déplacement que subit l'échantillon sous l'effet de la déformation qui lui est imposée. Ces mesures vont renseigner sur le module élastique G' et le module visqueux G'' ainsi que sur le déphasage entre la contrainte et la déformation, $\tan\delta$. L'évolution de ces données sera connue en fonction de paramètres variables que sont la fréquence de sollicitation et la température. Afin de limiter le temps de relaxation de nos matériaux dans le rhéomètre (dans le but d'avoir une force normale résiduelle nulle), les échantillons sont préalablement mis en forme par compression à 110 °C, sous 180 bars pendant 1 heure. Les échantillons sont ensuite refroidis pendant 1 heure entre deux plaques métalliques, mais sans compression, afin de limiter leur déformation pendant l'étape de refroidissement. Cette étape permet d'obtenir des plaques d'épaisseur adaptée à l'analyse rhéologique. Les pastilles de 25 mm de diamètre sont ensuite découpées à l'aide d'un emporte-pièce.

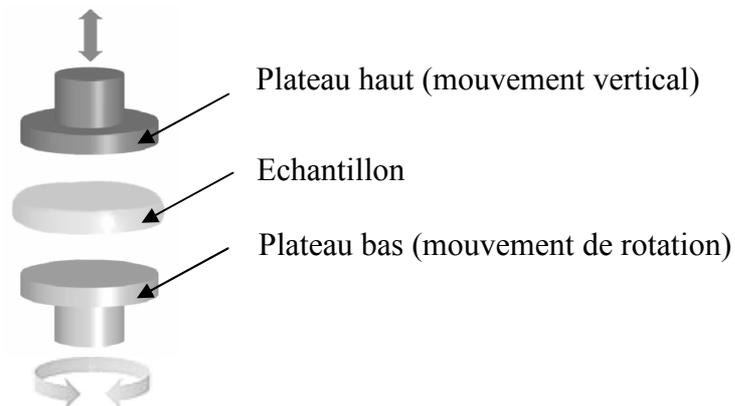


Figure 2.15 : Schéma de la configuration plan-plan du rhéomètre type ARES.

4. Rhéologie à l'état solide

Des mesures dynamiques à l'état solide ont été menées sur un rhéomètre à déformation imposée de type ARES, avec une configuration torsion rectangulaire.

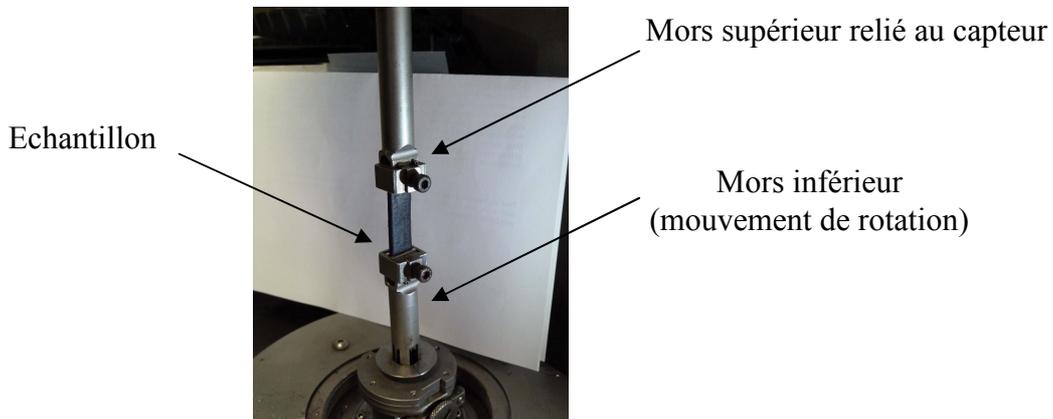


Figure 2.16 : Photographie de la configuration torsion rectangulaire du rhéomètre de type ARES.

Comme dans le cas de la configuration plan-plan, le moteur placé sous le mors inférieur impose une déformation à l'échantillon et la réponse de celui-ci en terme de contrainte est mesurée grâce au capteur placé au dessus du mors supérieur. La fréquence, la température et la déformation sont des paramètres variables. Une attention particulière doit être portée sur le choix du capteur, surtout à basse température. En effet, quand les échantillons sont en dessous de leur T_g , ils sont rigides et le couple engendré peut être très élevé malgré une faible déformation et ainsi être supérieur à la limite tolérée par le capteur.

5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les températures et enthalpies de fusion et de cristallisation des mélanges ainsi que les températures de transition vitreuse ont été mesurées par calorimétrie différentielle à balayage. Une DSC de type Q10 de chez TA Instruments équipée d'un système de refroidissement de type LNCS (Liquid Nitrogen Cooling System) et calibrée à l'indium est utilisée pour ces mesures. La plage de températures accessibles est alors de -150 °C à 250 °C . Les échantillons sont placés dans des creusets et les mesures sont réalisées sous balayage d'hélium. Un premier

cycle de températures est imposé à chaque échantillon avant analyse afin d'éliminer leur histoire thermomécanique.

6. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique permet d'obtenir des images de la morphologie des mélanges de polymères. Dans le cas de microscopie électronique en transmission, il s'agit d'avoir des échantillons très fins afin que les électrons puissent passer au travers. La figure 2.17 suivante schématise le principe de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission :

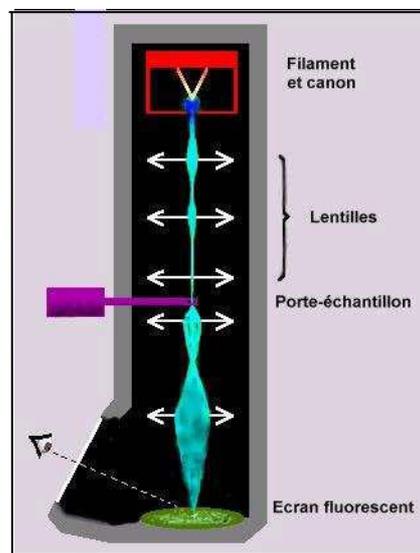


Figure 2.17 : Schéma d'un microscope électronique en transmission.

Les échantillons sont ultra-cryomicrotomés sur un microtome de type MTXL RMC équipé d'un cryostat RMC avec un couteau en diamant. Les coupes sont observées sur un microscope électronique en transmission de type HITACHI H800-3.

7. Mesures des coefficients de dilatation thermique

Lors de l'étude de la morphologie des mélanges qui sera détaillée dans le chapitre suivant, les coefficients de dilatation thermiques α des matériaux sont apparus comme des paramètres déterminants dans l'établissement des morphologies des mélanges étudiés. La détermination

de ces coefficients α a fait l'objet de deux types de mesures. La première a été mise au point au sein du laboratoire IMP@UJM et la seconde consistait en des mesures PVT (Pression Volume Température) qui ont été réalisées à l'IMP@UCBL.

La première technique utilisée pour obtenir ces coefficients α est une mesure de capacité électrique. Le principe est de mesurer la capacité électrique entre deux plateaux dont la distance qui les sépare varie avec la dilatation du matériau étudié. Le schéma 2.18 suivant illustre le montage réalisé :

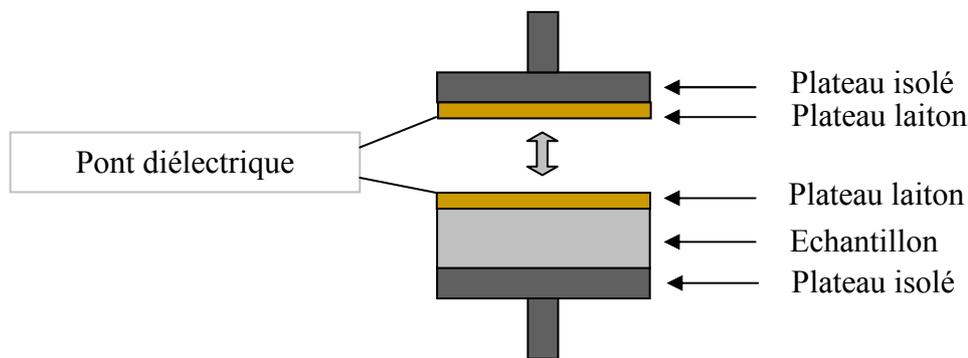


Figure 2.18 : Schéma du montage de mesure de capacité électrique.

Ce montage est réalisé au sein d'un rhéomètre à déformation imposée de type ARES, non pas pour des mesures rhéologiques mais pour l'utilisation du four pour la régulation en température (aussi bien à chaud qu'à froid). Les mesures de capacité électrique entre les plateaux en laiton, dont l'un est situé sur l'échantillon, sont réalisées à différentes températures : entre 30 et 100 °C pour les mesures de α pour $T > T_g$ et entre -60 et -120 °C pour les valeurs de α pour $T < T_g$. Les variations de capacité électrique $C_p(T)$ en fonction de la température sont reliées à la variation du gap $e(T)$ entre les plateaux par la relation suivante :

$$C_p(T) = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{e(T)}$$

Equation (2.4)

avec ε_0 : permittivité du vide = $8,854187 \cdot 10^{-12}$ USI

ε_r : permittivité de l'air = 1,00058986 USI

S : surface des plateaux = $4,90625 \cdot 10^{-4}$ m²

En traçant ensuite la variation du gap en fonction de la température, le coefficient directeur de la droite obtenue donne la dilatation de l'échantillon et des plateaux dans une dimension. En soustrayant la dilatation des plateaux dans ces mêmes gammes de températures réalisées auparavant, on obtient une variation de l'épaisseur de l'échantillon en fonction de la température. Grâce aux équations suivantes, la valeur du coefficient de dilatation volumique α est obtenue.

$$\alpha_l = \frac{\Delta l(T)}{l}$$

Equation (2.5)

avec α_l : coefficient de dilatation linéaire de l'échantillon en K^{-1}

$\Delta l(T)$: variation d'épaisseur d'échantillon en fonction de la température en $\mu m \cdot ^\circ C^{-1}$

l : épaisseur de l'échantillon en μm

En supposant que l'échantillon se dilate de la même façon dans les trois directions de l'espace, le coefficient α est déterminé de la façon suivante :

$$\alpha = 3\alpha_l$$

Equation (2.6)

Ces mesures, très difficiles à mettre en place, ont donné des résultats assez satisfaisants à première vue. Cependant, pour assurer ces données et essayer d'améliorer ces résultats, une seconde technique de mesures des coefficients α a été envisagée.

La seconde méthode envisagée est le tracé de diagrammes PVT. La variation du volume spécifique d'un matériau en fonction de la température et de la pression est évaluée grâce à deux dispositifs essentiellement : la technique du piston-cylindre et la technique du piézomètre [126]. Nos mesures ont été réalisées dans un dilatomètre PVT 100 de SWP Polymertechnik GmbH qui utilise la technique du piston-cylindre. Le schéma suivant illustre le principe de fonctionnement de cet appareil.

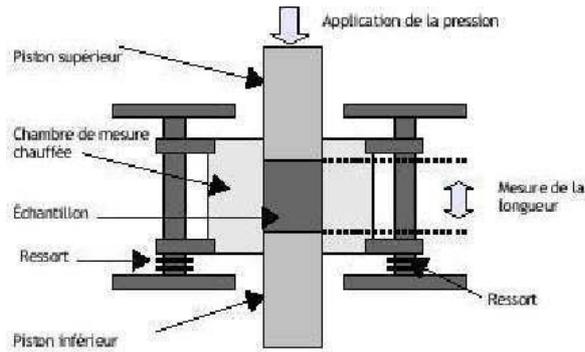


Figure 2.19 : Schéma d'un dilatomètre de type piston-cylindre.

L'échantillon est confiné dans un cylindre régulé en température. La pression est appliquée par un piston supportant une charge, et le déplacement du piston en fonction des variations de température et de pression sert à calculer le volume spécifique de l'échantillon. L'équation de Tait [127] permet de calculer le volume spécifique de l'échantillon et en extrapolant les données à pression atmosphérique, la valeur du coefficient de dilatation α est obtenue [128], [129].

Les mesures ont été réalisées entre 40 °C et 120 °C avec une vitesse de balayage de 5 °C. min⁻¹. Quatre séries de mesures ont été réalisées à 200, 500, 800 et 1100 bars. En pratique, des échantillons de 0,7g environ ont été déposés dans le cylindre de mesure.

Ces mesures PVT nous ont fourni des valeurs de coefficients de dilatation α pour des températures $T > T_g$. L'appareil utilisé ne peut pas être régulé en température en dessous de l'ambiante. Les mesures de α pour $T < T_g$ sont donc impossibles.

Les valeurs obtenues par les différentes techniques et celles référencées dans la littérature sont reportées dans le tableau 2.20 suivant :

α en K ⁻¹	Valeurs littérature	Valeurs capacité électrique	Valeurs PVT
NR	$6,70 \cdot 10^{-4}$	Pb de mesure	$5,58 \cdot 10^{-4}$
BR	$6,69 \cdot 10^{-4}$	$6,95 \cdot 10^{-4}$	$5,65 \cdot 10^{-4}$
SBR	$6,60 \cdot 10^{-4}$	$4,99 \cdot 10^{-4}$	$5,36 \cdot 10^{-4}$

Figure 2.20 : Valeurs des coefficients de dilatation mesurés pour nos élastomères et comparaison avec la littérature [130].

Les valeurs reportées ci-dessus montrent que le SBR a le coefficient de dilatation α le plus faible. En revanche, il est impossible de réellement différencier ceux du NR et du BR. Ceci est confirmé par les données de la littérature qui sont extrêmement proches. Les mesures réalisées grâce à la capacité électrique sont situées dans le même ordre de grandeur que celles réalisées en PVT et celles de la littérature. Ceci montre que cette manipulation peut être utilisée, au moins pour avoir un ordre de grandeur des coefficients de dilatation α , dans les conditions de température où $T > T_g$.

8. Rhéométrie capillaire

La dernière partie de ce travail consistait à simuler les défauts d'extrusion des mélanges étudiés par rhéométrie capillaire. La rhéométrie capillaire permet d'accéder au comportement en cisaillement permanent des polymères fondus.

Un rhéomètre capillaire de type SWO de chez Rheoflizer a été utilisé pour l'étude des défauts d'aspect. Cet appareil fonctionne à gradient de vitesse de cisaillement imposé. Le principe de fonctionnement de l'appareil est schématisé sur le figure 2.21 suivante :

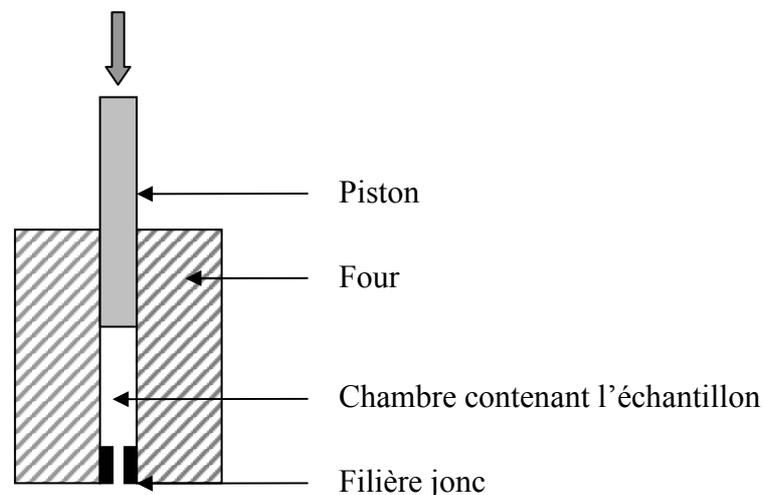


Figure 2.21 : Schéma de fonctionnement du rhéomètre capillaire.

L'échantillon, une fois placé dans le réservoir du rhéomètre, est extrudé à travers une filière à l'aide d'un piston animé d'une vitesse constante. Un capteur de force placé en haut du piston permet de connaître la valeur de la force d'extrusion. Les valeurs de pression et vitesse du piston correspondantes permettent d'accéder à la contrainte et au taux de cisaillement dans la filière. Des observations sont faites sur les joncs juste sortis de la filière.

Chapitre 3

Caractérisation de la morphologie des coupages non chargés

Après avoir établi une carte d'identité des élastomères au chapitre précédent, les mélanges NR / SBR et BR / SBR ont été réalisés et la morphologie de ces coupages non chargés a été étudiée. Les différentes techniques présentées ont été utilisées et les résultats obtenus ainsi qu'une cartographie de la morphologie des mélanges sont présentés.

I. Mélanges NR / SBR

1. Réalisation des mélanges

Les mélanges en phase fondue sont réalisés dans un mélangeur interne de type HAAKE Rheomix R600. La température de la chambre est fixée à 80°C et la vitesse de rotation des rotors à 32 rpm. Le facteur de remplissage de la chambre est de 70 % pour obtenir un malaxage le plus efficace possible ce qui correspond à un volume de matière de 49 cm³. Le mélangeage se fait jusqu'à stabilisation du couple, soit 10 minutes. Pour une vitesse fixée à 32 rpm, une précédente étude [131] a montré que le gradient de cisaillement correspondant est estimé à 16 s⁻¹. La gamme de composition s'étend de 100 % en masse de NR à 100 % en masse de SBR, tous les 10 %. Par la suite, les mélanges seront désignés de la manière suivante : NR_x / SBR_y avec x, la fraction massique de NR et y, la fraction massique de SBR. D'un point de vue pratique, le SBR est d'abord introduit dans le mélangeur pendant 2 minutes puis le NR est ajouté pour les 8 minutes de mélange restantes. Le couple mesuré lors de cette étape de malaxage est représenté sur la figure 3.1 suivante pour les différents mélanges.

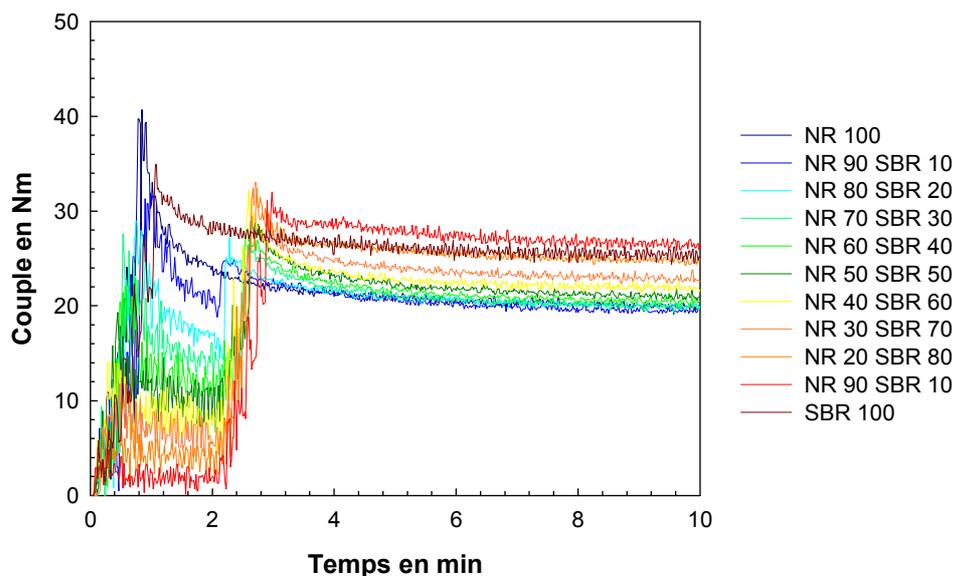


Figure 3.1 : Evolution du couple lors de la réalisation des mélanges NR / SBR.

Le couple obtenu à la fin du mélangeage est plus élevé pour le SBR 100 que pour le NR 100 mais aucune différence significative n'est observée sur la figure 3.1 entre les différentes compositions.

Les mélanges réalisés ont alors été caractérisés, dans le but d'établir une cartographie des morphologies adoptées, grâce à différentes méthodes, dont certaines largement évoquées dans la littérature.

2. Caractérisation de la morphologie

a. Extraction sélective

L'extraction sélective est très largement utilisée dans la littérature, comme nous l'avons montré dans le chapitre 1. Différents tests de solubilité ont donc été menés afin de trouver un couple de solvants sélectifs aux mélanges NR / SBR. D'après l'étude préliminaire présentée au chapitre 2, les diagrammes de Teas et de Hansen ont été utilisés pour cibler au mieux les familles de solvants à tester. D'après les figures 2.13 et 2.14, les solvants halogénés, les solvants aromatiques ainsi que les cétones apparaissent comme les plus appropriés pour dissoudre les élastomères étudiés.

En pratique, un morceau compact d'1 g environ est immergé dans 50 mL de solvant pendant 48 h, sous une légère agitation (voir Figure 3.2). La concentration est ainsi de 2 % en masse. Après dissolution d'une des deux phases, la phase restante est filtrée puis séchée dans une étuve à 80 °C sous vide pendant 24 h. Une simple pesée de cet échantillon, comparée avec la masse de départ permet ainsi d'obtenir le pourcentage de continuité de la phase.

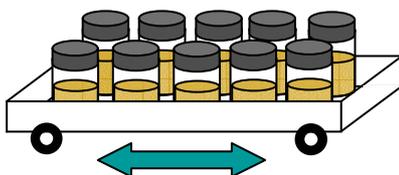


Figure 3.2 : Schéma du dispositif d'agitation pour la dissolution sélective.

Le tableau suivant résume les observations faites à l'issue des différents tests qui ont été menés.

	NR	SBR
Cétones		
Cyclohexanone	Non dissout, peu gonflé	Non totalement dissout
MIBK	Non dissout, quasi intact	Galette visqueuse au fond
Solvants chlorés		
1,2-dichloroéthane	Peu gonflé, galette visqueuse en surface	Dissout
Chloroforme	Galette visqueuse en surface	Dissout
Tétrachlorure de carbone	Galette visqueuse en surface	Dissout
1,2-dichlorobenzène	Galette visqueuse en surface	Dissout
Chlorobenzène	Galette visqueuse en surface	Dissout
Aromatiques		
Toluène	Galette visqueuse au fond	Dissout
p-Xylène	Galette visqueuse au fond	Dissout
Xylènes + Ethylbenzène	Galette visqueuse au fond	Dissout

Figure 3.3 : Tableau récapitulatif des essais de dissolution sélective menés pour les mélanges NR / SBR, à température ambiante, après 48 heures.

Le SBR apparaît plus facile à dissoudre que le NR. La quasi totalité des solvants testés dissout le SBR en 48h à température ambiante, en particulier les solvants chlorés et les aromatiques. Par contre, il est beaucoup plus difficile de dissoudre le NR. Aucun des solvants testés ne dissout le NR totalement en 48h. Les cétones semblent être les solvants les moins intéressants dans notre cas.

L'utilisation de l'extraction sélective paraît difficile dans le cas où les deux polymères ont des structures chimiques très proches, mais pas forcément impossible (cas BR / SBR et NR / BR). A la vue des résultats précédents, il a été décidé d'utiliser d'autres techniques pour caractériser la morphologie de ces coupages.

b. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Tous les mélanges réalisés ont été analysés en DSC. Les mesures sont réalisées sous balayage d'hélium ($25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) et les échantillons de 2 à 3 mg environ sont placés dans des capsules en aluminium, non hermétiques. Les matériaux sont alors soumis à un cycle de température. La première partie du cycle a pour but d'effacer l'histoire thermomécanique de l'échantillon : descente de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ à $-120 \text{ }^\circ\text{C}$ puis montée de $-120 \text{ }^\circ\text{C}$ à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ à la vitesse de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les températures de transition vitreuse (T_g) sont mesurées durant la seconde partie du cycle : descente de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ à $-120 \text{ }^\circ\text{C}$ puis montée de $-120 \text{ }^\circ\text{C}$ à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ à la vitesse de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les thermogrammes obtenus sont ensuite analysés grâce au logiciel d'exploitation TA Universal Analysis.

Pour chaque composition des mélanges, deux T_g sont mesurées. L'évolution de ces T_g en fonction de la composition est reportée sur la figure 3.4 suivante :

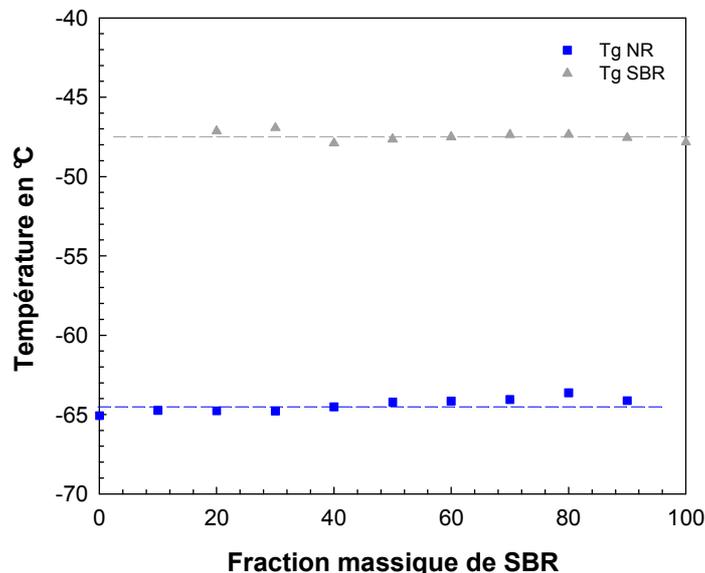


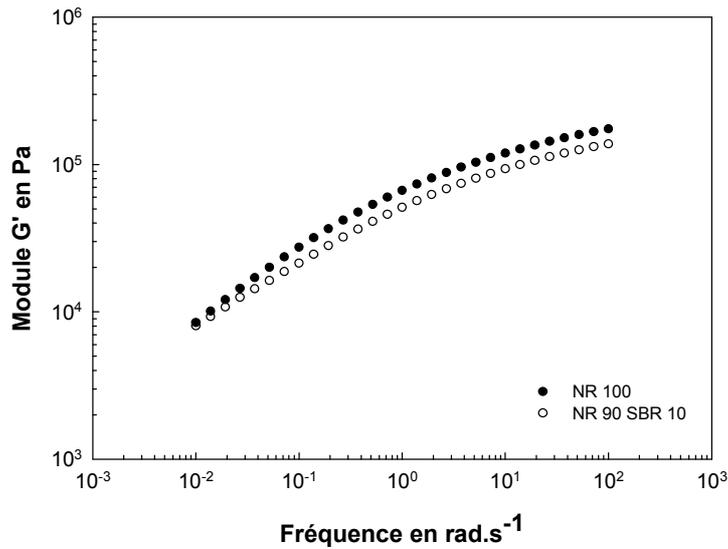
Figure 3.4 : Evolution des températures de transition vitreuse T_g dans les mélanges NR / SBR en fonction de la composition, mesurées en DSC. Les lignes pointillées sont seulement des guides pour les yeux.

Quelle que soit la composition des mélanges, les T_g n'évoluent pas, ce qui montre une absence de miscibilité, même partielle, entre ces deux polymères. Aucune information sur la morphologie des mélanges ne peut donc être déduite de ces analyses DSC.

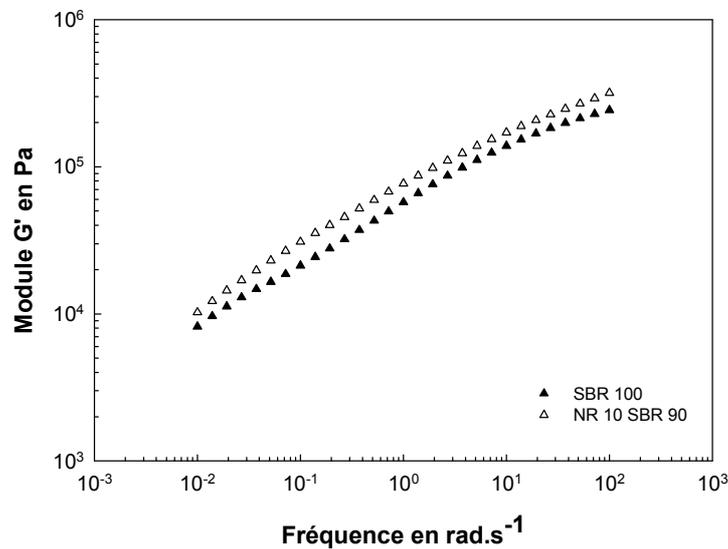
c. Rhéologie à l'état fondu

Des mesures dynamiques à l'état fondu ont été réalisées sur un rhéomètre à déformation imposée de type ARES. Les mesures se font en configuration plan-plan avec des plateaux de 25 mm de diamètre et un entrefer de 2 mm environ. Des balayages en déformation, à 80 °C, sont réalisés pour déterminer le domaine de viscoélasticité linéaire de chaque matériau. Les balayages en fréquence sont ensuite effectués à 80 °C, avec une déformation imposée de 1 %, dans une gamme de 100 à 0,01 rad.s⁻¹.

D'après la littérature, une extra élasticité par rapport à une loi de mélange est observée à basse fréquence pour les mélanges où la phase minoritaire est dispersée dans la matrice. La figure 3.5 suivante montre l'évolution du module de conservation G' en fonction de la fréquence pour les deux matrices élastomères ainsi que celle de mélanges contenant 10 % de phase dispersée.



(a)



(b)

Figure 3.5 : Evolution du module de conservation G' en fonction de la fréquence à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour les deux matrices élastomères NR et SBR et pour les mélanges NR 90 SBR 10 et NR 10 SBR 90.

Dans le cas de la matrice NR (figure 3.5 (a)), une légère extra-élasticité est observée pour le mélange NR 90 SBR 10 par rapport au NR 100 à basse fréquence, en particulier entre 0,1 et 0,01 rad.s^{-1} . En revanche, dans le cas de la matrice SBR (figure 3.5 (b)), le mélange contenant 10 % en masse de NR ne présente pas cette relaxation de forme à basse fréquence (l'écart entre les deux courbes reste constant sur tout le domaine de fréquences). Ce phénomène va être utilisé pour prédire la morphologie adoptée par les mélanges NR / SBR, au moins sur une partie du domaine de composition.

L'évolution du module de conservation G' en fonction de la fréquence mais aussi de la composition des mélanges est reportée sur le figure 3.6 suivante :

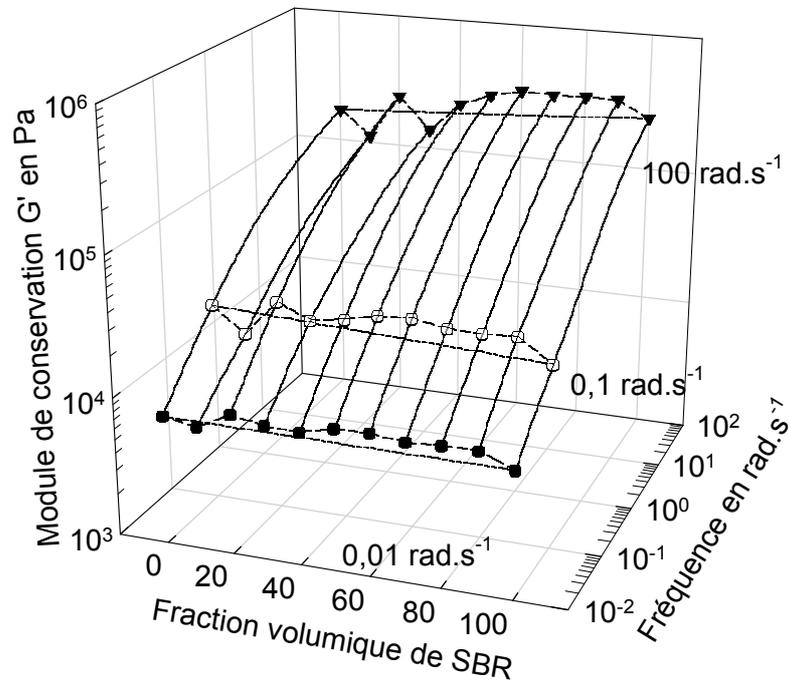


Figure 3.6 : Evolution du module de conservation G' en fonction de la fréquence et de la composition des mélanges NR / SBR.

Afin d'avoir une valeur de référence pour quantifier cette extra-élasticité, les modules élastiques expérimentaux sont comparés aux modules de conservation calculés grâce au modèle de Kerner [132]. Ce modèle décrit le comportement rhéologique d'un polymère d, de fraction volumique Φ en suspension dans un polymère m. Le modèle de Kerner fait l'hypothèse d'une tension interfaciale nulle entre les composants. Les modules complexes sont ainsi exprimés :

$$G^* = G_m^* \times \frac{3(1-\phi)G_m^* + (2+3\phi)G_d^*}{(3+2\phi)G_m^* + 2(1-\phi)G_d^*}$$

Equation (3.1)

- avec G^* : module complexe du mélange
 G_m^* : module complexe de la matrice
 G_d^* : module complexe de la phase dispersée
 Φ : fraction volumique de la phase dispersée

Le développement de cette équation aboutit au module de conservation défini par le modèle de Kerner :

$$G'_{Kerner} = \frac{G'_m(A.C + B.D) - G''_m(B.C - A.D)}{C^2 + D^2}$$

Equation (3.2)

où $A = 3(1-\phi)G'_m + (2+3\phi)G'_d$ $B = 3(1-\phi)G''_m + (2+3\phi)G''_d$
 $C = (3+2\phi)G'_m + 2(1-\phi)G'_d$ $D = (3+2\phi)G''_m + 2(1-\phi)G''_d$

avec G'_m : module de conservation de la matrice

G''_m : module de perte de la matrice

G'_d : module de conservation de la phase dispersée

G''_d : module de perte de la phase dispersée

Φ : fraction volumique de la phase dispersée

Une comparaison entre les modules G' expérimentaux et les modules prédits par le modèle de Kerner est réalisée à la fréquence la plus basse, à savoir $0,01 \text{ rad.s}^{-1}$, et est représentée sur la courbe suivante.

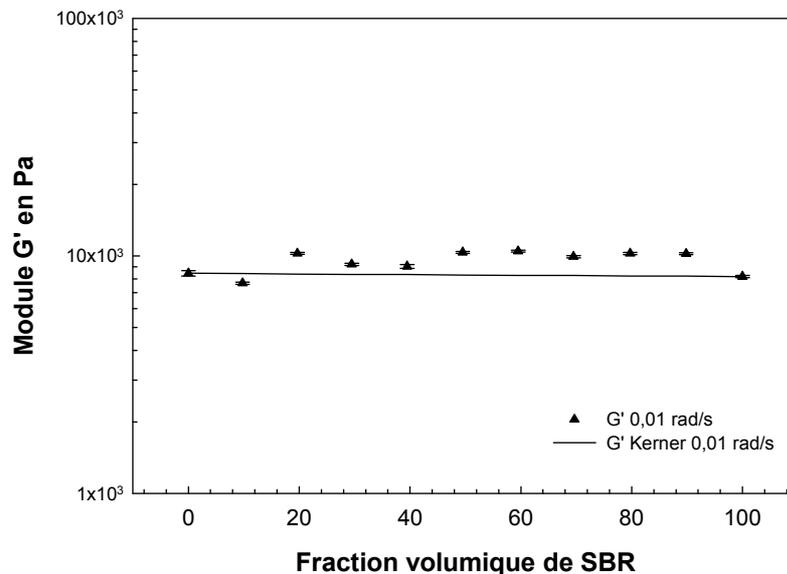


Figure 3.7 : Evolution du module de conservation G' à $0,01 \text{ rad.s}^{-1}$ en fonction de la composition à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et comparaison avec les modules de Kerner calculés.

Le module correspondant au mélange NR 90 SBR 10 est plus faible que celui prévu par le modèle de Kerner, ce qui n'est a priori pas possible de par la construction du modèle. Le second point important de ce graphique est l'absence d'un ou de deux maxima comme décrit dans la littérature par de nombreux auteurs [9], [21], [24]. Des modules légèrement supérieurs à ceux prévus par le modèle et sans évolution continue avec la composition sont observés. Cette extra élasticité est trop faible pour pouvoir être reliée à la morphologie des mélanges.

L'évolution des modules de conservation G' est également reportée en fonction de la composition à haute fréquence (100 rad.s^{-1}).

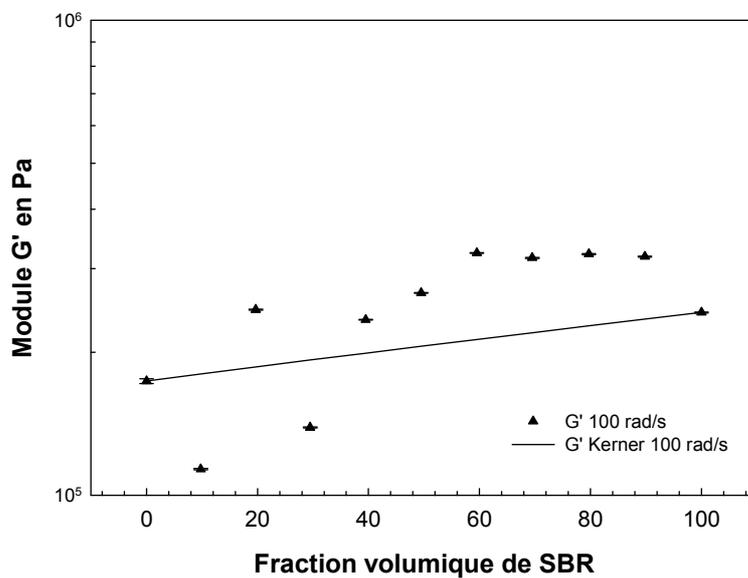


Figure 3.8 : Evolution du module de conservation G' à 100 rad.s^{-1} en fonction de la composition à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et comparaison avec les modules de Kerner calculés.

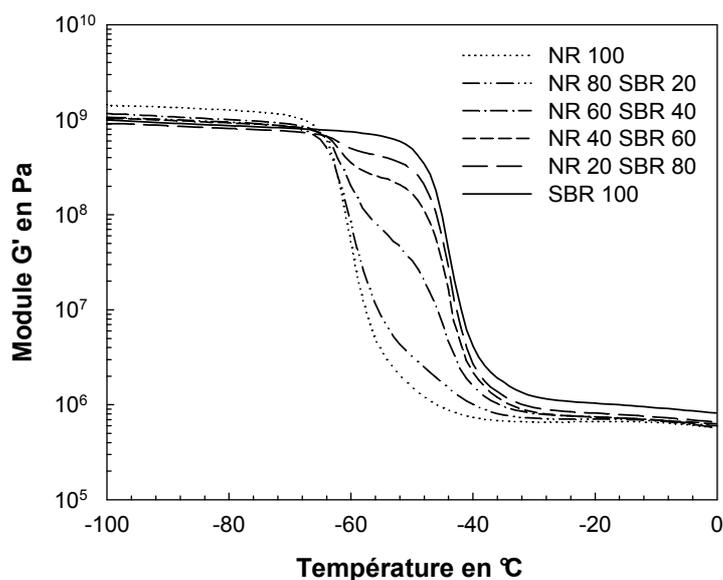
De la même façon qu'à basse fréquence, certains modules sont inférieurs à ceux prévus par le modèle. Pour les autres mélanges, les modules sont bien supérieurs à ceux du modèle alors qu'ils devraient le suivre. L'étude des mélanges NR / BR [26] ainsi que celle des mélanges PVDF / POE [24] montre que le modèle de Kerner décrit très bien l'évolution des modules G' expérimentaux à haute fréquence et que ce n'est qu'à basse fréquence qu'apparaissent des maxima, relatifs à la quantité d'interface et donc en lien avec la morphologie des mélanges. Ces valeurs de G' supérieures proviennent peut-être d'une force normale résiduelle due aux temps de relaxation très longs de ces matériaux.

Les résultats expérimentaux ne sont donc pas en accord avec la littérature et les analyses rhéologiques à l'état fondu ne semblent pas pouvoir être utilisées dans la description de la morphologie des mélanges NR / SBR.

d. Rhéologie à l'état solide

Des mesures dynamiques à l'état solide ont été menées sur un rhéomètre à déformation imposée de type ARES, avec une configuration de torsion rectangulaire. Les échantillons, sous forme de barre de dimensions $30 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$, ont été préparés par compression à 110 °C pendant 1 heure et sous 180 bars. Ils sont ensuite refroidis et découpés aux dimensions désirées. Le balayage en température auquel sont soumis les échantillons est effectué dans leur domaine de viscoélasticité linéaire, à une fréquence de 1 rad.s^{-1} et à déformation imposée. Les échantillons sont refroidis jusqu'à -100 °C grâce à la fonction « rapid cooling » du rhéomètre. Ils sont ensuite soumis à un balayage en température de -100 °C jusqu'à 0 °C à la vitesse de 2 °C.min^{-1} . La déformation imposée est de 0,3 %, puis lorsque le signal du couple est inférieur à 200 N.m, la mesure est effectuée par le second capteur, beaucoup plus sensible aux faibles couples.

L'évolution des modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la température et de la composition est donnée sur la figure 3.9 suivante :



(a)

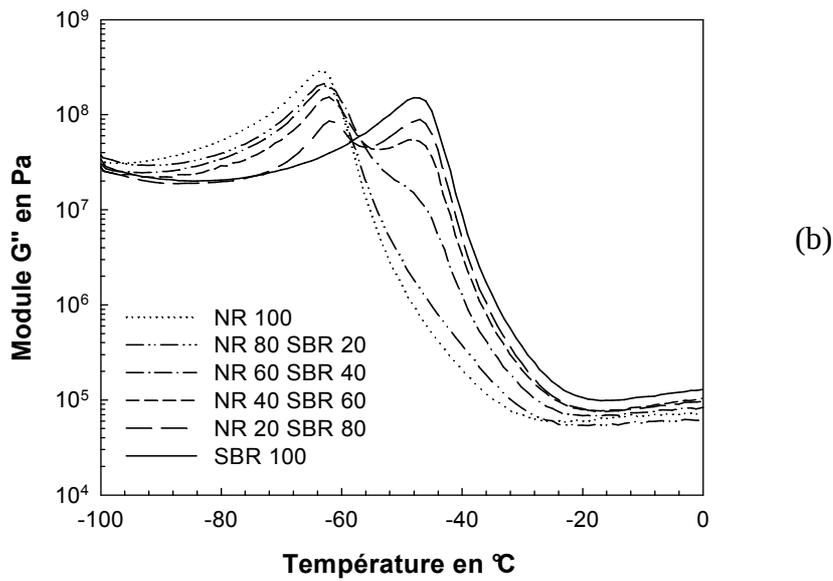


Figure 3.9 : Evolution des modules élastiques G' (a) et des modules de perte G'' (b) en fonction de la température et de la composition du mélange.

Toutes les compositions des mélanges NR / SBR ne sont pas représentées sur les courbes précédentes par souci de lisibilité. Les transitions α du NR et du SBR sont observées distinctement sur cette figure. D'après la figure 3.9 (a), la température de la transition α du NR est de $-58\text{ }^{\circ}\text{C}$ et celle du SBR de $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ environ. Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées dans la littérature [40]. Ces mêmes informations se retrouvent sur l'évolution du module G'' . Les deux transitions α sont observées l'une à la suite de l'autre. Les deux élastomères étudiés sont donc immiscibles, même partiellement. Ceci est confirmé par l'évolution de $\tan\delta$ en fonction de la température et de la composition présentée figure 3.10.

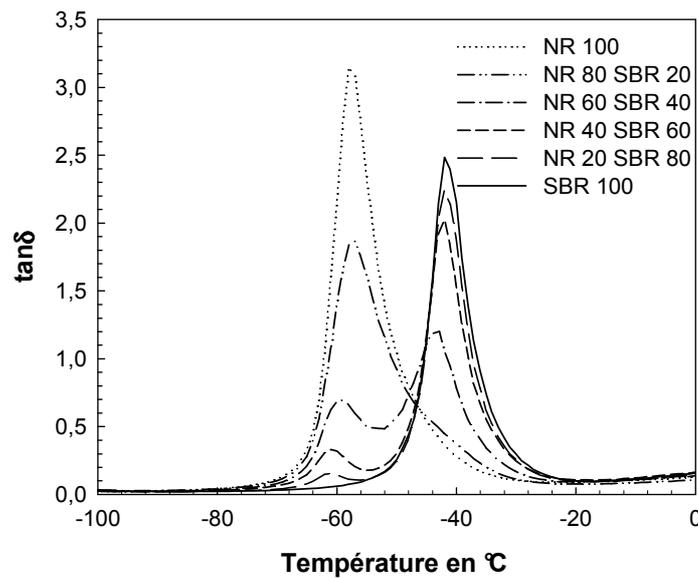


Figure 3.10 : Evolution de l'angle de perte $\tan\delta$ en fonction de la température et de la composition des mélanges.

De la même façon que pour les modules, toutes les compositions ne sont pas reportées sur la figure précédente par souci de lisibilité. Les deux pics de $\tan\delta$ observés correspondent aux températures $T\alpha$ de chacun des élastomères. Le signal observé pour les mélanges est une superposition des signaux des élastomères purs, que ce soit pour les modules G' et G'' mais aussi pour l'angle de perte $\tan\delta$. Une température $T\alpha$ constante est observée pour le SBR d'après la figure 3.10 mais une variation de $T\alpha$ NR semble être visible. Afin de préciser ceci au mieux, l'évolution des températures $T\alpha$ est reportée en fonction de la composition des mélanges sur le figure 3.11 suivante.

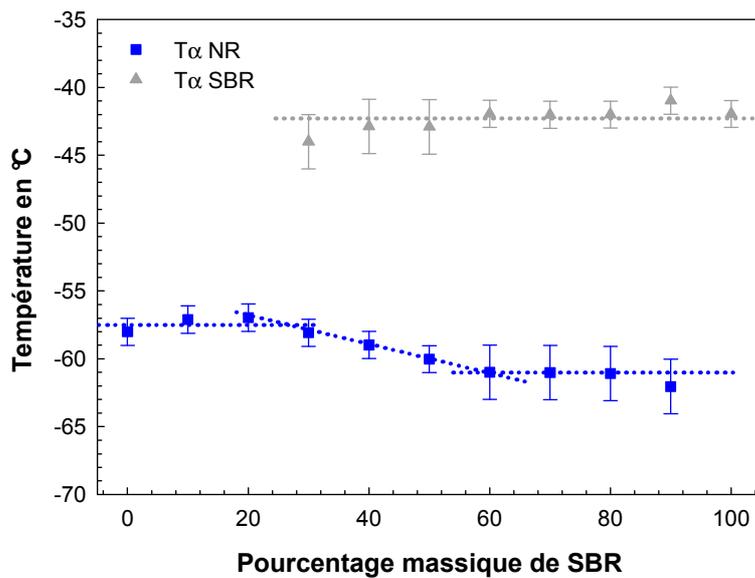


Figure 3.11 : Evolution des températures $T\alpha$ en fonction de la composition des mélanges. Les lignes pointillées sont seulement des guides pour les yeux.

La première observation est que la $T\alpha$ du SBR est constante quelle que soit la composition du mélange. Ceci confirme que le NR et le SBR ne sont pas miscibles, ce qui a déjà été observé par d'autres techniques d'analyses comme la DSC. En revanche, trois domaines de composition distincts sont observés en fonction de la $T\alpha$ NR. Entre 0 et 25 % de SBR environ, $T\alpha$ NR est constante à -57 °C puis entre 25 et 60 % de SBR environ, $T\alpha$ NR diminue de -57 °C à -62 °C. La $T\alpha$ NR reste de nouveau constante jusqu'à 100 % de SBR dans le mélange. Cette diminution de $T\alpha$ NR provient d'une différence de coefficients de dilatation entre les deux élastomères et elle est reliée à la morphologie du mélange. D'après les travaux de Bates et al. [133], cette diminution de $T\alpha$ des nodules, due à la différence de coefficients de dilatation, peut être prédite. D'après la littérature [130] et les mesures effectuées en PVT et par capacité électrique (voir chapitre 2), le NR a un coefficient d'expansion volumique plus grand que le SBR ($\alpha_{NR} = 6,70 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_{SBR} = 6,60 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$). Lors du refroidissement du matériau, avant l'analyse spectroscopique à l'état solide, le NR se rétracte plus que le SBR, tout en gardant une bonne adhésion. Lors de l'analyse, donc de la dilatation, le NR est contraint d'occuper un volume spécifique plus important que s'il était seul. Il a alors accès à un volume libre plus grand et verra donc sa $T\alpha$ diminuer. En d'autres termes, la différence de coefficients d'expansion volumique place les nodules de NR dans un état de dépression lors

du refroidissement de l'état caoutchoutique à l'état vitreux. Cette dépression peut être évaluée grâce à la relation suivante qui exprime la pression exercée sur la particule sphérique.

$$\sigma_d = \frac{2(\alpha_d - \alpha_m)E_d E_m \Delta T}{6(1 - 2\mu_d)E_m + 3E_d(1 - \mu_m)}$$

Equation (3.3)

avec μ : coefficient de Poisson

E : module d'Young

les indices d et m se rapportant respectivement aux gouttes et à la matrice.

Dans notre cas, le SBR forme la matrice et les gouttes sont formées par le NR. Pour l'estimation de σ_d , le coefficient de Poisson μ est fixé à 0,5 pour les deux élastomères, les valeurs de α sont celles de la littérature et $E = 3G'$ (soit $E_{NR} = 3 \times 1,44 \cdot 10^9$ Pa et $E_{SBR} = 3 \times 1,05 \cdot 10^9$ Pa). Sachant que l'analyse de rhéométrie solide est réalisée entre -100°C et 0°C , la valeur de la dépression subie par les nodules de NR est estimée à 41,2 MPa. Sachant que l'évolution de T_g en fonction de la pression est donnée dans la littérature pour le polyisoprène à $dT_g/dP = 0,24^\circ\text{C} \cdot \text{MPa}^{-1}$ [134], on obtient une approximation de la variation de T_g NR de $T_{gNR} = 9,9^\circ\text{C}$. La relaxation α des matériaux mesurée en spectrométrie à l'état solide étant associée à la transition vitreuse des matériaux, la variation de $T\alpha$ est estimée grâce à celle de T_g . Cette estimation donne une variation de $T\alpha$ un peu plus importante que celle qui est observée. Cette différence peut provenir de l'approximation de dT_g/dP dont la valeur est donnée pour le polyisoprène et non pour le caoutchouc naturel réellement utilisé dans cette étude. De plus, des différences entre les valeurs des coefficients d'expansion volumique réels de nos matériaux et ceux utilisés dans la littérature existent. En effet si cette estimation est faite en utilisant les valeurs de coefficients de dilatation α mesurés par PVT ($\alpha_{NR} = 5,58 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_{SBR} = 5,36 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$), la dépression subie par les nodules de NR est de 92 MPa environ ce qui correspond à une variation de $T\alpha$ de l'ordre de $\Delta T\alpha_{NR} = 22^\circ\text{C}$. Dans ce cas-là, l'estimation est également surestimée par rapport à nos résultats expérimentaux, mais l'ordre de grandeur est respecté.

Quelle que soit la référence prise pour les valeurs des coefficients de dilatation α , le NR possède un coefficient plus élevé que celui du SBR (voir figure 2.20). Les valeurs des coefficients de dilatation α , que ce soit dans la littérature ou ceux que nous avons mesuré, sont donnés pour une température T supérieure à la température de transition vitreuse des élastomères. L'hypothèse que $\alpha_{NR} > \alpha_{SBR}$ pour $T < T_g$ est faite lors de cette estimation.

Cependant, de nombreux travaux [135], [136] ont montré une variation du volume spécifique très faible lorsque $T < T_g$ alors que cette variation est beaucoup plus importante pour des températures $T > T_g$. Une forte augmentation du coefficient d'expansion thermique est observée lors du passage de la transition vitreuse des polymères. Greiner et al. ont mesuré, par exemple, le coefficient de dilatation α du PVC qui passe de $2,10 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ à $6,45 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ lors du passage de la transition vitreuse. L'hypothèse que le coefficient α du NR reste supérieur à celui du SBR pour des températures inférieures à T_g paraît tout à fait plausible.

Dans ces conditions, ce mécanisme est donc en accord avec la diminution de $T\alpha$ observée et indique qu'à partir de 60 % de SBR environ dans le mélange, le NR se trouve sous forme de nodules dispersés.

Les analyses rhéologiques à l'état solide permettent donc de construire un scénario de l'évolution de la morphologie adoptée par les mélanges NR / SBR en fonction de la composition de ces derniers.

De 0 à 25 % de SBR : $T\alpha$ NR est constante aux environs de -57 °C . La matrice est formée par le NR et des gouttes de SBR y sont dispersées. Quand la quantité de SBR augmente, le mécanisme de coalescence devient beaucoup plus fréquent et des gouttes de plus grand diamètre apparaissent.

De 25 à 60 % de SBR : $T\alpha$ NR diminue progressivement jusqu'à -62 °C . Entre ces compositions, une inversion de phase est observée. Le passage d'une matrice de NR à une matrice SBR va se faire progressivement dans ce domaine de composition, avec coexistence de domaines dispersés et continus pour chacun des élastomères.

De 60 à 100 % de SBR : $T\alpha$ NR est constante mais à un niveau plus bas que lorsque le NR est majoritaire dans le mélange. Ce phénomène est lié à la différence entre les coefficients d'expansion thermique des deux élastomères. Les nodules de NR se trouvent dans un état de dépression lors du passage à l'état vitreux avant l'analyse rhéologique à l'état solide. Lors de la dilatation, la $T\alpha$ des nodules de NR est plus basse car le NR a accès à un volume libre plus important. Pour ces compositions à forts taux de SBR, des nodules de NR de plus en plus petits se trouvent dispersés dans une matrice SBR.

L'analyse spectrométrique à l'état solide donne donc des renseignements sur les limites des domaines de morphologies différentes, et plus précisément sur les limites des domaines

gouttes / matrice. Par contre, cette analyse ne renseigne pas sur la morphologie adoptée par les mélanges de compositions intermédiaires, c'est à dire entre 25 et 60 % de SBR.

e. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les coupages NR / SBR ont été analysés par microscopie électronique en transmission afin d'obtenir des images de la morphologie des mélanges et de connaître la morphologie adoptée par les mélanges entre 25 et 60 % de SBR. Les échantillons ont été ultra-cryomicrotomés à -120 °C avec un couteau en diamant et ont été observés sous une tension d'accélération de 200 kV. Malgré des structures chimiques proches, les mélanges NR / SBR présentent un contraste naturel de phase. Le NR apparaît plus clair sur les clichés que le SBR.

La figure 3.12 suivante montre les clichés obtenus pour les différents mélanges réalisés.

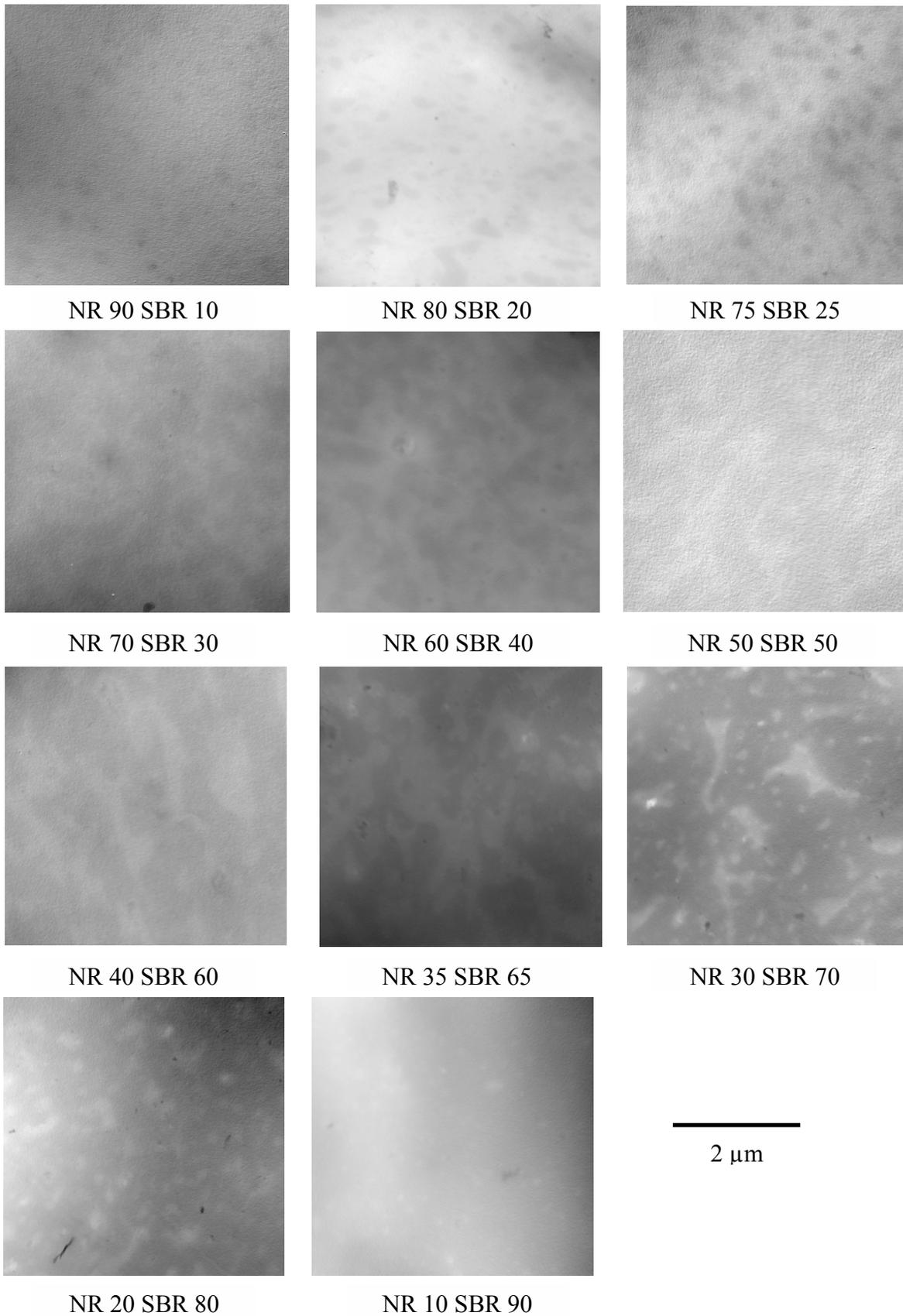


Figure 3.12 : Micrographies MET obtenues pour les mélanges NR / SBR sur tout le domaine de composition.

Aux faibles taux de SBR dans le mélange, jusqu'à 25 % environ, une dispersion de gouttes foncées (SBR) dans une matrice claire (NR) est observée. A partir de 30 % de SBR, un début de grossissement des gouttes foncées, dû à la coalescence, est observé. Pour les mélanges contenant 40 et 50 % de SBR, une morphologie de type co-continue est observée. Il s'agit seulement d'images 2D donc la co-continuité réelle ne peut être confirmée, mais la morphologie observée en est proche. Entre 50 et 65 % de SBR, de larges domaines clairs sont dispersés dans une matrice plus foncée : la phase continue de NR commence à se rompre pour donner des domaines plus petits. Enfin de 70 à 100 % de SBR, des gouttes claires dispersées dans une matrice SBR sont observées sur les clichés. Pour ces compositions, des nodules de NR sont dispersés dans une matrice SBR. L'observation de ces clichés montre des changements de morphologies assez marqués pour des compositions en SBR aux alentours de 25 et 65 % en masse.

Dans le but d'affiner au mieux les résultats et de quantifier ces limites de morphologies observées, une analyse d'images est menée sur les clichés MET avec le logiciel ImageJ. Les micrographies obtenues au MET n'étant pas très contrastées, l'analyse directe des clichés n'est pas pertinente. Des masques de nos clichés ont donc été construits pour améliorer le contraste et les résultats d'analyse d'images. La figure 3.13 montre les masques binaires créés pour les mélanges NR / SBR.

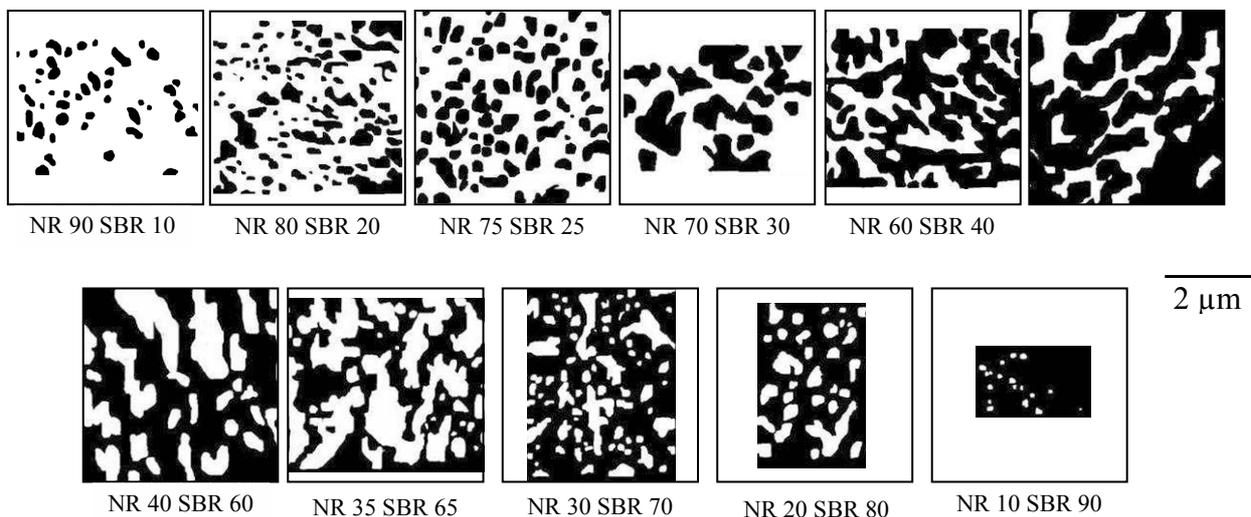


Figure 3.13 : Masques binaires créés à partir des clichés MET pour les mélanges NR / SBR.

L'évolution de trois paramètres en fonction de la composition a été étudiée à partir de ces masques : la circularité, la solidité et la densité de particules. La circularité et la solidité sont des facteurs de forme. La circularité est définie par :

$$c = 4\pi \times \frac{\text{aire}}{\text{périmètre}^2}$$

Equation (3.4)

Lorsque la circularité a une valeur égale à 1, cela signifie que l'objet détecté et analysé est un disque parfait. A l'inverse, quand la circularité tend vers 0, l'objet analysé a une forme infiniment allongée.

La solidité est le second facteur de forme utilisé et il est défini par :

$$s = \frac{\text{aire}}{\text{aire convexe}}$$

Equation (3.5)

Lorsque la solidité a une valeur égale à 1, l'objet analysé est parfaitement compact. Quand la valeur de la solidité diminue, l'objet analysé apparaît avec des irrégularités le long du contour. Ce paramètre mesure la complexité, la « densité » d'un objet. La figure suivante illustre les définitions de ces facteurs de forme.

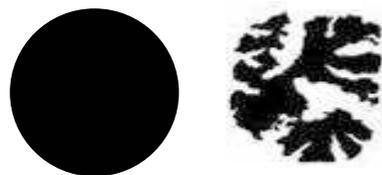


Figure 3.14 : Schématisation d'un objet ayant une circularité et une solidité de 1 et d'un objet ayant une solidité très faible.

L'hypothèse que l'on veut vérifier est que l'image d'une morphologie de type gouttes / matrice devrait avoir des facteurs de forme proches de 1 et qu'une image de morphologie de type co-continue devrait avoir des valeurs de circularité et de solidité beaucoup plus faibles.

Le troisième paramètre étudié lors de cette analyse d'images est la densité d'objets analysés. L'idée est que pour une surface donnée, une image de morphologie gouttes / matrice

présentera de nombreux objets alors que l'image d'une morphologie de type co-continue ne devrait en avoir qu'un. La figure 3.15 représente l'évolution de la circularité et de la solidité en fonction de la composition du mélange. L'évolution de la densité d'objets analysés en fonction de la composition est représentée sur la figure 3.16.

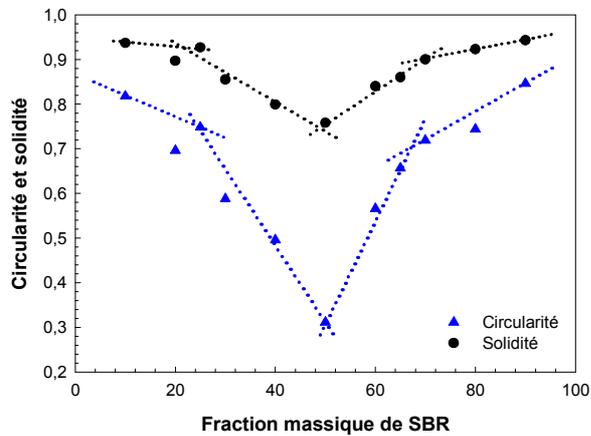


Figure 3.15 : Evolution de la circularité et de la solidité pour les mélanges NR / SBR en fonction de la composition. Les lignes pointillées sont seulement des guides pour les yeux.

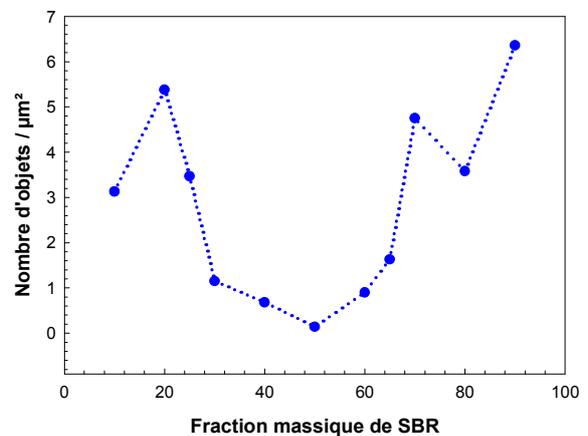


Figure 3.16 : Evolution de la concentration d'objets pour les mélanges NR / SBR en fonction de la composition. Les lignes pointillées sont seulement des guides pour les yeux.

Sur la figure 3.15, le minimum de circularité et de solidité est obtenu pour le mélange contenant 50 % en masse de SBR. D'après la littérature [9], ce point est appelé « point d'inversion de phase ». A partir de cette composition, la matrice NR devient la phase dispersée et les nodules de SBR deviennent la matrice. Deux ruptures de pente sont également observées sur ce graphique, aux alentours de 25 et de 65 % en masse de SBR. Pour des compositions inférieures à 25 % et supérieures à 65 % de SBR, les circularités et solidités ont des valeurs élevées. Pour ces mélanges, une concentration d'objets supérieure à $3 \text{ objets} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ est observée sur la figure 3.16. La présence de gouttes dispersées dans une matrice est la morphologie adoptée par ces mélanges. Entre 25 et 65 % de SBR, les valeurs de circularité, de solidité et la densité d'objets sont plus faibles, avec un minimum à 50 % . La coalescence des gouttes de SBR entre 25 et 50 % est à l'origine de cette diminution des valeurs des facteurs de forme étudiés. Entre 50 et 65 %, c'est le phénomène de rupture de la phase continue NR pour former des nodules qui engendre cette augmentation de circularité, solidité et densité. D'après la figure 3.16, on pourrait définir une densité d'objets critique en dessous de laquelle la morphologie est de type co-continue. Si cette concentration critique est fixée à $1 \text{ objet} \cdot \mu\text{m}^{-2}$,

les mélanges NR / SBR auraient une morphologie de type co-continue entre 25 et 65 % environ de SBR.

Cette technique d'analyse d'images permet une plus grande précision au niveau de la détection des limites de domaines de morphologies différentes. Par contre, elle ne fournit pas d'information supplémentaire sur la co-continuité. Les images MET sont seulement en 2D, il est donc difficile de parler de réelle co-continuité. Une analyse identique sur des images MET d'un mélange de morphologie connue pourrait nous permettre de lever cette incertitude sur la co-continuité.

3. Bilan sur la morphologie des mélanges NR / SBR non chargés

Les différentes techniques d'analyse mises en œuvre ont permis d'établir une cartographie des morphologies des mélanges NR / SBR sur toute la gamme de composition. Les techniques « classiques » couramment évoquées dans la littérature, comme la dissolution sélective ou la rhéologie à l'état fondu, n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Cependant, la microscopie électronique en transmission et l'analyse d'images associée ont permis d'obtenir une vue des différentes morphologies sur tout le domaine de composition. De 0 à 25 % de SBR dans le mélange, des nodules de SBR sont en suspension dans une matrice en NR. De 25 à 65 % de SBR, une morphologie similaire à de la co-continuité est observée. Enfin, entre 65 et 100 % de SBR, une dispersion de nodules de NR dans une matrice SBR est observée.

L'analyse de ces mélanges en spectroscopie mécanique à l'état solide a révélé une variation de la température de la transition α du NR, relaxation des chaînes associée à la transition vitreuse, liée à la morphologie des mélanges. Cette diminution de $T\alpha$ NR provient d'une différence des coefficients de dilatation des deux élastomères. Lorsque le NR se trouve sous forme de nodules, il se trouve dans un état de dépression et voit sa $T\alpha$ diminuer. Trois domaines sont identifiés à partir de la $T\alpha$. De 0 à 25 % de SBR environ, la morphologie est composée de nodules de SBR dans une matrice en NR. De 25 à 60 % de SBR, c'est le passage progressif d'une matrice NR à une matrice SBR qui est observé avec la coexistence de domaines continus et dispersés pour chaque phase. Enfin, de 60 à 100 % de SBR, des nodules de NR de plus en plus petits sont dispersés dans une matrice en SBR.

Les limites observées en MET concordent très bien avec les variations de $T\alpha$ NR observées en rhéologie à l'état solide. Une superposition des résultats obtenus est présentée sur la figure 3.17 suivante :

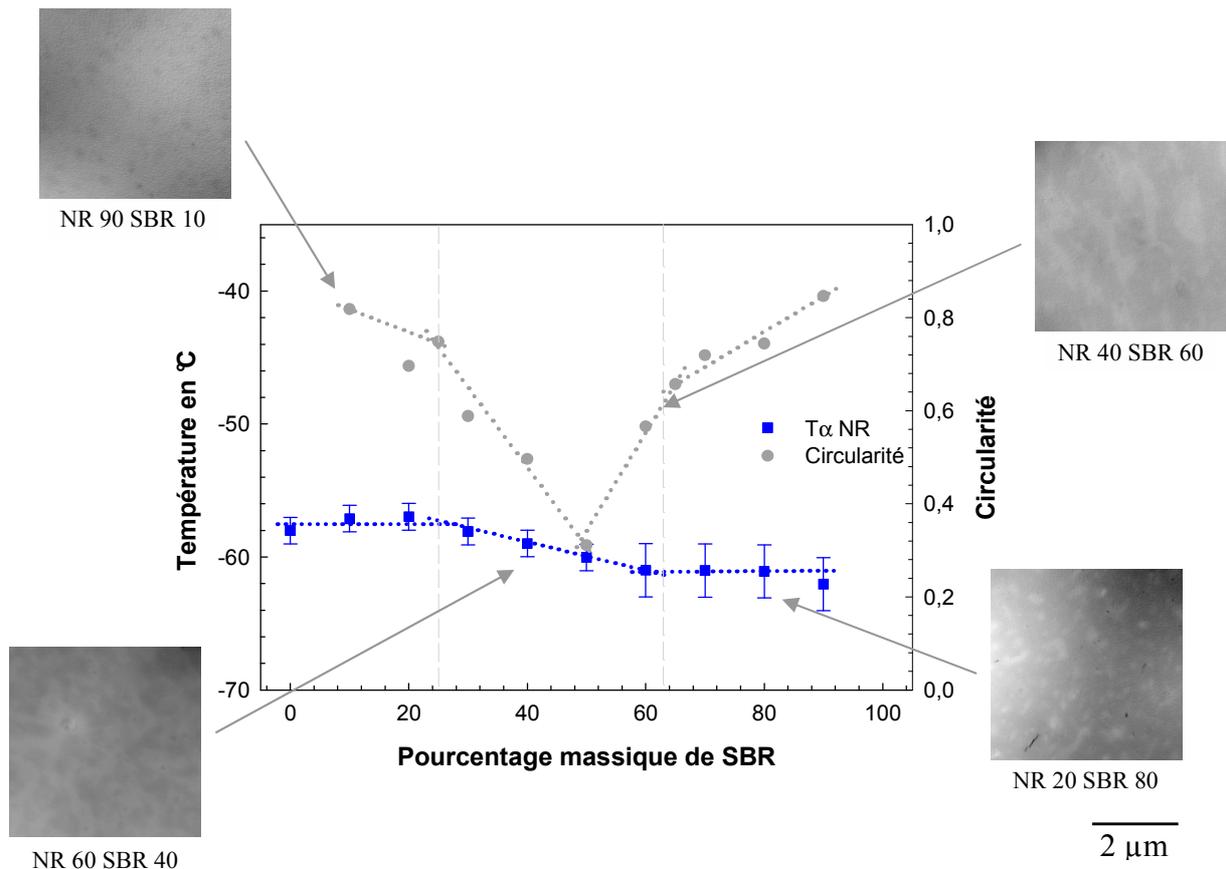


Figure 3.17 : Morphologie des coupages NR / SBR en fonction de la composition : superposition des résultats obtenus par différentes techniques d'analyse.

Ces variations de T_{α} NR sont bien reliées à un changement de morphologie des mélanges. L'analyse d'images a permis de confirmer que les variations de T_{α} en torsion rectangulaire peuvent être un nouvel outil de détection de la morphologie des mélanges d'élastomères. Ce nouvel outil, simple à mettre en place, peut pallier certaines difficultés d'analyse comme l'existence de solvants sélectifs pour chacun des deux matériaux, ou le manque de contraste en microscopie et donc l'absence d'images. Une différence entre les coefficients de dilatation des composants du mélange est par ailleurs nécessaire.

En conclusion, la morphologie des mélanges NR / SBR non chargés et non vulcanisés a été décrite sur l'ensemble du domaine de composition grâce à différentes techniques d'analyse. Une zone de transition entre des morphologies gouttes / matrice est observée pour des mélanges contenant entre 25 et 60 % de SBR environ.

II. Mélanges BR / SBR

1. Réalisation des mélanges

Les mélanges en phase fondue sont réalisés de la même manière que les mélanges NR / SBR, à savoir dans un mélangeur interne de type HAAKE Rheomix R600. La température de la chambre est fixée à 80°C et la vitesse de rotation des rotors à 32 rpm. Le facteur de remplissage de la chambre est de 70 %. Le mélangeage se fait jusqu'à stabilisation du couple, soit 10 minutes. La gamme de composition s'étend de 100 % en masse de BR à 100 % en masse de SBR, tous les 10 %. Par la suite, les mélanges seront désignés de la manière suivante : BR_x / SBR_y avec x, la fraction massique de BR et y, la fraction massique de SBR. Le couple mesuré lors de cette étape de malaxage est représenté sur la figure 3.18 suivante pour les différents mélanges.

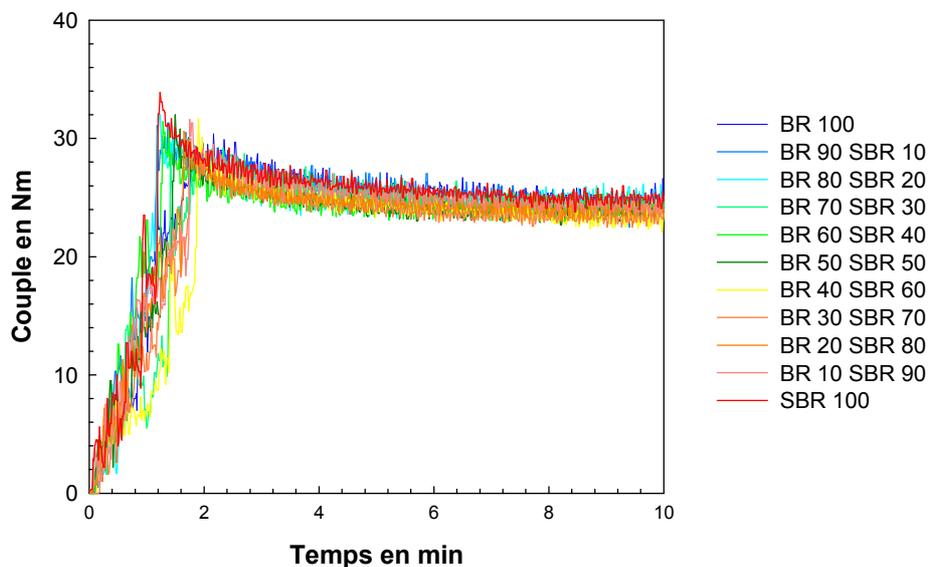


Figure 3.18 : Evolution du couple lors de la réalisation des mélanges BR / SBR.

Quelle que soit la composition du mélange, le couple obtenu à la fin du malaxage est le même. Aucune différence significative n'est observée entre les différents mélanges. Les deux élastomères semblent avoir des comportements rhéologiques très proches, en plus de leurs structures chimiques, également très similaires.

2. Caractérisation de la morphologie

a. Extraction sélective

Comme dans le cas des mélanges précédents, la première étape consiste à trouver un couple de solvants sélectifs. D'après les diagrammes de Hansen et de Teas (voir figures 2.13 et 2.14 dans le chapitre précédent), ces deux élastomères ont des paramètres de solubilité extrêmement proches et il apparaît très difficile de les dissoudre sélectivement. En effet, leurs structures chimiques sont très proches et la différence provient seulement des 25 % de styrène contenus dans le SBR. Différentes familles de solvants ont été testées comme les cétones et les solvants chlorés et les principaux résultats observés sont donnés dans le tableau 3.19 suivant. En pratique, des échantillons de 1g d'élastomère sont plongés dans 50 mL de solvant environ et sont légèrement agités pendant 24h à température ambiante.

Solvants testés	BR	SBR
Cétones		
Acétone	Quasiment intact	Quasiment intact
Cyclohexanone	Non dissout, gonflé	Non dissout
MIBK	Non dissout, peu gonflé	Collé au fond
Esters		
Acétate d'éthyle	Peu gonflé	Collé au fond
Acétate de butyle	Non dissout, gonflé	Visqueux, au fond
Acétate d'isopropyle	Peu gonflé	Visqueux, peu gonflé
Solvants chlorés		
1,2-dichloroéthane	Non dissout, gonflé	Non totalement dissout
Tétrachloroéthylène	Gonflé, très visqueux	Non totalement dissout
1,2,4-trichlorobenzène	Gonflé	Gonflé
Chloroforme	Gonflé, très visqueux	Dissout
Tétrachlorure de carbone	Gonflé, très visqueux	Quasiment dissout
1,1,2,2-tétrachloroéthane	Gonflé	Gonflé, très visqueux
1,2-dichlorobenzène	Gonflé, très visqueux	Gonflé, très visqueux
Alcanes		
Cyclohexane	Non dissout, gonflé	Non dissout, au fond
Aromatiques		
Toluène	Non totalement dissout	Dissout
Eau	Intact	Intact

Figure 3.19 : Tableau récapitulatif des essais de dissolution sélective menés pour les mélanges BR / SBR, à température ambiante, après 24 heures.

Quel que soit le solvant, il apparaît là encore, plus facile de dissoudre le SBR que le BR. Cette différence provient sûrement de la quantité de styrène présente dans le copolymère et de la facilité à dissoudre le polystyrène. Ces essais ont été prolongés jusqu'à 48h et le SBR est dissout dans de nombreux solvants alors que le BR n'est toujours pas totalement dissout. Dans tous les cas testés, aucun solvant n'est sélectif et ils ont tous un effet sur les deux élastomères. Ceci s'explique par la proximité des paramètres de solubilité observée précédemment.

Un paramètre ayant une grande influence sur la solubilité est la température. Les diagrammes prédictifs ont été construits à température ambiante. En faisant varier la température, un comportement différent de certains solvants vis à vis des élastomères à dissoudre peut être envisagé. Pour cela, une manipulation de mesures de point trouble a été mise en place. Une solution de concentration connue en élastomère est placée dans une cellule transparente, entourée d'un circuit refroidissant et traversée par un faisceau lumineux. Un photodétecteur enregistre l'intensité de la lumière transmise. Le point de trouble, qui correspond à une forte diminution de l'intensité lumineuse transmise, permet de mesurer la température à laquelle il y a séparation de phase dans la solution étudiée. Cette séparation de phase indique qu'à partir d'une certaine température, le solvant devient non solvant du polymère considéré. Des diagrammes de phases partiels des systèmes polymère / solvant peuvent alors être construits. En pratique, 0,1g d'élastomère est dissout dans 5 mL de solvant (soit une concentration de 2 % en masse) et cette solution est refroidie de 10 °C à 0°C à la vitesse de 2 °C.min⁻¹.

Solvant	BR	SBR
1,2-dichloroéthane	pas de déviation	pas de déviation
Chloroforme	pas de déviation	pas de déviation
Tétrachloroéthylène	pas de déviation	pas de déviation
Tétrachlorure de carbone	pas de déviation	pas de déviation
Toluène	pas de déviation	pas de déviation
Alcanes	pas de déviation	pas de déviation
Cyclohexane	déviaton du signal	déviaton du signal

Figure 3.20 : Tableau récapitulatif des mesures de point trouble réalisées pour le BR et le SBR.

Aucune déviation du signal lumineux n'est observée pour les solvants testés, à l'exception du cyclohexane. Cependant, il n'y a aucune sélectivité du cyclohexane vis à vis des deux

élastomères étudiés. Le signal lumineux est dévié de façon aussi nette pour le BR et pour le SBR.

Tous les essais menés n'ont pas permis de trouver un couple de solvant sélectif pour les mélanges BR / SBR. C'est la dissolution du BR qui est la plus délicate. L'extraction sélective peut tout de même être menée pour le SBR, à condition de trouver un solvant qui n'ait que peu d'interaction avec le BR. Divers essais ont conduit à des mélanges de solvants : un solvant étant favorable à la dissolution du SBR et le second devant être très défavorable pour bloquer l'action du précédent sur le BR. La recherche de solvant a été orientée en fonction de la solubilité du polystyrène puisque que c'est seulement le groupement aromatique qui différencie les deux élastomères. Le mélange chloroforme / acétone (50 / 50) apparaît comme satisfaisant car le SBR est totalement dissout en 48h à température ambiante alors que le BR ne semble que très peu modifié. En effet, les élastomères ne sont pas dissouts par l'acétone mais c'est un très bon solvant du polystyrène. Après 24h de séchage en étuve à 80 °C sous vide, le pourcentage de continuité de la phase SBR a pu être déterminé grâce à l'équation 3.6 suivante. Cette équation correspond à l'équation 1.5 présentée dans le chapitre 1 mais modifiée par la correction nécessaire due à la petite quantité de BR qui est tout de même dissoute (6 % dans notre cas).

$$\% (SBR)_c = \frac{[m_i(1 - 0,06 w_{BR})] - m_f}{w_{SBR} \times m_i} \times 100$$

Equation (3.6)

avec m_i : masse initiale de l'échantillon

m_f : masse finale de l'échantillon (après extraction et séchage)

w_{BR} : fraction massique de BR dans le mélange

w_{SBR} : fraction massique de SBR dans le mélange.

La courbe de continuité de la phase SBR dans les mélanges BR / SBR peut alors être construite sur tout le domaine de composition.

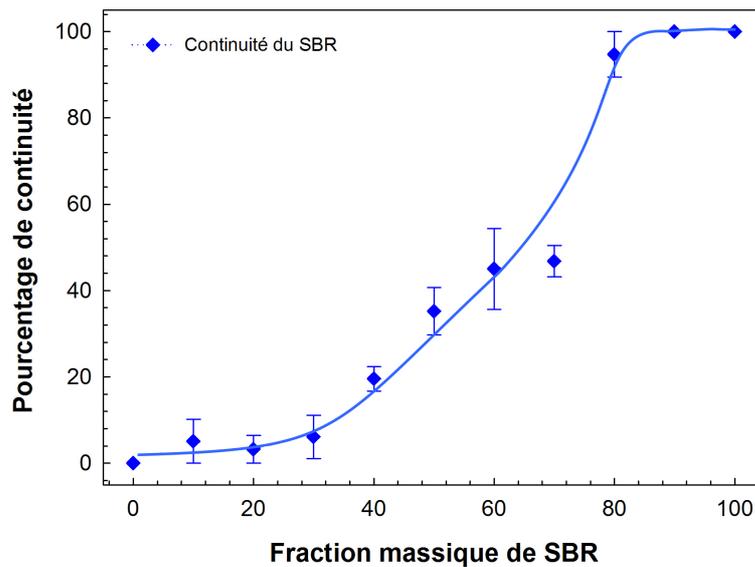


Figure 3.21 : Diagramme de continuité de la phase SBR pour les mélanges BR / SBR. La ligne continue est seulement un guide pour les yeux.

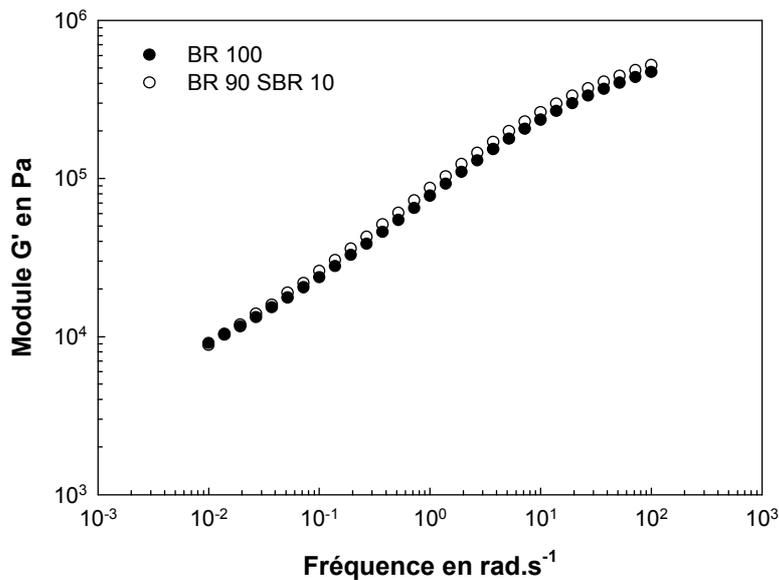
D'après la courbe précédente, le pourcentage de continuité de la phase SBR dans les mélanges BR / SBR n'augmente que très lentement ce qui indique que l'inversion de phase ne se fait pas à une seule composition mais sur un domaine de composition assez large. Entre 0 et 30 % de SBR dans le mélange, le pourcentage de continuité est très faible ce qui indique que le BR forme la matrice et le SBR est dispersé sous forme de nodules. A l'inverse, entre 80 et 100 % de SBR, le pourcentage de continuité est proche de 100 %, ce qui indique que le SBR forme la matrice du mélange et que le BR y est dispersé sous forme de nodules. Entre 30 et 80 % de SBR, l'indice de continuité de la phase SBR augmente progressivement indiquant que les mélanges BR / SBR ne présentent pas de morphologie co-continue a priori. En effet, la plage de composition pour laquelle la phase SBR est continue est très courte et il paraît difficile d'imaginer le BR sous forme continue à ces compositions où il sera très largement minoritaire.

L'extraction sélective de la phase SBR indique que des changements de morphologies apparaissent aux alentours de 30 % et de 80 % de SBR dans le mélange. Entre ces deux compositions, une morphologie complexe, sans co-continuité, se met en place avec passage d'une morphologie gouttes de SBR dans une matrice BR à une matrice en SBR avec des nodules de BR.

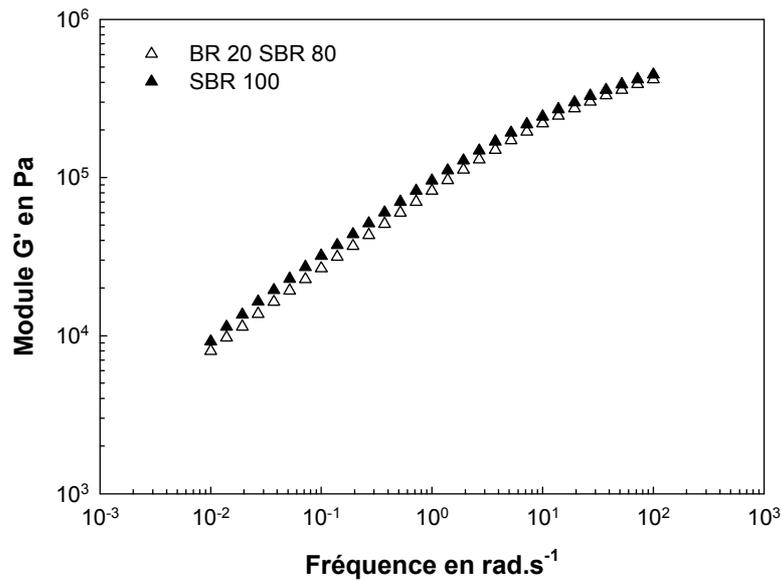
b. *Rhéologie à l'état fondu*

Des mesures dynamiques à l'état fondu ont été réalisées sur un rhéomètre à déformation imposée dans le but d'observer une éventuelle extra-élasticité à basse fréquence pour déterminer la morphologie des mélanges. Les mesures se font en configuration plan-plan avec des plateaux de 25 mm de diamètre et un entrefer de 2 mm environ. Des balayages en déformation, à 80°C, sont réalisés pour déterminer le domaine de viscoélasticité linéaire de chaque matériau. Les balayages en fréquence sont ensuite effectués à 80°C, avec une déformation imposée de 1 %, dans une gamme de 100 à 0,01 rad.s⁻¹.

La figure 3.22 suivante montre l'évolution du module de conservation G' en fonction de la fréquence pour les deux matrices élastomères ainsi que celle de mélanges contenant 10 ou 20 % de phase dispersée.



(a)



(b)

Figure 3.22 : Evolution du module de conservation G' en fonction de la fréquence à 80 °C pour les deux matrices élastomères BR et SBR et pour les mélanges BR 90 / SBR 10 et BR 20 / SBR 80.

Dans les deux cas, c'est à dire pour la matrice BR et pour la matrice SBR, aucune extra élasticité n'est observée à basse fréquence par rapport aux mélanges contenant respectivement 10 % de SBR (figure 3.22 (a)) et 20 % de BR (figure 3.22 (b)).

Les évolutions des modules en fonction à la fois de la fréquence et de la composition des mélanges sont reportées sur la figure 3.23 suivante.

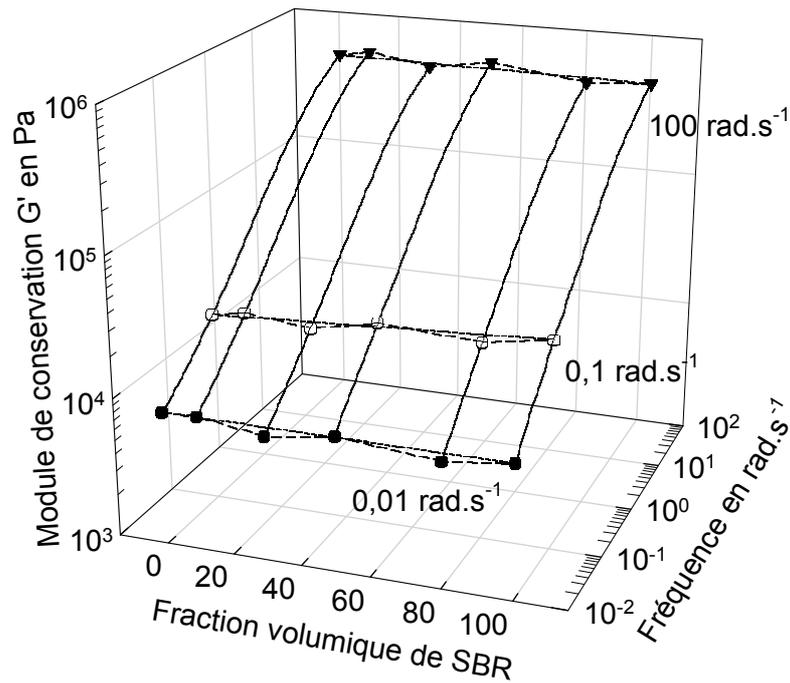


Figure 3.23 : Evolution du module de conservation G' en fonction de la fréquence et de la composition des mélanges BR / SBR.

Malgré l'absence d'extra élasticité observée sur les figures précédentes et dans le but de relier le comportement rhéologique des mélanges à leurs morphologies, l'évolution du module de conservation G' à basse fréquence est comparée au module prédit par le modèle de Kerner [132]. Ce modèle a été décrit précédemment dans ce chapitre et il est appliqué aux mélanges BR / SBR de la même façon que pour les mélanges NR / SBR.

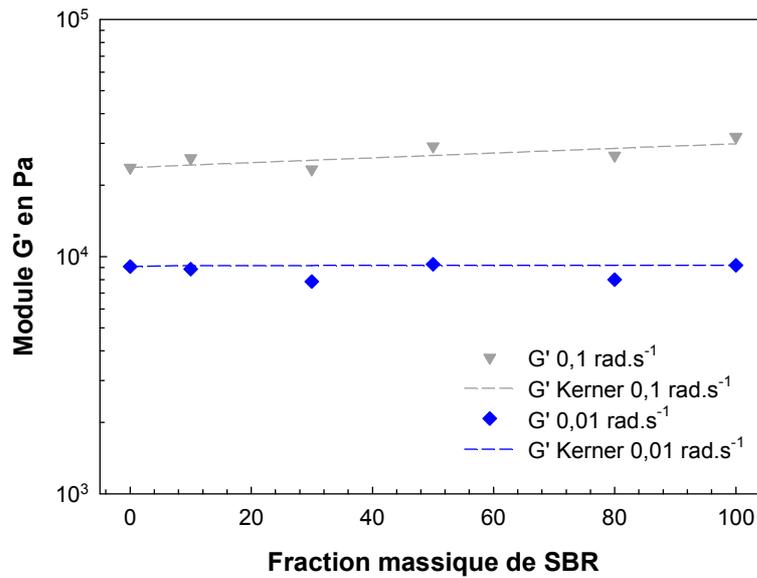


Figure 3.24 : Evolution du module de conservation G' à $0,01 \text{ rad.s}^{-1}$ et $0,1 \text{ rad.s}^{-1}$ en fonction de la composition à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et comparaison avec les modules de Kerner calculés.

Aucune extra élasticité n'est observée sur la figure 3.24 entre les modules des mélanges BR / SBR et ceux calculés grâce au modèle de Kerner. Les modules expérimentaux ont plutôt tendance à bien suivre ce modèle. Cette absence d'extra élasticité peut provenir du temps de relaxation particulièrement long des élastomères. La fréquence utilisée pour cette analyse est peut être encore trop élevée pour pouvoir voir la signature rhéologique de la morphologie des mélanges BR / SBR. Une estimation du temps de relaxation peut être faite en utilisant le modèle développé par Palierne [137]. Ce modèle fait l'hypothèse d'une morphologie gouttes / matrice et donne le temps de relaxation λ nécessaire aux nodules grâce à la relation suivante :

$$\lambda = \frac{R \eta_m}{\alpha} \times \frac{(19K + 16)(2K + 3 - \Phi(K - 1))}{10(K + 1) - 2\Phi(5K + 2)}$$

Equation (3.7)

- avec
- R : taille de la phase dispersée
 - η_m : viscosité de la matrice à cisaillement nul
 - α : tension interfaciale entre les composants
 - K : rapport de viscosités = $\eta^*_{\text{SBR}} / \eta^*_{\text{BR}}$
 - Φ : fraction volumique de la phase dispersée

En supposant une taille de gouttes d'environ 200 nm, une tension interfaciale entre les composants α de $0,15 \text{ mN.m}^{-1}$ et une dispersion de 20 % de SBR dans une matrice BR, le temps de relaxation λ est estimé alors à 80 000 s environ . La viscosité de la matrice est fixée à $\eta_m = 1,6.10^6 \text{ Pa.s}$ et le rapport de viscosités $K = 0,5$ (d'après les analyses faites sur les élastomères et présentées au chapitre 2, figure 2.9). Un temps de relaxation $\lambda = 8.10^5 \text{ s}$ correspond à une fréquence de cisaillement de $7,85.10^{-5} \text{ rad.s}^{-1}$. Pour pouvoir observer la relaxation des gouttes, il faudrait faire cette analyse à une fréquence de $10^{-6} \text{ rad.s}^{-1}$. La plage de fréquences balayées ici est bien trop élevée pour pouvoir voir la relaxation des gouttes et donc l'extra élasticité caractéristique des morphologies du type gouttes / matrice. Le modèle de Palierne permet aussi une estimation du module associé à la relaxation des nodules grâce à la relation suivante :

$$G = 20 \times \frac{\alpha}{R} \times \frac{\Phi}{(2K + 3 - 2\Phi(K - 1))^2}$$

Equation (3.8)

avec α : tension interfaciale entre les composants

R : taille de la phase dispersée

Φ : fraction volumique de la phase dispersée

K : rapport de viscosités = $\eta^*_{\text{SBR}} / \eta^*_{\text{BR}}$

En gardant les mêmes valeurs que précédemment, on obtient une estimation du module G de l'ordre de 200 Pa. Ce module est très faible et ne serait vraisemblablement pas détectable, même à très basse fréquence.

La rhéologie à l'état fondu ne semble pas être un outil d'analyse de la morphologie adapté dans le cas des mélanges BR / SBR. En effet, il nous est impossible d'étudier ces matériaux à une fréquence de $10^{-6} \text{ rad.s}^{-1}$ qui est nécessaire pour pouvoir observer la signature rhéologique de la morphologie dans ce cas. De plus, il a été observé à plusieurs reprises dans la littérature [43–45] une tendance à la miscibilité entre ces deux élastomères. Cette miscibilité, même partielle induit sûrement une morphologie extrêmement fine et des interfaces entre polymères mal définies, voire l'existence d'une interphase. Cette interphase empêcherait l'utilisation de la rhéologie à l'état fondu pour l'étude de la morphologie des mélanges BR / SBR.

c. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Tous les mélanges réalisés ont été analysés en DSC. Les mesures sont réalisées sous balayage d'hélium ($25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) et les échantillons de 2 à 3 mg environ sont placés dans des capsules en aluminium, non hermétiques. Les matériaux sont alors soumis à un cycle de températures. La première partie du cycle a pour but d'effacer l'histoire thermomécanique de l'échantillon : descente de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ à $-170 \text{ }^\circ\text{C}$ puis montée de $-170 \text{ }^\circ\text{C}$ à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ à la vitesse de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les températures de transition vitreuse (T_g) ainsi que la température de cristallisation du BR sont mesurées durant la seconde partie du cycle : descente de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ à $-170 \text{ }^\circ\text{C}$ puis montée de $-170 \text{ }^\circ\text{C}$ à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ à la vitesse de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les thermogrammes obtenus sont ensuite analysés grâce au logiciel d'exploitation TA Universal Analysis.

La figure 3.25 suivante montre l'évolution des températures de transitions vitreuses T_g BR et T_g SBR et de la température de cristallisation T_c du BR en fonction de la composition du mélange.

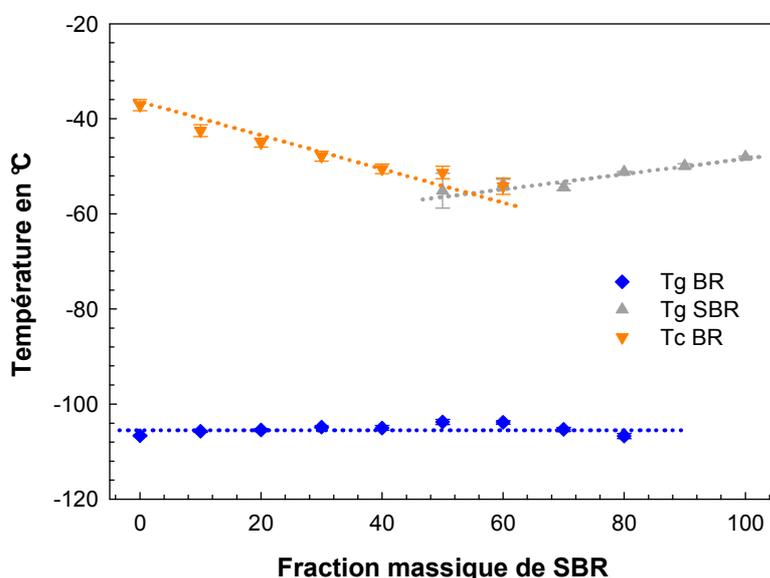


Figure 3.25 : Evolution des températures de transitions vitreuses T_g BR et T_g SBR et de la température de cristallisation T_c BR en fonction de la composition des mélanges BR / SBR.

Les lignes pointillées sont seulement des guides pour les yeux.

La superposition des signaux de Tg SBR et de Tc BR observée rend l'interprétation des résultats très difficile. Il est délicat de savoir si le signal mesuré est dû à la cristallisation du BR ou bien à la transition vitreuse du SBR. Des tendances sont tout de même visibles sur cette figure. Tout d'abord, la Tg BR est constante quelle que soit la composition du mélange. En revanche, une diminution de Tg SBR est observée quand la quantité de BR augmente dans le mélange. Cette légère évolution peut provenir d'une miscibilité partielle entre les deux élastomères. Cependant, cette tendance à la miscibilité n'est pas visible sur la Tg BR. Cette diminution de Tg SBR observée est peut-être due à la convolution des deux signaux, à savoir celui de Tg SBR et celui de Tc BR.

Enfin, une forte chute de Tc BR est observée lorsque la quantité de SBR augmente dans le mélange. Cette tendance de Tc BR a été observée pour différentes vitesses d'analyses de DSC. Les résultats sont présentés sur la figure 3.26 suivante :

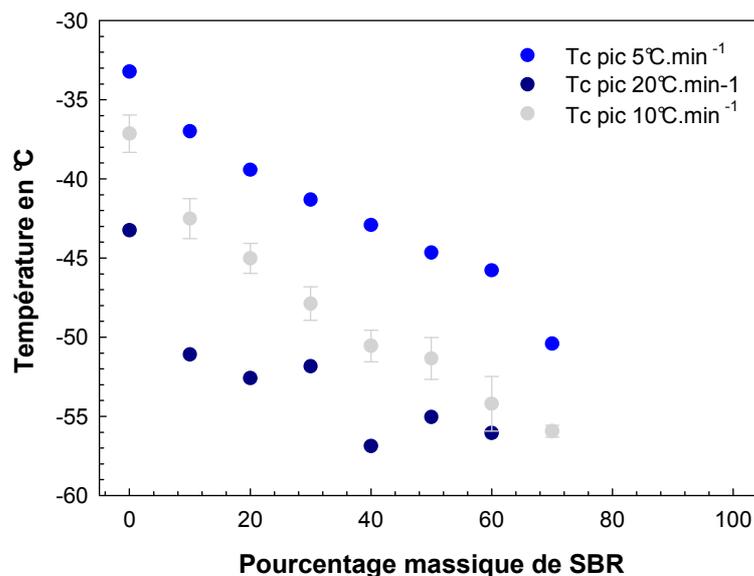


Figure 3.26 : Evolution de la température de cristallisation Tc BR en fonction de la composition et de la vitesse d'analyse DSC.

Deux phénomènes peuvent être à l'origine de cette chute de Tc BR : une cristallisation fractionnée [138] du BR ou une miscibilité entre les composants. Dans le premier cas, qui a été observé pour les mélanges NR / BR [3], il s'agit d'un phénomène morphologique qui paraît assez improbable car la chute de Tc est très marquée dès 10 % de SBR dans le mélange. A un si faible taux, le SBR ne peut pas être sous forme continue et entraîner une cristallisation

fractionnée du BR. La seconde hypothèse est une miscibilité entre les composants. Cela paraît en accord avec la bibliographie [43–45]. Dans le but de confirmer cette hypothèse, des mélanges à l'état liquide ont été réalisés. L'état liquide permet une miscibilité maximale entre les composants et si la chute de Tc BR est de nouveau observée, ceci confirmera la miscibilité partielle entre le BR et le SBR.

En pratique, 1g de mélange a été réalisé dans du toluène à température ambiante et sous agitation modérée. Une fois les élastomères dissous, le toluène est éliminé à 80°C sous vide pendant 24h. La figure 3.27 montre l'évolution de Tc BR en fonction du mélangeage.

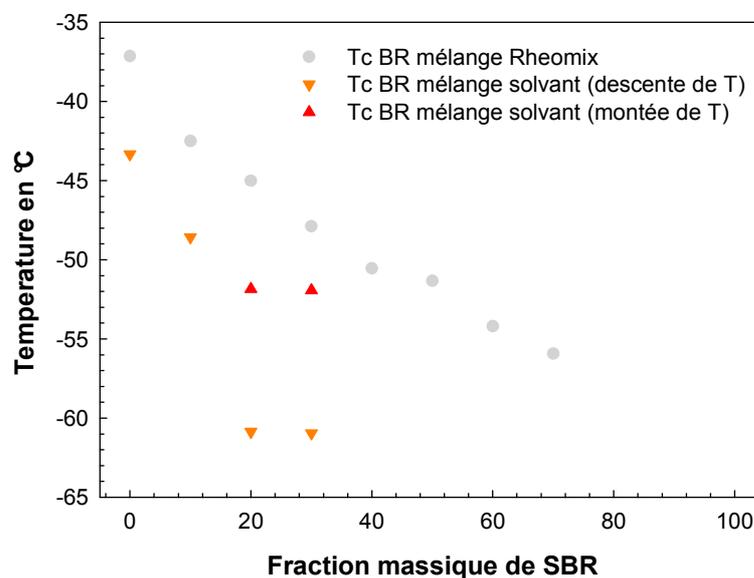


Figure 3.27 : Effet de la réalisation du mélange sur la température de cristallisation Tc BR.

La première information tirée de cette figure est que la Tc BR chute de la même façon pour les mélanges préparés en voie solvant dès 10 % de SBR dans le mélange. La miscibilité partielle entre le BR et le SBR est donc confirmée. La seconde observation est que dès 20 % de SBR dans le mélange, le signal de cristallisation est divisé en plusieurs signaux lors de l'analyse DSC.

Seule une quantité fixe de SBR peut se dissoudre dans la matrice BR et ainsi faire varier sa température de cristallisation. Or, sur la figure 3.26, la chute de Tc BR se poursuit quelle que soit la composition du mélange. Il y a donc plusieurs phénomènes mesurés dans ce signal de Tc. Afin d'affiner cette conclusion, les enthalpies de cristallisation mesurées ont été comparées : ΔH_{crist} diminue avec la composition comme présenté sur la figure suivante :

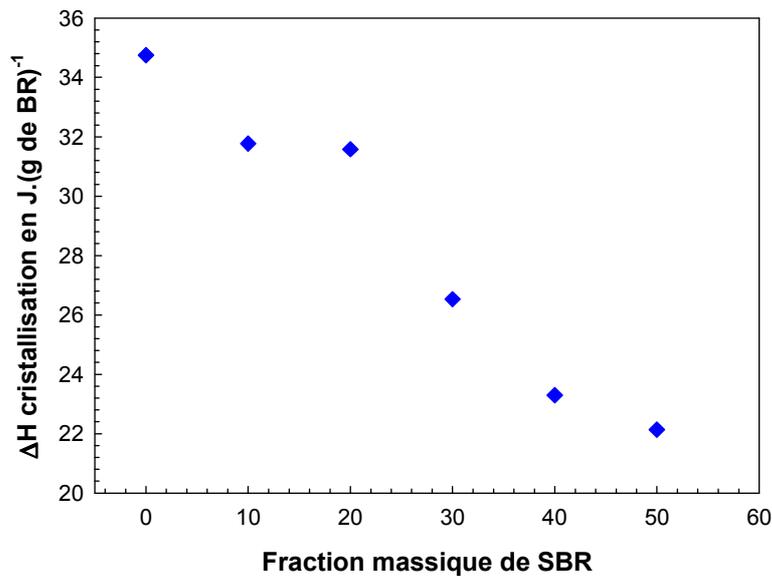


Figure 3.28 : Evolution de l'enthalpie de cristallisation du BR en fonction de la composition du mélange BR / SBR.

La mesure de T_c en DSC n'est donc pas « correcte », car elle n'est pas à enthalpie constante, et nous permet seulement de montrer la miscibilité partielle entre le BR et le SBR. Cette diminution de l'enthalpie de cristallisation indique qu'il existe une compétition entre la cinétique de cristallisation du BR et la cinétique de régulation de la température de l'appareil DSC. La cinétique de formation des cristaux de BR doit être plus lente que la vitesse de la rampe de température de la DSC ($10 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$), d'où une enthalpie de cristallisation qui diminue. Aucune information sur la morphologie des mélanges ne peut donc en être tirée.

d. Microscopie électronique en transmission

Les coupages BR / SBR non chargés ont été analysés par microscopie électronique en transmission. Afin de créer un contraste entre les deux matériaux, qui n'existe pas naturellement, plusieurs techniques sont envisagées. La première est d'ultra-cryomicrotomer avec un couteau en diamant les échantillons à une température comprise entre les T_g des matériaux [26], soit $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ dans notre cas. A cette température, le SBR ($T_g = -48 \text{ }^\circ\text{C}$) sera plus rigide que le BR ($T_g = -107 \text{ }^\circ\text{C}$) et pourra être coupé plus fin. Il apparaîtra ainsi plus clair

sur les clichés par comparaison avec le BR. La seconde idée est d'utiliser un produit chimique qui va se fixer sur l'un des constituants du mélange et pas sur l'autre. Dans notre cas, des essais ont été menés avec du tétra-oxyde de ruthénium RuO_4 , qui réagit préférentiellement avec les cycles aromatiques. Les coupes sont ensuite observées sous une tension d'accélération de 200 kV.

La méthode qui consiste à couper à une température comprise entre les deux T_g est simple à mettre en œuvre mais lorsque le polymère ayant la T_g la plus basse est majoritaire dans le mélange, il est difficile de faire des coupes fines et d'observer la morphologie. L'utilisation du marqueur RuO_4 n'a pas permis d'améliorer le contraste entre les deux phases : il se peut qu'il réagisse très vite avec les cycles aromatiques du SBR mais également avec les doubles liaisons du BR. La figure 3.29 suivante montre deux exemples des clichés obtenus pour les mélanges BR / SBR. Malgré la préparation des échantillons à $-80\text{ }^\circ\text{C}$, aucun contraste de phase n'est observé et la morphologie est totalement invisible.

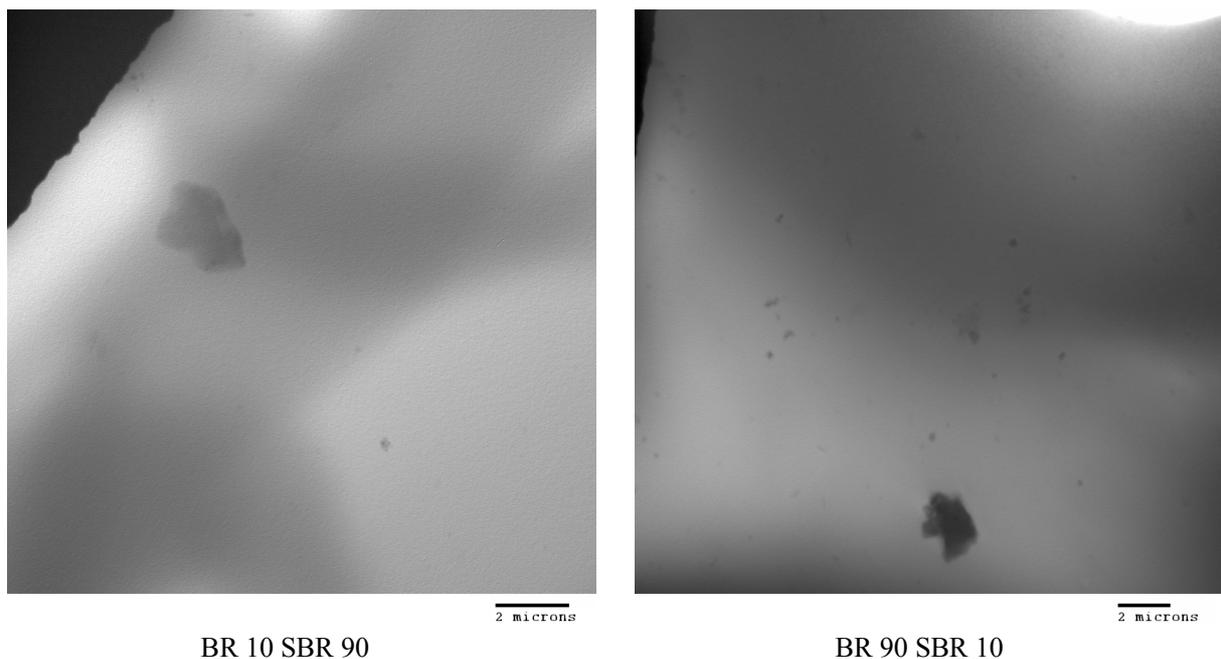


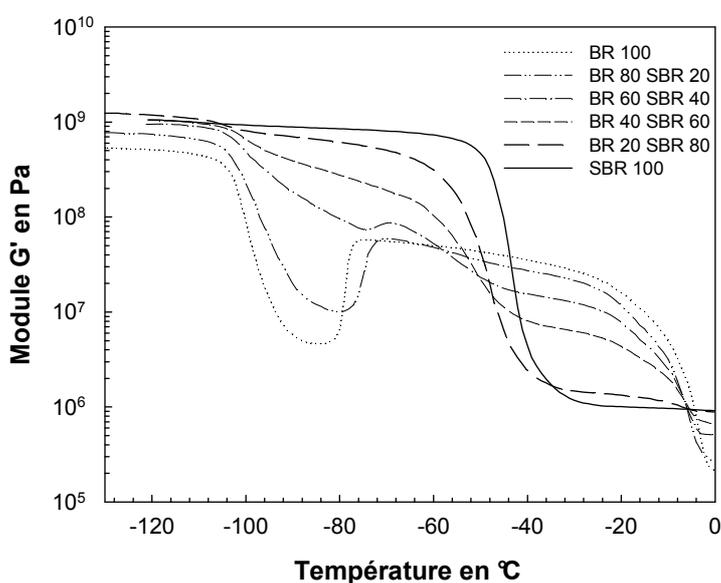
Figure 3.29 : Clichés MET obtenus pour deux mélanges BR / SBR.

De nombreuses tentatives ont été menées mais n'ont pas permis d'obtenir des clichés de bonne qualité. La miscibilité partielle entre le BR et le SBR pourrait être à l'origine de cette absence de contraste et de la taille très réduite des phases.

e. *Rhéologie à l'état solide*

Des mesures dynamiques à l'état solide ont été menées sur un rhéomètre à déformation imposée de type ARES, avec une configuration torsion rectangulaire. Les échantillons, sous forme de barreau de dimensions $30 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$, ont été préparés par compression à 110 °C pendant 1 heure et sous 180 bars. Ils sont ensuite refroidis et découpés aux dimensions désirées. Le balayage en température auquel sont soumis les échantillons est effectué dans leur domaine de viscoélasticité linéaire, à une fréquence de 1 rad.s^{-1} et à déformation imposée. Dans le but d'observer la température de cristallisation du BR (ainsi décorrélée de la T_g SBR contrairement à ce qui a été observé en DSC), les échantillons subissent d'abord une trempe dans l'azote liquide avant leur mise en place dans le rhéomètre. Ils sont ensuite soumis à un balayage en température de -130 °C jusqu'à 0 °C à la vitesse de 2 °C.min^{-1} . La déformation imposée est de 0,3 %, puis lorsque le signal du couple est inférieur à 200 N.m, la mesure est effectuée par le second capteur, beaucoup plus sensible aux faibles couples. La trempe avant analyse est nécessaire pour pouvoir observer la cristallisation lors du balayage en température. La vitesse de refroidissement du rhéomètre n'étant pas suffisante, même avec l'utilisation de la fonction « rapid cooling », si l'échantillon est placé dans les mors à température ambiante puis refroidi à -130 °C , le BR cristallise pendant cette mise à température et aucun signal n'est observé pendant l'analyse.

Tous les coupages sont analysés dans ces conditions et les modules de conservation et de perte mesurés sont représentés sur la figure 3.30 suivante :



(a)

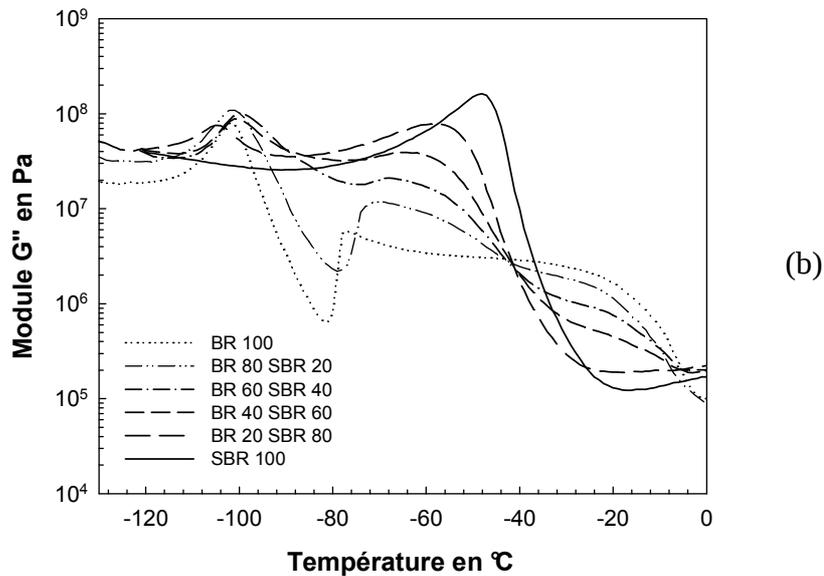


Figure 3.30 : Evolution des modules élastiques G' (a) et des modules de perte G'' (b) en fonction de la température et de la composition du mélange.

Par souci de clarté, seules quelques compositions sont représentées sur la figure précédente. Les transitions α du BR et du SBR sont très nettement visibles avec $T_{\alpha} \text{ BR} = -96 \text{ }^\circ\text{C}$ environ et $T_{\alpha} \text{ SBR} = -42 \text{ }^\circ\text{C}$ environ. Les transitions α sont repérées sur la figure précédente par une forte diminution des modules. La cristallisation du BR est également repérée grâce à l'augmentation des modules qui intervient juste après la transition α . D'après l'évolution de ces modules une $T_c \text{ BR}$ de $-79 \text{ }^\circ\text{C}$ est mesurée (pic de $\tan\delta$). Les mélanges majoritaires en BR présentent la même évolution des modules que celle du BR 100 et ceux majoritaires en SBR ont la même allure que celle observée pour le SBR 100. Les signaux correspondants aux mélanges intermédiaires, c'est à dire BR 60 / SBR 40 et BR 40 / SBR 60, résultent d'une superposition des signaux des deux élastomères : les transitions α et la cristallisation sont moins visibles. Les angles de perte correspondants sont représentés sur la figure 3.31 suivante :

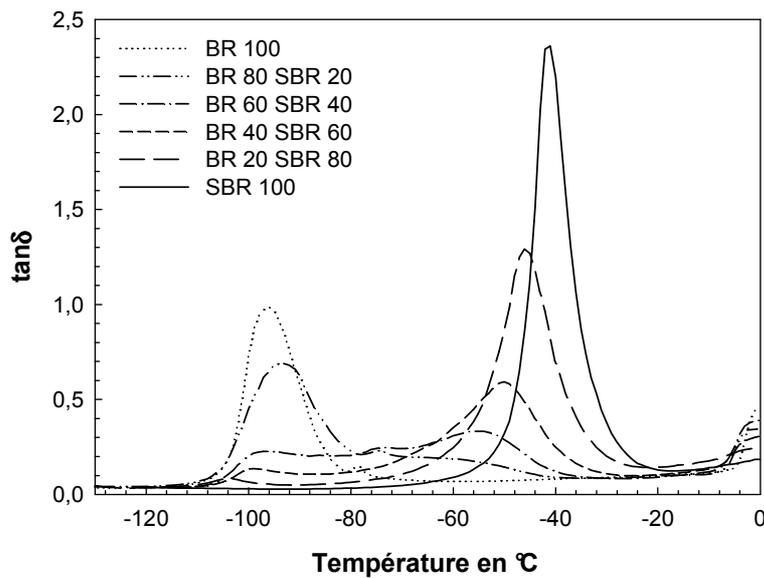


Figure 3.31 : Evolution de l'angle de perte $\tan\delta$ en fonction de la température et de la composition des mélanges.

Un déplacement des maxima de $\tan\delta$ correspondant aux températures des transitions α est observé sur le graphique précédent. La $T\alpha$ BR a tendance à augmenter pour des compositions minoritaires en SBR alors que la $T\alpha$ SBR a tendance à diminuer pour des compositions minoritaires en BR. Cette tendance au rapprochement des deux $T\alpha$, associée à la transition vitreuse T_g des matériaux, est la signature de la miscibilité partielle des deux élastomères. Par contre, lorsque la quantité de SBR augmente dans le mélange, la $T\alpha$ du BR a tendance à se déplacer vers les basses températures. La figure 3.32 suivante montre ces évolutions des températures caractéristiques en fonction de la composition.

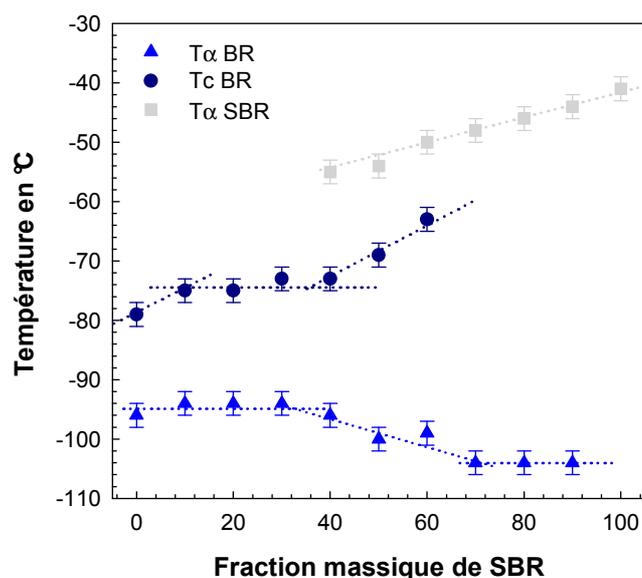


Figure 3.32 : Evolution des températures $T\alpha$ et Tc BR en fonction de la composition du mélange. Les lignes pointillées sont seulement des guides pour les yeux.

La chute de $T\alpha$ SBR quand la quantité de BR augmente est très nettement visible sur la figure précédente ce qui confirme la miscibilité partielle entre les deux élastomères et la création d'une interphase entre les deux élastomères. L'augmentation de $T\alpha$ BR quand la quantité de SBR augmente est beaucoup moins marquée, avec seulement une augmentation de 2 °C entre 0 et 10 % de SBR dans le mélange. Ce phénomène est superposé à un second déjà observé dans le cas des mélanges NR / SBR avec une diminution de $T\alpha$ quand la quantité de SBR augmente dans le mélange. En effet, entre 0 et 35 % de SBR environ, la $T\alpha$ BR est quasiment constante à -96 °C. Entre 35 et 70 % de SBR, cette température diminue jusqu'à -104 °C pour ensuite rester constante. Cette évolution de $T\alpha$ BR est semblable à celle observée précédemment pour le NR (voir figure 3.11) et est liée à des changements morphologiques. De la même manière, le coefficient de dilatation du BR est plus élevé que celui du SBR ($\alpha_{BR} = 6,69.10^{-4} K^{-1}$ et $\alpha_{SBR} = 6,60.10^{-4} K^{-1}$) et la diminution de $T\alpha$ observée provient d'un état de dépression subie par les nodules de BR. Cette variation peut être estimée grâce à l'équation 3.3 en considérant des nodules de BR dans une matrice SBR. En prenant une valeur de 0,5 pour le coefficient de Poisson μ , les valeurs de la littérature pour α [130], et en considérant $E = 3G'$ (soit $E_{BR} = 3 \times 5,37.10^8$ Pa et $E_{SBR} = 3 \times 1,05.10^9$ Pa), la valeur de la dépression subie par les nodules est estimée à 55,8 MPa. En associant la transition α à la transition vitreuse et en sachant que l'évolution de la transition vitreuse pour le polyisoprène en fonction de la

pression est de $dT_g/dP = 0,24^\circ\text{C}.\text{MPa}^{-1}$ [134], une estimation de la variation de T_g BR et donc de T_α BR est obtenue à $\Delta T_{\alpha_{BR}} = 13,4^\circ\text{C}$. Là encore, la valeur est légèrement surestimée par rapport à ce qui est observé expérimentalement mais l'ordre de grandeur est tout à fait satisfaisant.

Ces variations de T_α BR indiquent que de 0 à 35 % de SBR environ, des nodules de SBR sont dispersés dans une matrice en BR et que de 70 à 100 % de SBR, le BR se trouve sous forme de nodules dans une matrice en SBR. Entre ces deux compositions et morphologies de type gouttes / matrice, le passage d'une matrice BR à une matrice SBR va se faire progressivement avec coexistence de domaines confinés et continus. D'après l'extraction sélective du SBR, cette transition se fait sans passage par une morphologie co-continue.

La figure 3.32 montre également l'évolution de T_c BR lors de ces analyses rhéologiques à l'état solide. Une augmentation de cette température de cristallisation est observée lorsque 10 % de SBR sont introduits dans le BR. Ceci constitue une preuve de plus de la miscibilité entre les composants. La T_c BR est ensuite stable jusqu'à 35 % de SBR environ à -75°C . Une augmentation est ensuite observée et provient d'un changement de morphologie. Un phénomène de cristallisation confinée se met en place pour ces compositions. Les nodules de SBR entourés d'une interphase grossissent lorsque la quantité de SBR augmente dans le mélange. En augmentant de taille, ces nodules vont créer des zones isolées de BR qui vont cristalliser à plus haute température que la matrice. A partir de 35 % de SBR dans le mélange, les nodules de SBR vont commencer à coalescer pour créer des zones continues en SBR et la matrice BR va se rompre en nodules entourés d'interphase.

La rhéologie à l'état solide permet donc de construire un scénario de la morphologie adoptée par les mélanges BR / SBR. D'après la figure 3.32, trois domaines de morphologies différentes sont envisagés selon les variations de T_α BR.

De 0 à 35 % de SBR : une légère augmentation de T_α BR et T_c BR est observée dès l'ajout de 10 % en masse de SBR dans le mélange. Cela traduit la miscibilité partielle entre les composants. Une faible quantité de SBR est dissoute dans la matrice BR. Ensuite, T_α BR et T_c BR sont constantes jusqu'à 35 % de SBR environ dans le mélange. Des nodules de SBR entourés d'une interphase BR / SBR sont dispersés dans une matrice BR où une faible quantité de SBR est dissoute.

De 35 à 70 % de SBR : une diminution continue de $T\alpha$ BR due à la différence de valeur des coefficients de dilatation est observée. Quand la quantité de SBR augmente, les zones continues de BR deviennent de plus en plus confinées et des nodules de BR apparaissent. L'augmentation de T_c BR à partir de 35 % de SBR confirme l'apparition de nodules de BR avec un phénomène de cristallisation confinée [138]. Les nodules de SBR entourés de l'interphase commencent à coalescer et vont petit à petit devenir la phase continue. Dans ce domaine, une augmentation continue du signal de $T\alpha$ SBR est observée. Ce signal serait en fait composé de deux signaux très proches et inséparables : un pour la $T\alpha$ SBR et un pour l'écorce de BR / SBR. Plus la quantité de SBR augmente dans le mélange, plus le signal $T\alpha$ SBR devient prépondérant et on se rapproche de la $T\alpha$ du SBR pur. Entre 35 et 70 % de SBR, les nodules de SBR grossissent et vont coalescer. Une inversion de phase progressive a lieu dans ce domaine de composition.

De 70 à 100 % de SBR : la $T\alpha$ BR est constante et à un niveau inférieur à $T\alpha$ BR pur. Cette différence résulte d'une dilatation thermique contrainte par le SBR sur les nodules de BR et ce, à cause des coefficients de dilatation thermiques qui diffèrent pour les deux élastomères [133], [139–141]. La $T\alpha$ du signal global ($T\alpha$ SBR et $T\alpha$ BR / SBR) augmente jusqu'à $T\alpha$ SBR pur. Dans ce domaine de composition, le SBR devient matrice avec des petits nodules de BR entourés d'une écorce BR / SBR.

3. Bilan sur la morphologie des mélanges BR / SBR non chargés

La morphologie des coupages BR / SBR non chargés et non vulcanisés a été étudiée grâce à de nombreuses techniques mais c'est l'outil mis en place avec le mélange NR / SBR, à savoir l'évolution de $T\alpha$ en rhéologie à l'état solide, qui fournit le plus d'informations.

Les mesures dynamiques de rhéologie à l'état solide montrent trois zones distinctes selon la composition des mélanges et ces mêmes frontières sont observées avec les autres techniques d'analyse.

De 0 à 35 % de SBR environ, le BR se trouve sous forme de matrice mais avec une très petite quantité de SBR dissoute dans celle-ci. Le SBR est dispersé sous forme de nodules. Cette hypothèse est confirmée par la dissolution sélective qui montre un pourcentage de continuité

de la phase SBR nulle ou quasiment. La miscibilité partielle des composants a été mise en avant par les analyses DSC et l'évolution de T_c BR.

A partir de 35 % de SBR, plusieurs indicateurs varient. La T_c BR augmente, ce qui traduit un phénomène morphologique de cristallisation confinée. A partir de cette composition, des zones de matrice de BR vont se retrouver confinées à cause de la coalescence des gouttes de SBR qui grossissent. Cette coalescence est aussi mise en avant par l'extraction sélective où l'on voit le pourcentage de continuité de la phase SBR augmenter à partir de 30 % de SBR. Entre 35 et 70 % de SBR environ, une diminution de T_α BR est observée, de -8 °C. Cette diminution de T_α BR est expliquée par un état de dépression au sein des nodules de BR qui est dû à la différence entre les coefficients de dilatation des deux élastomères. Une augmentation de T_α SBR est également observée ce qui confirme la présence d'une interphase autour des nodules et la miscibilité partielle.

Enfin, pour des compositions en SBR de 70 à 100 % en masse, la continuité de la phase SBR donnée par l'extraction sélective indique que la matrice est formée par le SBR. A l'intérieur de cette matrice, une dispersion de nodules de BR entourés d'interphase est observée. Les nodules de BR sont confirmés par la T_α BR qui est inférieure à celle mesurée quand celui-ci est sous forme matrice et l'augmentation de T_α SBR montre la présence de l'interphase.

Les expériences menées ne montrent pas l'existence d'une phase de co-continuité et aucune image de ces morphologies n'a pu être obtenue, que ce soit par microscopie électronique ou à force atomique.

Le schéma suivant résume le mécanisme retenu pour les mélanges BR / SBR non chargés, non vulcanisés.

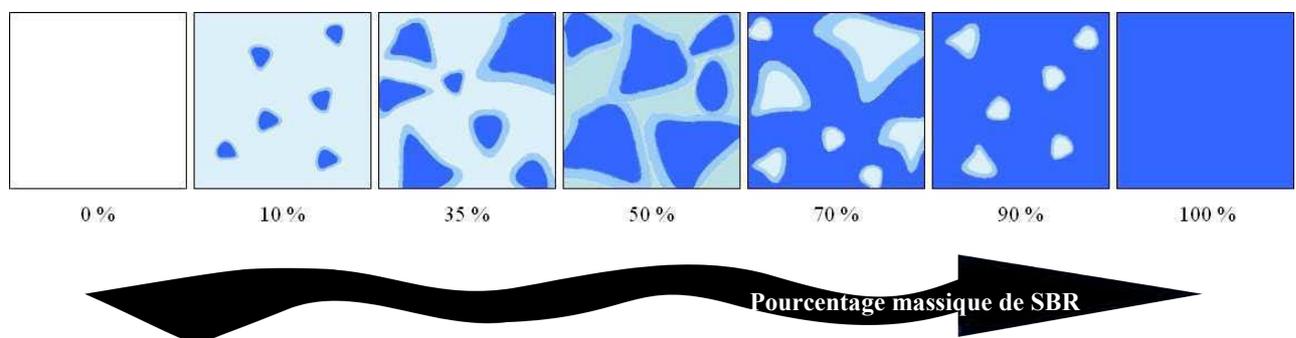


Figure 3.33 : Schéma récapitulatif de la morphologie des mélanges BR/SBR.

III. Bilan sur la morphologie des mélanges d'élastomères non chargés

La morphologie de deux mélanges d'élastomères non chargés et non vulcanisés a pu être décrite sur l'ensemble du domaine de composition. Les techniques d'analyse décrites dans la bibliographie ont été utilisées avec plus ou moins de succès et un nouveau descripteur des limites de domaines de morphologies a été identifié en la température de la transition α . Des morphologies différentes ont été décrites pour les deux types de mélanges malgré des structures chimiques proches entre les trois élastomères étudiés.

Les coupages NR / SBR présentent des morphologies de type gouttes / matrice pour des compositions comprises entre 0 et 25 % de SBR dans le mélange ainsi qu'entre 65 et 100 %. Entre ces compositions, une morphologie semblable à de la co-continuité a été identifiée mais non confirmée car les images de microscopie électronique en transmission sont seulement en deux dimensions.

L'extraction sélective et les mesures de rhéologie dynamique à l'état fondu n'ont donné aucun résultat pertinent. Les structures chimiques très proches ainsi que des temps de relaxation très longs peuvent être à l'origine de ce manque de résultat par l'intermédiaire de ces techniques couramment utilisées dans la littérature.

En revanche, ce scénario a pu être observé directement grâce aux images fournies par la microscopie électronique en transmission. Ces images ont d'ailleurs permis la confirmation de ce qui avait été déduit de l'évolution de $T\alpha$ NR en rhéométrie à l'état solide. La diminution de $T\alpha$ en torsion rectangulaire due à la différence entre les valeurs des coefficients de dilatation des élastomères nous a permis d'identifier les limites des domaines présentant des morphologies de type gouttes / matrice.

Ce nouveau descripteur a montré toute son utilité dans le cas des mélanges BR / SBR. En effet, aucune observation directe de la morphologie de ces coupages n'a pu être obtenue, que ce soit par microscopie électronique ou par microscopie à force atomique. Les mesures dynamiques à l'état fondu n'ont pas révélé d'extra élasticité à basse fréquence car les temps de relaxation des polymères étudiés sont beaucoup plus longs que ceux atteints lors de ces manipulations. L'extraction sélective a été limitée à la seule extraction du SBR par manque de solvant sélectif pour le BR, les structures chimiques de ces deux élastomères étant trop

similaires. Par cette technique, il a été montré que le SBR était sous forme dispersée jusqu'à 30 % environ et sous forme continue à partir de 80 % dans le mélange. A partir de 30 %, l'indice de continuité de la phase SBR augmente très progressivement ce qui indique le début de la coalescence des nodules de SBR et l'absence de co-continuité. Les mesures DSC ont montré une miscibilité partielle entre les deux élastomères, qui peut aussi expliquer le manque de contraste en microscopie et la difficulté à trouver des solvants sélectifs pour ces mélanges. Les mesures dynamiques à l'état solide ont montré une évolution de T_{α} BR similaire à celle observée précédemment pour le NR. Une dispersion de nodules de SBR dans une matrice BR est donc identifiée jusqu'à 35 % de SBR dans le mélange et une dispersion de nodules de BR dans une matrice SBR est repérée pour des mélanges contenant 70 % de SBR et plus. La miscibilité a également été confirmée par les variations de T_{α} SBR et T_c BR ainsi que l'absence de co-continuité grâce à la cristallisation confinée identifiée par l'évolution de T_c BR.

L'utilisation de T_{α} comme descripteur des morphologies est simplement basée sur l'existence d'une différence entre les valeurs des coefficients de dilatation des deux composants du mélange. Cet outil a été testé sur les coupages NR / BR étudiés précédemment [26]. La courbe 3.34 suivante montre l'évolution des températures de relaxation α obtenue par les mesures dynamiques à l'état solide de ces mélanges dans des conditions semblables aux nôtres.

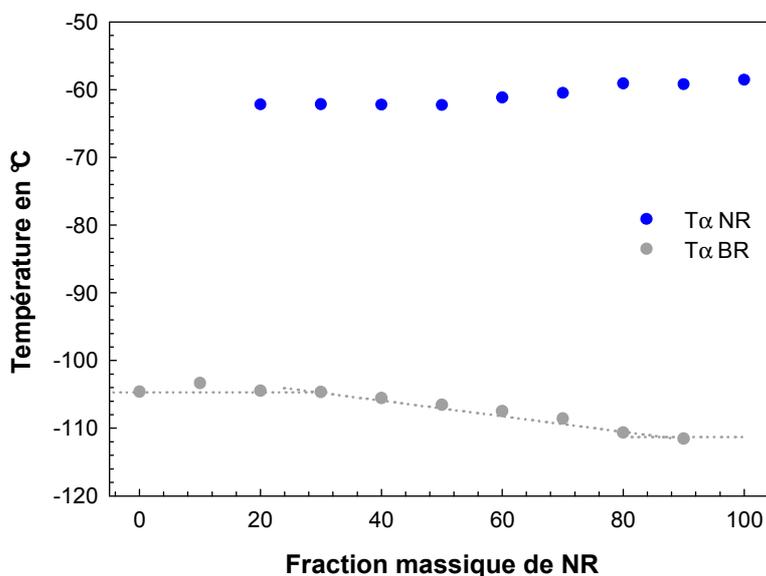


Figure 3.34 : Evolution des températures T_{α} en fonction de la composition du mélange. Les lignes pointillées sont seulement des guides pour les yeux.

Une variation similaire pour $T\alpha$ BR en fonction de la composition est observée. Cependant le phénomène s'avère un peu moins marqué que pour les mélanges étudiés ici. Ceci provient du fait que la différence entre les coefficients de dilatation du BR et du NR est très faible. En effet, les valeurs de la littérature donne un coefficient α plus élevé pour le NR que pour le BR mais la différence est encore plus faible que dans le cas des mélanges BR / SBR et NR / SBR ($\alpha_{BR} = 6,70.10^{-4} K^{-1}$ et $\alpha_{NR} = 6,69.10^{-4} K^{-1}$ [130]). En revanche, les mesures effectuées en PVT donne un coefficient plus élevé pour le BR que pour le NR.

Ces variations de $T\alpha$ BR indiquent que des changements de morphologies apparaissent pour des compositions en NR d'environ 30 et 80 %. Portal et al. avaient montré les limites des morphologies gouttes / matrice aux alentours de 35 et 70 % de NR.

Les limites données par les variations de $T\alpha$ BR sont donc cohérentes avec les conclusions faites précédemment et justifient l'utilisation de $T\alpha$ comme nouveau descripteur de la morphologie des mélanges de polymères, très utile dans le cas où des images directes ne peuvent être obtenues. La seule condition est qu'il existe une différence entre les valeurs des coefficients de dilatation des deux composants.

Chapitre 4

Mélanges d'élastomères chargés en noir de carbone

Les coupages NR / SBR et BR / SBR étudiés dans le chapitre précédent, ont été chargés en noir de carbone N234 à deux taux différents. Il s'agit d'étudier l'effet du noir de carbone sur la morphologie des mélanges crus ainsi que de détecter une éventuelle localisation préférentielle de la charge dans l'un ou l'autre des élastomères. Les techniques de détection de la morphologie mises en place sur les mélanges non chargés ont été utilisées : rhéologie à l'état solide, DSC et MET. De nouvelles méthodes ont été mises en place pour la détection de la ségrégation de la charge.

I. Effet de la présence de charges sur la morphologie

1. Mélanges NR / SBR chargés

a. Réalisation des mélanges

Les mélanges en phase fondue ont été réalisés dans un mélangeur interne de type HAAKE Rheomix 600 dans les mêmes conditions que les coupages non chargés : la température de la chambre est fixée à 80 °C, la vitesse de rotation à 32 rpm, le coefficient de remplissage est de 70 % et le temps de mélangeage est fixé à 10 minutes. La gamme de composition s'étend de 100 % en masse de NR à 100 % en masse de SBR, tous les 20 %. Les mélanges ont été réalisés à deux taux de charges différents : 5 pce et 50 pce (pce = Pour Cent Elastomère), ce qui correspond respectivement à 5 et 33 % en masse. D'un point de vue pratique, pour les mélanges chargés à 5 pce de N234, le noir est introduit dans le mélangeur interne à 2 minutes de mélangeage. Dans le cas des mélanges chargés à 50 pce de N234, le noir est introduit en trois fois dans le mélangeur entre 2 et 5 minutes.

La figure suivante présente l'évolution du couple lors de l'étape de mélangeage (pour les mélanges chargés à 50 pce).

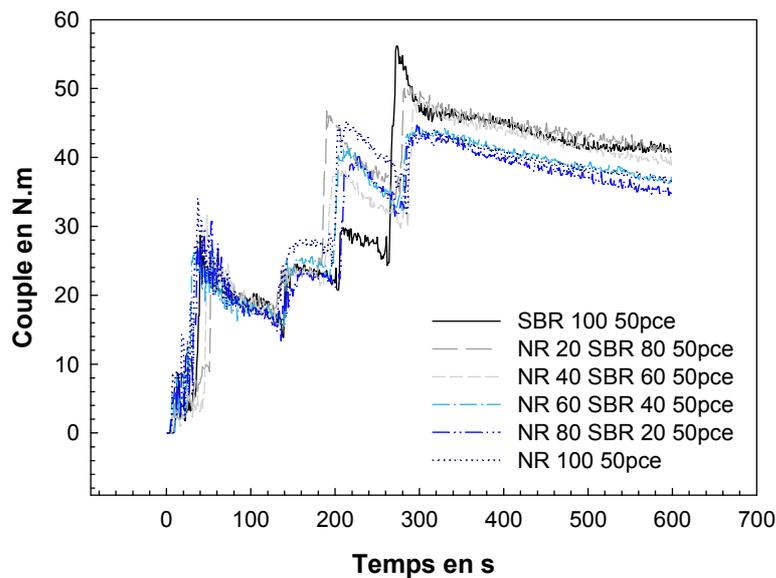


Figure 4.1 : Evolution du couple lors de la réalisation des mélanges NR / SBR chargés à 50 pce de N234.

En fin de mélange, un couple légèrement plus élevé pour les mélanges majoritaires en SBR est observé par rapport aux mélanges majoritaires en NR, ce qui avait déjà été observé pour les mélanges non chargés. Cependant, aucune information sur la morphologie des mélanges ne peut être déduite.

b. Microscopie électronique en transmission

- Mélanges chargés à 5 pce

Les coupages NR / SBR chargés à 5 pce de N234 ont été observés en microscopie électronique en transmission, sous une tension d'accélération de 200 kV, après avoir été préparés par ultra-cryomicrotomie à -120 °C avec un couteau en diamant. Les clichés obtenus sont présentés sur la figure suivante :

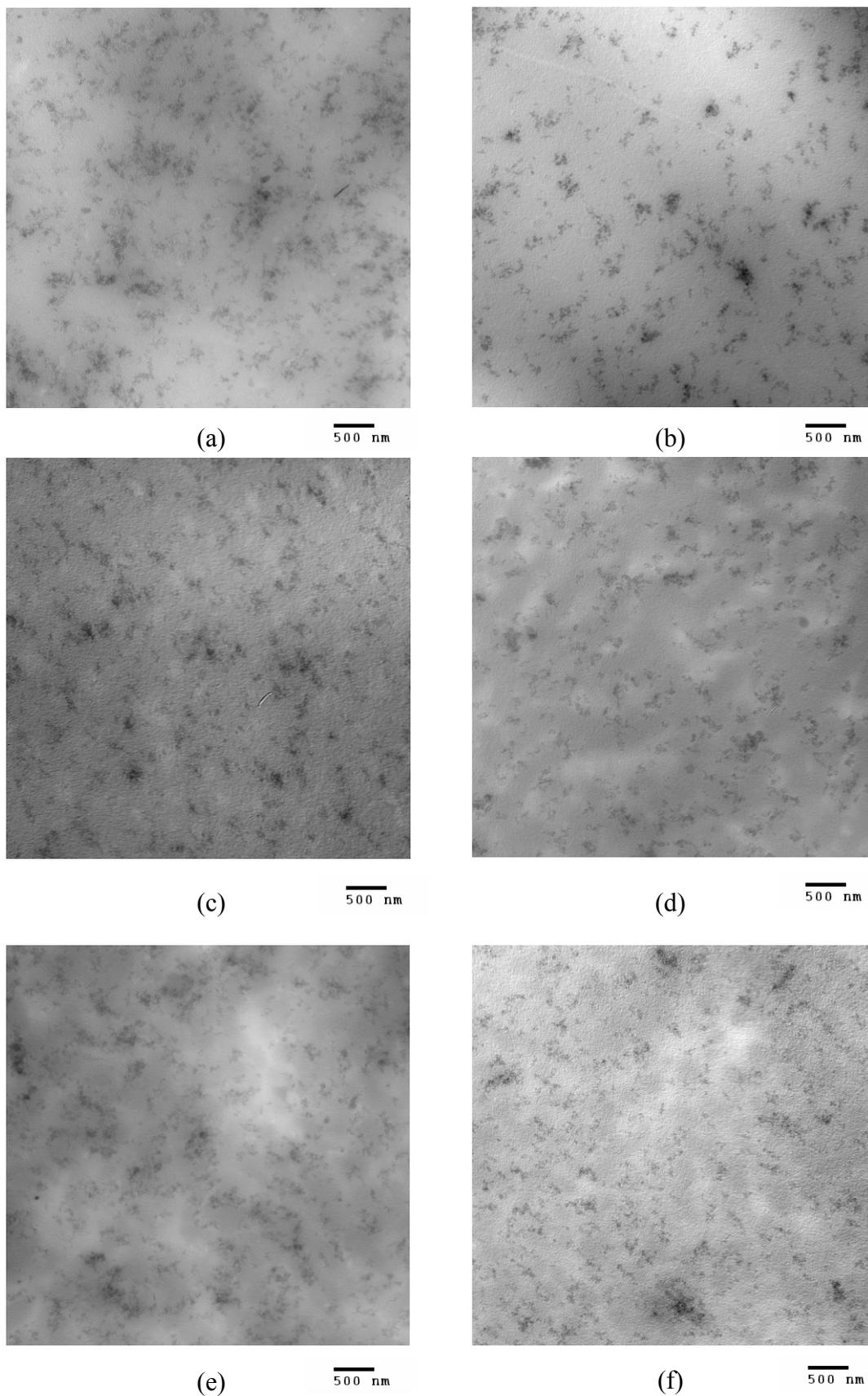


Figure 4.2 : Clichés MET des mélanges NR / SBR chargés à 5pce de N234 : (a) NR 100, (b) SBR 100, (c) NR20 / SBR80, (d) NR40 / SBR60, (e) NR60 / SBR40 et (f) NR80 / SBR20.

La morphologie observée pour les coupages non chargés (voir figure 3.12) est de nouveau observée sur les clichés précédents. Une dispersion de nodules de NR clairs dans une matrice SBR plus foncée est observée sur la figure 4.2 (c), en arrière plan du noir de carbone. A l'inverse, des nodules de SBR foncés sont dispersés dans une matrice NR plus claire sur la figure 4.2 (f), toujours en arrière plan du noir de carbone. Pour les compositions intermédiaires, la morphologie observée est composée de zones plus ou moins continues et le passage d'une matrice SBR à une matrice NR est visible.

D'après ces clichés de microscopie électronique en transmission, l'ajout de 5 pce de noir de carbone N234 ne semble pas modifier la morphologie adoptée par les mélanges tout au long de la gamme de composition.

- Mélanges chargés à 50 pce

De la même façon, les mélanges chargés à 50 pce de noir de carbone ont été observés en microscopie électronique en transmission, dans les mêmes conditions d'observation et de préparation. Les clichés obtenus sont présentés sur la figure 4.3 suivante :

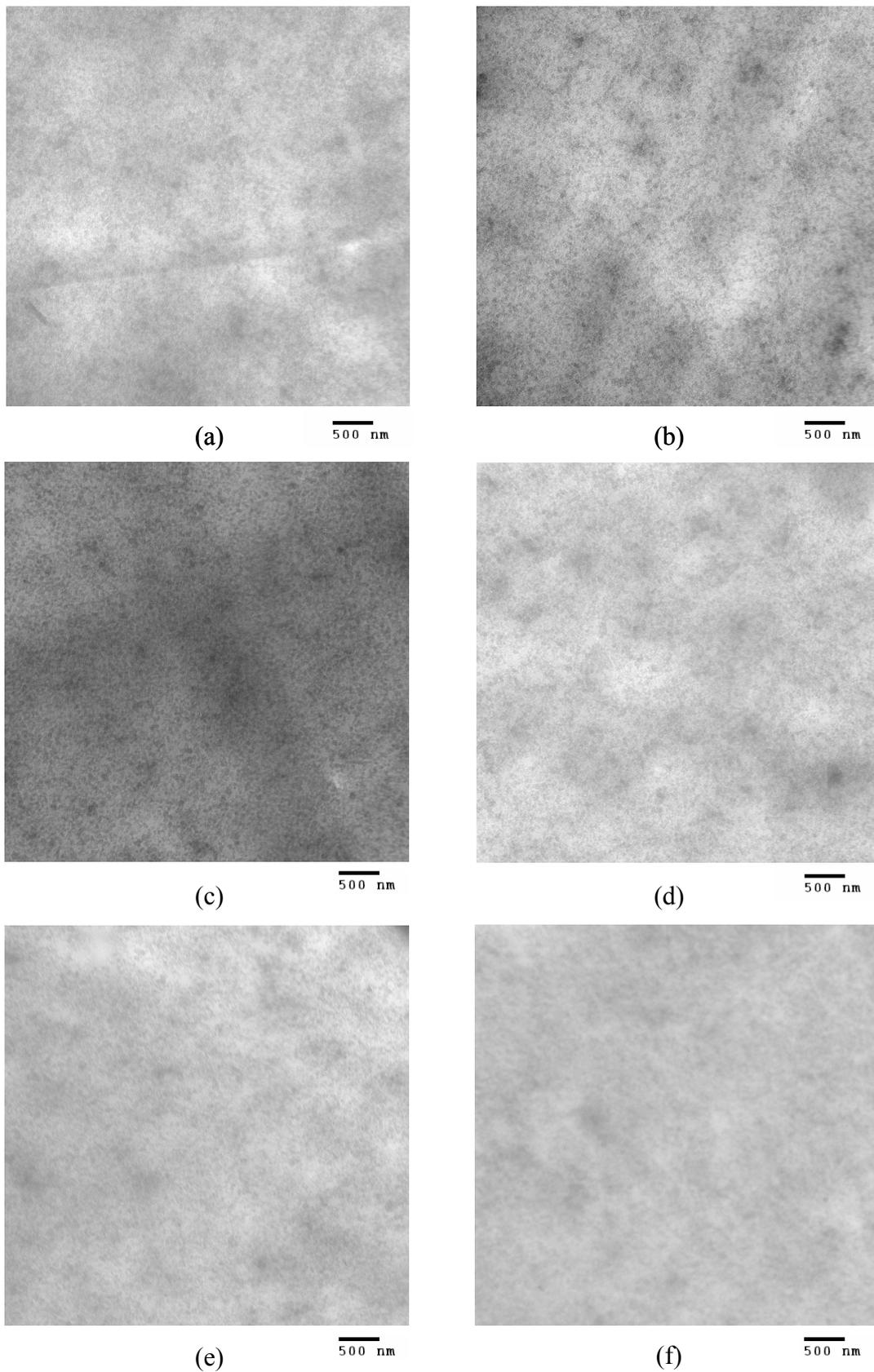


Figure 4.3 : Clichés MET des mélanges NR / SBR chargés à 50 pce de N234 : (a) NR 100, (b) SBR 100, (c) NR20 / SBR80, (d) NR40 / SBR60, (e) NR60 / SBR40 et (f) NR80 / SBR20.

Pour les mélanges chargés à 50 pce de N234, la morphologie n'est plus visible sur les clichés présentés ci-dessus. Seul le noir de carbone est visible et occupe tout le premier plan des clichés. Ces clichés peuvent être comparés à ceux obtenus pour des mélanges NR 70 / BR 30, chargés à 20 et 50 pce de N324. Malgré une quantité de noir de carbone importante dans ces coupages, la localisation préférentielle de la charge pour la matrice NR ainsi que la morphologie nodulaire sont clairement visibles.

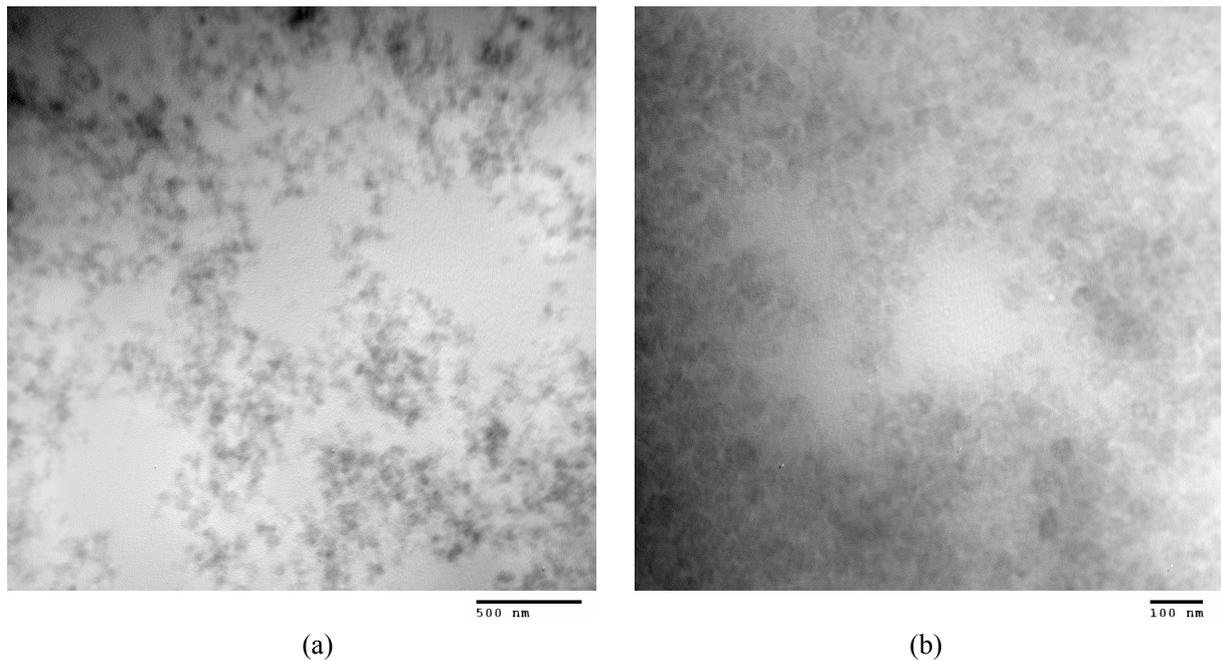


Figure 4.4 : Clichés MET des mélanges NR 70 / BR 30 chargés à 20 pce (a) et 50 pce (b) de N234 [3].

c. Rhéologie à l'état solide

Dans le chapitre 3, la morphologie des mélanges NR / SBR non chargés a été mise en évidence grâce aux images de microscopie électronique en transmission mais également grâce aux variations de la $T\alpha$ NR observées lors des analyses en torsion rectangulaire. Dans le but de voir une éventuelle modification de la morphologie des mélanges due à l'introduction du noir de carbone, des mesures dynamiques à l'état solide ont été menées sur un rhéomètre à déformation imposée de type ARES, avec une configuration de torsion rectangulaire. Les échantillons, de mêmes dimensions qu'auparavant, ont été préparés de la même façon. Le balayage en température se fait entre -100 et 0 °C à la vitesse de 2 °C.min⁻¹. La fréquence de sollicitation est fixée à 1 rad.s⁻¹ et la déformation imposée aux échantillons est de 0,3 % pour

les mélanges chargés à 5 pce et de 0,1 % pour les mélanges chargés à 50 pce de N234. La figure 4.4 suivante présente l'évolution du module de conservation G' et de $\tan\delta$ en fonction de la température et de la quantité de charge pour les deux élastomères :

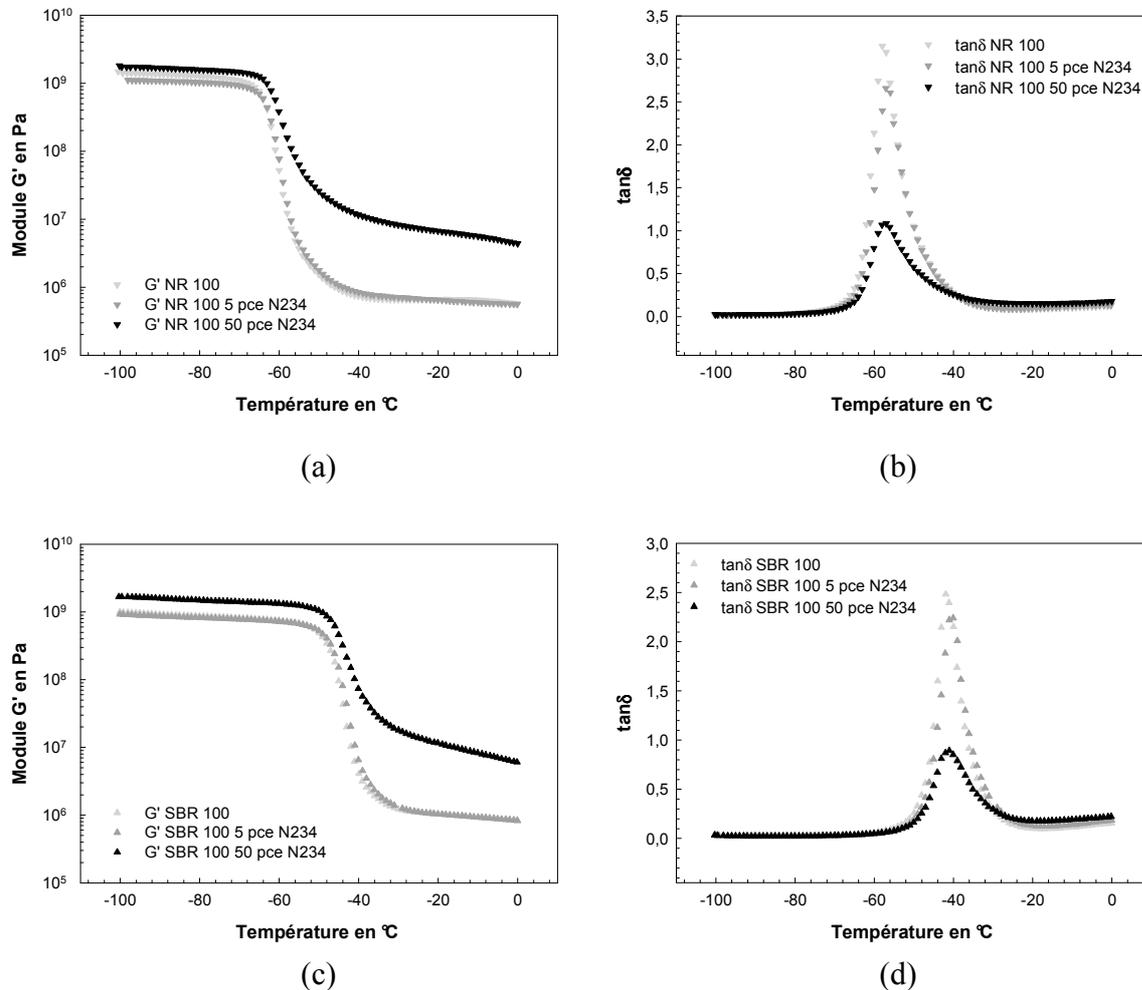


Figure 4.4 : Evolution des modules de conservation G' et de l'angle $\tan\delta$ pour les deux élastomères NR et SBR en fonction de la température et du taux de charge.

L'introduction de noir de carbone dans le NR ou le SBR ne modifie pas la température de la transition α d'après les courbes précédentes. Les maxima des pics de $\tan\delta$ (figure 4.4 (b) et (d)) ne sont pas déplacés en température avec l'ajout de noir de carbone. Seule une augmentation des modules G' (figure 4.4 (a) et (c)) entraînant une forte diminution du pic de $\tan\delta$ est observée, ce qui est tout à fait cohérent avec l'effet renforçant du noir de carbone.

Les coupages ont ainsi été analysés sur toute la gamme de composition et l'évolution des températures $T\alpha$ en fonction de la composition est reportée sur la figure suivante :

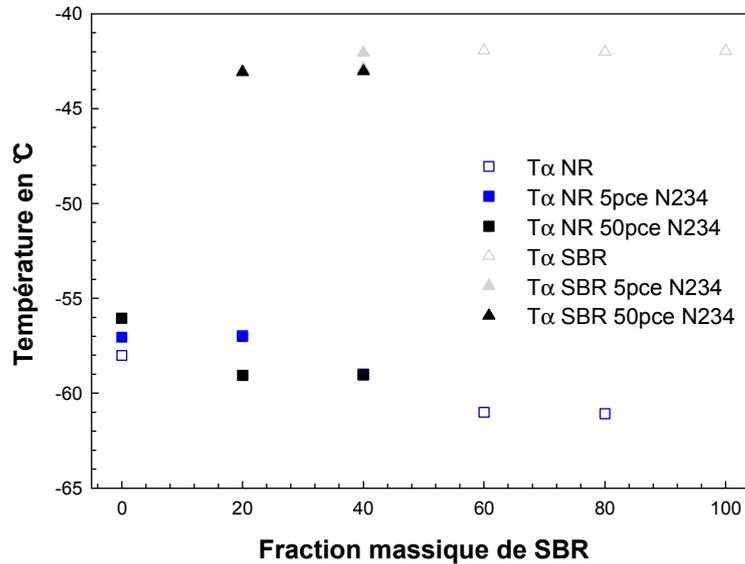


Figure 4.5 : Evolution des températures $T\alpha$ en fonction de la composition des mélanges NR / SBR et du taux de noir de carbone.

Une variation des températures $T\alpha$ similaire à celle observée pour les mélanges non chargés, quel que soit le taux de noir de carbone, est constatée. Le nombre de points est certes limité mais l'ajout de noir de carbone N234 dans les mélanges NR / SBR ne semble pas avoir d'effet sur les descripteurs de la morphologie. Ceci est également en accord avec les images de microscopie électronique obtenues (voir figure 4.2). On peut donc supposer que cette morphologie reste inchangée malgré l'introduction de charges dans les coupages.

2. Mélanges BR / SBR chargés

a. Réalisation des mélanges

Les mélanges BR / SBR chargés en noir de carbone N234 sont réalisés en phase fondue dans les mêmes conditions que les mélanges NR / SBR. Des mélanges chargés à deux taux

différents sont réalisés, à savoir 5 et 50 pce de N234. L'évolution du couple pendant la réalisation des mélanges chargés à 5 pce est représentée sur la figure 4.6 suivante :

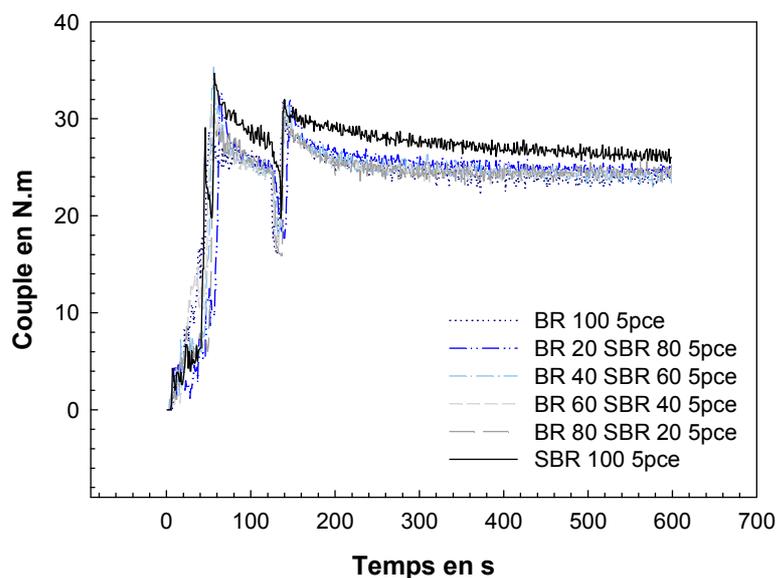


Figure 4.6 : Evolution du couple lors de la réalisation des mélanges BR / SBR chargés à 5 pce de N234.

Le couple mesuré pour les mélanges chargés à 5 pce de N234 est inférieur à celui mesuré pour un taux de charges de 50 pce mais aucune différence significative n'est observée entre les différentes compositions.

b. Calorimétrie différentielle à balayage

L'évolution de la température de cristallisation du BR mesurée en DSC a été utile dans la compréhension des morphologies adoptées par les mélanges BR / SBR non chargés. Les mélanges chargés sont donc analysés par cette technique dans les mêmes conditions. Les échantillons subissent deux cycles de température entre -170 °C et 100 °C à la vitesse de 2 °C.min⁻¹ sous un flux d'hélium (25 mL.min⁻¹). L'évolution de la température de cristallisation du BR en fonction de la composition et du taux de charge est reportée sur la figure 4.7 suivante :

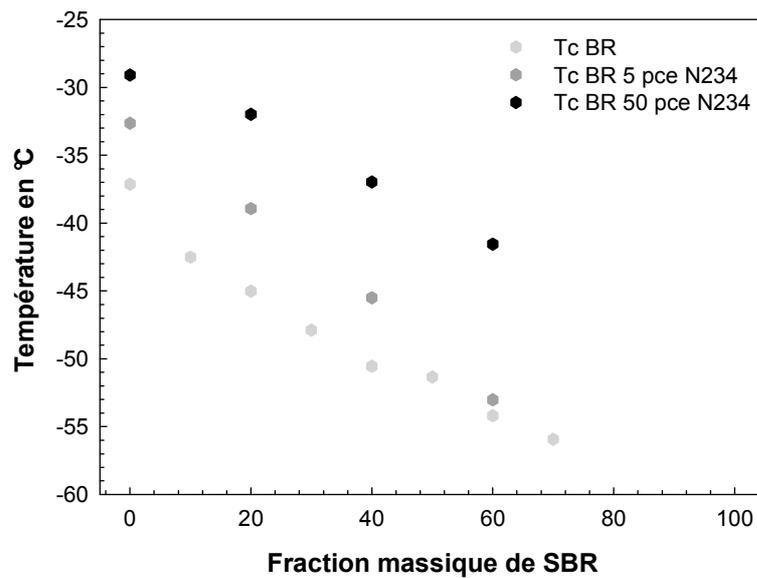


Figure 4.7 : Evolution de Tc BR en fonction de la composition et du taux de charge.

Lorsque le noir de carbone est ajouté aux mélanges BR / SBR, des températures de cristallisation plus élevées sont mesurées. Ceci provient probablement de l'effet nucléant induit par la présence de charges. En revanche, la Tc BR diminue de la même façon pour les mélanges chargés que pour les mélanges non chargés. La chute de Tc BR, retrouvée pour les mélanges chargés, laisse penser que les phénomènes de miscibilité partielle et de cristallisation confinée ne sont pas perturbés par l'ajout de charge.

c. Rhéologie à l'état solide

Le principal descripteur de la morphologie des mélanges BR / SBR non chargés a été la variation de $T\alpha$ mesurée par spectroscopie dynamique à l'état solide. Ces analyses sont donc répétées sur les mélanges chargés. Les échantillons, préparés de la même manière, sont également trempés dans l'azote liquide avant analyse pour pouvoir détecter le signal de Tc BR pendant le balayage en température qui est réalisé entre -130 et 0 °C. La fréquence est fixée à 1 rad.s^{-1} et la déformation à 0,3 % pour les mélanges chargés à 5 pce et 0,1 % pour les mélanges chargés à 50 pce de N234. L'effet du noir de carbone sur les deux élastomères purs est d'abord analysé, comme reporté sur la figure 4.8 suivante.

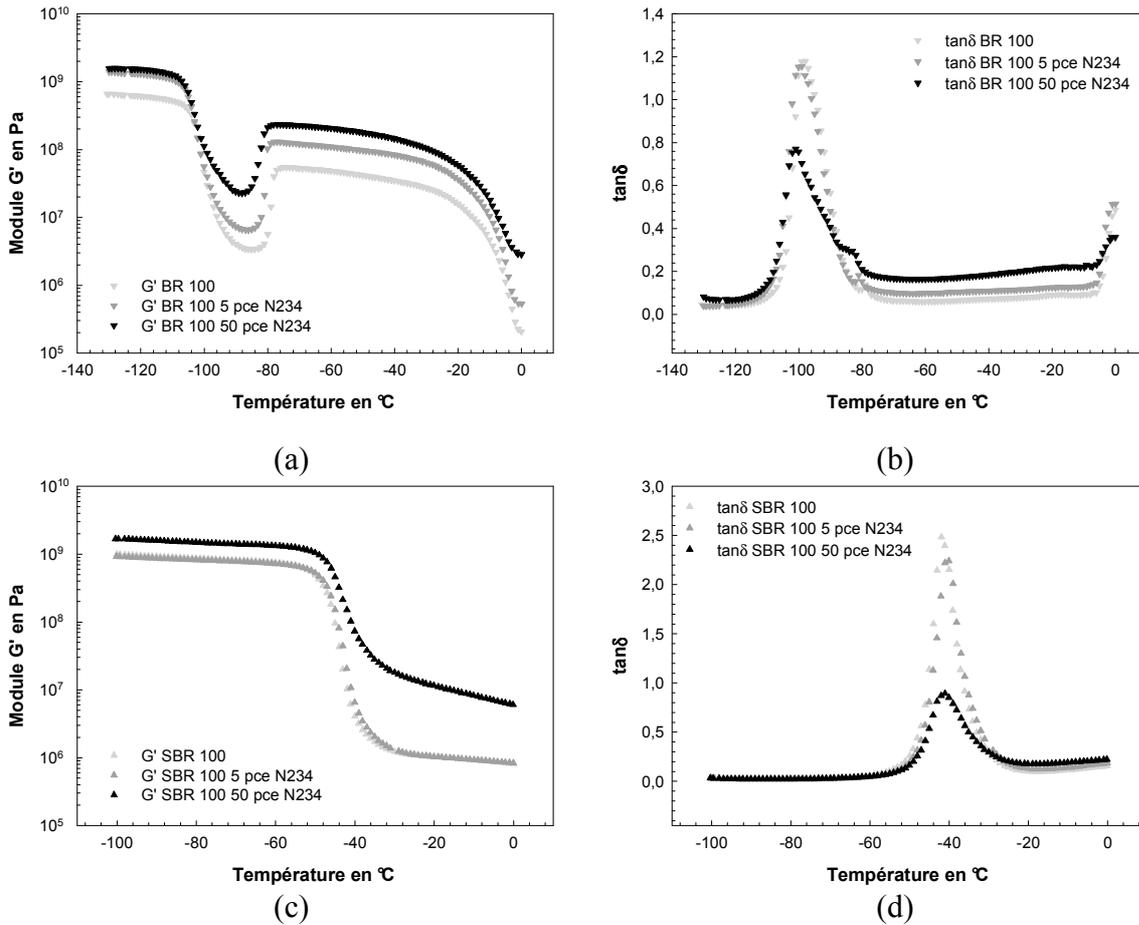


Figure 4.8 : Evolution des modules de conservation G' et de l'angle $\tan\delta$ pour les deux élastomères BR et SBR en fonction de la température et du taux de charge.

L'introduction de noir de carbone dans le BR ou le SBR ne modifie pas la température de la transition α d'après les courbes précédentes. Les maxima des pics de $\tan\delta$ (figure 4.8 (b) et (d)) ne sont pas déplacés en température avec l'ajout de noir de carbone. Seule une augmentation des modules G' (figure 4.8 (a) et (c)) entraînant une diminution du pic de $\tan\delta$ est observée. Là encore, ce phénomène est cohérent avec l'effet renforçant de la charge. Les coupages ont ainsi été analysés sur toute la gamme de composition et l'évolution des températures T_α en fonction de la composition est reportée sur la figure suivante :

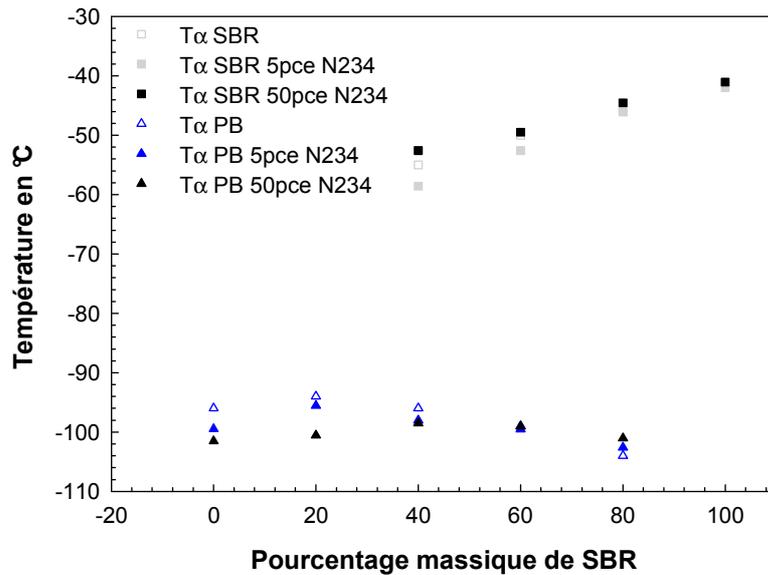


Figure 4.9 : Evolution des températures $T\alpha$ en fonction de la composition des mélanges BR / SBR et du taux de noir de carbone.

Là encore, la variation des températures $T\alpha$ des mélanges chargés en noir de carbone N234 est similaire à celle observée pour les coupages non chargés. La chute de $T\alpha$ SBR est comparable à celle du SBR non chargé quelle que soit le taux de N234. Le phénomène est un peu moins marqué sur la $T\alpha$ BR. En effet, la diminution de $T\alpha$ BR pour les mélanges chargés à 50 pce de N234 est atténuée, probablement par la présence de la charge. La signature mécanique de l'effet de dilatation est masqué par le renforcement dû à la présence de 50 pce de noir de carbone. On peut tout de même penser que la morphologie semble inchangée par l'introduction de noir de carbone dans les mélanges.

Pour les deux coupages étudiés, l'introduction du noir de carbone ne semble pas modifier la morphologie adoptée par les élastomères et étudiée au chapitre précédent. Les images de microscopie électronique en transmission ainsi que les analyses en rhéologie à l'état solide et en DSC montrent des phénomènes comparables à ceux observés dans le cas des mélanges non chargés. Cependant, le nombre de mélanges étudiés ici est plus faible. Une étude plus approfondie de ces mélanges chargés permettrait de conclure de façon plus catégorique sur l'effet de l'introduction du noir de carbone sur la morphologie des mélanges.

II. Localisation du noir de carbone dans les mélanges d'élastomères

1. Observation microscopique

La méthode la plus directe pour localiser les charges dans les mélanges de polymères reste l'observation microscopique [48], [49], [72–75]. Dans le cas de nos mélanges d'élastomères, seuls les mélanges chargés à 5 pce ont été utilisés pour détecter la localisation de la charge. En effet, les clichés des mélanges contenant 50 pce de N234 sont saturés en noir de carbone et aucune localisation préférentielle n'est repérable.

a. Mélanges NR / SBR

Les clichés obtenus pour les coupages NR / SBR préparés par ultra-cryomicrotomie à -120 °C avec une couteau en diamant et observés sous une tension d'accélération de 200 kV sont présentés sur la figure 4.10 suivante. Ces clichés ont déjà été présentés précédemment (figure 4.2), mais sont de nouveau présentés ici par souci de confort de lecture.

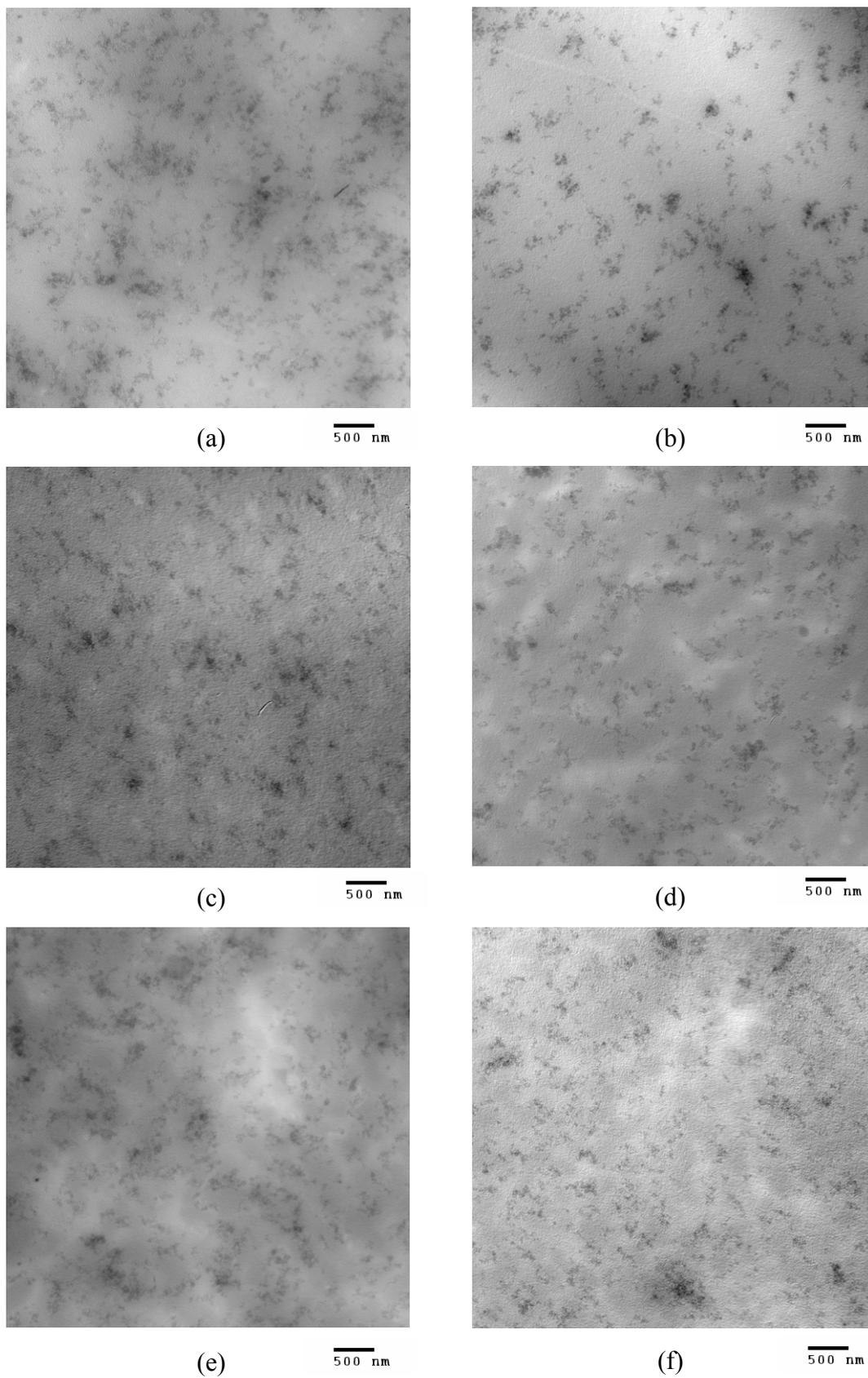


Figure 4.10 : Clichés MET des mélanges NR / SBR chargés à 5pce de N234 : (a) NR 100, (b) SBR 100, (c) NR20 / SBR80, (d) NR40 / SBR60, (e) NR60 / SBR40 et (f) NR80 / SBR20.

L'observation des clichés MET amène à conclure que le noir de carbone est réparti de façon homogène dans les mélanges NR / SBR. En effet, des particules de noir de carbone sont clairement identifiées à la fois dans des zones claires correspondant au NR et dans des zones plus foncées correspondant au SBR (voir figure 4.10 (d) et (f) en particulier). Un masque de charges semble superposé à l'image de la morphologie des mélanges non chargés. Si le noir de carbone se situait préférentiellement dans l'un ou l'autre des élastomères, les différences de contraste qui permettent d'identifier la morphologie ne seraient pas visibles.

b. Mélanges BR / SBR

Les mélanges BR / SBR chargés à 5 pce de N234 ont été préparés et observés dans les mêmes conditions que les mélanges précédents malgré l'absence de clichés montrant la morphologie des mélanges non chargés. Une ségrégation de la charge dans l'un des composants du mélange pourrait être détectée et renseignerait ainsi, indirectement sur la morphologie. Les clichés obtenus sont présentés sur la figure suivante :

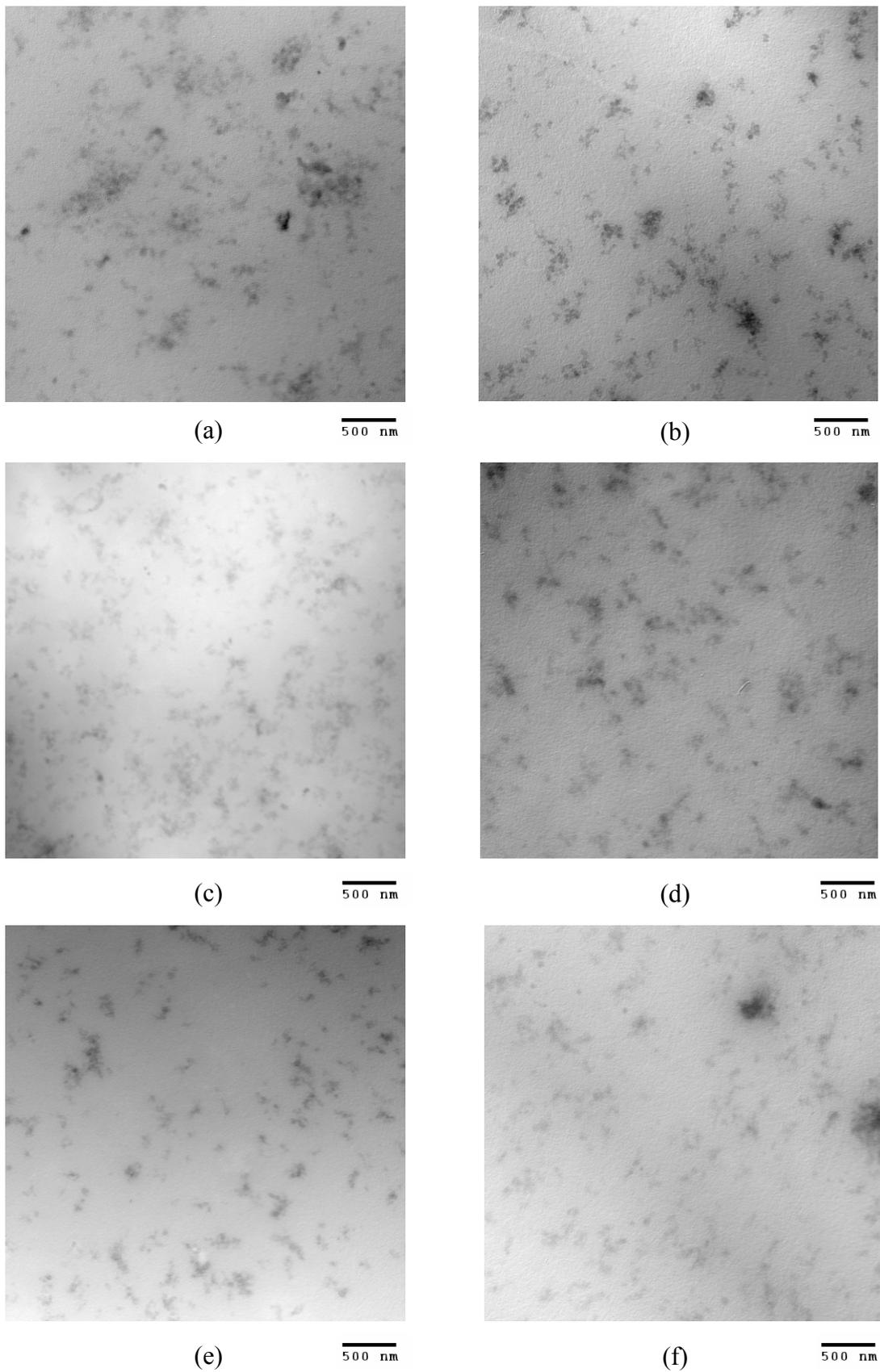


Figure 4.11 : Clichés MET des mélanges BR / SBR chargés à 5pce de N234 : (a) BR 100, (b) SBR 100, (c) BR20 / SBR80, (d) BR40 / SBR60, (e) BR60 / SBR40 et (f) BR80 / SBR20.

L'observation des clichés de la figure 4.11 amène à penser que le noir de carbone est également réparti de façon homogène dans les mélanges BR / SBR. De plus, aucune information supplémentaire sur la morphologie des coupages ne peut en être déduite.

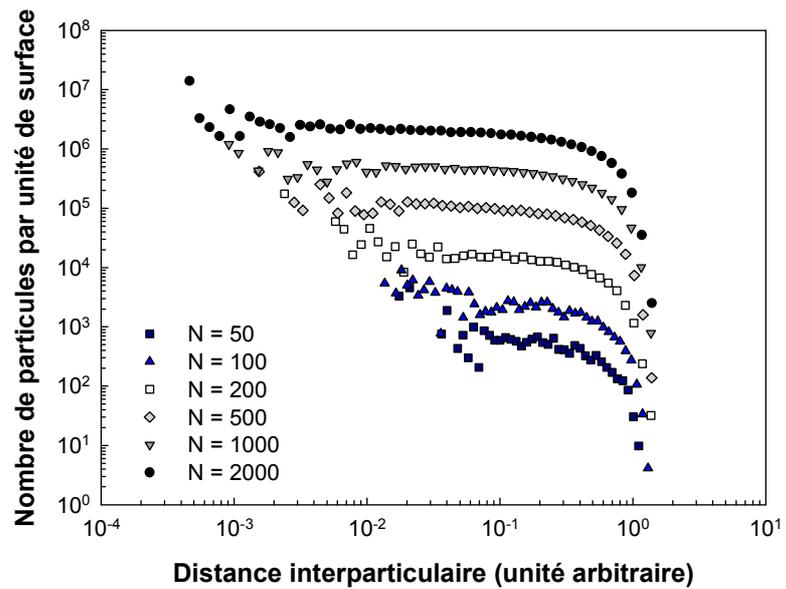
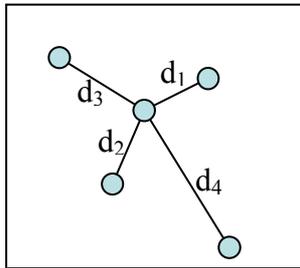
2. Analyse d'images

Dans le but d'objectiver les observations et les conclusions qui en ont été tirées, des analyses d'images sont réalisées avec le logiciel ImageJ. Deux outils de détection de la localisation de la charge, basés sur cette analyse d'images, ont été mis en place successivement.

a. Outil basé sur la distance inter particules

Dans un premier temps, les particules de noir de carbone sont comptées, localisées dans l'espace et la distance qui les sépare est calculée. L'hypothèse avancée est que pour un système où la charge est répartie uniformément, une distribution unique de distances inter particules est attendue. A l'inverse, dans le cas où la charge est confinée dans l'une des phases, une double distribution de distances inter particules est attendue. Une modélisation de ces systèmes théoriques est réalisée et comparée avec les résultats expérimentaux obtenus pour les mélanges NR / SBR et BR / SBR. Les scripts de cet algorithme sont donnés en annexe 1.

La distribution des distances entre particules de noir de carbone dans le cas d'un système homogène modèle est représentée sur la figure 4.12 suivante :

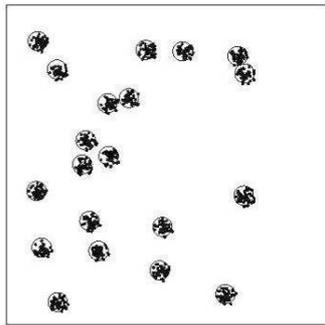


(a)

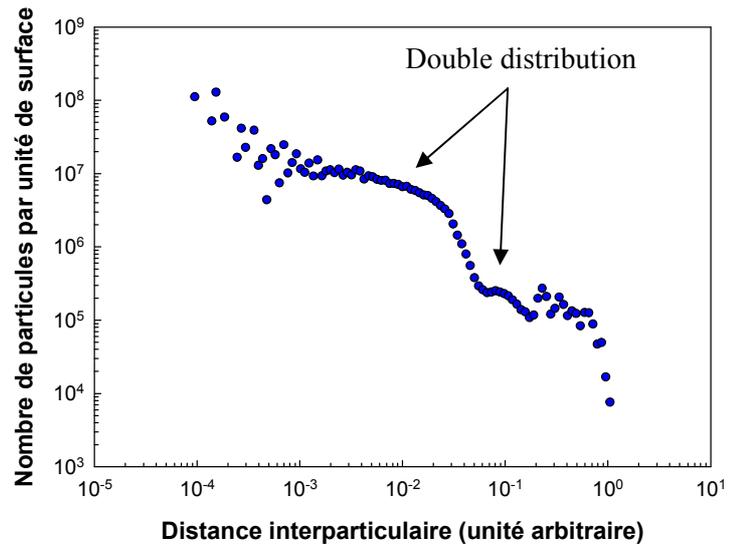
(b)

Figure 4.12 : Schéma de principe de l'algorithme (a) et distribution des distances interparticulaires pour un système homogène modèle en fonction de la quantité de particules (b).

La figure précédente confirme l'hypothèse avancée, à savoir que la distribution des distances interparticulaires est unique. En effet, quel que soit le nombre de particules considéré, un plateau unique est observé, indiquant que toutes les particules ont leur plus proche voisine à la même distance. La forte diminution observée aux grandes distances provient de l'algorithme du calcul et n'a aucune signification physique. Un système confiné modèle a également été construit ainsi que la distribution de distance interparticulaires qui lui est associée.



(a)



(b)

Figure 4.13 : Représentation du système confiné modèle (a) et distribution des distances interparticules associée (b).

Le système modèle construit correspond à une localisation préférentielle de la charge dans des nodules. Dans ce cas, une double distribution est observée pour les distances interparticules. Le premier plateau correspond aux distances entre particules dans les nodules alors que le second plateau, observé pour des distances plus grandes, correspond à la distance entre les nodules chargés. Le premier plateau suppose une distribution homogène à l'intérieur des nodules et le second correspond finalement à la distribution des nodules dans la matrice.

Une fois ces systèmes modèles construits, il s'agit de les comparer avec les clichés MET obtenus pour les mélanges NR / SBR et BR / SBR. Les clichés MET ne peuvent pas être analysés directement. Un traitement est nécessaire afin de comptabiliser et situer les centres de masses des particules de noir de carbone. La figure 4.14 suivante montre les différentes étapes du traitement d'images réalisé avec le logiciel ImageJ.

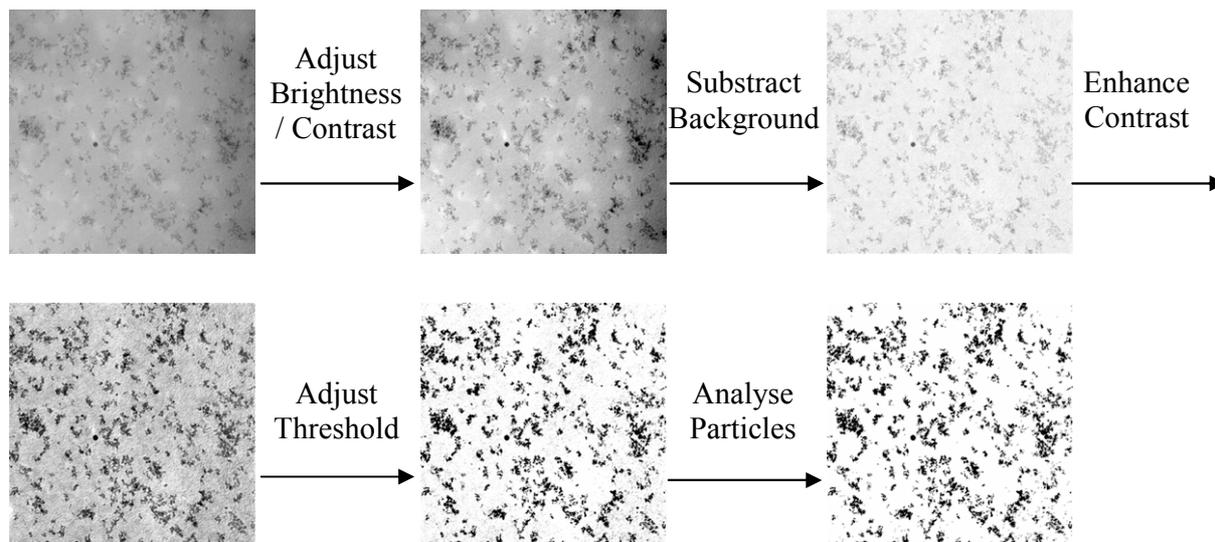


Figure 4.14 : Différentes étapes de traitement des images MET.

Les positions des centres de masses des particules détectées sur la dernière étape du traitement sont alors utilisées pour calculer les distances entre particules. La distribution de ces distances est reportée sur la figure suivante en fonction de la composition pour les mélanges NR / SBR.

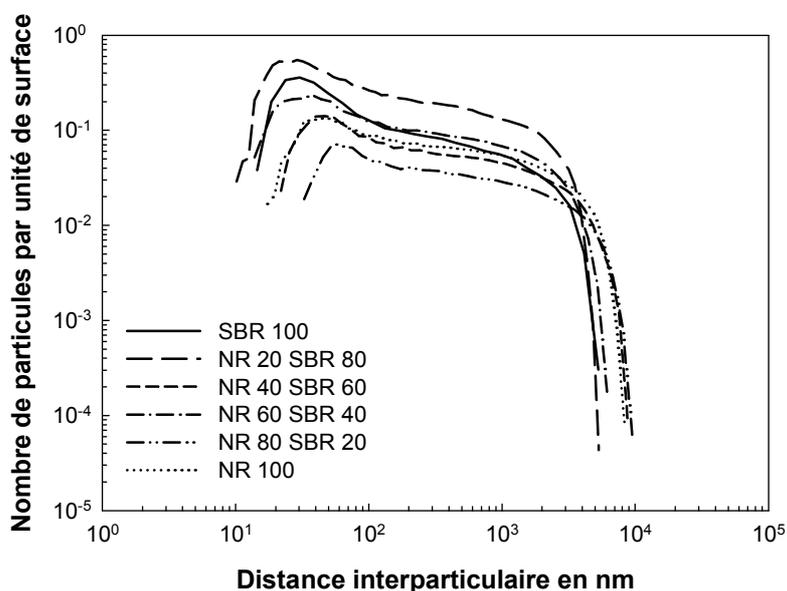


Figure 4.15 : Distribution des distances inter particules obtenue dans le cas des mélanges NR / SBR chargés à 5 pce de N234.

Quelle que soit la composition du mélange, une distribution avec un plateau unique est observée, comme dans le cas du système modèle homogène construit précédemment (figure

4.12). Cette analyse d'images confirme donc l'impression de distribution homogène du noir de carbone qui s'était dégagée lors de l'observation des clichés MET. Dans le cas des mélanges NR / SBR chargés à 5 pce de N234, le noir de carbone ne se situe pas de façon préférentielle dans l'un ou l'autre des composants du mélange.

Les clichés obtenus pour les mélanges BR / SBR chargés à 5 pce de N234 ont été traités de la même façon et la distribution des distances entre particules obtenue est représentée sur la figure suivante.

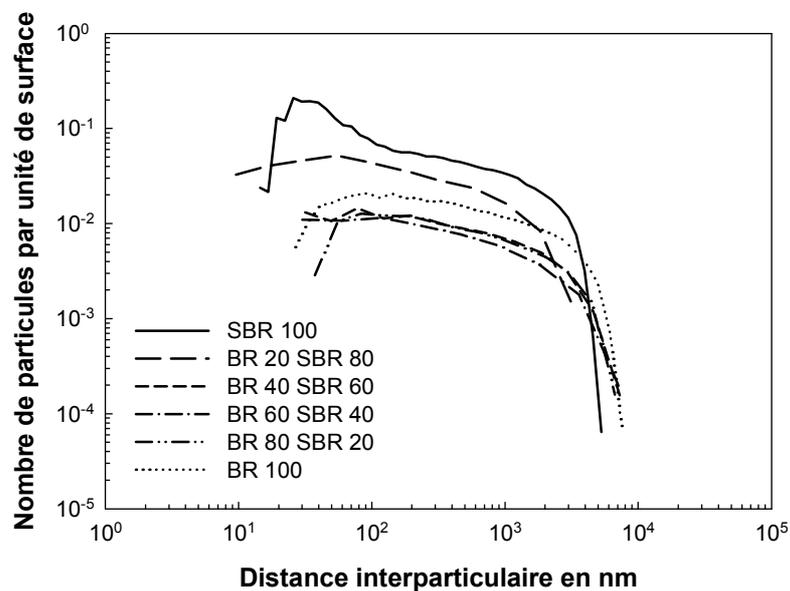


Figure 4.16 : Distribution des distances inter particules obtenue dans le cas des mélanges BR / SBR chargés à 5 pce de N234.

De la même façon que pour les mélanges précédents, un unique plateau est observé pour cette distribution de distances inter particulaires, ce qui confirme la distribution homogène du noir de carbone dans ces coupages d'élastomères.

Afin de s'assurer que cet outil détecte réellement le confinement de la charge et pour qu'il n'y ait pas de confusion avec des agglomérats de noir de carbone, la granulométrie de la charge a été reportée sur la figure suivante, dans les trois élastomères ainsi que pour un mélange NR 80 / SBR 20. Il s'agit de vérifier que la taille des agglomérats de noir de carbone N234 est inférieure à la taille des nodules.

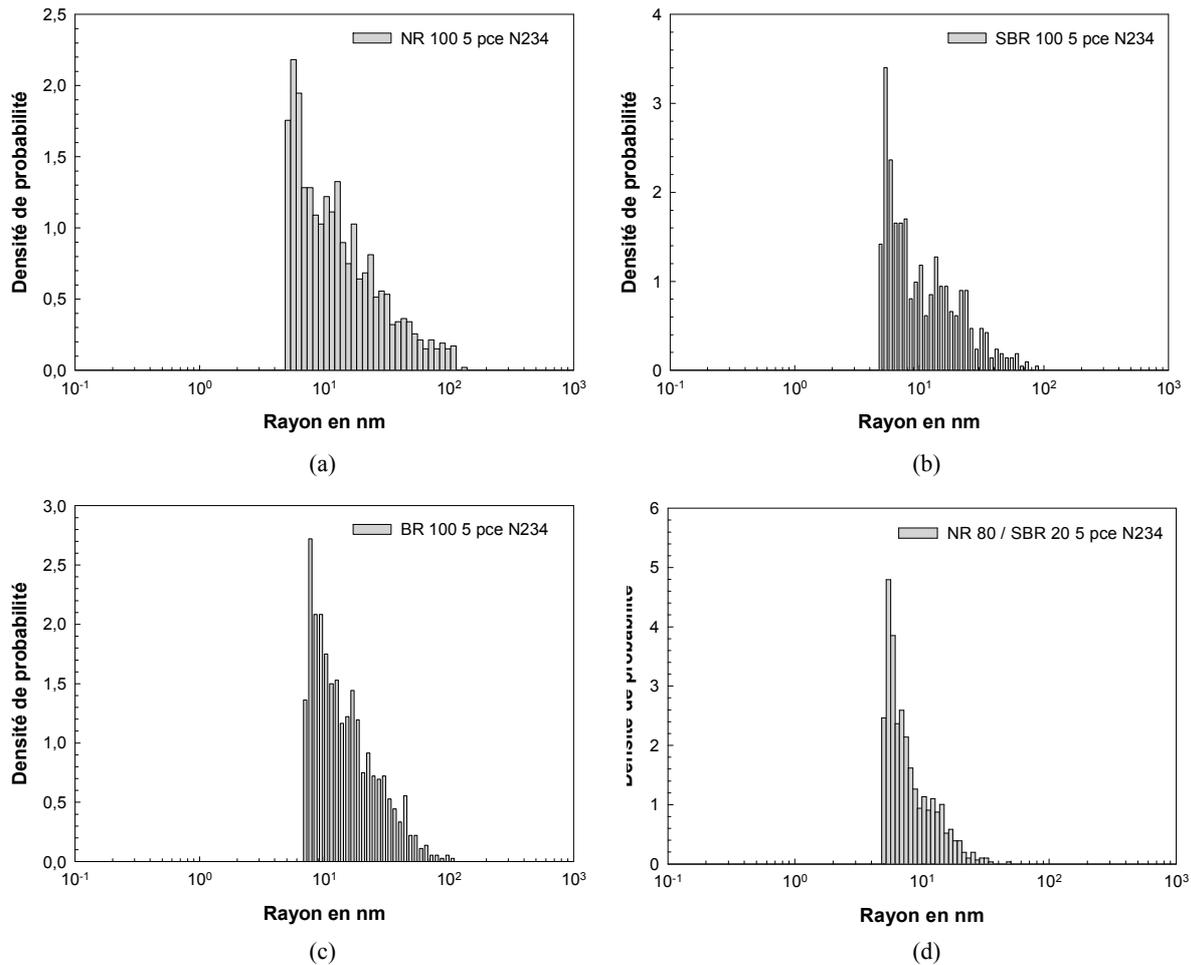


Figure 4.17 : Granulométrie des particules détectées lors de l'analyse d'images pour les matrices NR (a), SBR (b), BR (c) et un mélange NR 80 / SBR 20 (d), tous chargés à 5 pce de N234.

D'après les histogrammes précédents, les particules de noir de carbone analysées ont toutes un rayon inférieur à 100 nm, quelle que soit la matrice dans laquelle elles sont dispersées. Les agglomérats de noir ont donc un diamètre maximal de 200 nm. Par comparaison avec la taille des nodules, qui est de 400 à 500 nm environ (d'après les clichés présentés au chapitre 3, figure 3.12), les agglomérats de noir de carbone N234 sont plus petits.

La détection de la localisation de la charge a donc été possible par la construction de cet outil basé sur l'analyse d'images et la localisation des particules analysées.

Cet outil d'analyse présente cependant un inconvénient : il est discriminant dans le cas où la charge est confinée dans les nodules mais il ne détecte pas le cas où la charge est confinée dans la matrice. Ceci n'est pas gênant si des images sont analysées sur toute la gamme de

composition : pour certaines compositions, la charge sera confinée dans la matrice mais pour les compositions « opposées », la charge sera confinée dans des nodules et la ségrégation sera alors visible. Par contre, si l'analyse se fait seulement sur une image où la charge est dans la matrice, cet outil ne pourra pas détecter cette ségrégation. Pour pallier ce problème, l'outil a été modifié.

b. Outil basé sur la densité de particules

Dans le but de détecter une localisation préférentielle de la charge dans la matrice, ce qui manque à l'outil présenté auparavant, ce n'est plus la distance inter particules qui est étudiée mais la densité de particules sur une surface donnée. En pratique, l'outil se fixe sur une particule et le diamètre du cercle d'observation est agrandi petit à petit. La démarche reste la même que précédemment, c'est à dire que des systèmes théoriques modèles ont été construits puis comparés avec les résultats expérimentaux. Les scripts de cet algorithme sont donnés en annexe 2. La figure 4.18 suivante montre une représentation de ces systèmes modèles.

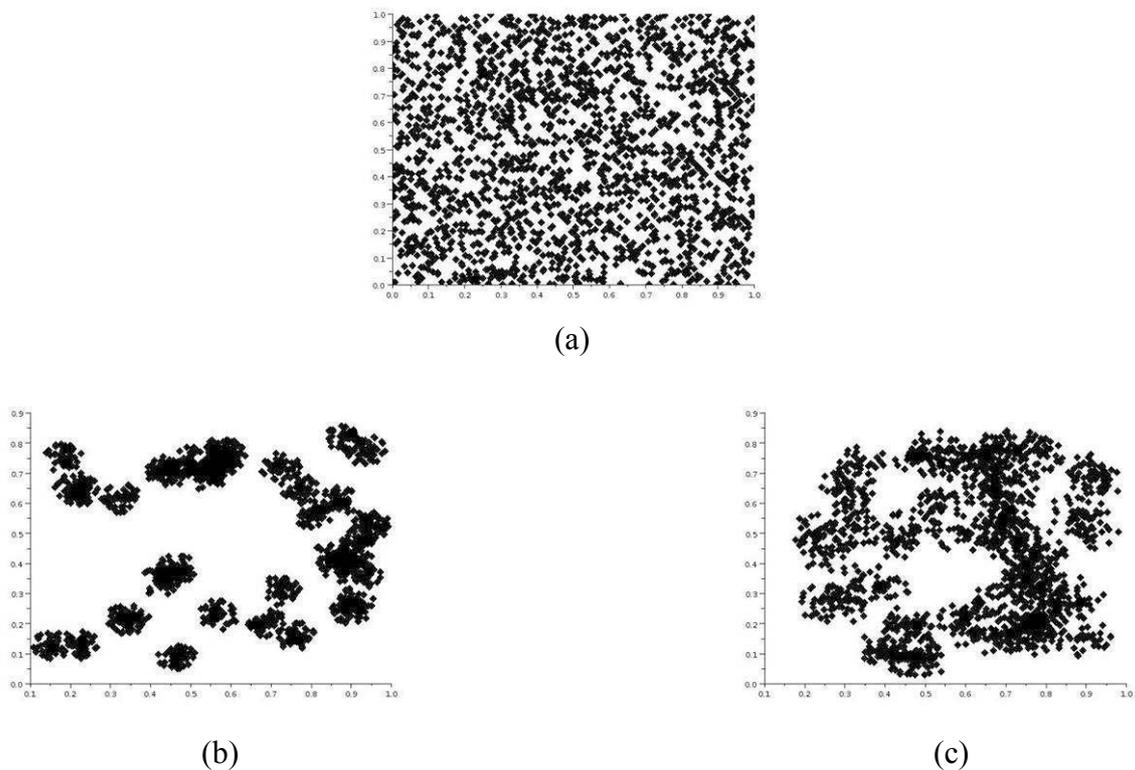


Figure 4.18 : Représentation du système homogène modèle (a) et des systèmes confinés modèles, dans les nodules (b) et dans la matrice (c).

L'évolution de la densité calculée pour ces systèmes modèles est représentée sur la figure suivante :

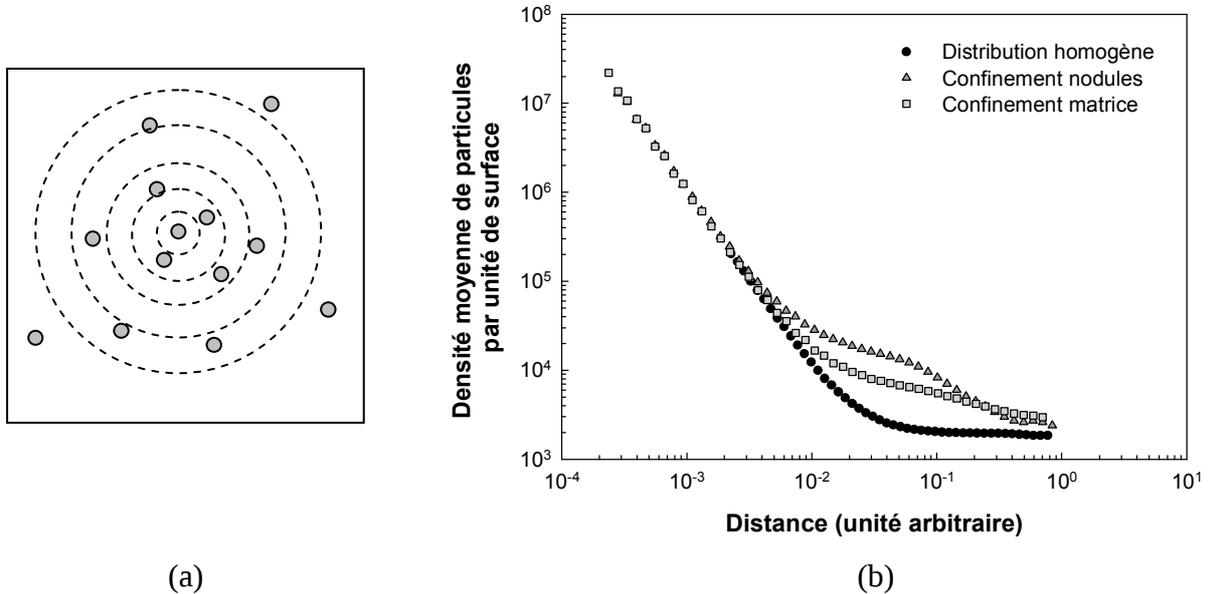


Figure 4.19 : Schéma du principe de l'algorithme (a) et évolution de la densité de particules en fonction de la distance entre particules pour les trois systèmes modèles (b).

L'évolution de la densité pour le système homogène peut être modélisée par une loi du type :

$$d_{moy(x)} = d_{sh} \left[1 + \left(\frac{\xi}{x} \right)^2 \right]$$

Equation (4.1)

avec d_{sh} : valeur au plateau du système homogène

ξ : distance critique à partir de laquelle le système devient homogène (début du plateau)

Cette loi décrit une chute de la densité aux faibles distances puis l'existence d'un plateau qui correspond à la densité moyenne du système homogène. En revanche, l'évolution de la densité pour les systèmes confinés ne suit pas cette loi. Dans ces cas-là, il n'y a pas de plateau visible aux grandes distances mais un épaulement par rapport au système homogène. Le plateau doit apparaître pour des distances encore plus grandes et bien supérieures à la valeur

de ξ . Cet épaulement est plus marqué dans le cas d'une ségrégation dans les nodules mais l'allure de ces courbes devrait permettre de conclure sur la localisation de la charge dans les mélanges de polymères. La diminution de densité aux courtes distances, commune aux trois cas envisagés, représente la probabilité de trouver la première particule voisine de la particule considérée.

Les clichés MET traités des mélanges NR / SBR et BR / SBR ont été analysés avec cet outil et les densités en fonction de la composition sont données sur la figure 4.20 suivante :

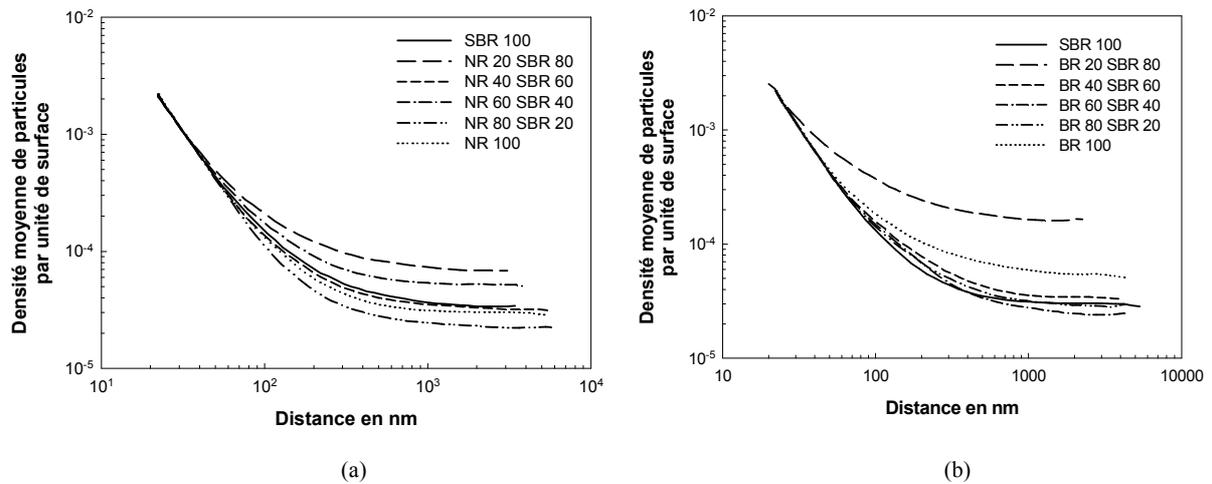


Figure 4.20 : Densité de particules en fonction de la composition pour les mélanges NR / SBR chargés à 5 pce de N234 (a) et les mélanges BR / SBR chargés à 5 pce de N234 (b).

Les courbes de la figure précédente ont toutes la même allure, que ce soit pour les mélanges NR / SBR ou les mélanges BR / SBR. Quelle que soit la composition du mélange, toutes les courbes suivent la loi décrite par l'équation (4.1). Seules les valeurs des densités au plateau d_{sh} diffèrent. Ces valeurs de d_{sh} n'évoluent pas avec la composition du mélange, comme montré sur la figure 4.21 suivante.

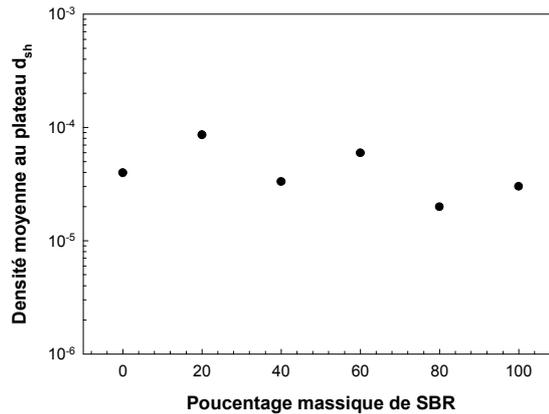


Figure 4.21 : Evolution de la valeur de la densité au plateau d_{sh} en fonction de la composition de mélange.

Elles ne sont donc pas liées à un confinement mais plutôt à un état de dispersion de la charge lié aux conditions de mélangeage. Une valeur particulièrement élevée est repérée pour le mélange BR 20 / SBR 80 mais cela est probablement dû à un seuillage moins précis lors du traitement du cliché MET. L'allure de la courbe étant la même, la répartition homogène du noir de carbone dans ces deux types de coupages peut être conclue.

Une étude précédente sur des mélanges NR / BR avait fourni des clichés MET montrant très clairement une localisation préférentielle du noir de carbone dans la phase NR [76]. Ces clichés ont été réutilisés dans cette étude pour vérifier la validité de l'outil mis en place. La figure suivante montre le cliché MET ainsi que l'image après traitement sur laquelle est faite l'analyse. Il s'agit du coupage NR 70 / BR 30 chargé à 5 pce de N234.

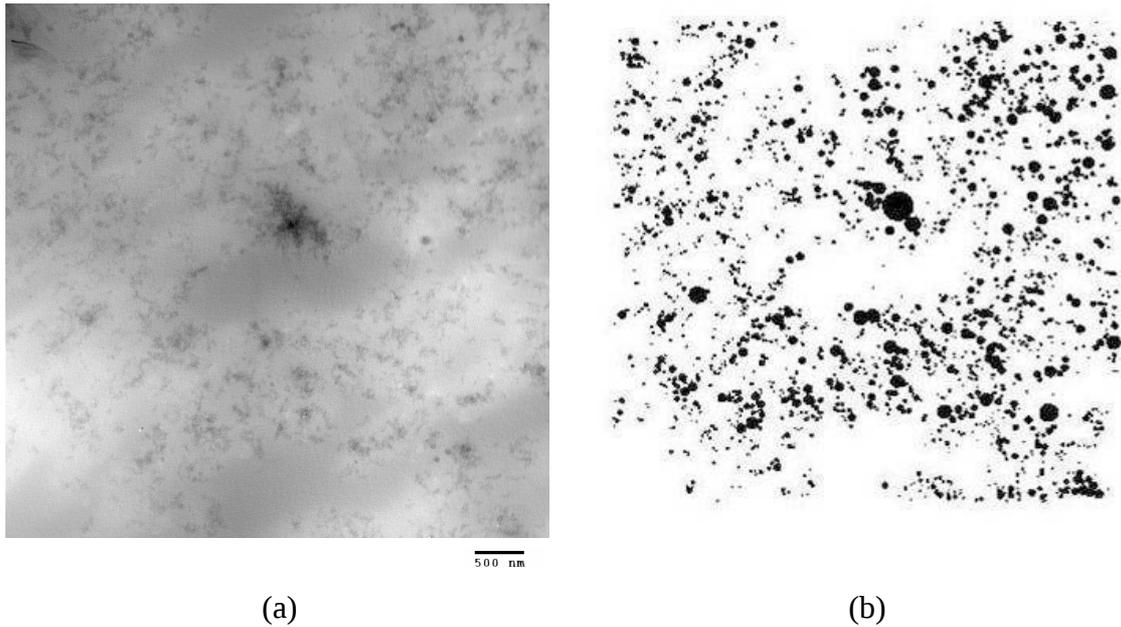


Figure 4.22 : Cliché MET (a) et image traitée (b) d'un mélange NR 70 / BR 30 chargé à 5 pce de N234.

Le noir de carbone apparaît très clairement localisé dans la matrice NR, laissant vides les nodules de BR. Cette morphologie se retrouve sur l'image traitée qui va être utilisée. L'évolution de la densité de particules pour ce mélange est reportée sur la figure 4.23 suivante :

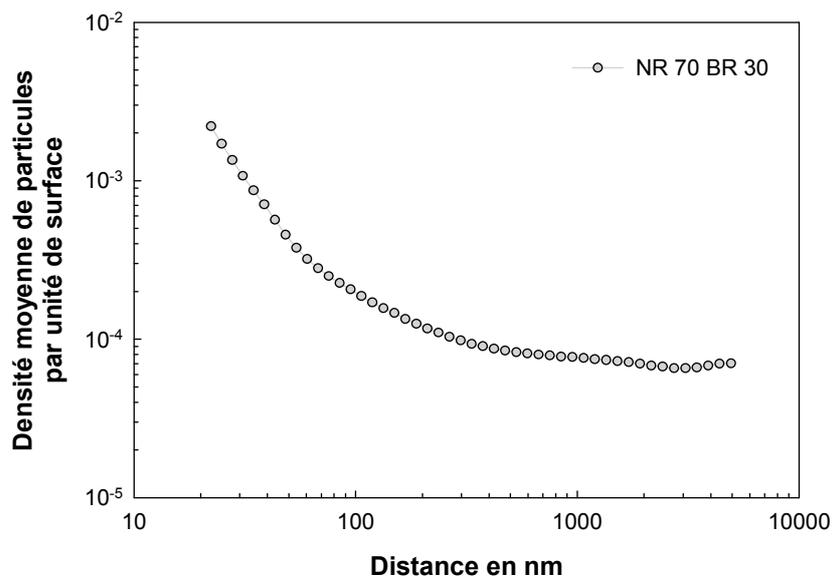


Figure 4.23 : Densité de particules pour un mélange NR 70 / BR 30 chargé à 5 pce de N234.

L'allure de la courbe correspondante au mélange NR 70 / BR 30 est semblable à celle observée pour le système homogène modèle et suit bien la loi décrite par l'équation (4.1). La localisation préférentielle du noir de carbone dans la matrice par rapport aux nodules n'est pas détectée par cet outil contrairement à ce que laissait penser les systèmes modèles. L'évolution de la densité ne paraît donc pas être un critère suffisamment discriminant pour la localisation de la charge dans les mélanges.

Une donnée de l'analyse correspondant à l'écart-type obtenu lors du calcul des densités moyennes pourrait s'avérer être un meilleur critère. Cet écart-type correspond à la différence entre les densités minimales et maximales par rapport à la densité moyenne. Ces densités minimales et maximales sont calculées grâce à la quantité de particules constituant les plus proches voisins. En d'autres termes, quelle que soit la taille du cercle d'observation, la densité sera constante pour un système homogène alors que dans le cas de systèmes confinés, cette quantité de particules varie. En effet l'allure de cet écart-type est différente pour les trois systèmes modèles, comme le montre la figure 4.24 suivante :

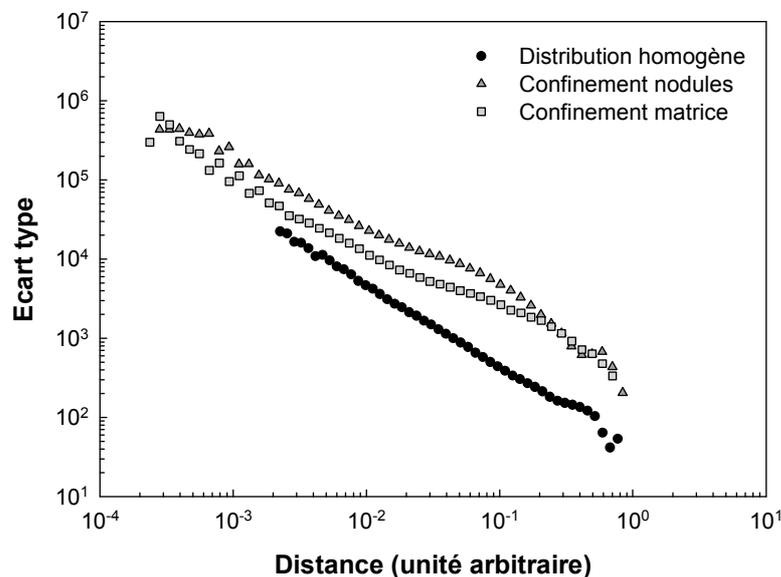


Figure 4.24 : Ecart-type des densités de particules calculées pour les trois systèmes modèles présentés figure 4.18.

Dans le cas du système homogène, l'écart-type diminue de façon linéaire lorsque la distance entre particules augmente. Cette linéarité est perdue dans le cas des systèmes confinés, dans la

matrice ou dans les nodules. Un épaulement, similaire à celui détecté sur la figure 4.19, est observé sur l'écart-type. Ce critère a d'abord été testé sur le système confiné dans la matrice du mélange NR 70 / BR 30 et le résultat est reporté sur la figure 4.25 suivante :

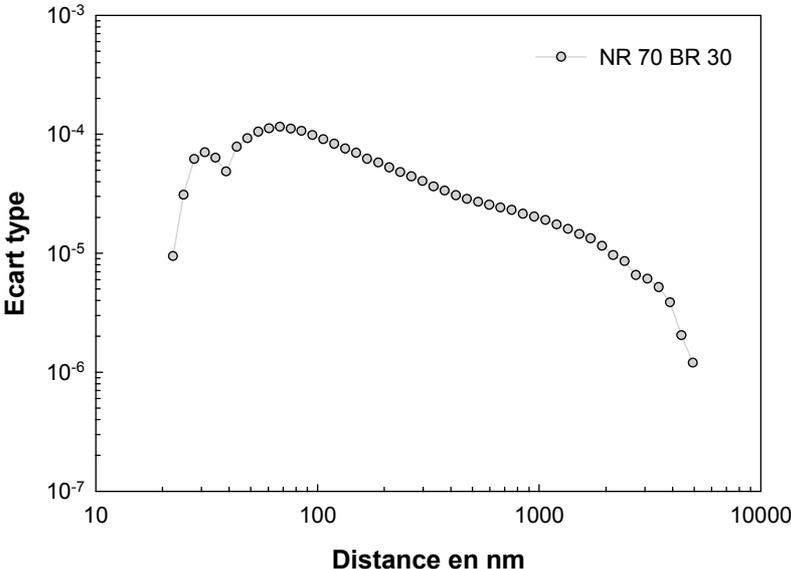


Figure 4.25 : Ecart-type calculé pour la densité de particules du mélange NR 70 / BR 30 chargé à 5 pce de N234.

Contrairement à l'allure de la courbe de densité, l'évolution de l'écart-type montre un épaulement vers les grandes distances, similaire à celui du système modèle de la figure 4.24. Ce critère paraissant plus discriminant, tous les clichés des mélanges NR / SBR et BR / SBR sont analysés avec cet outil. Les courbes obtenues sont présentées ci-après.

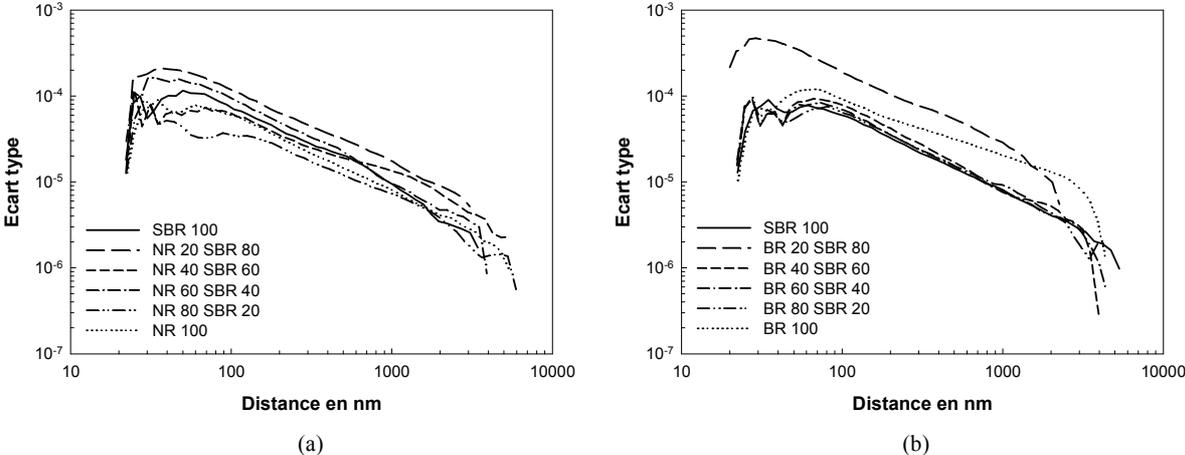


Figure 4.26 : Ecart-type des densités de particules pour les mélanges NR / SBR chargés à 5 pce de N234 (a) et les mélanges BR / SBR chargés à 5 pce de N234 (b).

Pour les mélanges NR / SBR (figure 4.26 (a)), l'évolution de l'écart-type est linéaire pour toutes les compositions sauf le NR 40 / SBR 60. Cet épaulement est sûrement un artefact lié à l'analyse d'images. A cette composition, les mélanges NR / SBR présentent une morphologie de type co-continue. Si la charge était ségrégée dans l'un des élastomères, ce phénomène serait visible pour les compositions de morphologie gouttes / matrice. Or ces compositions présentent une évolution d'écart-type linéaire.

Pour les mélanges BR / SBR (figure 4.26 (b)), l'évolution de l'écart-type est linéaire pour toutes les compositions. Les valeurs plus élevées du mélange de composition BR 20 / SBR 80 sont de nouveau observées mais là encore, l'allure de la courbe est sans ambiguïté. Une allure quelque peu différente est remarquée pour le BR 100 mais ne peut pas être liée à la morphologie. Cette différence est probablement un artefact de mesure, lors du traitement de l'image.

En se basant sur cette évolution de l'écart-type, qui apparaît comme le meilleur critère jusque là, le noir de carbone semble réparti de façon homogène dans les mélanges d'élastomères chargés à 5 pce de N234 étudiés ici.

3. Bilan sur la localisation du noir de carbone dans les mélanges NR / SBR et BR / SBR

Après avoir été analysés sans charge afin d'en connaître la morphologie, les mélanges NR / SBR et BR / SBR ont été chargés avec du noir de carbone N234 à deux concentrations différentes : 5 et 50 pce. L'étude de ces coupages chargés a permis de montrer que le N234 n'avait aucun effet sur la morphologie des mélanges et surtout que le noir de carbone ne se positionnait pas préférentiellement dans l'un ou l'autre des élastomères. Différentes analyses ont permis d'obtenir ces résultats. La microscopie électronique en transmission a fourni des images des mélanges chargés qui ne montraient pas, a priori, de ségrégation de la charge. Des protocoles d'analyse d'images basés sur le comptage, la localisation et la densité de particules de noir de carbone ont été construits afin d'objectiver et de quantifier les résultats obtenus par simple observation des clichés MET. Ces outils ont été validés grâce à un mélange de

référence, le NR 70 / BR 30, dont les clichés MET montrent clairement une localisation préférentielle de la charge. Cependant, ces outils ont été utilisés sur des coupages chargés à 5 pce de noir de carbone. Cette concentration reste faible et peut induire des erreurs d'interprétation. En effet, dans ces proportions, la quantité de particules analysées peut être insuffisante pour remplir complètement un nodule ou pour en dessiner réellement le contour. Les différentes analyses montrent tout de même, une tendance générale à l'homogénéité de la répartition de la charge dans ces coupages.

III. Cas d'un système avec ségrégation de la charge

Les mélanges NR / SBR et BR / SBR n'ont pas montré de localisation préférentielle de la charge contrairement à ce qui était attendu, à la vue des résultats obtenus sur les mélanges NR / BR [3]. Un nouvel élastomère fonctionnalisé pour ségréger le noir de carbone a donc été utilisé pour compléter cette étude de détection de la localisation de la charge dans les mélanges d'élastomères.

1. Nouvel élastomère : le SBRF

a. Présentation

L'élastomère étudié ici est un copolymère de styrène et de butadiène fonctionnalisé dans le but de ségréger la charge. Cette fonctionnalisation réside dans l'introduction d'une fonction étain dans la chaîne de SBR. Par rupture des chaînes lors du malaxage, les fonctions étain vont se fixer sur les particules de noir de carbone et ainsi ségréger la charge dans la phase SBR. Par souci de confidentialité, les détails de la microstructure de cet élastomère ne peuvent être communiqués. Il s'agit simplement d'un élastomère d'essai spécifiquement calé sur le SBR 25E, mais fonctionnalisé étain.

Les caractéristiques physico-chimiques telles que la densité sont considérées identiques à celle du SBR 25E.

Cet élastomère sera par la suite nommé SBR 25F et noté SBRF.

b. Activation du SBRF

Pour pouvoir se fixer au noir de carbone, le SBRF doit être activé, c'est à dire que les chaînes doivent être rompues au niveau de ces fonctions étain. La première étape de cette étude a été de vérifier l'activation du SBRF dans nos conditions de mélangeage et de les adapter si besoin.

En considérant une fonction étain en milieu de chaîne, l'activation de la fonction va rompre la chaîne initiale en deux et ainsi entraîner une diminution de la masse molaire d'un facteur deux, dans le cas où toutes les fonctions sont activées. Cette étape est donc suivie par analyse de chromatographie d'exclusion stérique (CES).

L'appareil utilisé pour la chromatographie est une CES triple détection. Le solvant d'élution utilisé est le tétrahydrofurane (THF) avec un débit de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et la température du système est fixée à $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Une série de trois colonnes de chez Wyatt Technology, composée d'une « Styragel HR 0,5 » (gamme de masses molaires : 0 à $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), d'une « Styragel HR 3 » (gamme de masses molaires : 500 à $30\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et d'une « Styragel HR 4 » (gamme de masses molaires : 5000 à $600\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) est utilisée. Le système de détection est composé d'un « Refractive Index Detector 2414 » de chez Waters mesurant le signal à 658 nm, d'un viscosimètre « ViscoStar » de chez Wyatt et d'un détecteur de diffusion de la lumière du type « MiniDawn Treos » de chez Wyatt fonctionnant à 49, 90 et 131 ° . Pour le calcul des masses molaires, la valeur de l'incrément d'indice de réfraction dn / dC de la solution de SBR dans le THF à $35 \text{ }^\circ\text{C}$ et 658 nm est de $0,137 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$.

En pratique, un échantillon est dissout dans du THF de manière à obtenir une solution de concentration 0,3 % massique (environ $2,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). La solution est ensuite filtrée avec un filtre de porosité $0,20 \text{ }\mu\text{m}$ avant injection.

Afin d'avoir une valeur de référence, le SBRF n'ayant subi aucune transformation est analysé dans ces conditions et la masse molaire moyenne obtenue est de $271\,300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Le SBRF est ensuite malaxé dans un mélangeur interne HAAKE Rheomix 600 dans les mêmes conditions que celles retenues lors de la réalisation des mélanges, c'est à dire, à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 min avec une vitesse de rotation des rotors fixée à 32 rpm. Le facteur de remplissage de la chambre est de 70 %. La masse obtenue après analyse SEC est de 256 700

g.mol^{-1} . La diminution de masse engendrée par ces conditions de mélangeage est bien insuffisante et les fonctions étain du SBRF ne sont pas activées.

De nombreux essais d'activation du SBRF, toujours suivis par SEC, ont été réalisés en modifiant les conditions de mélangeage : température, vitesse de rotation des rotors et temps de malaxage. Dans le but d'obtenir un meilleur cisaillement, des essais ont également été menés dans une mini extrudeuse de laboratoire MiniLabII de chez Thermo Scientific. Cette extrudeuse est équipée de deux vis coniques co-rotatives et d'un canal de recirculation. Une valve permet de contrôler l'extrusion de la matière ou le malaxage de celle-ci grâce au canal de recirculation. Tous les essais réalisés, que ce soit dans le mélangeur interne ou en mini extrudeuse sont ensuite analysés par SEC. Les principaux résultats sont regroupés dans le tableau 4.27 suivant :

Outil	Température (°C)	Vitesse rotation (rpm)	Mn (g.mol ⁻¹)	Temps (min)
Non malaxé			271 300	
Rheomix	80	32	256 700	10
Rheomix	80	64	252 700	10
Rheomix	70	100	250 600	10
Rheomix	60	125	250 300	10
Mini extrudeuse	80	32	248 100	10
Mini extrudeuse	80	64	248 200	10
Mini extrudeuse	80	100	251 000	10
Mini extrudeuse	80	125	248 200	10
Mini extrudeuse	150	32	224 400	10
Mini extrudeuse	150	100	188 800	10
Rheomix	150	32	225 400	10
Rheomix	170	32	229 700	10
Rheomix	170	64	234 700	10
Rheomix	170	100		10
Rheomix	170	150		10
Rheomix	170	150		20
Mini extrudeuse	150	150	177 100	10
Mini extrudeuse	170	150		10
Mini extrudeuse	150	100	171 500	20
Mini extrudeuse	170	100	325 500	10
Rheomix	150	100	183 300	20
Rheomix	150	100	155 600	30

Figure 4.27 : Tableau récapitulatif des essais d'activation menés sur le SBRF.

La quantité d'essais reportés dans le tableau précédent montre la difficulté à activer le SBRF. Des mesures de Mn sont manquantes dans ce récapitulatif et elles correspondent aux échantillons n'ayant pas pu être dissouts dans le THF pour l'analyse SEC. Ce phénomène provient du fait que ces échantillons avaient commencé de réticuler par création de radicaux libres lors du malaxage. La limite entre les conditions nécessaires à l'activation du SBRF et le début de la réticulation de ce polymère est donc très fine. Cependant, il a été trouvé qu'une température de 150 °C et qu'une vitesse de rotation de 100 rpm étaient adaptées. La mini extrudeuse fournit un cisaillement plus important que le mélangeur interne. Un temps de séjour plus long est donc nécessaire pour le mélangeur interne mais la quantité de matière étant bien plus importante, c'est ce dernier qui a été privilégié, en augmentant le temps de séjour à 30 minutes.

Les conditions retenues pour l'activation du SBRF sont donc celles reportées dans la dernière ligne du tableau précédent.

c. Réalisation des mélanges

Tous les mélanges réalisés dans cette partie sont de composition NR 80 / SBR 20, afin d'être dans une morphologie de type gouttes / matrice et de confiner le noir de carbone dans les nodules. Le NR 100 sera utilisé comme référence lors de l'étude de la localisation du noir de carbone.

Dans un premier temps, une série de mélanges non chargés est réalisée afin de vérifier que le SBRF et le SBRF activé, désormais noté SBRFact, présentent une morphologie gouttes / matrice similaire à celle observée dans le chapitre précédent avec le SBR. Le tableau suivant résume les conditions opératoires retenues lors de la réalisation de ces mélanges :

Notation mélange		NR 80 / SBR 20	NR 80 / SBRF 20	NR 80 / SBRFact 20	NR 80 / SBRm 20
Référence SBR		SBR 25E	SBR 25F	SBR 25F	SBRF 25E
Pré malaxage ou activation	Température			150 °C	150 °C
	Vitesse			100 rpm	100 rpm
	Temps			30 min	30 min
Mélangeage	Température	80 °C	80 °C	80 °C	80 °C
	Vitesse	32 rpm	32 rpm	32 rpm	32 rpm
	Temps	10 min	10 min	10 min	10 min

Figure 4.28 : Conditions opératoires pour les mélanges non chargés.

Le premier mélange, le NR 80 / SBR 20, correspond à celui étudié dans le chapitre précédent. Le second, avec le SBRF, est réalisé dans les mêmes conditions. Le suivant correspond au mélange le plus intéressant pour la ségrégation du noir de carbone, car il est réalisé avec le SBR 25F, activé durant un pré malaxage. Enfin, le dernier mélange, noté NR 80 / SBRm 20, va servir de référence puisqu'il est réalisé avec le SBR 25E qui a été préalablement malaxé dans les mêmes conditions que le SBR 25F lors de son activation.

Une seconde série de mélanges, chargés en noir de carbone N234, est réalisée dans le but d'étudier la localisation du noir de carbone dans ce type de coupages et ainsi de mettre en évidence la ségrégation induite par le SBRF. Le tableau suivant récapitule tous les mélanges réalisés :

Mélanges	Taux de charge en pce						
	5	10	15	20	30	40	50
NR 80 SBR 20	×	×					
NR 80 SBRF 20	×	×					
NR 80 SBRFact 20	×	×	×	×	×	×	×
NR 80 SBRm 20	×	×		×	×	×	×

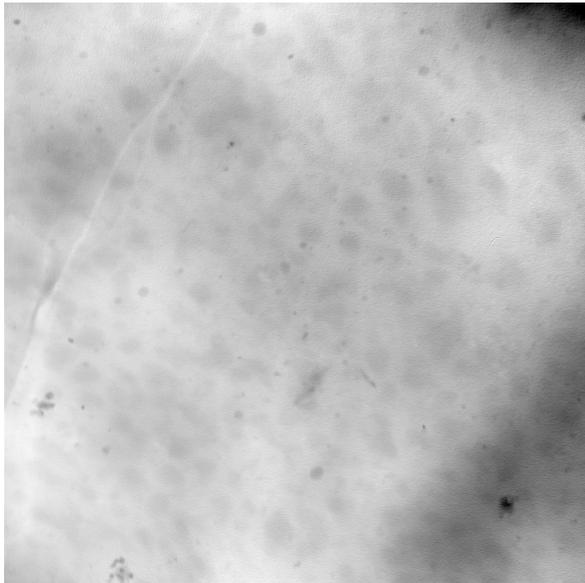
Figure 4.29 : Tableau récapitulatif de tous les mélanges réalisés pour l'étude de la localisation du noir de carbone.

Tous ces coupages sont réalisés en phase fondue dans un mélangeur interne type HAAKE Rheomix 600. La température est de 80 °C, la vitesse de rotation des rotors est fixée à 32 rpm et le coefficient de remplissage est de 70 %. Dans le but de favoriser la ségrégation du noir de carbone, ce dernier est introduit dans le mélangeur avec la phase SBR pendant 2 minutes et la phase NR est introduite par la suite pour les 8 minutes restantes du mélangeage.

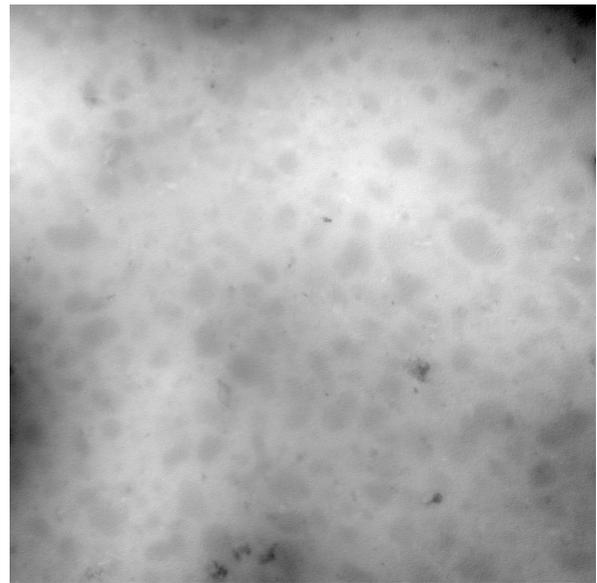
2. Localisation de la charge

a. Observation microscopique

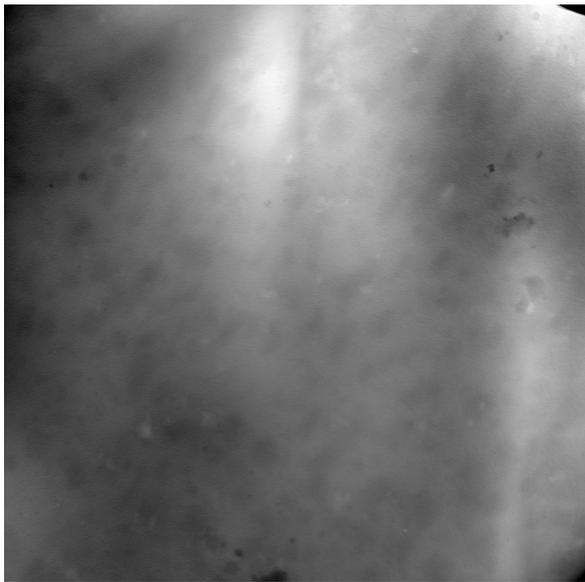
Dans un premier temps, ce sont les mélanges non chargés qui ont été observés par microscopie électronique en transmission, sous une tension d'accélération de 200 kV, après avoir été préparés par ultra-cryomicrotomie à -120 °C avec un couteau en diamant.



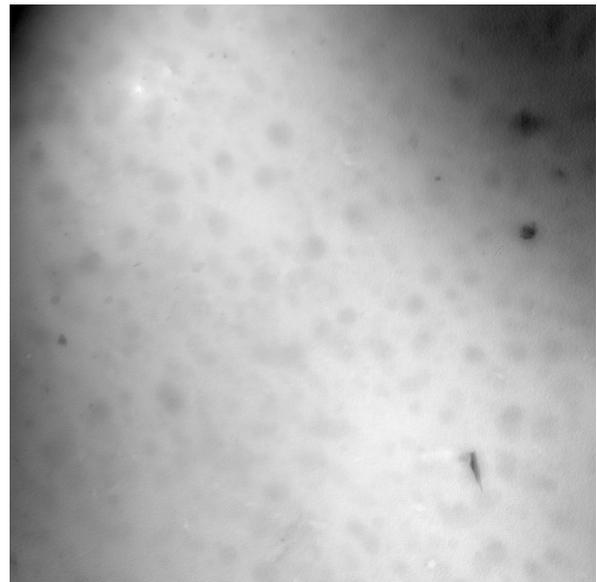
NR 80 SBR 20



NR 80 SBRF 20



NR 80 SBRFact 20



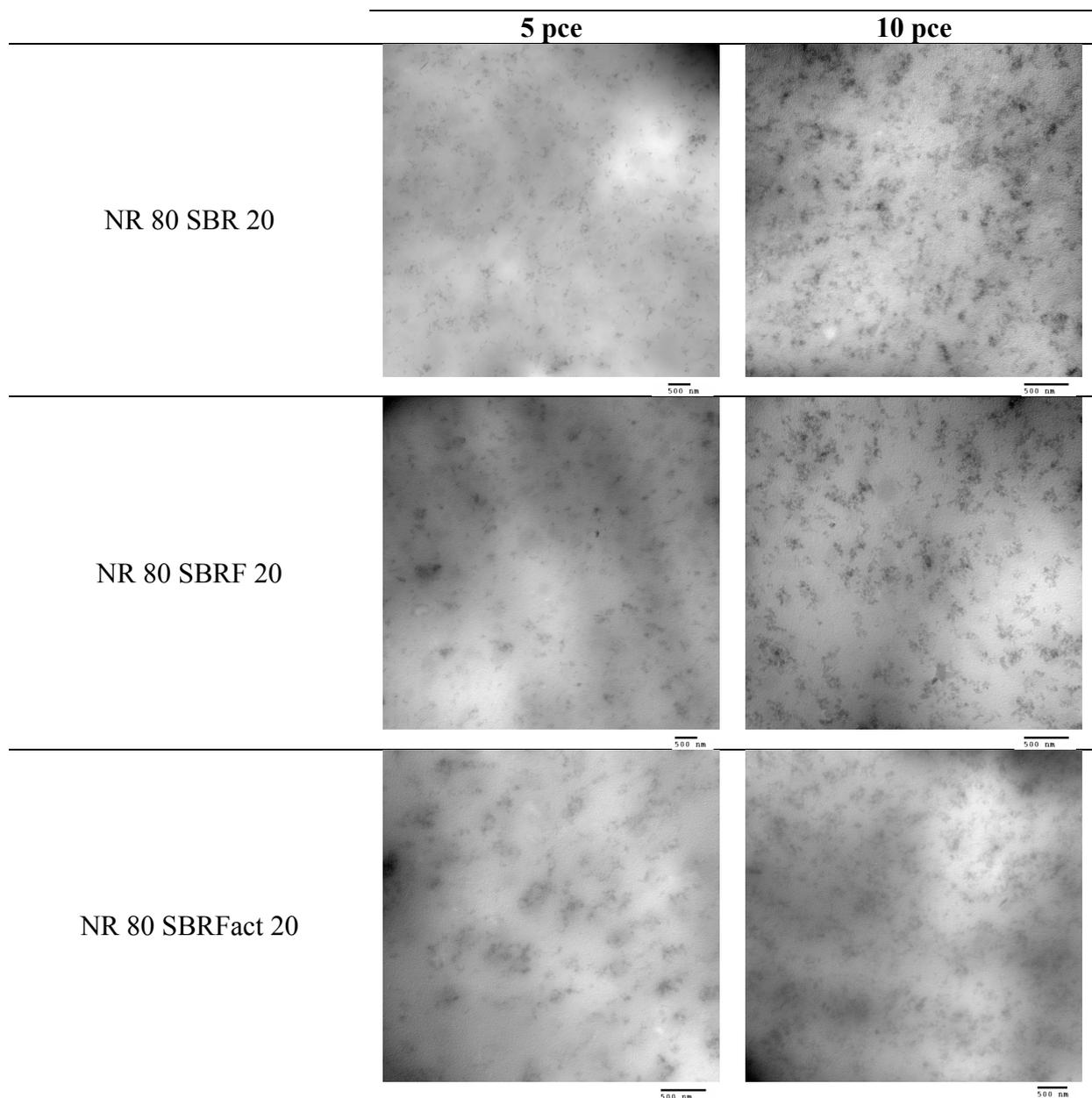
NR 80 SBRm 20

Figure 4.30 : Clichés MET obtenus pour les mélanges NR 80 SBR 20 non chargés réalisés avec les différents SBR et selon les conditions du tableau 4.28.

La dispersion de nodules plus foncés de SBR dans une matrice NR claire est observée pour ces quatre mélanges. Les nodules sont de forme plus allongée dans le cas du SBRFact, mais leur taille est comparable pour tous ces coupages. D'après les clichés précédents, les nodules

ont un diamètre compris entre 250 et 400 nm environ. La nature chimique du SBR ainsi qu'un éventuel pré malaxage ne modifient pas la morphologie adoptée par les mélanges de type NR 80 / SBR 20.

Dans un second temps, ce sont les mélanges chargés en noir de carbone N234 qui ont été observés au MET dans les mêmes conditions. La figure suivante montre les clichés obtenus pour les quatre types de mélanges réalisés, chargés à 5 et à 10 pce de N234. Les taux de charge plus élevés fournissent des clichés beaucoup moins lisibles car très chargés en noir de carbone.



NR 80 SBRm 20

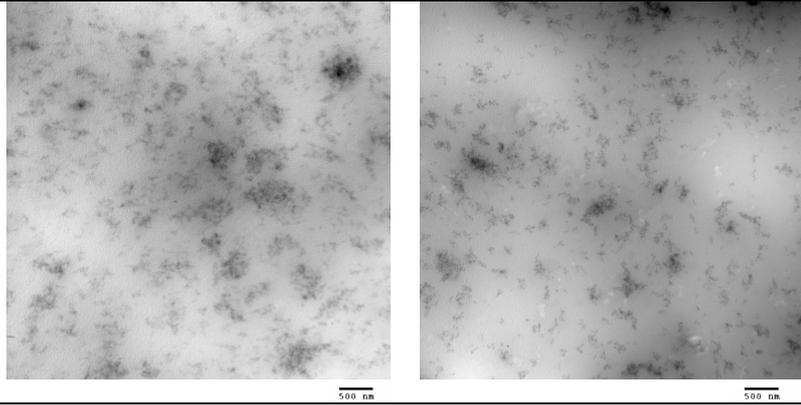


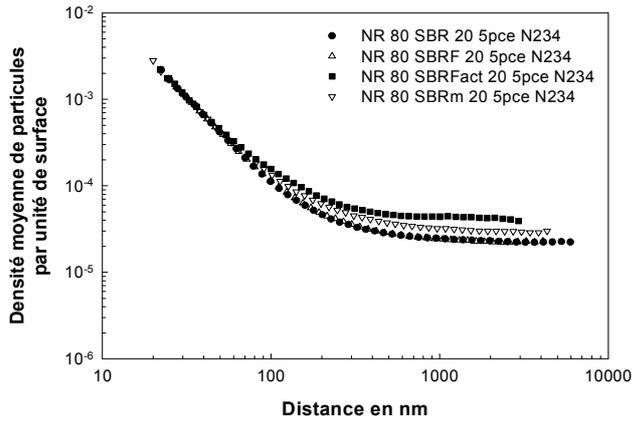
Figure 4.31 : Clichés MET obtenus pour les différents mélanges réalisés de composition NR 80 / SBR 20 chargés à 5 et 10 pce de N234.

D'une façon générale, les clichés des mélanges chargés à 5 pce de N234 montrent plus clairement la morphologie des mélanges. A partir de 10 pce, le noir de carbone commence à masquer cette structure gouttes / matrice des élastomères.

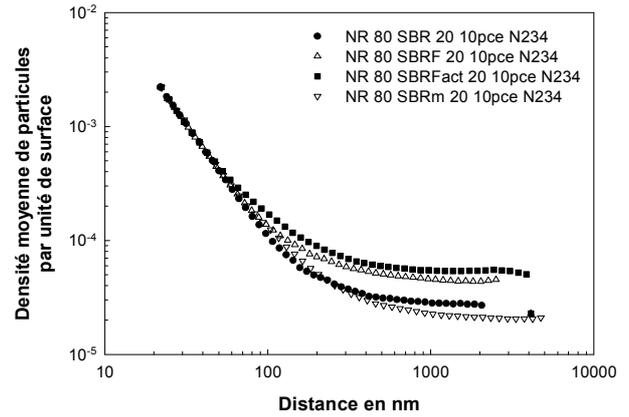
L'observation des clichés précédents montre une répartition homogène de la charge dans le cas des mélanges effectués avec le SBR et le SBRF. Des particules de noir de carbone sont repérées à la fois dans les nodules plus foncés de SBR et dans la matrice plus claire en NR. Dans le cas du SBRFact et du SBRm, une tendance à la ségrégation du noir de carbone dans les nodules de SBR semble se dégager. Le SBRFact remplirait donc bien sa fonction de localisation préférentielle de la charge. En revanche, la modification des conditions de malaxage du SBR 25E pourrait entraîner le même résultat. Ces conclusions, basées uniquement sur l'observation de ces clichés, nécessitent obligatoirement d'être objectivées, voire quantifiées, grâce à d'autres techniques d'analyse.

b. Analyse d'images

Comme dans le cas des mélanges NR / SBR et BR / SBR étudiés précédemment, une analyse d'images est effectuée sur ces clichés dans le but de détecter la localisation du noir de carbone dans ce type de mélanges. Les images suivent le même traitement que celui présenté sur la figure 4.14. L'outil de comptage des particules et d'évolution de la densité mis en place a été réutilisé ici. La figure suivante montre l'évolution de la densité des mélanges chargés à 5 et 10 pce de noir de carbone en fonction du type de SBR utilisé.



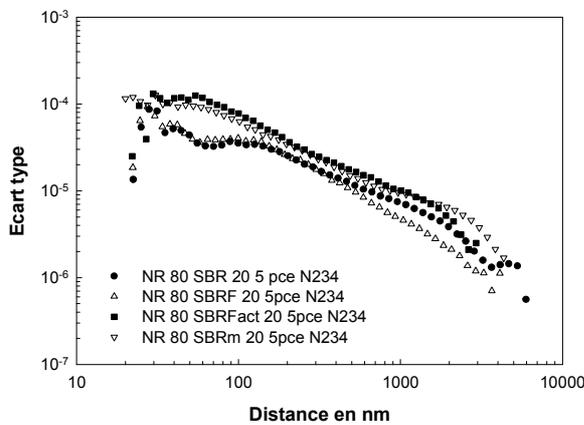
(a)



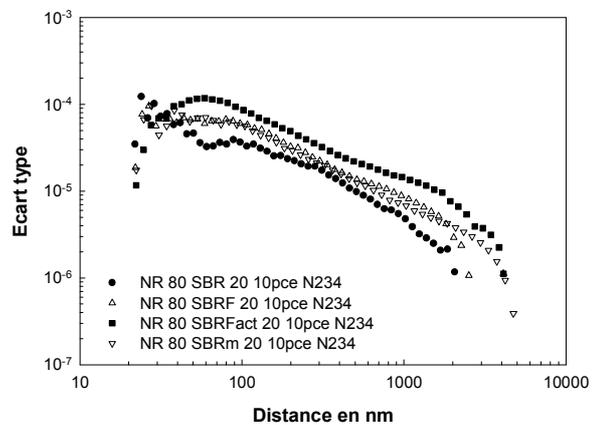
(b)

Figure 4.32 : Densité de particules en fonction du type de SBR utilisé dans les mélanges NR 80 / SBR 20 chargés à 5 pce (a) et 10 pce (b).

L'allure de la densité en fonction de la distance et du SBR utilisé ne renseigne pas sur le confinement de la charge car toutes les courbes ont une évolution similaire. Le second critère, qu'est l'écart type est également étudié pour ces mélanges.



(a)



(b)

Figure 4.33 : Ecart type des densités de particules en fonction du SBR pour les mélanges NR 80 / SBR 20 chargés à 5pce (a) et à 10 pce (b).

Une non linéarité de l'écart type a précédemment été définie comme la signature d'un confinement de la charge dans l'une des phases. Dans le cas des mélanges chargés à 5 pce de N234 (figure 4.33 (a)), cette non linéarité est observée dans le cas des mélanges NR 80 SBRFact 20 et NR 80 SBRm 20. L'impression de ségrégation observée sur les clichés MET

est donc confirmée par cette analyse d'images. Pour les mélanges chargés à 10 pce, les courbes présentent toutes une évolution non linéaire. Il est alors difficile d'attribuer cette observation à la ségrégation de la charge ou à une agglomération du noir de carbone liée aux conditions de mélangeage.

Il paraît donc nécessaire de trouver un autre critère dans le but de confirmer et d'objectiver la ségrégation du noir de carbone dans la phase SBRFact. Une fonction du logiciel ImageJ est alors utilisée à la fin de l'analyse d'images réalisée jusque là. Cette fonction, appelée « Watershed », consiste à séparer des particules qui peuvent se toucher après seuillage mais, qui par analyse plus fine, peuvent être considérées comme distinctes. Cette fonction peut être utile dans le cas de nos mélanges pour distinguer les agglomérats de noir de carbone des nodules chargés et saturés en charge. La figure suivante montre l'effet de cette fonction sur l'image qui est ensuite analysée :

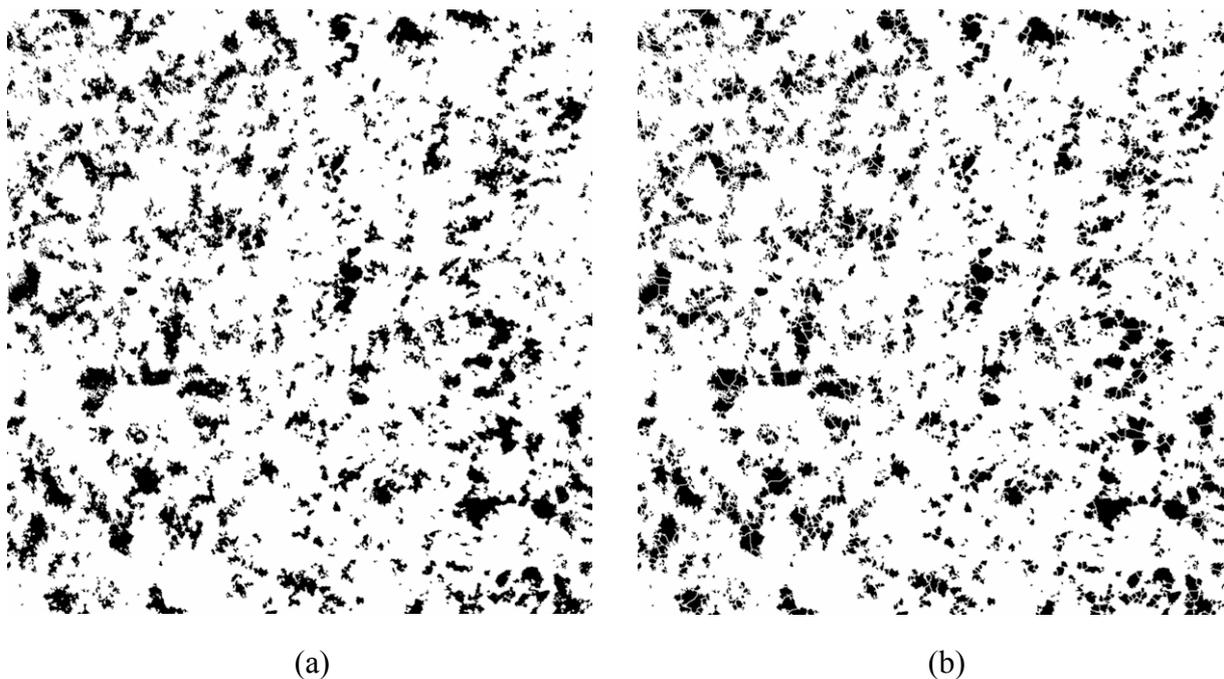


Figure 4.34 : Effet de la fonction « Watershed » sur les images traitées avant analyse des particules avec le logiciel ImageJ : (a) sans « Watershed » et (b) avec « Watershed ».

L'hypothèse émise est que des agglomérats de noir de carbone devraient pouvoir être détectés et fractionnés par la fonction « Watershed », afin de voir les agrégats, contrairement aux

nodules chargés et saturés en noir de carbone. Tous les coupages chargés à 5 et 10 pce de N234 sont donc analysés avec et sans application de cette fonction du logiciel.

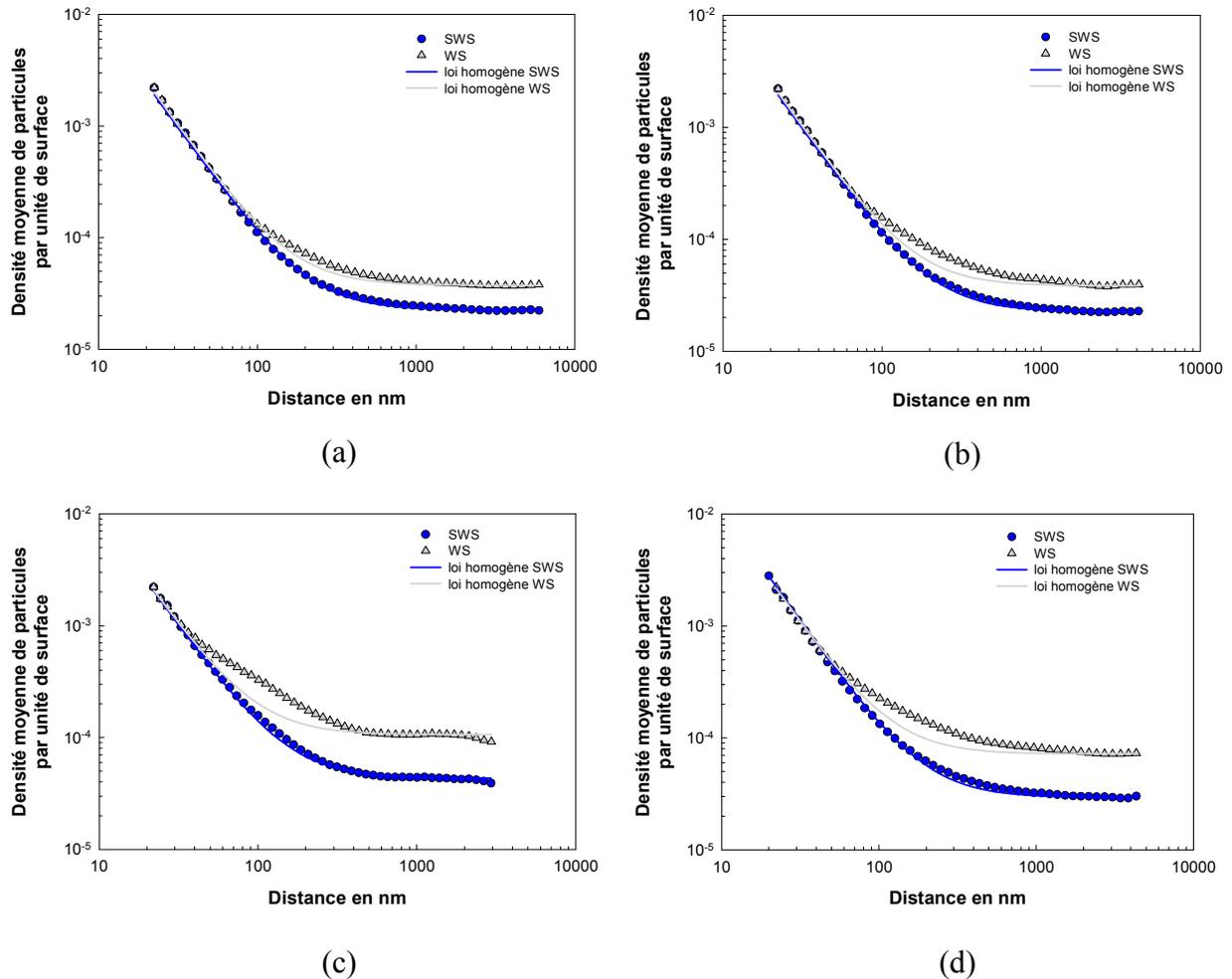


Figure 4.35 : Densité de particules en fonction de l'utilisation (WS) ou non (SWS) de la fonction « Watershed » pour les mélanges NR 80 / SBR 20 (a), NR 80 / SBRF 20 (b), NR 80 / SBRFact 20 (c) et NR 80 / SBRm 20 (d), tous chargés à 5 pce de N234.

Pour les deux premiers mélanges (figure 4.35 (a) et (b)), l'évolution de la densité de particules suit parfaitement la loi décrite par l'équation (4.1), qui correspond à un système où la répartition de la charge est homogène. En revanche, pour les mélanges avec le SBRFact et le SBRm (figure 4.35 (c) et (d)), un décalage par rapport à la loi du système homogène est observé lorsque la fonction WS est utilisée. Cette évolution différente de la densité de particules aux faibles distances pourrait être la signature du confinement du noir de carbone

dans les nodules de SBR. Ce décalage, observé pour le SBRFact et le SBRm est en accord avec les observations directes faites sur les clichés MET.

Les mêmes mélanges, chargés à 10 pce de N234 sont analysés dans les mêmes conditions afin de confirmer ces résultats et l'éventuelle utilisation de cette déviation par rapport à la loi du système homogène comme détection du confinement de la charge.

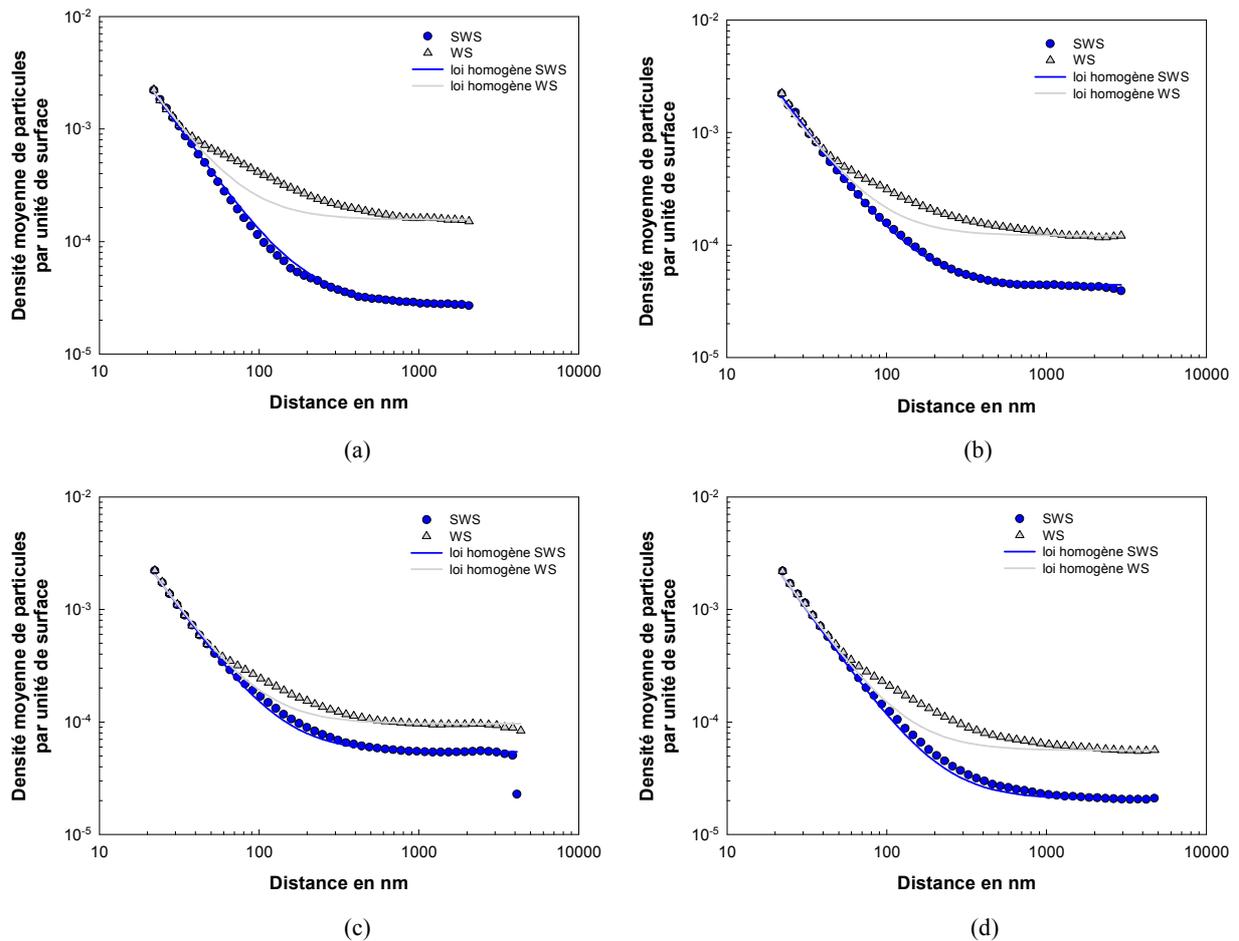


Figure 4.36 : Densité de particules en fonction de l'utilisation (WS) ou non (SWS) de la fonction « Watershed » pour les mélanges NR 80 / SBR 20 (a), NR 80 / SBRF 20 (b), NR 80 / SBRFact 20 (c) et NR 80 / SBRm 20 (d), tous chargés à 10 pce de N234.

Les mélanges chargés à 10 pce de N234 présentés sur la figure 4.36, montrent tous une évolution qui suit la loi homogène lorsque la fonction « Watershed » n'est pas utilisée (SWS). En revanche, une déviation de l'évolution de la densité par rapport à cette loi est observée lorsque cette fonction est activée (WS). Cette déviation est particulièrement marquée pour le mélange NR 80 / SBR 20 (figure 4.36 (a)), ce qui est en contradiction avec une éventuelle

signature du confinement de la charge. Cet épaulement visible aux faibles distances serait alors une signature de la distribution de la charge dans les mélanges et plus précisément de l'agglomération du noir de carbone.

L'allure de la courbe d'évolution de la densité de particules ne peut donc pas constituer un critère de détection de la localisation préférentielle de la charge.

La figure 4.37 suivante reporte les valeurs des densités au plateau, c'est à dire aux grandes distances, en fonction du SBR utilisé et du taux de charge.

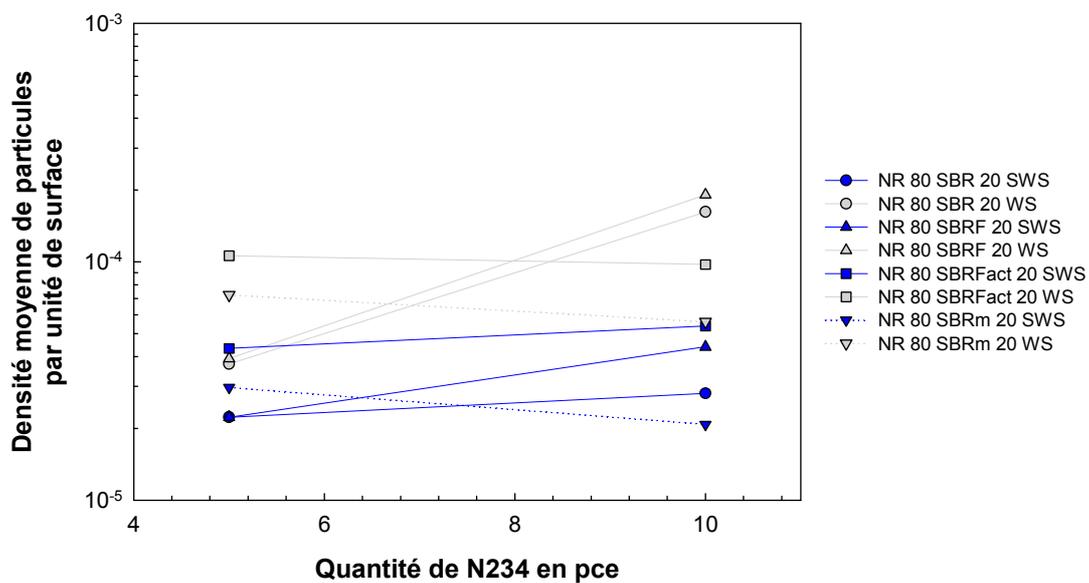


Figure 4.37 : Densité de particules en fonction du taux de charge et du SBR utilisé dans les mélanges NR 80 / SBR 20.

Deux comportements différents sont identifiés sur le graphique précédent, indépendamment de l'utilisation ou non de la fonction « Watershed » du logiciel de traitement d'images. Pour les mélanges réalisés avec le SBR et le SBRF, une augmentation de la densité est repérée lorsque le taux de noir de carbone passe de 5 à 10 pce dans le mélange. Cette augmentation est même très marquée lorsque la fonction WS est activée. Pour un taux de charge de 5 pce de N234, la densité relevée pour ces deux mélanges, avec ou sans WS, est relativement faible, ce qui montre la présence de gros agglomérats de noir de carbone. La différence de densité à 5 pce, entre WS et SWS, est relativement faible et indique que ces gros agglomérats de noir de carbone ne sont pas très complexes puisque la fonction « Watershed » ne les fractionne pas beaucoup. Lorsque le taux de N234 passe à 10 pce, une augmentation de la densité, surtout

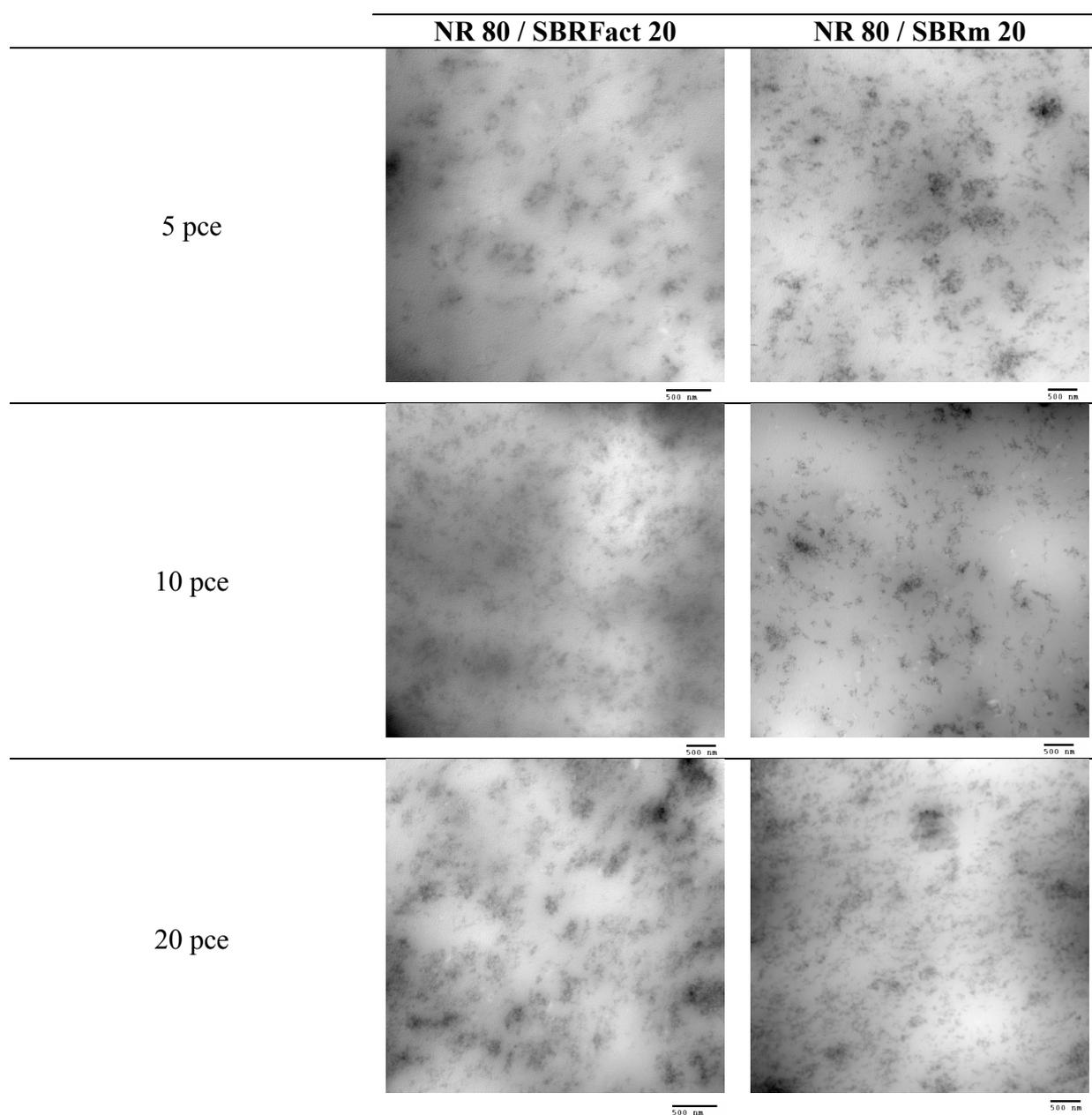
avec la fonction WS, est observée, ce qui indique une meilleure dispersion de la charge, due au taux de cisaillement plus élevé. Une ré-agglomération de ces agrégats est attendue pour former des agglomérats plus complexes à la vue de la différence entre les valeurs de densités relevées entre WS et SWS.

Dans le cas des mélanges réalisés avec le SBRFact et le SBRm, l'évolution de la densité en fonction de la quantité de noir de carbone est bien différente. Les densités sont élevées dès 5 pce de N234 dans le mélange mais surtout, il n'y a pas d'augmentation de la densité lorsque le taux de charge passe à 10 pce. Cette valeur de densité plus élevée que pour les deux autres mélanges, à 5 pce, montre que les agglomérats de noir sont plus petits. Ces petits agglomérats sont également plus complexes que les précédents car la fonction WS redécoupe les agglomérats en plus petits agrégats et la différence entre WS et SWS est alors significative. Lorsque la quantité de noir passe à 10 pce, aucune augmentation de densité n'est mesurée pour ces deux mélanges. La fonction « Watershed » devient insensible ce qui montre que les petits agrégats détectés sont très denses. Ceci est en accord avec une localisation de la charge dans les nodules. En effet, si 10 pce de N234 se trouvent dans 20 % de nodules de SBR, cela correspond à une concentration de noir d'environ 45 % dans les nodules, ce qui est supérieur au seuil de percolation de la charge et qui explique l'insensibilité de la fonction « Watershed » dans ces cas là. Le tableau 4.38 suivant résume ces comportements différents observés selon le SBR utilisé.

	5 pce N234	10 pce N234
SBR / SBRF		
SBRFact / SBRm		

Figure 4.38 : Tableau récapitulatif des structures du noir de carbone dans les différents mélanges en fonction du taux de charge.

Le comportement similaire qui est observé pour les mélanges avec le SBRFact et le SBRm est en accord avec les observations faites à partir des clichés MET (figure 4.31). La non augmentation de la densité apparaît alors comme un critère de détection du confinement de la charge. Cependant, si le SBRFact doit confiner la charge, il ne devrait pas en être de même pour le SBRm. Ces mêmes analyses sont alors effectuées pour des taux de charge plus élevés sur les mélanges NR 80 / SBRFact 20 et NR 80 / SBRm 20. Les clichés MET obtenus sont reportés sur la figure 4.39 suivante :



30 pce

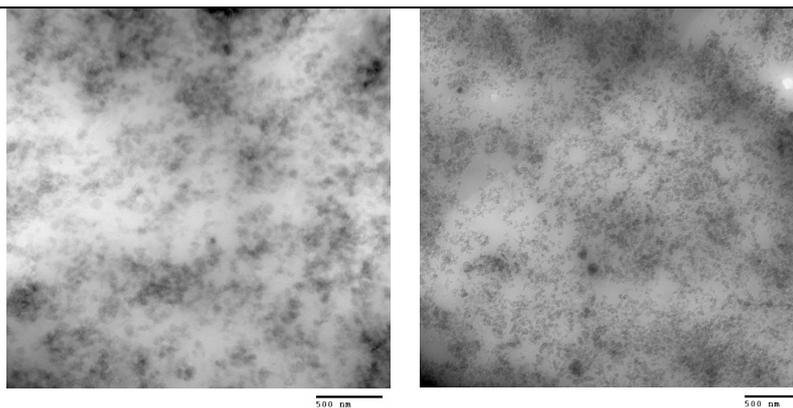


Figure 4.39 : Clichés MET obtenus à différents taux de noir de carbone pour les mélanges réalisés avec le SBRFact et le SBRm.

Les clichés des mélanges chargés à 5 et à 10 pce de N234 montrent une tendance à la ségrégation de la charge dans les nodules de SBR. Au-delà de cette quantité de noir de carbone, il est très difficile de distinguer la morphologie des mélanges. Les nodules de SBR ne sont plus réellement visibles. En revanche, grâce à leur localisation préférentielle dans les nodules de SBR, cette morphologie est repérée grâce à la présence de la charge dans le cas du mélange NR 80 / SBRFact 20 chargé à 20 pce de N234. Dans le cas du mélange NR 80 / SBRm 20 chargé à 20 pce, cette éventuelle ségrégation de la charge est moins visible. Enfin, pour les mélanges chargés à 30 pce de N234, la quantité de charge est telle que le noir de carbone apparaît réparti dans les deux phases. Ces observations ont été objectivées par une analyse d'images, réalisée dans les mêmes conditions que pour les mélanges chargés à 5 et 10 pce présentées précédemment. L'évolution des densités obtenues grâce à l'analyse des clichés précédents est donnée sur le graphique suivant :

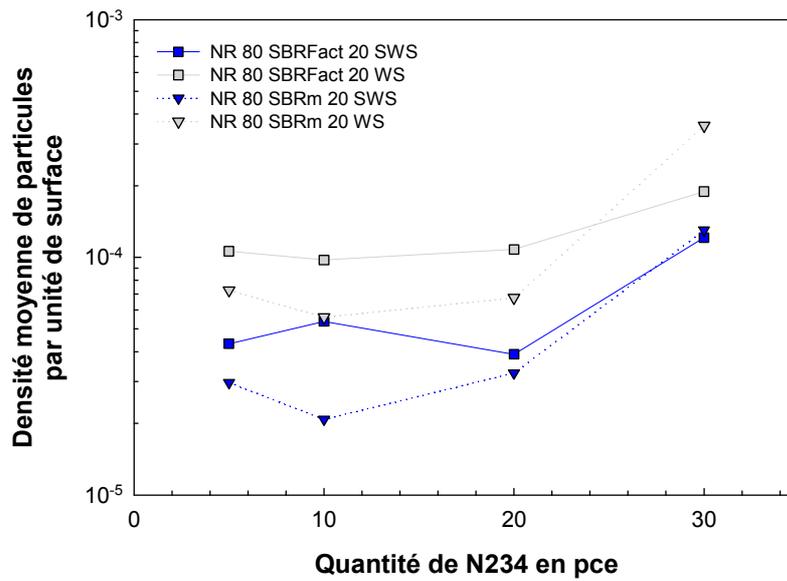


Figure 4.40 : Densité de particules en fonction du taux de noir de carbone dans les mélanges NR 80 / SBRFact 20 et NR 80 / SBRm 20.

Contrairement à ce qui pouvait être attendu, des comportements similaires sont observés quand le taux de charge augmente pour le SBRFact et le SBRm. La densité n'augmente pas jusqu'à 20 pce de N234 dans les mélanges puis, à 30 pce, la valeur mesurée est beaucoup plus élevée. Dans le cas du SBRFact, ceci indique que la charge est confinée dans les nodules et qu'à partir de 30 pce, le nodule devient saturé et le noir en excès se retrouve alors dans la matrice NR. Les valeurs de densité relevées pour le SBRm laissent penser à un scénario similaire, contrairement à ce qui pouvait être envisagé. Pour prouver le confinement du noir de carbone par le SBRFact, un comportement différent aurait dû être observé pour les mélanges avec le SBRm, en admettant que cet élastomère n'ait pas la faculté de ségréger aussi la charge. Le malaxage subi par le SBRm avant la réalisation du mélange avec le NR et le noir de carbone entraîne peut-être la formation de radicaux libres qui auraient la faculté de se fixer sur la charge. Une augmentation à plus faible taux de noir de carbone aurait montré une structuration du noir, indépendamment de sa localisation.

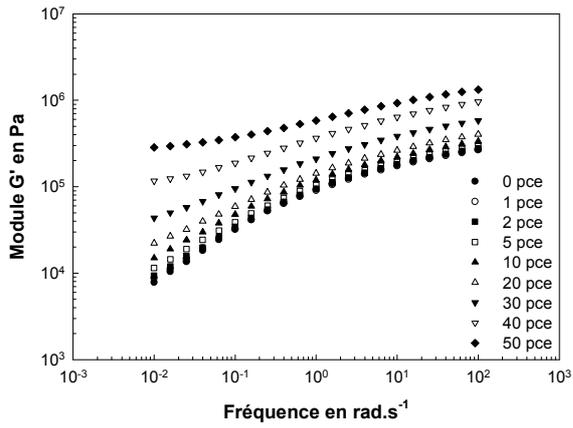
Cet outil d'analyse d'images a tendance à montrer un confinement de la charge par le SBRFact contrairement aux mélanges contenant le SBR et le SBRF. Un comportement très nettement différent est observé dans ces cas-là. En revanche, ces mêmes analyses menées sur des mélanges réalisés avec le SBRm, montrent un comportement comparable à celui du

SBRFact. Cela indique soit le confinement du noir de carbone par le SBRm, soit les limites de l'outil dans l'étude de la détection de la localisation du noir de carbone dans les mélanges d'élastomères. Une autre technique d'analyse a donc été mise au point pour tenter de pallier ce problème.

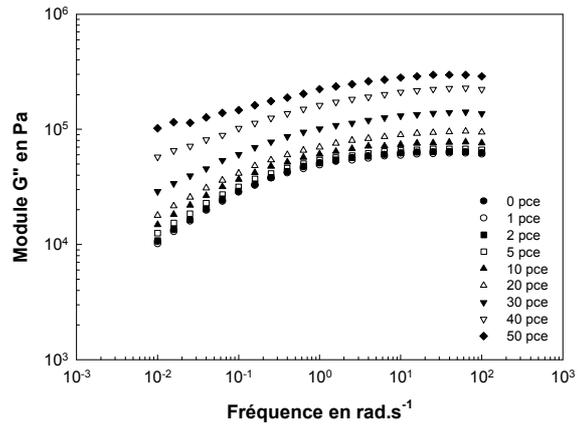
c. Rhéologie à l'état fondu

Tous les mélanges NR 80 / SBRFact 20 et NR 80 / SBRm 20 chargés de 0 à 50 pce de N234 (voir tableau 4.29) ont été analysés par rhéométrie dynamique à l'état fondu. Les mesures sont réalisées dans un rhéomètre à déformation imposée de type ARES, avec une configuration plan-plan, des plateaux de 25 mm de diamètre et un entrefer de 2 mm environ. Les plateaux utilisés ici sont grainés dans le but d'éviter tout glissement de l'échantillon. Des balayages en fréquence sont réalisés, à 80 °C avec une déformation imposée à 1 %, de 100 à 0,01 rad.s⁻¹.

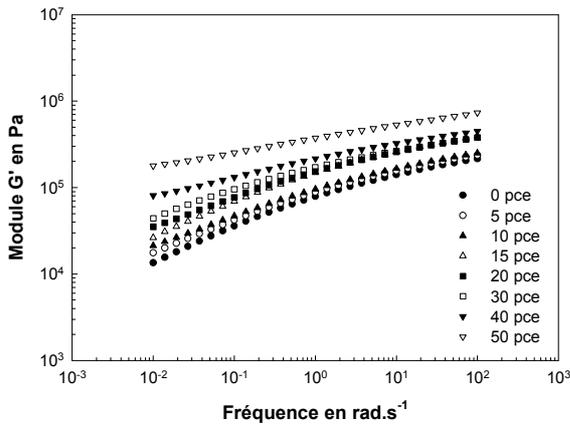
L'hypothèse avancée ici est que les modules de conservation G' des mélanges où le noir de carbone est confiné dans les nodules devraient être inférieurs à ceux mesurés dans le cas d'une répartition homogène de la charge. La figure 4.41 suivante montre l'évolution des modules de conservation G' en fonction de la fréquence et du taux de noir de carbone pour les deux types de mélanges ainsi que pour le NR 100 qui constitue la référence d'un système homogène.



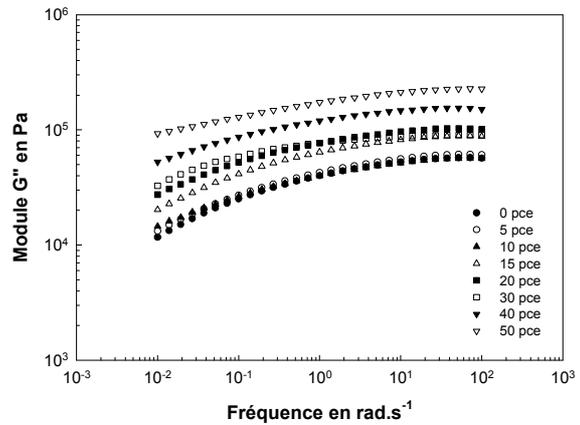
(a)



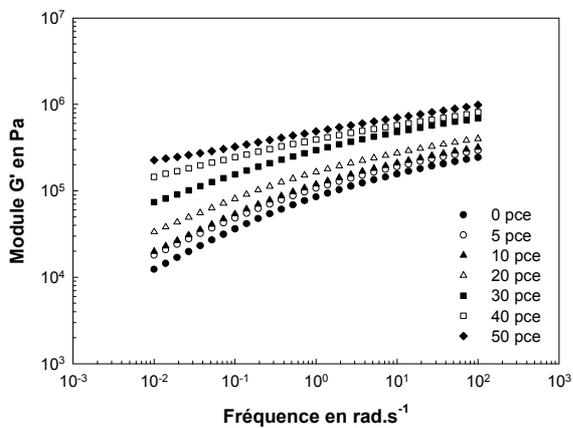
(b)



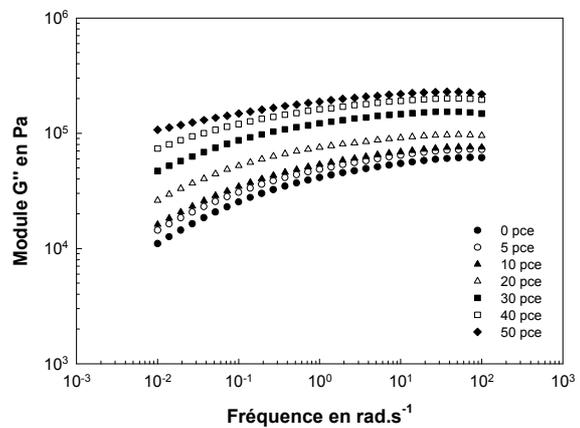
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure 4.41 : Evolution des modules de conservation G' et de perte G'' pour le système homogène de référence NR 100 (a et b), pour les mélanges NR 80 / SBRFact 20 (c et d) et les mélanges NR 80 / SBRm 20 (e et f), en fonction du taux de noir de carbone et de la fréquence.

Des comportements apparemment similaires sont observés pour les trois systèmes présentés. Lorsque la quantité de noir de carbone est faible, le module de conservation G' diminue avec

la fréquence, sans atteindre de plateau. En revanche, lorsque la quantité de N234 est supérieure à 20 pce environ, une tendance à la formation d'un plateau aux basses fréquences est observée. Ce plateau est la signature des interactions charges-charges, qui en créant un réseau entre elles, entraînent une augmentation du module de conservation du matériau qui a ainsi le comportement d'un solide. Un autre phénomène est repéré sur ces courbes, à hautes fréquences, et correspond aux interactions charges-matrice. Pour les trois systèmes, les valeurs de G' sont proches pour des faibles taux de charge et à partir de 20 pce environ, cette valeur de G' à haute fréquence augmente avec le taux de noir de carbone. Pour des taux de charges élevés, la valeur du module de conservation G' du système homogène de référence semble plus élevée que celles des mélanges. Pour affiner cette observation, la figure 4.42 suivante représente l'évolution du rapport G' / G'_0 à 100 rad.s^{-1} pour les trois matériaux, en fonction du taux de noir de carbone, G'_0 étant le module de conservation du mélange non chargé.

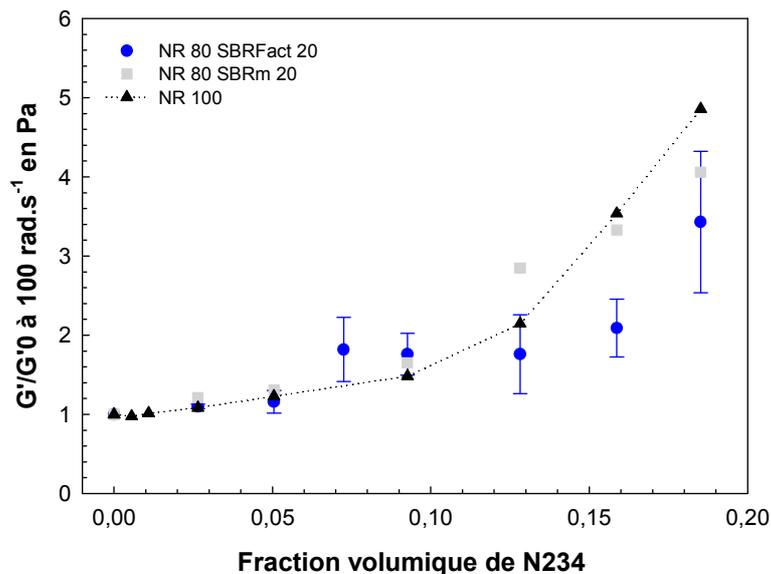


Figure 4.42 : Evolution du rapport de modules de conservation G' / G'_0 à 100 rad.s^{-1} en fonction de la fraction volumique de N234.

D'après la figure précédente, aucune différence entre les trois systèmes n'est observée jusqu'à 10 pce de N234 (soit 5 % de fraction volumique). Pour des taux de N234 supérieurs, l'évolution du NR 80 / SBRm 20 semble suivre celle du système homogène NR 100 alors que les valeurs relevées pour le mélange NR 80 / SBRFact 20 sont inférieures. Cette différence par rapport au système homogène prouverait alors le confinement du N234 dans les nodules

de SBRFact. Ces résultats expérimentaux sont alors comparés à deux modèles pour pouvoir conclure sur la localisation du noir de carbone.

Ces modèles vont servir à simuler les comportements des deux cas extrêmes qui nous intéressent ici, à savoir le comportement d'un polymère chargé avec une répartition homogène de la charge et le comportement d'un mélange avec une phase dispersée rigide. Cette phase dispersée rigide représente les nodules contenant la totalité du noir de carbone.

Le comportement de la répartition homogène du noir de carbone dans une matrice va être simulé grâce au modèle développé par Krieger et Dougherty [142]. Ce modèle renseigne sur la contribution des interactions hydrodynamiques sur le module élastique G' . Ces interactions hydrodynamiques, ou interactions charges-matrice, sont observées et mesurées à haute fréquence. Ce sont donc celles qui doivent être observées dans notre cas. La relation de Krieger-Dougherty utilisée ici est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{G'}{G'_0} = \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_m}\right)^{-\varphi_m[\eta]}$$

Equation (4.2)

avec φ : fraction volumique de charges

φ_m : fraction de compactage maximale de la charge

$[\eta]$: viscosité intrinsèque des charges

Dans notre cas, on ajuste les paramètres φ_m et $[\eta]$ afin que cette loi modélise le comportement du système homogène de référence, à savoir le NR 100. Une valeur de la fraction de compactage maximale de 25 % est alors obtenue. Cette valeur de 25 % est très différente de celle de 60 % couramment observée dans le cas de charges sphériques, comme la silice, mais elle correspond à ce qui est généralement observé pour le noir de carbone de type N234. Le second paramètre $[\eta]$ est ajusté au NR 100 pour une valeur de 4,8. Là encore, la valeur obtenue pour notre système de référence est éloignée de la valeur de 2,5 observée pour les charges sphériques [143], ce qui signifie que les particules de noir de carbone N234 ont tendance à avoir un facteur de forme allongé. Cette adaptation du modèle de Krieger-Dougherty à notre système de référence a donc été comparée à nos valeurs expérimentales obtenues pour le mélanges NR 80 / SBRFact 20.

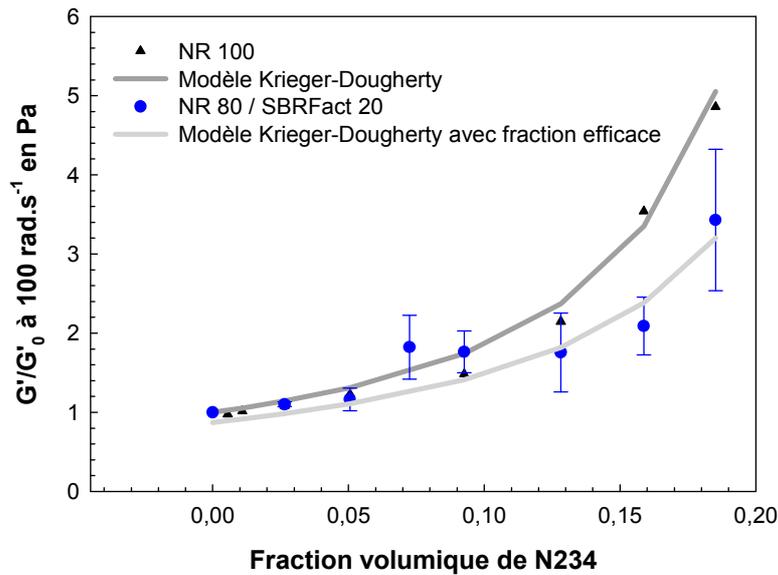


Figure 4.43 : Evolution des modules de conservation G' pour le mélange NR 80 / SBRFact 20 et le système de référence NR 100 en comparaison avec des modèles de Krieger-Dougherty ($\varphi_m = 0,25$ et $[\eta] = 4,8$).

Les valeurs du rapport G' / G'_0 pour le mélange sont inférieures à celles du système de référence. Cependant, en fixant les valeurs de la fraction de compactage maximale à 25 % et celle de la viscosité intrinsèque des charges à 4,8 (ce qui a été obtenu pour le NR 100), ces valeurs expérimentales suivent aussi une loi du type Krieger-Dougherty mais avec une fraction volumique de charge inférieure. En d'autres termes, il faudrait une quantité de noir de carbone plus importante dans le mélange pour que celui-ci suive exactement le même modèle que le NR 100. Cette différence de fraction volumique de charge est estimée à 3 % et correspond au décalage entre les points du mélange et ceux du NR 100.

Ce modèle de Krieger-Dougherty, calculé avec une fraction efficace, est représenté sur la figure 4.43 précédente. L'existence de cette fraction efficace, nécessaire pour la simulation des points expérimentaux par une loi de type Krieger-Dougherty avec les paramètres φ_m et $[\eta]$ fixés, montre qu'une partie du volume du noir de carbone est stockée dans les nodules de SBRFact. Cette différence observée avec le système homogène de référence prouve le confinement de la charge dans les nodules de SBRFact.

Le second modèle utilisé ici est le modèle de Kerner [132] (déjà présenté au chapitre 3), en faisant l'hypothèse que la fraction volumique de nodules est fixe dans le mélange et que c'est

la rigidité de ces nodules qui augmente avec la fraction volumique de noir de carbone. Un système modèle totalement confiné est représenté dans ce cas là. L'autre hypothèse avancée ici est que le noir de carbone se trouve exclusivement dans les nodules. Le module élastique G' d'un mélange de polymères présentant une morphologie gouttes / matrice avec des gouttes chargées en noir de carbone peut donc être estimé grâce à la relation suivante :

$$G' = \frac{3(1-\Phi) + (2+3\Phi)K}{(3+2\Phi) + 2((1-\Phi)K)}$$

Equation (4.3)

avec Φ : fraction volumique de nodules dans le mélange

K : rapport de viscosités

Afin d'adapter ce modèle au mieux à notre système, le rapport de viscosités K est estimé grâce à une relation de type Krieger-Dougherty, en considérant les nodules chargés en noir de carbone comme un système chargé. Le rapport de viscosités K est évalué grâce à l'équation suivante :

$$K = \left(1 - \frac{\varphi^*}{\varphi_m}\right)^{-\varphi_m[\eta]}$$

Equation (4.4)

avec φ^* : fraction volumique de noir de carbone confiné dans les nodules = $\varphi / 0,2$

φ_m : fraction de compactage maximale = 25 %

Ce modèle de Kerner est représenté sur la figure 4.44 suivante en comparaison avec les valeurs expérimentales obtenues pour le mélange.

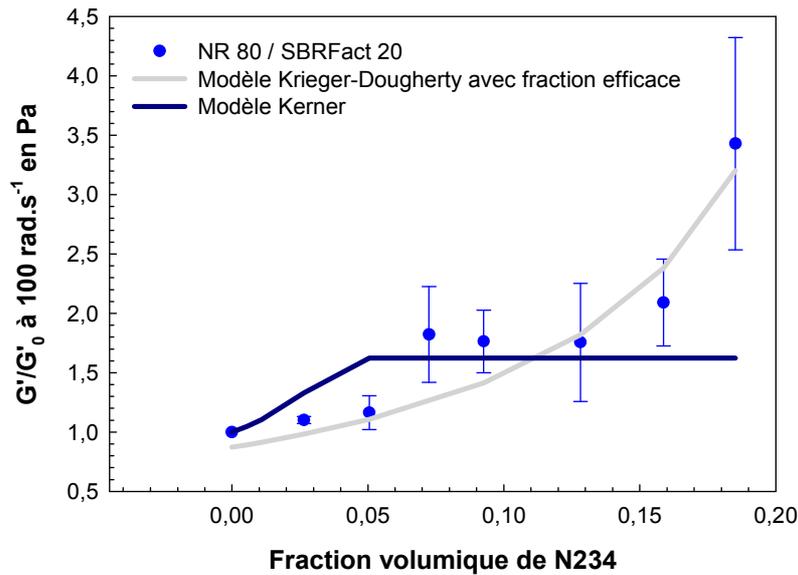


Figure 4.44 : Evolution du module de conservation G' pour les mélanges NR 80 / SBRFact 20 en fonction du taux de N234 en comparaison avec un modèle de Kerner (équations 4.3 et 4.4).

Les valeurs du module de conservation obtenues grâce au modèle de Kerner augmentent jusqu'à 5 % de charges et atteignent ensuite un plateau pour des quantités de N234 plus importantes. Ce plateau montre que les nodules sont totalement rigides dès 5 % de noir de carbone, ce qui représente 25 % dans le cas d'un système confiné avec une dispersion de 20 % de nodules. Au delà de cette quantité, l'excès de charges se retrouve alors dispersé dans la matrice en NR. Dans le cas de nos mélanges, le module atteint des valeurs comparables à celles du plateau modèle pour une quantité de noir de 15 pce, soit 7 % volumiques. Les valeurs du module sont ensuite quasi constantes jusqu'à 30 pce de N234 dans le mélange. Pour des quantités de noir de carbone plus importantes, le module G' augmente de nouveau et suit le comportement d'un système homogène modélisé par Krieger-Dougherty. Les nodules de SBRF semblent donc pouvoir stocker au moins 7 % du volume de noir de carbone N234 (15 pce) et à partir de 13 % environ (30 pce), les nodules sont saturés et le noir est dispersé dans la matrice NR. En revanche, il nous est impossible de conclure entre 15 et 30 pce : les nodules ont atteint leur rigidité maximale mais ne peuvent-ils pas encore stocker du noir de carbone ?

La comparaison des modules de conservation des mélanges NR 80 / SBRFact 20 avec des modélisations de systèmes homogènes et confinés, grâce aux modèles de Krieger-Dougherty

et de Kerner, a montré le confinement de la charge dans les nodules de SBRFact. L'existence d'une fraction efficace plus faible pour la loi de type Krieger-Dougherty et l'obtention de valeurs de modules comparables à celle du modèle de Kerner obtenues sur le plateau mettent bien en évidence cette ségrégation du noir de carbone N234. D'un point de vue quantitatif, les erreurs expérimentales restent trop importantes pour pouvoir conclure de manière précise sur la quantité de noir de carbone stockée par les nodules de SBRFact.

3. Bilan sur la localisation de la charge dans un système ségrégé

Un nouvel élastomère fonctionnalisé étain a été étudié dans cette partie. Ces fonctions étain, introduites dans les chaînes de SBR, une fois activées, vont se fixer sur le noir de carbone et ainsi entraîner une localisation préférentielle de la charge dans la phase SBR. Différents mélanges ont été réalisés, tous dans les proportions NR 80 / SBR 20 pour avoir une ségrégation dans les nodules. Deux méthodes d'analyses différentes ont été mises en place afin de détecter la localisation du N234 dans les différents mélanges réalisés.

La première méthode est une analyse d'images, nécessaire pour confirmer et objectiver les observations des clichés MET, qui montrent effectivement une tendance à la localisation dans les nodules. Les résultats de ces analyses d'images ont confirmé cette localisation préférentielle du noir dans le cas du SBRFact mais cette même tendance a également été observée pour les mélanges avec le SBRm.

La seconde méthode mise en place est l'analyse en rhéologie dynamique à l'état fondu de ces mélanges. Une distinction a pu être faite entre les mélanges avec le SBRFact et le SBRm. La ségrégation du noir de carbone est confirmée dans le cas du SBRFact alors que le SBRm a plutôt tendance à évoluer comme le système homogène de référence. Ce scénario a été comparé avec des modèles théoriques.

Les deux méthodes donnent des résultats concordants dans le cas du nouvel élastomère activé mais divergents pour le SBRm. Cela montre que l'on est à la limite de validité de ces outils d'analyse et que les conditions de mélangeage retenues ici ne sont sûrement pas les plus favorables à la ségrégation. En effet, l'activation du SBRF et sa fonctionnalité sont bien meilleures que ce qui a été observé ici, lorsque cet élastomère est activé directement en présence de noir de carbone. Dans ces conditions de mélangeage, une localisation de la charge dans les nodules beaucoup plus visible est attendue. En revanche, le pré-malaxage du SBR

(cas du SBRm) aurait pour effet de casser les chaînes de SBR et de créer ainsi des radicaux libres qui pourraient avoir cette même capacité de fixation sur la charge.

De nombreux autres tests pourraient venir compléter cette étude. Une variation des conditions de mélangeage ou encore d'autres compositions en sont des exemples. En effet, les outils mis en place ici ont montré leur efficacité et leurs limites dans le cas d'une ségrégation de la charge dans des nodules. On peut se demander quelle serait leur validité si la charge était confinée dans la matrice, ou si la morphologie était de type co-continue.

Chapitre 5

Comportement en extrusion

Afin d'établir un lien entre la structure des mélanges d'élastomères chargés en noir de carbone, qui a été décrite au chapitre 4, et leur comportement lors de la mise en œuvre, ces mélanges sont analysés par rhéométrie capillaire. Cette technique simule le comportement des matériaux lors de l'extrusion.

I. Comportement en extrusion des élastomères

1. Construction des courbes d'écoulement

L'étude des défauts d'extrusion a été simulée par rhéométrie capillaire, technique qui permet d'accéder au comportement en cisaillement permanent des polymères fondus.

Un rhéomètre capillaire de type SWO de chez Rheoflizer a été utilisé pour l'étude des défauts d'aspect. Cet appareil fonctionne à gradient de vitesse de cisaillement imposé. L'échantillon, une fois placé dans le réservoir du rhéomètre de dimensions $L_R = 25$ cm et $D_R = 0,95$ cm, est extrudé à travers une filière à l'aide d'un piston animé d'une vitesse constante. La filière utilisée dans cette étude est une filière cylindrique de longueur 10 mm et de diamètre 2 mm, soit un rapport $L / D = 5$. La température d'extrusion est fixée à 100 °C. Un capteur de force placé en haut du piston permet d'enregistrer la valeur de la force d'extrusion.

Les échantillons sont extrudés pour des gradients de vitesse de cisaillement apparents compris entre 0,1 et 100 s^{-1} .

La mesure de la force d'extrusion permet de connaître la pression en entrée de capillaire grâce à la formule suivante :

$$P_0 = \frac{F}{\pi \times R_R^2}$$

Equation (5.1)

avec F : force d'extrusion

R_R : rayon du réservoir

Dans le cas d'une filière cylindrique, la contrainte de cisaillement à la paroi est alors évaluée grâce à la relation suivante :

$$\tau_c = \frac{P_0 \times R_f}{2 \times L_f}$$

Equation (5.2)

avec P_0 : pression en entrée de capillaire

R_f : rayon de la filière

L_f : longueur de la filière

Connaissant la vitesse du piston, le débit est alors déterminé de la manière suivante :

$$Q = \pi \times R_r^2 \times v$$

Equation (5.3)

avec R_r^2 : rayon du réservoir

v : vitesse du piston

Grâce à ces données, il est alors possible de tracer les courbes d'écoulement correspondantes à l'extrusion de chaque échantillon et de relier l'apparition d'un défaut à une contrainte de cisaillement. Les joncs et leur aspect sont observés en sortie de filière. Le gonflement à froid des joncs a été mesuré mais ces résultats ne seront pas présentés ici car ces mesures ont été faites trop en aval de la filière et n'ont pas de sens. Les matériaux avaient eu le temps de relaxer et le gonflement de s'atténuer.

2. Comportement en extrusion des élastomères non chargés

Dans un premier temps, ce sont les élastomères purs qui sont analysés. Le NR 100 et le SBR 100 sont préparés par malaxage au mélangeur interne comme décrit dans le chapitre 3. L'évolution de la force d'extrusion ainsi que de la vitesse lors de l'extrusion du NR 100 à plusieurs gradients de vitesses est représentée sur la figure 5.1 suivante :

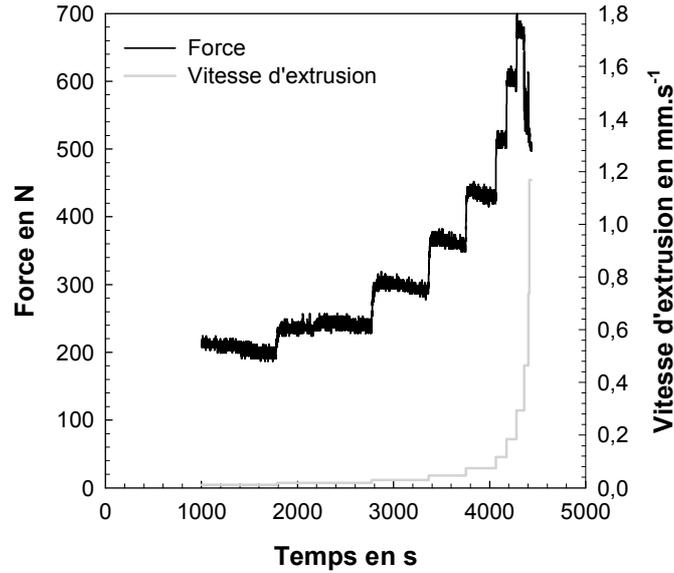


Figure 5.1 : Force et vitesse d'extrusion du NR 100 en fonction du temps [3].

Grâce à ces valeurs, il est possible de tracer la courbe d'écoulement des élastomères en reportant la pression en entrée du capillaire en fonction du débit. Celle du NR 100 est reportée sur la figure suivante :

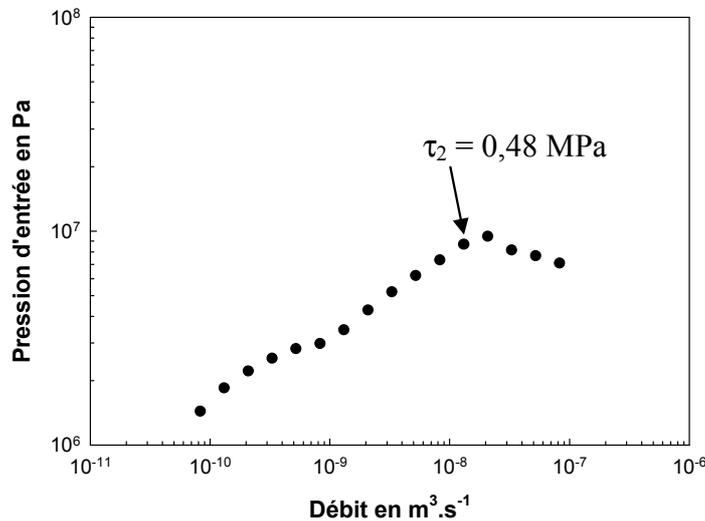


Figure 5.2 : Courbe d'écoulement du NR 100 avec la contrainte associée à l'apparition de défauts d'aspect.

Dans le cas du NR 100, la courbe d'écoulement présente une discontinuité pour un débit de $1,31 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette discontinuité intervient pour une contrainte de 0,48 MPa et correspond

à l'apparition du défaut de rupture d'extrudat, ce qui est observé sur les photographies du jonc de NR 100 à la sortie de la filière.

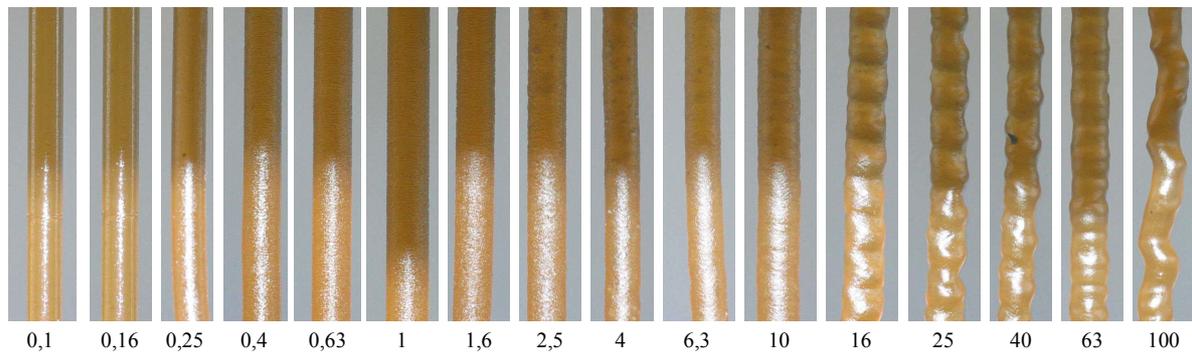


Figure 5.3 : Extrudats du NR 100 en sortie de la filière capillaire en fonction du gradient de vitesse apparent en s^{-1} [3].

L'observation des formes d'extrudats révèle deux comportements différents en fonction du gradient de cisaillement. Pour des gradients de cisaillement apparent inférieurs à $16 s^{-1}$, le jonc est lisse et sans défaut visible. A partir d'un gradient de $16 s^{-1}$, qui correspond à une contrainte de $0,48 MPa$, un défaut concernant tout le volume de l'échantillon apparaît : c'est le défaut rupture d'extrudat. Le défaut volumique observé est d'abord de forme hélicoïdale puis pour des vitesses plus élevées, il devient chaotique.

De la même façon, on obtient la courbe d'écoulement du SBR 100.

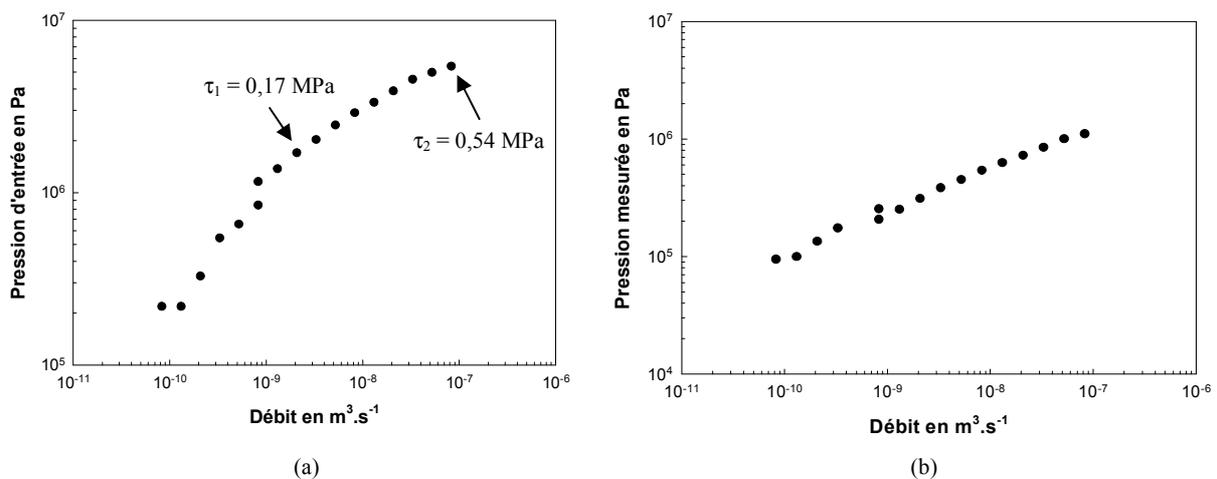


Figure 5.4 : Courbes d'écoulement obtenues pour le SBR 100 avec la pression en entrée P_0 (a) et la pression mesurée par le capteur P_m (b).

La courbe d'écoulement du SBR 100 présente une discontinuité pour la valeur du gradient de cisaillement de 1 s^{-1} . En effet, deux pressions différentes sont calculées pour cette vitesse d'extrusion car toute la gamme de vitesses ne pouvant se faire avec un seul réservoir de matière du rhéomètre capillaire, les analyses sont faites en deux temps. La première manipulation concerne les faibles gradients de vitesse de cisaillement (de $0,1$ à 1 s^{-1}) et la seconde enregistre la force pour les plus grandes vitesses (de 1 à 100 s^{-1}). Cette non continuité des valeurs entre les deux enregistrements peut provenir de la différence de quantité de matière dans le réservoir. En effet, lors de la première manipulation, la mesure du point à 1 s^{-1} intervient pour une quantité de matière dans le réservoir qui est faible, alors que pour le second enregistrement, c'est le premier point, donc le réservoir est plein de matière. Pour s'affranchir de cet effet de la quantité de matière dans le réservoir, la courbe d'écoulement du SBR 100 a également été tracée grâce à la pression mesurée directement par le capteur placé en bas du réservoir (figure 5.4 (b)). Malheureusement, la non continuité de la courbe est encore observée et aucune explication n'est avancée sur ce point là. Par la suite, toutes les courbes d'écoulement présentées seront celles avec la pression d'entrée calculée selon l'équation 5.1.

Hormis cet artefact inexplicé, la courbe d'écoulement du SBR 100 est continue et les différents régimes d'écoulement de ce polymère ne peuvent être déterminés que par observation des joncs.

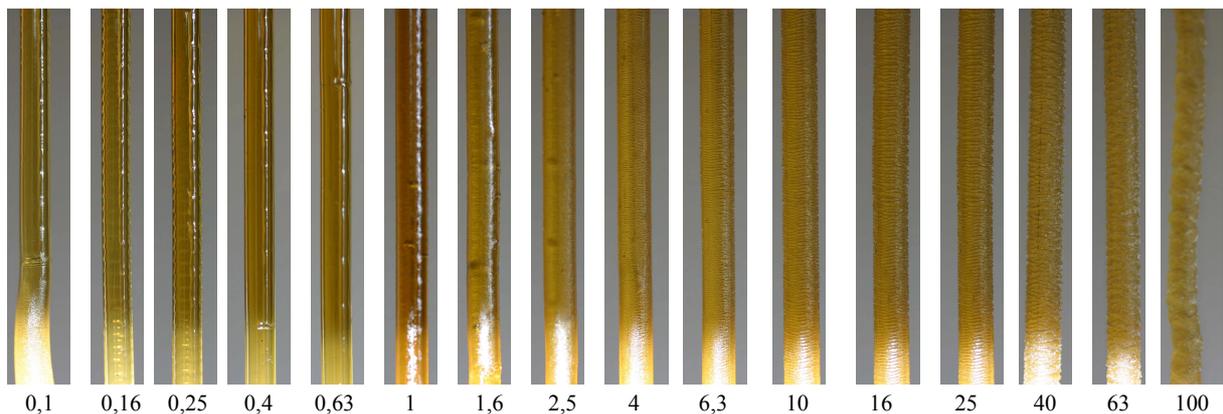


Figure 5.5 : Extrudats du SBR 100 en sortie de la filière capillaire en fonction du gradient de vitesse apparent en s^{-1} .

Dans le cas du SBR 100, trois régimes d'écoulement différents sont repérés sur les photographies des joncs. Pour des gradients de cisaillement inférieurs à $2,5 \text{ s}^{-1}$, l'extrudat en

sortie de filière est lisse et transparent. A partir de $2,5 \text{ s}^{-1}$, qui correspond à une contrainte de $0,17 \text{ MPa}$, le défaut « peau de requin » apparaît à la surface du jonc avec des rayures parallèles entre elles et perpendiculaires au sens d'écoulement. Lorsque la vitesse d'extrusion augmente, ce défaut prend de l'ampleur car les rayures deviennent de plus en plus profondes. Enfin pour des gradients de cisaillement supérieurs à 100 s^{-1} , le défaut concerne tout le volume de l'échantillon.

Le tableau suivant résume les conditions d'apparition des défauts observés sur les élastomères non chargés.

Elastomère	τ_1 en MPa	τ_2 en MPa	$\dot{\gamma}_1$ en s^{-1}	$\dot{\gamma}_2$ en s^{-1}
NR 100	-	0,48	-	16
SBR 100	0,17	0,54	2,5	100

avec τ_1 : contrainte d'apparition du défaut « peau de requin »

τ_2 : contrainte d'apparition du défaut volumique

$\dot{\gamma}_1$: gradient de cisaillement apparent d'apparition du défaut « peau de requin »

$\dot{\gamma}_2$: gradient de cisaillement apparent d'apparition du défaut volumique

Figure 5.6 : Conditions d'apparition des défauts d'extrusion pour les élastomères NR et SBR non chargés.

II. Comportement en extrusion des élastomères et des mélanges chargés en noir de carbone N234

1. Comportement en extrusion des élastomères chargés en N234

Le comportement en cisaillement permanent des élastomères chargés en noir de carbone N234 a été également étudié. Les mesures sont faites dans les mêmes conditions que pour les polymères non chargés. Les mélanges sont réalisés avec un taux de charge de 50 pce de N234 (33 % en masse) et selon les conditions décrites au chapitre 4.

Les courbes d'écoulement du NR 100 non chargé et chargé à 50 pce de N234 sont reportées sur la figure suivante :

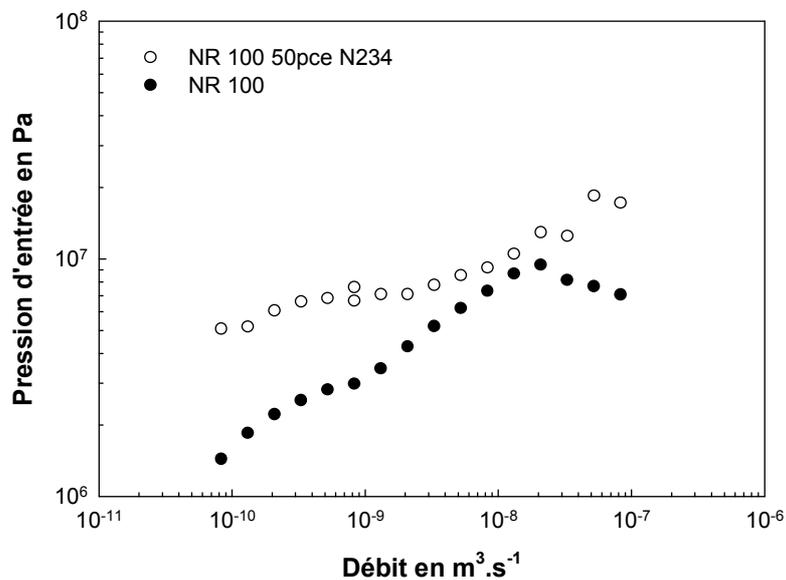


Figure 5.7 : Courbes d'écoulement du NR 100 non chargé et chargé à 50 pce de N234.

La courbe d'écoulement du NR 100 présente une discontinuité pour de très hauts débits mais qui n'est pas en relation avec l'apparition d'un nouveau défaut d'aspect. En effet, tous les joncs présentent le défaut de rupture d'extrudat en sortie de la filière (voir figure 5.8). Ce défaut s'accroît et prend de l'ampleur lorsque le gradient de cisaillement augmente. Des contraintes de cisaillement plus élevées dans le cas du NR 100 chargé sont mesurées par rapport au polymère non chargé. Cette augmentation de contrainte provient de l'augmentation de la viscosité qui est liée à l'introduction de noir de carbone.

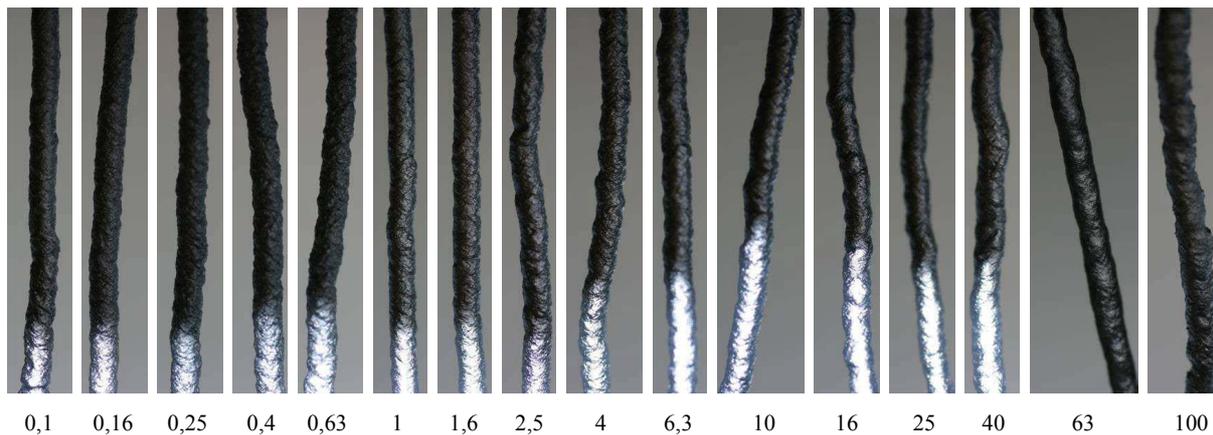


Figure 5.8 : Extrudats du NR 100 chargé à 50 pce de N234 en sortie de la filière capillaire en fonction du gradient de vitesse apparent en s^{-1} .

Quel que soit le gradient de vitesse de cisaillement, tous les joncs sont déformés.

La figure 5.9 suivante présente les courbes d'écoulement obtenues lors de l'extrusion du SBR 100 non chargé et chargé à 50 pce de N234.

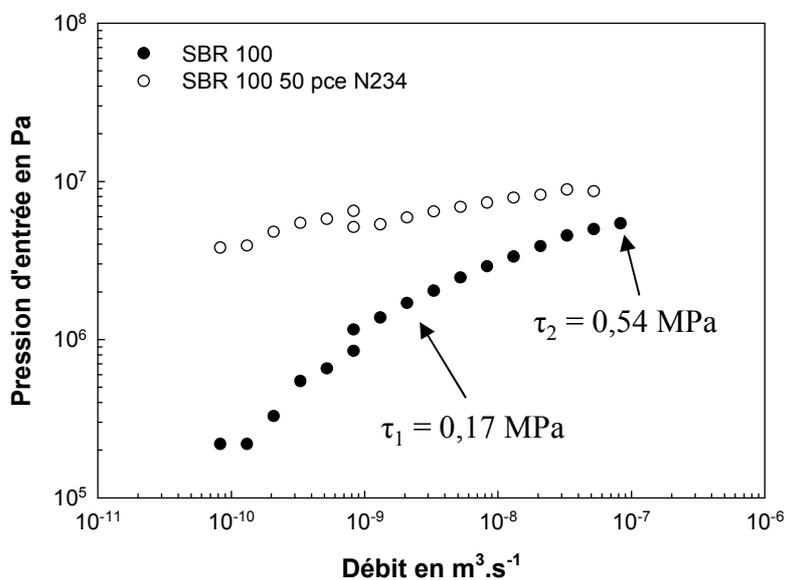


Figure 5.9 : Courbes d'écoulement du SBR 100 non chargé et chargé à 50 pce de N234.

L'allure de la courbe d'écoulement est similaire à celle obtenue pour le SBR 100 non chargé. Là encore, les pressions et donc les contraintes de cisaillement à la paroi mesurées sont plus élevées du fait de l'incorporation du noir de carbone dans le mélange. En revanche, l'ajout de charges dans le SBR 100 a pour effet d'éliminer tous les défauts d'aspect dans cette gamme de vitesses d'extrusion. Aucun défaut n'est observé sur les joncs en sortie de filière, comme présenté sur la figure 5.10 suivante :

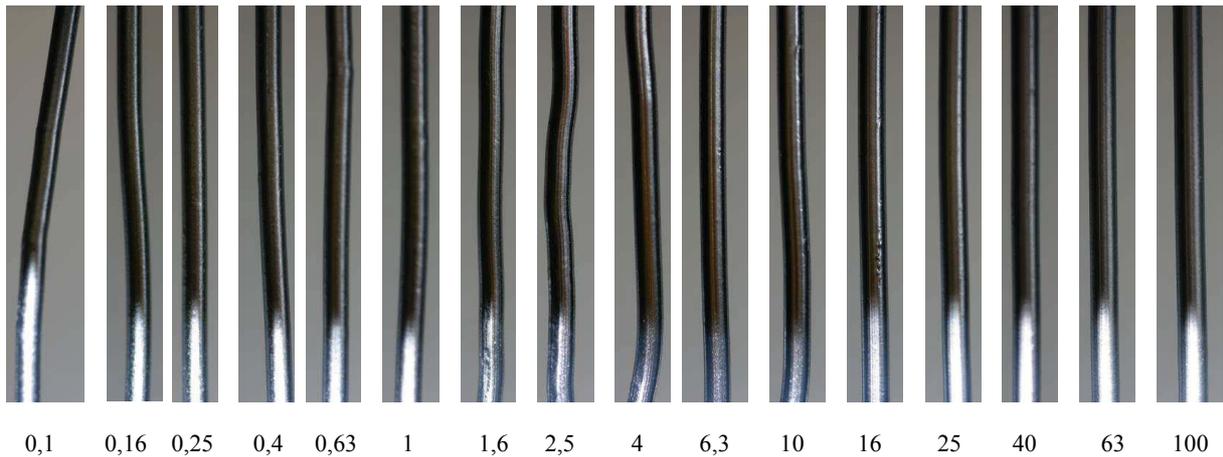


Figure 5.10 : Extrudats du SBR 100 chargé à 50 pce de N234 en sortie de la filière capillaire en fonction du gradient de vitesse apparent en s^{-1} .

Quel que soit le gradient de cisaillement apparent appliqué au matériau, tous les joncs extrudés sont lisses et brillants en sortie de filière.

Enfin, le troisième élastomère chargé qui a été extrudé dans les mêmes conditions est le SBRFact 100 chargé à 50 pce de N234. Le mélange a été préparé selon les conditions décrites dans le chapitre 4, à savoir que le SBRF a été malaxé dans le mélangeur interne pendant 30 min à 150 °C et avec une vitesse de rotation de 100 rpm dans le but de l'activer. Ce SBRFact est ensuite mélangé au noir de carbone. La courbe d'écoulement obtenue pour cet élastomère chargé est présentée ci-dessous :

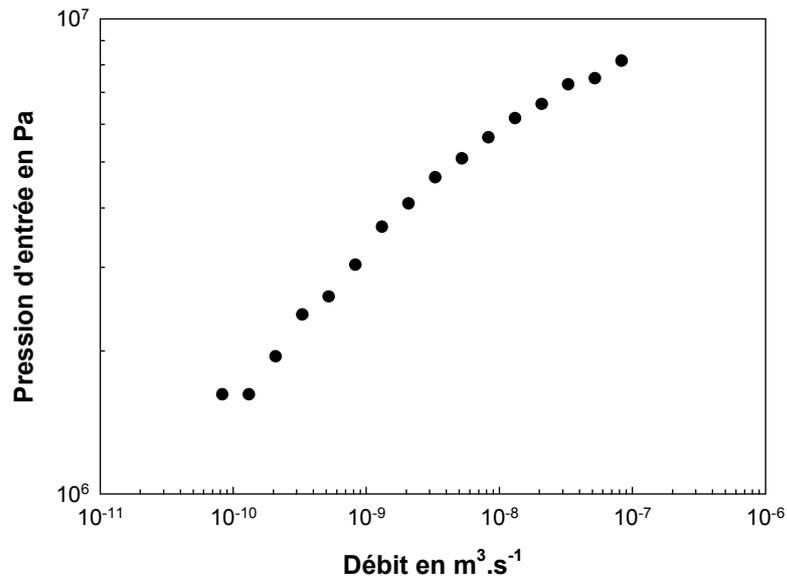


Figure 5.11 : Courbe d'écoulement obtenue pour le SBRFact 100 chargé à 50 pce de N234.

La courbe d'écoulement est parfaitement continue sur toute la gamme de vitesses d'extrusion, ce qui est en accord avec l'aspect lisse et brillant des joncs obtenus en sortie de filière. Aucun défaut d'aspect n'est observé sur les extrudats du SBRFact 100 chargé à 50 pce de N234. Les photographies de ces joncs sont présentées ci-dessous :

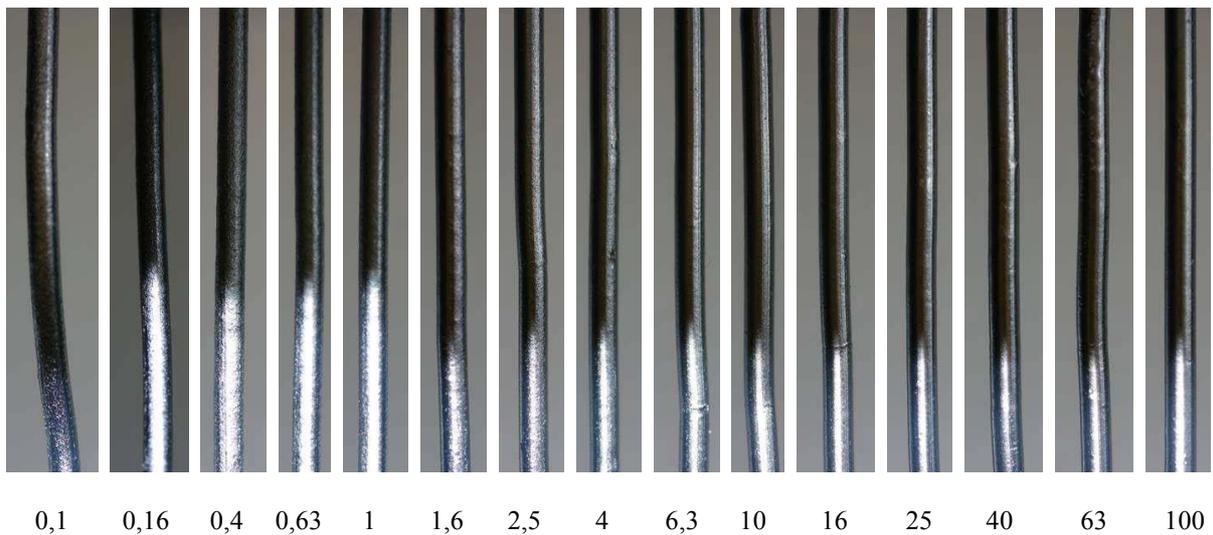


Figure 5.12 : Extrudats du SBRFact 100 chargé à 50 pce de N234 en sortie de la filière capillaire en fonction du gradient de vitesse apparent en s^{-1} .

Le comportement en extrusion des nos trois élastomères chargés à 50 pce de N234 est donc très différent. Le NR 100 présente des défauts d'aspect quelle que soit la vitesse d'extrusion, probablement dus à ses propriétés élongationnelles, alors que le SBR 100 et le SBRFact 100 présentent des joncs lisses et brillants sur toute la gamme de débits.

2. Comportement en extrusion des mélanges d'élastomères chargés en noir de carbone

Dans cette dernière partie, l'influence de la localisation de la charge et de la morphologie des mélanges sur le comportement en extrusion a été étudiée. Quatre mélanges différents ont été réalisés. Le tableau suivant résume les matériaux testés avec leurs caractéristiques morphologiques et la localisation du N234 :

Mélanges	NR 80 / SBR 20	NR 80 / SBRFact 20	NR 20 / SBR 80	NR 20 / SBRFact 80
Taux de N234	50 pce			
Morphologie	Gouttes de SBR dans une matrice NR		Gouttes de NR dans une matrice SBR	
Localisation de la charge	Distribution homogène	Ségrégation du N234 dans les nodules de SBRFact (jusqu'à 20 pce) puis excès dans la matrice NR	Distribution homogène	Ségrégation du N234 dans la matrice SBRFact

Figure 5.13 : Mélanges réalisés et leurs caractéristiques structurales.

Tous les mélanges réalisés présentent une morphologie de type gouttes / matrice. Ces coupages de composition 80 / 20 ou 20 / 80 présentent un intérêt industriel puisque certains sont utilisés dans la réalisation de bandes de roulement de pneumatiques. C'est donc l'influence de la localisation de la charge sur les défauts d'aspect qui est étudiée ici.

Les courbes d'écoulement obtenues pour ces quatre mélanges sont reportées sur la figure 5.14 suivante :

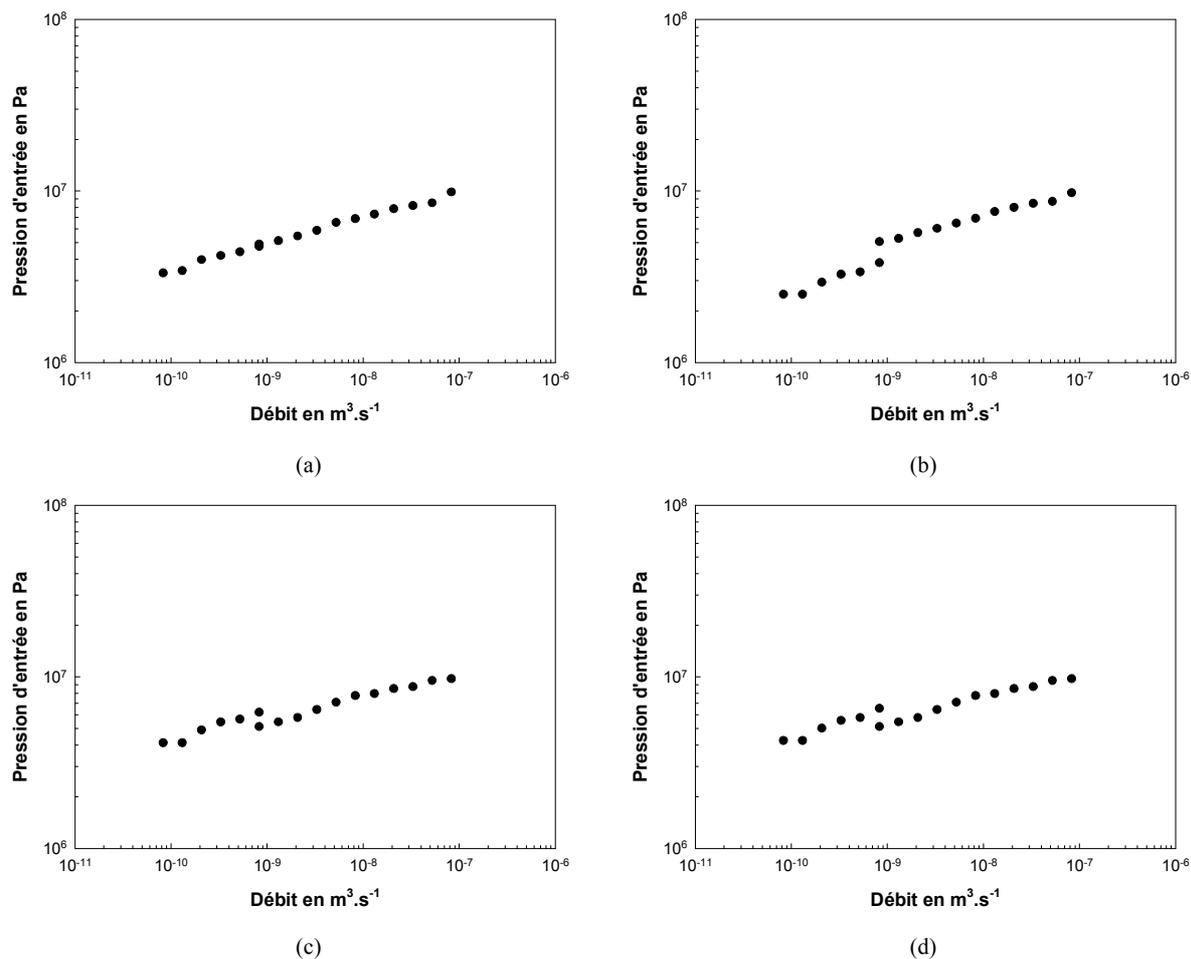


Figure 5.14 : Courbes d'écoulement obtenues pour le NR 80 / SBR 20 (a), le NR 80 / SBRFact 20 (b), le NR 20 / SBR 80 (c) et le NR 20 / SBRFact 80 (d) tous chargés à 50 pce de N234.

Toutes les courbes d'écoulement présentent la même allure continue, hormis le point à 1 s^{-1} évoqué précédemment, avec des valeurs de contraintes de cisaillement en paroi comparables. Les extrudats du mélange NR 20 / SBRFact 80 présentent pourtant des défauts d'aspect très marqués contrairement aux trois autres mélanges.

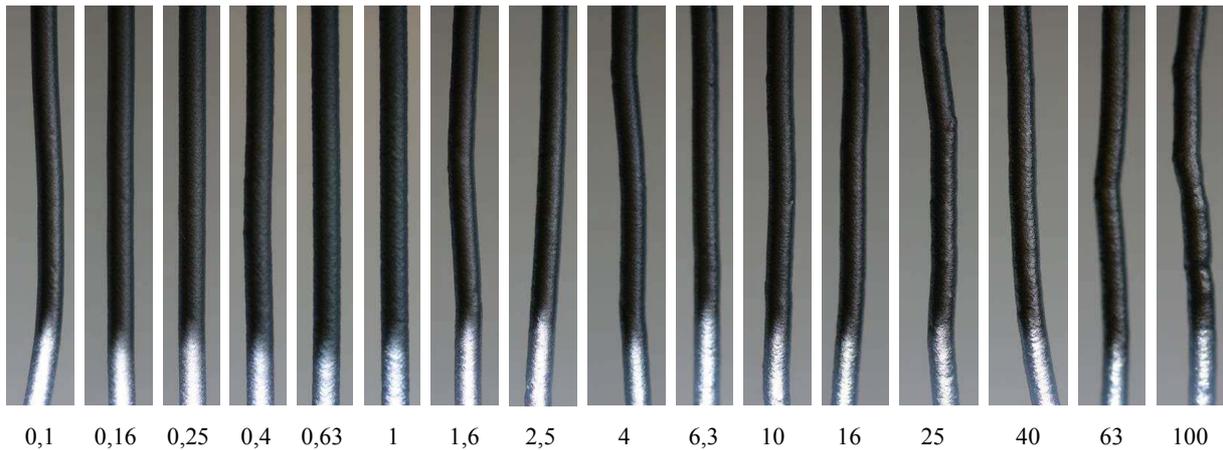


Figure 5.15 : Extrudats du mélange NR 80 / SBR 20 chargé à 50 pce de N234 en sortie de la filière capillaire en fonction du gradient de vitesse apparent en s^{-1} .

Les extrudats du mélange NR 80 / SBR 20 (figure 5.15) ne présentent pas de défauts d'aspect et sont globalement lisses. En revanche, les joncs sont mats en sortie de filière. Les défauts qui apparaissent sur les clichés pris à hauts gradients de vitesse de cisaillement ne sont pas de réels défauts d'aspect mais sont des défauts induits par le prélèvement du jonc à la vitesse précédente. L'introduction de 20 % de SBR a un effet très marqué sur le comportement en extrusion car le NR 100 chargé à 50 pce de N234 (voir figure 5.8) présentait des défauts d'aspect de type rupture d'extrudat sur tout le domaine de débits étudiés.

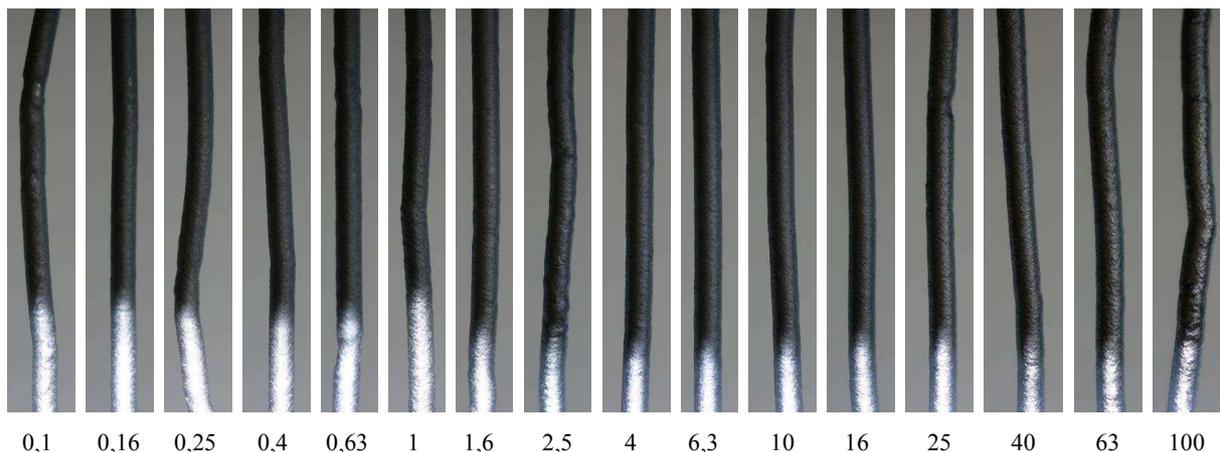


Figure 5.16 : Extrudats du mélange NR 80 / SBRFact 20 chargé à 50 pce de N234 en sortie de la filière capillaire en fonction du gradient de vitesse apparent en s^{-1} .

Les joncs observés pour le mélange NR 80 / SBRFact 20 ont un aspect comparable à celui des joncs réalisés avec le SBR et ne présentent pas de défaut d'aspect majeur. Là encore les extrudats sont mats en sortie de filière. La ségrégation d'une partie du noir de carbone dans les nodules de SBRFact ne semble pas avoir d'effet sur le comportement en extrusion de ce type de mélanges. Les différences de comportement observées au chapitre 4 en spectroscopie dynamique à l'état fondu ne se retrouvent pas dans le cas du cisaillement permanent.

Les mélanges de compositions opposées, à savoir 20 % de NR et 80 % de SBR ont ensuite été étudiés.

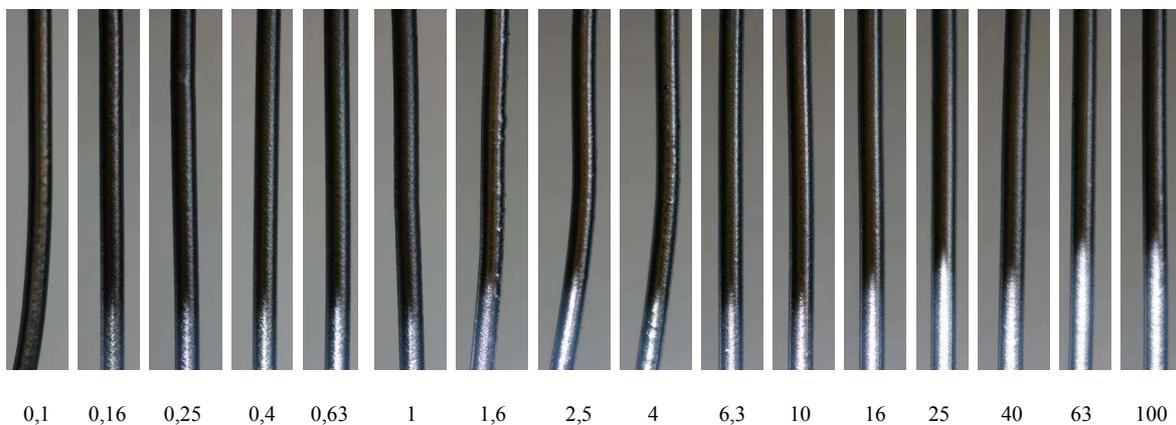


Figure 5.17 : Extrudats du mélange NR 20 / SBR 80 chargé à 50 pce de N234 en sortie de la filière capillaire en fonction du gradient de vitesse apparent en s^{-1} .

Des extrudats lisses et brillants, sans aucun défaut, sont observés pour ce mélange. Dans ce cas-là, l'introduction de 20 % de NR ne semble pas avoir beaucoup d'effet sur le comportement en extrusion. L'aspect des joncs obtenus ainsi est comparable à celui des extrudats obtenus lors de l'extrusion de SBR 100 chargé à 50 pce de N234 (figure 5.10).

Enfin, les photographies des extrudats obtenus pour le mélange NR 20 / SBRFact 80 sont présentées sur la figure 5.18 suivante :

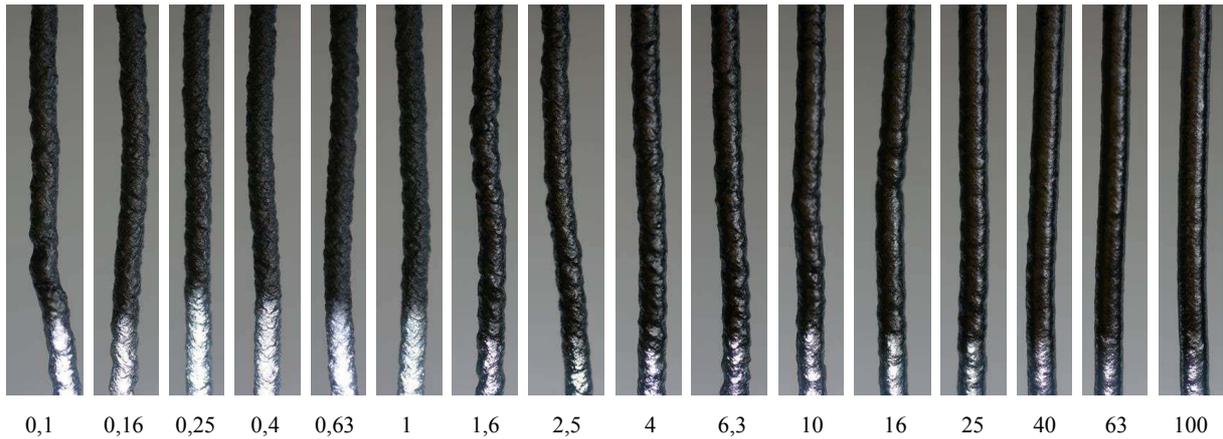


Figure 5.18 : Extrudats du mélange NR 20 / SBRFact 80 chargé à 50 pce de N234 en sortie de la filière capillaire en fonction du gradient de vitesse apparent en s^{-1} .

Contrairement à ce que pouvait laisser penser l'allure de la courbe d'écoulement de ce mélange (figure 5.14 (d)), le mélange NR 20 / SBRFact 80 montre des défauts d'aspect du type rupture d'extrudat pour tous les gradients de vitesse de cisaillement testés. Ces défauts très prononcés proviennent de la présence de nodules de NR non chargés dans le mélange. Ces nodules sont déformables et lors de leur passage dans la filière, ils vont emmagasiner beaucoup d'énergie élastique. La recouvrance de ces contraintes en sortie de filière va se traduire par des défauts d'extrusion très importants. Ce type de comportement avait été observé pour des mélanges NR 70 / BR 30 chargés à 50 pce de N234 également [3]. D'après les auteurs, ce comportement provenait de la présence de nodules de BR non chargés dans le mélange car tout le noir de carbone se trouvait dans la matrice NR.

Le tableau suivant résume les observations de défauts faites sur les matériaux chargés à 50 pce de N234 étudiés ici :

	NR 100	SBR 100	SBRFact 100	NR 80 / SBR 20	NR 80 / SBRFact 20	NR 20 / SBR 80	NR 20 / SBRFact 80
Présence de défauts	×						×

Figure 5.19 : Tableau récapitulatif des échantillons chargés à 50 pce de N234 sur lesquels un défaut de type rupture d'extrudat est observé.

La présence de défauts sur le mélange NR 20 / SBRFact 80 a été expliquée précédemment. En revanche, la présence de défauts sur le NR 100 et surtout l'absence de défauts sur le mélange NR 80 / SBR 20 sont encore inexpliquées.

L'étude bibliographique a montré que la présence de ces défauts volumiques était liée aux fortes contraintes élongationnelles subies par le polymère fondu à l'entrée de la filière. Le comportement en élongation du NR 100 chargé à 50 pce de N234, ainsi que de trois mélanges contenant 20 % de SBR, a donc été étudié dans le but de le relier à cette formation de défauts d'extrusion.

Des mesures de viscosité élongationnelle ont été réalisées à l'état fondu sur un rhéomètre Physica MCR-301 de chez Anton Paar équipé d'un outil Extensional Rheology Fixture SER-HV-P01.

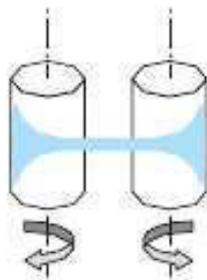


Figure 5.20 : Schéma du module SER utilisé pour la mesure de viscosité élongationnelle [144].

Les mesures sont effectuées à une température fixée à 100 °C. Quatre vitesses de déformation ont été retenues : 0,003, 0,01, 0,1 et 0,3 s⁻¹. Ces mesures ont été menées sur des éprouvettes de dimensions 20×10×1 mm³, préalablement préparées par compression à 110 °C, sous 180 bars pendant 1heure. La figure 5.21 suivante montre l'évolution de la viscosité élongationnelle du NR 100 chargé à 50 pce de N234 en fonction du temps de sollicitation et de la vitesse de déformation.

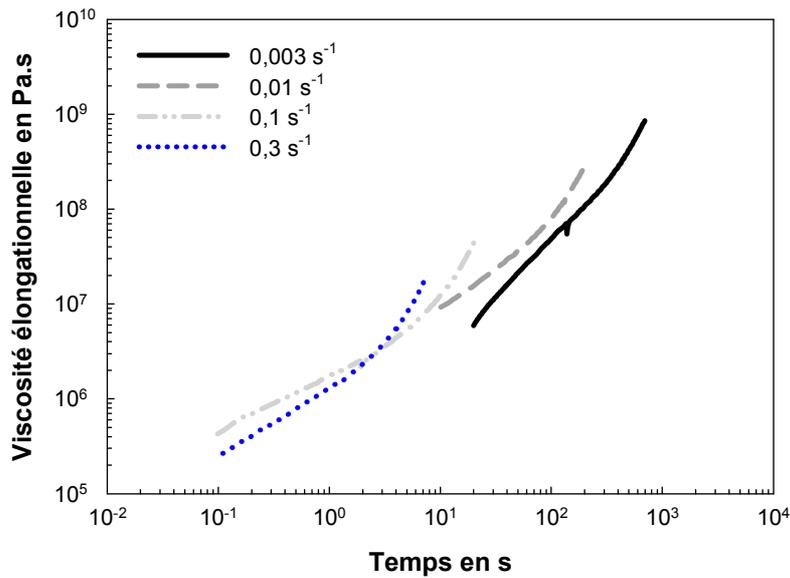


Figure 5.21 : Viscosités élongationnelles du NR 100 chargé à 50 pce de N234 à 100 °C en fonction de la vitesse.

La viscosité élongationnelle du NR 100 chargé à 50 pce de N234 augmente lorsque la vitesse de sollicitation diminue. Pour les quatre vitesses testées, une augmentation plus rapide de la viscosité élongationnelle est repérée juste avant la rupture de l'échantillon. Ce phénomène traduit le caractère rhéoépaississant du matériau [145] qui va être à l'origine de la formation de vortex dans le réservoir en amont de la filière. La présence de vortex a été désignée dans la bibliographie comme l'une des origines d'apparition des défauts volumiques. Les propriétés élongationnelles du NR 100 chargé à 50 pce de N234 peuvent alors être la cause de la présence de ces défauts de type rupture d'extrudat, observés sur la figure 5.8.

Le comportement élongationnel de trois mélanges contenant 20 % de SBR a également été étudié. Il s'agit des mélanges NR 80 / SBR 20 non chargé, NR 80 / SBR 20 chargé à 50 pce de N234 et le mélange NR 80 / SBRFact 20 chargé à 50 pce de N234.

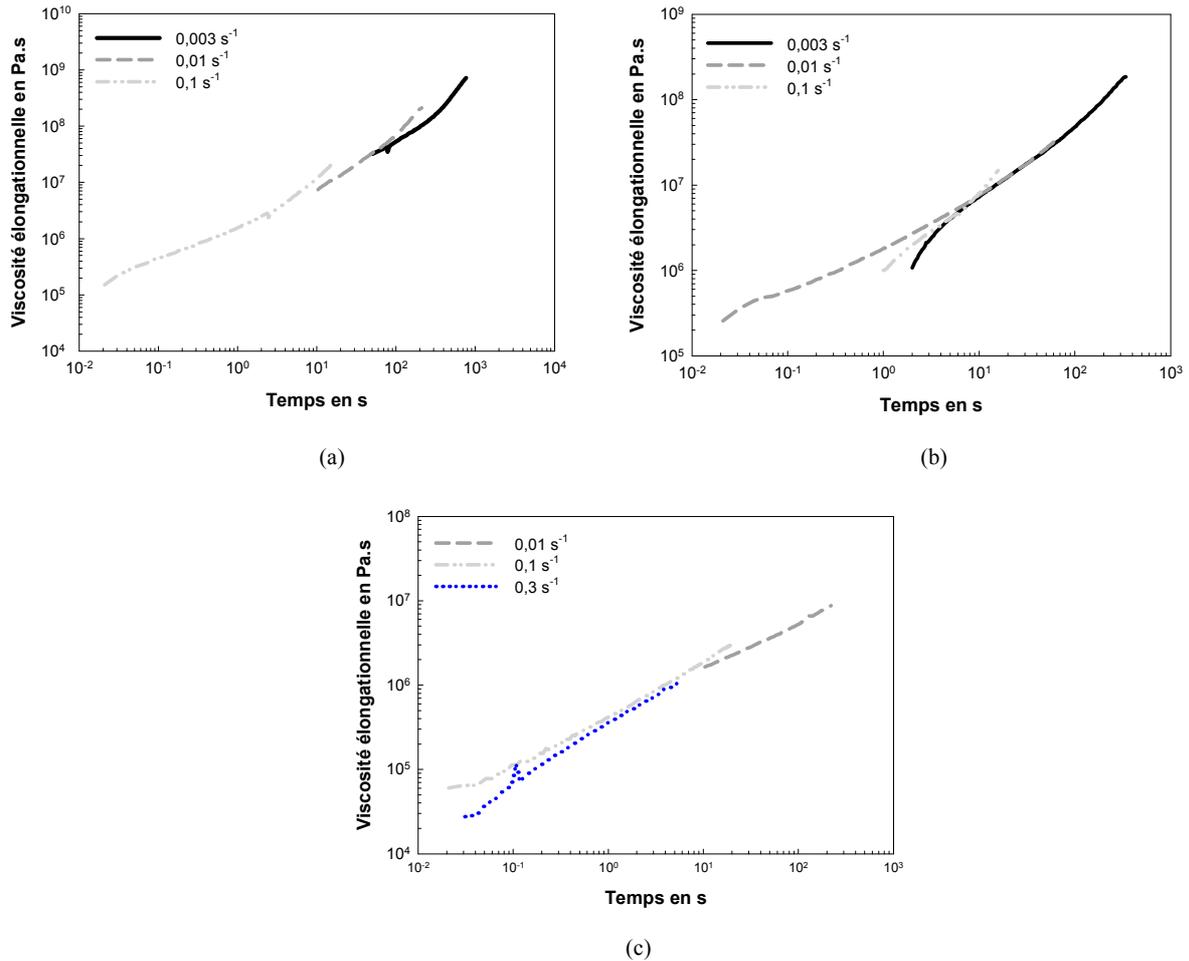


Figure 5.22 : Viscosités élongationnelles du NR 80 / SBR 20 chargé à 50 pce de N234 (a), du NR 80 / SBRFact 20 chargé à 50 pce de N234 (b) et du NR 80 / SBR 20 (c) à 100 °C en fonction de la vitesse.

Le comportement en élongation du mélange NR 80 / SBR 20 chargé à 50 pce de noir de carbone (figure 5.22 (a)) montre une légère augmentation de la viscosité élongationnelle juste avant la rupture des échantillons. Ce comportement est semblable à celui d'un caractère rhéoépaississant comme celui observé pour le NR 100 chargé à 50 pce de N234. Les valeurs relevées pour le mélange sont légèrement inférieures à celles relevées pour l'élastomère seul. Ce caractère rhéoépaississant est habituellement relié aux défauts volumiques. Or dans le cas de ce mélange, aucun défaut d'extrusion n'est observé (figure 5.15). Dans le but de mieux comprendre ce phénomène, le comportement en élongation du mélange NR 80 / SBR 20, non chargé, a été étudié dans les mêmes conditions (figure 5.22 (c)). Ce mélange non chargé ne présente aucune augmentation de la viscosité aux grandes déformations. Cela laisse penser

que ce mélange ne montrerait a priori pas de défauts lors de l'extrusion, du moins pas de défauts volumiques avec présence de vortex dans le réservoir. Comme les charges ont tendance à jouer un rôle de « processing aid » [107–110], une absence de défauts pour le mélange chargé est attendue, ce qui est le cas expérimentalement. Cela montre donc que le comportement en élongation ne peut pas être forcément relié directement à la présence de défauts volumiques sur les joncs en sortie de filière.

Les viscosités élongationnelles obtenues pour le mélange réalisé avec le SBRFact (figure 5.22 (b)) sont en accord avec l'absence de défauts sur les joncs (figure 5.16).

III. Bilan sur les défauts d'extrusion

Ces premières analyses de comportement en extrusion montrent très clairement une faible quantité de défauts d'aspect. Par manque de temps, seuls quelques échantillons ont été extrudés et observés.

On remarque que le NR 100 présente des défauts d'extrusion et que l'introduction de noir de carbone accentue ce phénomène, ce qui est contradictoire avec ce qui a été reporté dans la littérature [107–110]. A l'inverse, les deux copolymères SBR et SBRF montrent des joncs plutôt lisses, en particulier lorsque du noir de carbone y est introduit. Enfin, sur les quatre mélanges qui ont été analysés, seuls les extrudats de NR 20 / SBRFact 80 présentent des défauts de type « gross melt fracture ». Ce phénomène a pour origine la présence de nodules de NR non chargés en noir de carbone N234.

Dans le cas où la charge est préférentiellement localisée dans les nodules de SBRFact, aucun effet de cette ségrégation n'est visible. Il a été montré dans le chapitre 4 que les nodules de SBRFact pouvaient stocker environ 15 pce de N234 et que pour des taux de charges plus élevés, le noir en excès se retrouvait dans la matrice. Ce mélange doit avoir un comportement assez proche de celui correspondant aux systèmes homogènes, à savoir les mélanges NR 80 / SBR 20 et NR 20 / SBR 80 chargés à 50 pce. Le comportement en extrusion de mélanges chargés à 10 ou 15 pce de noir de carbone serait peut être plus révélateur de l'effet du confinement de la charge dans des nodules. Cependant, un taux de charge de 15 pce ne présente pas réellement d'intérêt industriel.

L'absence de mesures de gonflement ne constitue pas un réel manque dans cette étude car cet effet est directement relié à l'apparition des défauts d'aspect et n'apporte pas d'informations supplémentaires.

Enfin, ces travaux ne constituent qu'une introduction à ce qui pourrait être réalisé pour rendre cette étude complète. Comme évoqué précédemment, d'autres mélanges avec des taux de noir de carbone différents pourraient apporter de nouvelles données. Le comportement en extrusion et en élongation des matériaux purs, puis chargés ainsi que pour les mélanges non chargés permettrait probablement de mieux comprendre les phénomènes qui se mettent en place dans ce type de matériaux.

Conclusion générale et perspectives

Conclusions et perspectives

A travers l'étude de coupages élastomériques crus, chargés ou non en noir de carbone, l'objectif de cette thèse était d'identifier les morphologies adoptées par ces mélanges, d'étudier l'influence de l'introduction de charges sur ces morphologies mais aussi de détecter la localisation de cette charge. Dans une dernière partie, c'est l'impact de ces différentes structures sur les défauts d'extrusion qui a été abordé.

Cette étude a été réalisée en trois grandes étapes. La première consistait à établir une cartographie des différentes morphologies adoptées par les coupages NR / SBR et BR / SBR, crus et non chargés, sur toute la gamme de composition. La caractérisation de ces morphologies a été possible grâce à différentes méthodes d'analyse, certaines ayant déjà été évoquées dans la littérature et d'autres, ont été mises en place pour l'étude de ces mélanges. Une fois la morphologie connue, la seconde étape consistait à charger ces coupages avec du noir de carbone et de caractériser la structure de ces mélanges crus et chargés. L'impact de l'introduction de la charge sur la morphologie ainsi que la localisation de celle-ci dans les mélanges représentent une grande partie de ce travail, via la mise au point de techniques permettant de détecter la localisation du noir de carbone dans ces mélanges. Enfin, dans une dernière étape, le comportement en extrusion de ces coupages crus et chargés a été analysé. Le comportement lors de la mise en œuvre a pu être caractérisé essentiellement en terme de défauts d'aspects des extrudats.

Les différentes morphologies adoptées par les mélanges NR / SBR et BR / SBR non chargés ont été décrites. Dans le cas des coupages NR / SBR, des images de microscopie électronique en transmission montrent très bien le passage d'une dispersion de gouttes de SBR dans une matrice NR à une morphologie de type co-continue pour laquelle va avoir lieu l'inversion de phase. Une dispersion de nodules de NR dans une matrice SBR a ensuite été identifiée. Ces changements de morphologie ont été repérés pour des mélanges composés à 25 et à 65 % de SBR environ. Des analyses d'images ont confirmé ces valeurs. Ces valeurs de compositions limites des morphologies gouttes / matrice ont par ailleurs été identifiées grâce aux variations de la température T_{α} mesurées en rhéométrie dynamique à l'état solide. Ce nouveau descripteur de la morphologie des mélanges d'élastomères a montré toute son utilité dans le cas des mélanges BR / SBR où aucune image microscopique n'a pu être obtenue. Des

résultats partiels d'extraction sélective et de calorimétrie différentielle à balayage ont montré l'absence de morphologie co-continue et une miscibilité partielle entre les deux composants. Les variations de T_{α} ont permis de montrer le passage d'une morphologie gouttes de SBR dans une matrice BR à une dispersion de nodules de BR dans une matrice SBR pour des compositions comprises entre 35 et 70 % environ de SBR dans le mélange. La morphologie de ces coupages a pu être décrite grâce à la mise en place d'un nouveau descripteur que sont les variations de la température T_{α} , provenant d'une différence des coefficients de dilatation thermique des polymères.

La seconde étape consistait en l'étude de la structure de ces mêmes coupages NR / SBR et BR / SBR crus mais chargés en noir de carbone N234. Les descripteurs de la morphologie n'étant pas modifiés avec l'introduction de charges dans les mélanges, il a été conclu que le noir de carbone n'avait pas d'effet sur la morphologie des mélanges. En revanche, de nombreux essais ont été réalisés dans le but de mettre au point une technique de détection de la localisation de la charge, que ce soit par observation microscopique couplée à de l'analyse d'images ou encore de l'analyse spectrométrique à l'état fondu. Les premiers résultats sur les mélanges NR / SBR et BR / SBR n'ayant montré aucune localisation préférentielle du noir de carbone dans l'une des phases, un nouvel élastomère, fonctionnalisé pour ségréger le noir de carbone a été utilisé. La mise au point d'outil permettant de détecter la ségrégation a été possible grâce aux mélanges réalisés avec cet élastomère fonctionnel. La comparaison des densités de particules analysées sur des clichés MET a confirmé l'impression de localisation préférentielle qui s'était dégagée de l'observation des clichés. Enfin, la comparaison des modules élastiques G' avec les modules d'un système homogène (via le modèle de Krieger-Dougherty) et ceux d'une dispersion de nodules rigides dans une matrice (via le modèle de Kerner) a permis de conclure sur la localisation préférentielle du noir de carbone dans la phase SBRF. En revanche, la quantification du noir de carbone ségrégé dans les nodules reste difficile.

Enfin, dans une dernière partie, le comportement en extrusion des élastomères et des coupages a été abordé. La simulation de la mise en œuvre a été réalisée par rhéométrie capillaire et l'observation de défauts sur les extrudats a été menée. Cette étude du comportement en extrusion n'a pas été approfondie par l'absence de défauts sur les mélanges étudiés. La localisation préférentielle du noir de carbone dans les nodules de SBRFact ne semble pas avoir d'effet sur les défauts d'extrusion, dans ces conditions de mélangeage. Ces

observations ont été reliées au comportement élongationnel des élastomères mais toutes n'ont pas été expliquées quantitativement.

A l'issue de ces travaux, de nombreux objectifs ont été remplis. Une cartographie complète des morphologies des mélanges NR / SBR et BR / SBR a été réalisée grâce à différentes techniques d'analyse. La localisation du noir de carbone dans ces mélanges a été étudiée et n'a montré aucune préférence pour l'un ou l'autre des composants du mélange. En revanche, cette ségrégation a été obtenue avec l'utilisation d'un SBR fonctionnel. Les comportements en extrusion des différents mélanges n'ont pas montré de différences significatives, si ce n'est dans le cas où le noir de carbone se retrouve confiné dans la matrice.

De nombreuses pistes restent à explorer dans le but d'affiner cette étude.

Les méthodes développées pour la description de la morphologie des mélanges non chargés pourraient être testées sur d'autres coupages. L'étude d'un mélange de morphologie connue grâce à l'analyse d'images permettrait de consolider la validité de cette analyse et l'utilisation des facteurs de forme dans la description des morphologies des mélanges de polymères incompatibles. Des mesures spectrométriques dynamiques à l'état solide sur d'autres systèmes présentant des coefficients de dilatation thermique différents permettraient là encore de consolider la validité de cette méthode. Enfin, des mélanges ternaires utilisés dans la fabrication de pneumatiques pourraient être étudiés.

L'étude de la localisation du noir de carbone dans les mélanges d'élastomères pourrait être complétée par une étude plus approfondie du SBRF et surtout de son mécanisme d'action. Des travaux portant sur le greffage du SBRF sur le noir de carbone, sur le mécanisme d'activation de cet élastomère ainsi que sur la durée de vie des radicaux qui permettent cette ségrégation permettraient d'ajuster les conditions de mélangeage. En effet, l'action du SBRF est bien plus importante si celui-ci est directement malaxé en présence de noir de carbone. En modifiant les conditions de mélangeage, la ségrégation du noir de carbone dans la phase SBRF serait améliorée et la détection de celle-ci serait certainement plus aisée.

Enfin, la dernière partie de ces travaux n'est qu'une introduction à l'étude des défauts d'aspect qui pourrait être menée sur ces mélanges. L'effet de la localisation de la charge dans les nodules n'a pas été observée ici, mais des taux de charges différents ainsi que des

conditions de mélangeage adaptées permettraient certainement de mieux appréhender cette relation entre structure et propriétés des coupages d'élastomères chargés en noir de carbone, qui sont utilisés dans la fabrication des bandes de roulement des pneumatiques.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] P. Pötschke et D. R. Paul, « Formation of Co-continuous Structures in Melt-Mixed Immiscible Polymer Blends », *Polymer Reviews*, vol. **43**, n°. 1, p. 87-141, 2003.
- [2] L. A. Utracki, *Polymer Blends Handbook*, vol. **1**. Springer Netherlands, 2002.
- [3] J. Portal, « Mélanges d'élastomères chargés: structure et mise en oeuvre - Etude des coupages NR/PB », Université Jean Monnet, Saint Etienne, 2008.
- [4] G. I. Taylor, « The Formation of Emulsions in Definable Fields of Flow », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, vol. **146**, n°. 858, p. 501 -523, 1934.
- [5] G. I. Taylor, « The Viscosity of a Fluid Containing Small Drops of Another Fluid », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, vol. **138**, n°. 834, p. 41 -48, 1932.
- [6] H. P. Grace†, « Dispersion Phenomena in High Viscosity in Immiscible Fluid Systems and Application of Static Mixers as Dispersion Devices in Such Systems », *Chemical Engineering Communications*, vol. **14**, p. 225-277, 1982.
- [7] R. A. De Bruijn, « Deformation and break-up of drops in simple shear flows », Eindhoven University of Technology, 1989.
- [8] T. S. Omonov, C. Harrats, P. Moldenaers, et G. Groeninckx, « Phase continuity detection and phase inversion phenomena in immiscible polypropylene/polystyrene blends with different viscosity ratios », *Polymer*, vol. **48**, n°. 20, p. 5917-5927, 2007.
- [9] S. Steinmann, W. Gronski, et C. Friedrich, « Cocontinuous polymer blends: influence of viscosity and elasticity ratios of the constituent polymers on phase inversion », *Polymer*, vol. **42**, n°. 15, p. 6619-6629, 2001.
- [10] N. Tokita, « Analysis of Morphology Formation in Elastomer Blends », *Rubber Chemistry and Technology*, vol. **50**, p. 292, 1977.
- [11] B. D. Favis, « Polymer alloys and blends: Recent advances », *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. **69**, n°. 3, p. 619-625, 1991.
- [12] J. J. Elmendorp et A. K. Van Der Vegt, « A study on polymer blending microrheology: Part IV. The influence of coalescence on blend morphology origination », *Polymer Engineering & Science*, vol. **26**, n°. 19, p. 1332-1338, 1986.
- [13] U. Sundararaj et C. W. Macosko, « Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization », *Macromolecules*, vol. **28**, n°. 8, p. 2647-2657, 1995.

- [14] I. Fortelný et J. Kovář, « Theory of coalescence in immiscible polymer blends », *Polymer Composites*, vol. **9**, n^o. 2, p. 119-124, 1988.
- [15] G. Serpe, J. Jarrin, et F. Dawans, « Morphology processing relationships in polyethylene polyamide blends », *Polymer Engineering & Science*, vol. **30**, n^o. 9, p. 553-565, 1990.
- [16] J. He, W. Bu, et J. Zeng, « Co-phase continuity in immiscible binary polymer blends », *Polymer*, vol. **38**, n^o. 26, p. 6347-6353, 1997.
- [17] W. Bu et J. He, « The effect of mixing time on the morphology of immiscible polymer blends », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. **62**, n^o. 9, p. 1445-1456, 1996.
- [18] J. K. Lee et C. D. Han, « Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer », *Polymer*, vol. **40**, n^o. 23, p. 6277-6296, 1999.
- [19] J. K. Lee et C. D. Han, « Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder », *Polymer*, vol. **41**, n^o. 5, p. 1799-1815, 2000.
- [20] C. Weis et al., « Morphological and rheological detection of the phase inversion of PMMA/PS polymer blends », *Polymer Bulletin*, vol. **40**, n^o. 2-3, p. 235-241, 1998.
- [21] J. A. Galloway et C. W. Macosko, « Comparison of methods for the detection of cocontinuity in poly(ethylene oxide)/polystyrene blends », *Polymer Engineering and Science*, vol. **44**, n^o. 4, p. 714-727, 2004.
- [22] R. . Willemse, A. Posthuma de Boer, J. van Dam, et A. . Gotsis, « Co-continuous morphologies in polymer blends: the influence of the interfacial tension », *Polymer*, vol. **40**, n^o. 4, p. 827-834, févr. 1999.
- [23] S. Chaput, C. Carrot, M. Castro, et F. Prochazka, « Co-continuity interval in immiscible polymer blends by dynamic mechanical spectroscopy in the molten and solid state », *Rheologica Acta*, vol. **43**, n^o. 5, p. 417-426, 2004.
- [24] M. Castro, « Experimental and theoretical description of low frequency viscoelastic behaviour in immiscible polymer blends », *Polymer*, vol. **45**, n^o. 12, p. 4095-4104, 2004.
- [25] V. Daux, « Elaboration et modification de séparateurs macroporeux innovants pour générateurs électrochimiques », Université Jean Monnet, Saint Etienne, 2011.
- [26] J. Portal, C. Carrot, J. C. Majeste, S. Cocard, V. Pelissier, K. Baran, et I. Anselme-Bertrand, « Coupling of various methods for the investigation of the morphology of blends of natural rubber and polybutadiene », *Polymer Engineering & Science*, vol. **48**, n^o. 6, p. 1068-1076, 2008.
- [27] L. Corte et L. Leibler, « Analysis of polymer blend morphologies from transmission electron micrographs », *Polymer*, vol. **46**, n^o. 17, p. 6360-6368, 2005.

- [28] L. C. Sawyer, D. T. Grubb, et G. F. Meyers, *Polymer Microscopy*, 3^e éd. New York, NY: Springer New York, 2008.
- [29] A. Luciani, « Mécanismes d'établissement des morphologies dans les mélanges de polymères incompatibles », Université Paris VI, 1993.
- [30] C. H. Arns, M. A. Knackstedt, A. P. Roberts, et V. W. Pinczewski, « Morphology, Cocontinuity, and Conductive Properties of Anisotropic Polymer Blends », *Macromolecules*, vol. **32**, n^o. 18, p. 5964-5966, 1999.
- [31] D. Bourry et B. D. Favis, « Cocontinuity and phase inversion in HDPE/PS blends: Influence of interfacial modification and elasticity », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. **36**, n^o. 11, p. 1889-1899, 1998.
- [32] J. Lyngaae-Jørgensen, K. L. Rasmussen, E. A. Chtcherbakova, et L. A. Utracki, « Flow induced deformation of dual-phase continuity in polymer blends and alloys. Part I », *Polymer Engineering & Science*, vol. **39**, n^o. 6, p. 1060-1071, 1999.
- [33] L. A. Utracki, « On the viscosity-concentration dependence of immiscible polymer blends », *Journal of Rheology*, vol. **35**, p. 1615, 1991.
- [34] S. Steinmann, W. Gronski, et C. Friedrich, « Quantitative rheological evaluation of phase inversion in two-phase polymer blends with cocontinuous morphology », *Rheologica Acta*, vol. **41**, n^o. 1-2, p. 77-86, 2002.
- [35] J. Huitric, P. Médéric, M. Moan, et J. Jarrin, « Influence of composition and morphology on rheological properties of polyethylene/polyamide blends », *Polymer*, vol. **39**, n^o. 20, p. 4849-4856, 1998.
- [36] S. Steinmann, W. Gronski, et C. Friedrich, « Influence of selective filling on rheological properties and phase inversion of two-phase polymer blends », *Polymer*, vol. **43**, n^o. 16, p. 4467-4477, 2002.
- [37] W. P. Gergen, R. G. Lutz, et S. Davison, « Thermoplastic elastomers, 2nd edition ». Hanser Publications, Munich, 1996.
- [38] K. Dedecker et G. Groeninckx, « Reactive compatibilisation of A/(B/C) polymer blends. Part 2. Analysis of the phase inversion region and the co-continuous phase morphology », *Polymer*, vol. **39**, n^o. 21, p. 4993-5000, 1998.
- [39] T. L. A. Rocha, C. Rosca, J. Ziegler, et R. Schuster, « Influence of polymer polarity on phase morphology of NR blends », *Kautschuk Gummi Kunstst.*, vol. **58**, p. 22-29, 2005.
- [40] S. C. George, K. N. Ninan, G. Groeninckx, et S. Thomas, « Styrene-butadiene rubber/natural rubber blends: Morphology, transport behavior, and dynamic mechanical

- and mechanical properties », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. **78**, n^o. 6, p. 1280-1303, 2000.
- [41] J. T. Varkey, S. Augustine, G. Groeninckx, S. S. Bhagawan, S. S. Rao, et S. Thomas, « Morphology and mechanical and viscoelastic properties of natural rubber and styrene butadiene rubber latex blends », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. **38**, n^o. 16, p. 2189-2211, 2000.
- [42] I. A. Amraee, A. A. Katbab, et S. Aghafarajollah, « Qualitative and Quantitative Analysis of SBR/BR Blends by Thermogravimetric Analysis », *Rubber Chemistry and Technology*, vol. **69**, n^o. 1, p. 130, 1996.
- [43] D. J. Hourston et M. Song, « Quantitative characterization of interfaces in rubber-rubber blends by means of modulated-temperature DSC », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. **76**, n^o. 12, p. 1791-1798, 2000.
- [44] U. Šebenik, A. Zupančič-Valant, et M. Krajnc, « Investigation of rubber–rubber blends miscibility », *Polymer Engineering & Science*, vol. **46**, n^o. 11, p. 1649-1659, 2006.
- [45] K. Shah, J. L. White, et K. Min, « A study of the miscibility of blends of polybutadiene and styrene-butadiene copolymers », *Polymer Engineering and Science*, vol. **29**, n^o. 9, p. 586-592, 1989.
- [46] A. K. Sircar, M. L. Galaska, et R. P. Chartoff, « Compatibility of tire elastomers using derivative heat flow traces in the glass transition region », *Journal of thermal analysis*, vol. **49**, n^o. 1, p. 407-415, 1997.
- [47] F. Gharavi et A. A. Katbab, « Study of Morphology, Curing Characteristic, Physical Properties of NR/BR, NR/SBR, SBR/BR Blends », *Progress in Rubber and Plastics Technology*, vol. **6**, n^o. 2, p. 129-158, 1990.
- [48] W. M. Hess et V. E. Chirico, « Elastomer Blend Properties—Influence of Carbon Black Type and Location », *Rubber Chemistry and Technology*, vol. **50**, p. 301, 1977.
- [49] W. M. Hess, C. E. Scott, et J. E. Callan, « Carbon Black Distribution in Elastomer Blends », *Rubber Chemistry and Technology*, vol. **40**, p. 371, 1967.
- [50] S. S. Bhagawan et D. K. Tripathy, « Morphology and mechanical behavior of 1,2 polybutadiene — natural rubber blends », *Materials Chemistry and Physics*, vol. **17**, n^o. 5, p. 415-432, 1987.
- [51] P. Achalla et al., « Characterization of elastomeric blends by atomic force microscopy », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. **44**, n^o. 3, p. 492-503, 2006.

- [52] H. S. Jeon, A. I. Nakatani, C. C. Han, et R. H. Colby, « Melt Rheology of Lower Critical Solution Temperature Polybutadiene/Polyisoprene Blends », *Macromolecules*, vol. **33**, n° 26, p. 9732-9739, 2000.
- [53] V. Collin, « Étude rhéo-optique des mécanismes de dispersion du noir de carbone dans des élastomères », Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, CEMEF, Sophia Antipolis, 2004.
- [54] B. Cantaloube, « Les élastomères: formulation, rhéologie, techniques de transformation. », Cours ENSCCF, 2008 .
- [55] J. B. Donnet et A. Voet, *Carbon Black: Physics, Chemistry and Elastomer Reinforcement*. New York: Marcel Dekker, INC, 1976.
- [56] S. Hom, A. R. Bhattacharyya, R. A. Khare, A. R. Kulkarni, M. Saroop, et A. Biswas, « Blends of polypropylene and ethylene octene comonomer with conducting fillers: Influence of state of dispersion of conducting fillers on electrical conductivity », *Polymer Engineering & Science*, vol. **49**, n° 8, p. 1502-1510, 2009.
- [57] G. Geuskens, E. De Kezel, S. Blacher, et F. Brouers, « The electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black--II », *European Polymer Journal*, vol. **27**, n° 11, p. 1261-1264, 1991.
- [58] O. Breuer, R. Tchoudakov, M. Narkis, et A. Siegmann, « Segregated structures in carbon black-containing immiscible polymer blends: HIPS/LLDPE systems », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. **64**, n° 6, p. 1097-1106, 1997.
- [59] I. Pillin et J.-F. Feller, « Influence of Carbon-Black Nanoparticles on Poly(butylene terephthalate) Fractionated Crystallization in Bicomponent Poly(butylene terephthalate)/Poly[ethylene-co-(ethyl acrylate)] Blends », *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. **291**, n° 11, p. 1375-1387, 2006.
- [60] S. Hom, A. R. Bhattacharyya, R. A. Khare, A. R. Kulkarni, M. Saroop, et A. Biswas, « PP/ABS blends with carbon black: Morphology and electrical properties », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. **112**, n° 2, p. 998-1004, 2009.
- [61] G. Wu, B. Li, et J. Jiang, « Carbon black self-networking induced co-continuity of immiscible polymer blends », *Polymer*, vol. **51**, n° 9, p. 2077-2083, 2010.
- [62] M. Sumita, K. Sakata, S. Asai, K. Miyasaka, et H. Nakagawa, « Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black », *Polymer Bulletin*, vol. **25**, n° 2, p. 265-271, 1991.

- [63] L. Elias, F. Fenouillot, J. C. Majeste, et P. Cassagnau, « Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles », *Polymer*, vol. **48**, n^o. 20, p. 6029-6040, 2007.
- [64] S. Asai, K. Sakata, M. Sumita, et K. Miyasaka, « Effect of Interfacial Free Energy on the Heterogeneous Distribution of Oxidized Carbon Black in Polymer Blends », *Polymer Journal*, vol. **24**, p. 415-420, 1992.
- [65] R. Tchoudakov, O. Breuer, M. Narkis, et A. Siegmann, « Conductive polymer blends with low carbon black loading: Polypropylene/polyamide », *Polymer Engineering & Science*, vol. **36**, n^o. 10, p. 1336-1346, 1996.
- [66] F. Gubbels, R. Jerome, E. Vanlathem, R. Deltour, S. Blacher, et F. Brouers, « Kinetic and Thermodynamic Control of the Selective Localization of Carbon Black at the Interface of Immiscible Polymer Blends », *Chemistry of Materials*, vol. **10**, n^o. 5, p. 1227-1235, 1998.
- [67] B. G. Soares, F. Gubbels, et R. Jérôme, « Electrical conductivity of polystyrene-rubber blends loaded with carbon black », *Rubber Chemistry and Technology*, vol. **70**, p. 60-70, 1997.
- [68] J. G. Mallette, A. Marquez, O. Manero, et R. Castro-Rodriguez, « Carbon black filled PET/PMMA blends: Electrical and morphological studies », *Polymer Engineering & Science*, vol. **40**, n^o. 10, p. 2272-2278, 2000.
- [69] J. Feng, C.-ming Chan, et J.-xiong Li, « A method to control the dispersion of carbon black in an immiscible polymer blend », *Polymer Engineering & Science*, vol. **43**, n^o. 5, p. 1058-1063, 2003.
- [70] L. Elias, F. Fenouillot, J. C. Majesté, G. Martin, et P. Cassagnau, « Migration of nanosilica particles in polymer blends », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. **46**, n^o. 18, p. 1976-1983, 2008.
- [71] F. Fenouillot, P. Cassagnau, et J. C. Majesté, « Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends », *Polymer*, vol. **50**, n^o. 6, p. 1333-1350, 2009.
- [72] W. M. Hess, P. C. Vegvari, et R. A. Swor, « Carbon Black in NR/BR Blends for Truck Tires », *Rubber Chemistry and Technology*, vol. **58**, p. 350, 1985.
- [73] J. E. Callan, W. M. Hess, et C. E. Scott, « Elastomer Blends. Compatibility and Relative Response to Fillers », *Rubber Chemistry and Technology*, vol. **44**, p. 814, 1971.

- [74] A. K. Sircar et T. G. Lamond, « Carbon Black Transfer in Blends of Cis-Poly(Butadiene) with Other Elastomers », *Rubber Chemistry and Technology*, vol. **46**, p. 178, 1973.
- [75] I. H. Jeon, H. Kim, et S. G. Kim, « Characterization of Rubber Micro-Morphology by Atomic Force Microscopy(AFM) », *Rubber Chemistry and Technology*, vol. **76**, p. 1, 2003.
- [76] J. Portal, C. Carrot, J.-C. Majeste, S. Cocard, V. Pelissier, et I. Anselme-Bertrand, « Quantification of the distribution of carbon black in natural rubber/polybutadiene blends by differential scanning calorimetry », *Polymer Engineering & Science*, vol. **49**, n°. 8, p. 1544-1552, 2009.
- [77] M. Kotani, H. Dohi, H. Kimura, K. Muraoka, et H. Kaji, « Characterization of Carbon Filler Distribution Ratio in Polyisoprene/Polybutadiene Rubber Blends by High-Resolution Solid-State ¹³C NMR », *Macromolecules*, vol. **40**, n°. 26, p. 9451-9454, 2007.
- [78] S. Maiti, S. K. De, et A. K. Bhowmick, « Quantitative Estimation of Filler Distribution in Immiscible Rubber Blends by Mechanical Damping Studies », *Rubber Chemistry and Technology*, vol. **65**, p. 293, 1992.
- [79] C. Sirisinha et N. Prayoonchatphan, « Study of carbon black distribution in BR/NBR blends based on damping properties: Influences of carbon black particle size, filler, and rubber polarity », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. **81**, n°. 13, p. 3198-3203, 2001.
- [80] G. R. Cotten et L. J. Murphy, *Kautschuk Gummi Kunstst.*, vol. **41**, p. 54, 1988.
- [81] P. M. Fouche et W. J. McGill, « A study of the transfer of carbon black between the phases of polyisoprene-polybutadiene blends by differential scanning calorimetry and electron microscopy », *Plastics and Rubber Processing and Applications*, vol. **12**, p. 227-234, 1989.
- [82] J. M. Massie, R. C. Hirst, et A. F. Halasa, « Carbon Black Distribution in NR/Polybutadiene Blends », *Rubber Chemistry and Technology*, vol. **66**, p. 276, 1993.
- [83] H. H. Le, S. Ilisch, G. R. Kasaliwal, et H.-J. Radusch, « Filler Phase Distribution in Rubber Blends Characterized by Thermogravimetric Analysis of the Rubber-Filler Gel », *Rubber Chemistry and Technology*, vol. **81**, p. 767, 2008.
- [84] C. Combeaud, « Etude des instabilités volumiques en extrusion de polystyrène et polypropylène », Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004.

- [85] J. L. den Otter, « Mechanisms of Melt Fracture », *Plast. & Polymers*, vol. **38**, p. 155-168, 1970.
- [86] J. L. Otter, « Some investigations of melt fracture », *Rheologica Acta*, vol. **10**, p. 200-207, 1971.
- [87] N. El Kissi, J.-M. Piau, et F. Toussaint, « Sharkskin and cracking of polymer melt extrudates », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. **68**, n^o. 2-3, p. 271-290, 1997.
- [88] Y. W. Inn, R. J. Fischer, et M. T. Shaw, « Visual observation of development of sharkskin melt fracture in polybutadiene extrusion », *Rheologica Acta*, vol. **37**, p. 573-582, 1998.
- [89] J.-M. Piau, N. Kissi, F. Toussaint, et A. Mezghani, « Distortions of polymer melt extrudates and their elimination using slippery surfaces », *Rheologica Acta*, vol. **34**, p. 40-57, 1995.
- [90] F. N. Cogswell, « Stretching flow instabilities at the exits of extrusion dies », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. **2**, n^o. 1, p. 37-47, 1977.
- [91] R. G. Larson, « Instabilities in viscoelastic flows », *Rheologica Acta*, vol. **31**, p. 213-263, 1992.
- [92] C. Dubrocq-Baritaud, « Mécanismes d'action de "Polymer Processing Aids" fluorés durant l'extrusion d'un polyéthylène basse densité linéaire : études expérimentales et interprétations », Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, CEMEF Sophia Antipolis, 2008.
- [93] F. Legrand et J.-M. Piau, « Spatially resolved stress birefringence and flow visualization in the flow instabilities of a polydimethylsiloxane extruded through a slit die », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. **77**, n^o. 1-2, p. 123-150, 1998.
- [94] B. Tremblay, « Sharkskin defects of polymer melts: The role of cohesion and adhesion », *Journal of Rheology*, vol. **35**, p. 985, 1991.
- [95] R. P. . Rutgers et M. R. Mackley, « The effect of channel geometry and wall boundary conditions on the formation of extrusion surface instabilities for LLDPE », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. **98**, n^o. 2-3, p. 185-199, 2001.
- [96] P. K. Dhori, R. S. Jeyaseelan, A. Jeffrey Giacomini, et J. C. Slattey, « Common line motion III: implications in polymer extrusion », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. **71**, n^o. 3, p. 231-243, 1997.
- [97] M. Fujiyama et H. Inata, « Melt fracture behavior of polypropylene type resins with narrow molecular weight distribution. II. Suppression of sharkskin by addition of

- adhesive resins », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. **84**, n^o. 12, p. 2120-2127, 2002.
- [98] D. Bigio et al., « Coating kinetics of fluoropolymer processing aids for sharkskin elimination: The role of droplet size », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. **131**, n^o. 1-3, p. 22-31, 2005.
- [99] S. Kim et J. M. Dealy, « Gross melt fracture of polyethylene. I: A criterion based on tensile stress », *Polymer Engineering & Science*, vol. **42**, n^o. 3, p. 482-494, 2002.
- [100] T. F. Ballenger, I. J. Chen, J. W. Crowder, G. . Hagler, D. C. Bogue, et J. L. White, « Polymer melt flow instabilities in extrusion : investigation of the mechanism and material and geometric variables », *Transactions of the Society of Rheology*, vol. **15**, p. 192-215, 1971.
- [101] T. F. Ballenger et J. L. White, « The development of the velocity field in polymer melts in a reservoir approaching a capillary die », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. **15**, n^o. 8, p. 1949-1962, 1971.
- [102] R. Koopmans, « Défauts d'extrusion », *Techniques de l'ingénieur*, vol. Plastiques et Composites, n^o. **AM4 (AM3657)**, p. 1-16, 2002.
- [103] Y. Goutille, « Contribution à l'étude de l'origine de la rupture d'extrudat des polymères fondus - Effets d'une filtration à l'entrée des filières d'extrusion », Université Jean Monnet, Saint Etienne, 2001.
- [104] Y. Goutille, J.-C. Majeste, J.-F. Tassin, et J. Guillet, « Molecular structure and gross melt fracture triggering », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. **111**, n^o. 2-3, p. 175-198, 2003.
- [105] J. Guillet, « Rhéologie des polymères fondus », Formation Ecole Doctorale Saint Etienne, 2009.
- [106] J. Vlachopoulos, « Extrudate swell in polymers », *Reviews of the deformation behavior of materials*, vol. **3**, p. 219-248, 1981.
- [107] A. Ariffin, S. S. Jikan, M. S. F. Samsudin, Z. M. Ariff, et Z. A. M. Ishak, « Melt Elasticity Phenomenon of Multicomponent (Talc and Calcium Carbonate) Filled Polypropylene », *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. **25**, n^o. 9, p. 913 - 923, 2006.
- [108] S. G. Hatzikiriakos, N. Rathod, et E. B. Muliawan, « The effect of nanoclays on the processibility of polyolefins », *Polymer Engineering & Science*, vol. **45**, n^o. 8, p. 1098-1107, 2005.

- [109] S. M. Lee, G. J. Nam, et J. W. Lee, « The synergistic effect of boron nitride particle and die on the capillary extrusion processability of mLDPE », *Polymer Engineering & Science*, vol. **44**, n^o. 1, p. 79-87, 2004.
- [110] N. Rathod et S. G. Hatzikiriakos, « The effect of surface energy of boron nitride on polymer processability », *Polymer Engineering & Science*, vol. **44**, n^o. 8, p. 1543-1550, 2004.
- [111] S. Mukhopadhyay et B. R. Gupta, « Studies on Rheological Behaviour of Self-Vulcanizable Rubber Blends Based on Chlorosulphonated Polyethylene and Carboxylated Nitrile Rubber », *Journal of Elastomers and Plastics*, vol. **30**, n^o. 4, p. 340-362, 1998.
- [112] B. Fadjiga et Z. Susteric, « Die-swell of carbon black filled rubber compounds », *Kautschuk Gummi Kunstst.*, vol. **46**, p. 225-229, 1993.
- [113] M. A. Kader, A. K. Bhattacharyya, et A. K. Bhowmick, « Rheological and mechanical properties of gum and filled blends of acrylate rubber and fluororubber », *Polymer and polymer composites*, vol. **9**, n^o. 4, p. 263-274, 2001.
- [114] Y. Tanaka, S. Kawahara, et J. Tangpakdee, « Structural characterization of natural rubber », *Kautschuk Gummi Kunstst.*, vol. **50**, n^o. 1, p. 6-11, 1997.
- [115] Y. Tanaka, « Recent Advances in Structural Characterization of Elastomers », *Rubber Chemistry and Technology*, vol. **64**, n^o. 3, p. 325, 1991.
- [116] Y. Tanaka, « Structural Characterization of Natural Polyisoprenes: Solve the Mystery of Natural Rubber Based on Structural Study », *Rubber Chemistry and Technology*, vol. **74**, n^o. 3, p. 355, 2001.
- [117] E. C. Gregg et J. H. Macey, « The Relationship of Properties of Synthetic Poly(Isoprene) and Natural Rubber in The Factory. The Effect of Non-Rubber Constituents of Natural Rubber », *Rubber Chemistry and Technology*, vol. **46**, p. 47, 1973.
- [118] A. H. Eng, S. Ejiri, S. Kawahara, et Y. Tanaka, « Structural characteristics of natural rubber- Role of ester groups », *Journal of Polymer Science Applied Polymer Symposium*, vol. **53**, p. 5-14, 1994.
- [119] A. H. Eng, J. Tangpakdee, S. Kawahara, et Y. Tanaka, « Distribution and origin of anormal groups in natural rubber », *Journal of natural rubber research*, vol. **12**, n^o. 1, p. 11-20, 2007.
- [120] D. R. Burfield, « Epoxy groups responsible for crosslinking in natural rubber », *Nature*, vol. **249**, p. 29-30, 1974.

- [121] A. Subramaniam, « Estimation of aldehyde groups in natural rubber with 2,4-dinitrophenylhydrazine », *Journal of the rubber research institute of Malaysia*, vol. **25**, n° 2, p. 61-68, 1977.
- [122] A. H. Eng et E. L. Ong, « Hevea natural rubber », in *Handbook of elastomers*, A.K. Bhowmick et H.L. Stephens, 2001.
- [123] W. S. Bahary et D. I. Sapper, « Structure of Polybutadienes », *Rubber Chemistry and Technology*, vol. **40**, n° 5, p. 1529, 1967.
- [124] F. Katzanevas, « Elastomères : méthodes d'obtention et propriétés », *Techniques de l'ingénieur*, n° 7705, p. 1-16, 1983.
- [125] J. Burke, « Solubility Parameters: Theory and Application », 1984.
- [126] B. Le Neindre et P. Cancouët, « Mesures des volumes spécifiques des polymères », *Techniques de l'ingénieur*, n° 497, p. 1-10, 2009.
- [127] P. G. Tait, *Phys. Chem.*, vol. **2**, p. 1, 1888.
- [128] P. A. Rodgers, « Pressure–volume–temperature relationships for polymeric liquids: A review of equations of state and their characteristic parameters for 56 polymers », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. **48**, n° 6, p. 1061-1080, 1993.
- [129] R. Fulchiron, E. Koscher, G. Poutot, D. Delaunay, et G. Régnier, « Analysis of the Pressure Effect on the Crystallization Kinetics of Polypropylene : Dilatometric Measurements and Thermal Gradient Modeling », *Journal of Macromolecular Science, Part B*, vol. **40**, p. 297-314, 2001.
- [130] J. Brandrup et E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 4^e éd. New York: Wiley, 1999.
- [131] S. Brouillet-Fourmann, C. Carrot, N. Mignard, et F. Prochazka, « On the Use of an Internal Mixer For the Rheological Characterization of Maize Starch », *Applied Rheology*, vol. **12**, n° 4, p. 192-200, 2002.
- [132] E. H. Kerner, « The elastic and thermo-elastic properties of composite media », *Proceedings of the Physical Society Section B*, vol. **69**, p. 808-813, 1956.
- [133] F. S. Bates, R. E. Cohen, et A. S. Argon, « Dynamic mechanical properties of polystyrene containing microspherical inclusions of polybutadiene: influence of domain boundaries and rubber molecular weight », *Macromolecules*, vol. **16**, n° 7, p. 1108-1114, 1983.
- [134] J. M. O'reilly, « The effect of pressure on glass temperature and dielectric relaxation time of polyvinyl acetate », *Journal of Polymer Science*, vol. **57**, n° 165, p. 429-444, 1962.

- [135] M. L. Dannis, « Thermal expansion measurements and transition temperatures, first and second order », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. **1**, n^o. 1, p. 121-126, 1959.
- [136] R. Greiner et F. R. Schwarzl, « Thermal contraction and volume relaxation of amorphous polymers », *Rheologica Acta*, vol. **23**, p. 378-395, 1984.
- [137] J. F. Palierne, « Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension », *Rheologica Acta*, vol. **29**, n^o. 3, p. 204-214, 1990.
- [138] R. T. Tol, V. B. F. Mathot, et G. Groeninckx, « Confined crystallization phenomena in immiscible polymer blends with dispersed micro - and nanometer sized PA6 droplets, part 1: uncompatibilized PS/PA6, (PPE/PS)/PA6 and PPE/PA6 blends », *Polymer*, vol. **46**, n^o. 2, p. 369-382, 2005.
- [139] V. Thirtha, R. Lehman, et T. Nosker, « Glass transition phenomena in melt-processed polystyrene/polypropylene blends », *Polymer Engineering & Science*, vol. **45**, n^o. 9, p. 1187-1193, 2005.
- [140] V. Thirtha, R. Lehman, et T. Nosker, « Morphological effects on glass transition behaviour in selected immiscible blends of amorphous and semi crystalline polymers », *Polymer*, vol. **47**, n^o. 15, p. 5392-5401, 2006.
- [141] S.-G. Lee, J. H. Lee, K.-Y. Choi, et J. M. Rhee, « Glass transition behaviour of polypropylene/polystyrene/styrene-ethylene-propylene block copolymer blends », *Polymer Bulletin*, vol. **40**, n^o. 6, p. 765-771, 1998.
- [142] I. M. Krieger et T. J. Dougherty, « A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres », *Transactions of the Society of Rheology*, vol. **20**, p. 137-152, 1959.
- [143] A. Einstein, « Berichtigung zu meiner arbeit : eine neue bestimmung der molekül dimensionen », *Ann. Physick*, vol. **34**, p. 591-592, 1911.
- [144] D. Dupuis, « Mesure de la viscosité-Viscosimètres et rhéomètres », *Techniques de l'ingénieur*, n^o. **R2 351**, p. 1-17, 2008.
- [145] C. Carrot et J. Guillet, « Viscoélasticité non linéaire des polymères fondus », *Techniques de l'ingénieur*, n^o. **3630**, p. 1-18, 2000.

Annexes

Annexe 1

Algorithme du calcul de la distance inter particules

```
clear;
clf;
stacksize(120000000);

// chargement du fichier de données
result=uigetfile(["*.txt"]);

Nomfichier=result;
fd = mopen(Nomfichier,'r');
[n,texte,texte,texte,texte]= mfprintf(fd, '%s %s %s %s\n');

err=0;
N=0;
while err==0
    N=N+1;
    data(N,1:4) = mfprintf(fd, '%f %f %f %f\n');
err=feof(fd);
end;
mclearerr(fd) ;
mclose(fd);

pxxmax=max(data(:,2)); // borne du domaine X
pxymax=max(data(:,3)); // borne du domaine Y

// correspondance pixel/nm
//result=x_mdialog('Echelle',['largeur image en nm'],[string(pxxmax)])
Coeff=1; // evstr(result(1))/pxxmax; // coefficient de mise à l'échelle

// tracé de l'image reconstituée ( ! dimensions en pixel !)

xmax=max(data(:,2));
ymax=max(data(:,3));

R=sqrt(data(:,1)/%pi);
close()
close()

xset("window",0);
isoview(0,xmax,0,ymax);

posc=data(:,2:3);
AR=data(:,4);
W=2*R;
H=W .* AR

Vc1=zeros(N,1);
Vc2=ones(N,1)*360*64;
stl=ones(N,1);
Marcs=[posc';W';H';Vc1';Vc2'];

xfarcs(Marcs,stl')

clear R; clear AR ; clear W ; clear H; clear Vc1; clear Vc2; clear stl;
clear Marcs
```

```

clear data;

// calcul du vecteur contenant toutes les distances entre particules

XM=posc(:,1)*Coeff; // Vecteur abscisse des Centre de Masse
YM=posc(:,2)*Coeff; // Vecteur ordonnées des Centre de Masse

MX=XM*ones(1,N);
MY=YM*ones(1,N);

dx2=(MX-MX').^2;
dy2=(MY-MY').^2;

Mdist=sqrt(dx2+dy2); // matrice des distance, symétrique , trace nulle
Mdist2=triu(Mdist); // récupération de la partie triangulaire supérieure

Vdist_ind=find(Mdist2<>0); // vecteur contenant les indices de toutes les
valeurs non nulles

clear Mdist;

Vdist=Mdist2(Vdist_ind); // vecteur contenant toutes les valeurs non nulles
clear Mdist2;

// génération des classes
lgV=log10(Vdist);
dmin=min(lgV);
dmax=max(lgV);

nbc=N/30;
classes = logspace(dmin,dmax,nbc);

// mesure du nombre de point par classes

[Y,Z,W]=dsearch(Vdist,classes,"c");
P=Z'./sum(Z);

// affichage des résultats
xm=logspace(dmin,dmax,nbc-1);

xset("window",1);
xtitle('', 'distance interparticulaire (px)', 'Fréquence' );
plot2d(xm,P,style=-3,logflag="ll");

// valeur moyenne de la distance

dmoy=sum(P.*xm');

// moyenne pondérée (par les petites distances) de la distance

dmoy2=1/ sum(P./ xm');

// valeur au pic

ind_dpic=find(P==max(P));
dpic=xm(ind_dpic);

aff=["d moyenne (nm)=",string(dmoy);"d moyenne pond (nm)=",string(dmoy2);"d
pic (nm)=",string(dpic) ];

```

```

xstring ( xm(1),0.4*max(P), aff );

dens=Z ./ xm.^2
xset("window",2);

xtitle('','distance interparticulaire (nm)', 'densité de particule (/nm-
Â²)' );
plot2d(xm,dens,style=-3,logflag="ll");

// enregistrement données : temps,strain, visco,viscolin
dat=[xm',P, dens'];

Nomfichier=uiputfile(["*.txt"], "Choisir un nom de fichier" ) + ".txt";
fid = file("open",Nomfichier,"new");
// écriture des lignes

write(fid,dat);
file ("close",fid);

// fin

```


Annexe 2

Algorithme du calcul de la densité de particules

```
clear;

stacksize(120000000);

nbc=50 // nombre de classe

// chargement du fichier de données

result=uigetfile(['*.csv']);

Nomfichier=result;
fd = fopen(Nomfichier,'r');
[n,texte,texte,texte,texte]= fscanf(fd, '%s %s %s %s\n');

err=0;
N=0;
while err==0
    N=N+1;
    data(N,1:4) = fscanf(fd, '%f %f %f %f\n');
    err=feof(fd);
end;
fclose(fd) ;
fclose(fd);

pxxmax=max(data(:,2)); // borne du domaine X
pxymax=max(data(:,3)); // borne du domaine Y

// correspondance pixel/nm
//result=x_mdialog('Echelle', ['largeur image en nm'], [string(pxxmax)])
Coeff=1; // evstr(result(1))/pxxmax; // coefficient de mise à l'échelle

// tracé de l'image reconstituée ( ! dimensions en pixel !)
xmax=max(data(:,2))+0.01;
ymax=max(data(:,3))+0.01;

posc=data(:,2:3);

// calcul du vecteur contenant toutes les distances entre particules

XM=posc(:,1)*Coeff; // Vecteur abscisse des Centre de Masse
YM=posc(:,2)*Coeff; // Vecteur ordonnées des Centre de Masse

dens_moy=N/(xmax*ymax)

//clear R; clear AR ; clear W ; clear H; clear Vc1; clear Vc2; clear st1;
clear Marcs

// affichage des particules dans le plan
plot2d(XM,YM,style=-4)

for i=1:N
```

```

lgBxmax=log10(xmax-XM(i));
lgBxmin=log10(XM(i));

GXd=XM(i)+logspace(1,lgBxmax,nbc); // dÃ©finition des classes des bornes
droites (en X)
GXg=XM(i)-logspace(1,lgBxmin,nbc); // dÃ©finition des classes des bornes
gauches (en X)

lgBymax=log10(ymax-YM(i));
lgBymin=log10(YM(i));

GYh=YM(i)+logspace(1,lgBymax,nbc); // dÃ©finition des classes des bornes
Hautes (en Y)
GYb=YM(i)-logspace(1,lgBymin,nbc); // dÃ©finition des classes des bornes
basses (en Y)

// Calcul du nombre de particules dans chaque classe et la densitÃ©
associÃ©e
for j=1:nbc
    Vind=find((XM<GXd(j) & XM>GXg(j)) & (YM<GYh(j) & YM>GYb(j)));
    Lclass(i,j)=sqrt((GXd(j)-GXg(j))*(GYh(j)-GYb(j)));
    Nclass(i,j)=size(Vind,2);
    dclass(i,j)=size(Vind,2)/(GXd(j)-GXg(j))/(GYh(j)-GYb(j));
end

end;

xm=mean(Lclass,'r')

dmin=min(dclass)
dmax=max(dclass)

nbcd=nbc+1;

Cd=logspace(log10(dmin),log10(dmax),nbcd)

// construction de la distribution des positions
for col=1:nbc
    [Y,Z,W]=dsearch(dclass(:,col),Cd,"c");
    distd(:,col)=Z'
end

Cdm=logspace(log10(dmin),log10(dmax),nbcd-1)

xset("window",2);

MCdm=Cdm'*ones(1,nbcd-1);

Moy=meanf(MCdm,distd,'r')
sigma =stdevf(MCdm,distd,'r')

// Calcul des moments
xmf=xm(find(sigma>0.00000001))

```

```

sigmaf=sigma(find(sigma>0.000000001)); // ecart type
Moyf=Moy(find(sigma>0.000000001)); // moyenne
M2f=Moyf.^2+sigmaf.^2 // moment d'ordre 2

plot2d(xm,Moy,style=-6,logflag="11"); // tracé de la densité moyenne
plot2d(xmf,sigmaf,style=-5,logflag="11"); // tracé de l'ecart type
//plot2d(xmf,M2f,style=-3,logflag="11"); // tracé du moment d'ordre 2

// enregistrement données : classe,moyenne, ecart type, Moment d'ordre 2
dat=[xmf',Moyf', sigmaf',M2f'];

    Nomfichier=uiinputfile(["*.txt"], "Choisir un nom de fichier") + ".txt";
    fid = file("open",Nomfichier,"new");

    write(fid,dat);
    file ("close",fid);

// fin

```

