



**HAL**  
open science

# Influence de la dispersion de la silice sur les propriétés viscoélastiques et mécaniques des élastomères renforcés

Caroline Fayolle

► **To cite this version:**

Caroline Fayolle. Influence de la dispersion de la silice sur les propriétés viscoélastiques et mécaniques des élastomères renforcés. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. Français. NNT : 2015LYO10059 . tel-01306691

**HAL Id: tel-01306691**

**<https://theses.hal.science/tel-01306691>**

Submitted on 25 Apr 2016

**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.

N° d'ordre : 59-2015

Année 2015

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON,  
DELIVREE PAR L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON I

Spécialité  
Physique - Ecole doctorale Matériaux

Soutenue publiquement le 21 Mai 2015 par

**Caroline FAYOLLE**

Pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'Université Claude Bernard - Lyon I**  
(arrêté du 7 Août 2006)

**Influence de la dispersion de la silice sur les propriétés  
viscoélastiques et mécaniques des élastomères renforcés**

Directeur de thèse	M. Loïc VANEL
Co-directeur de thèse	M. Jean-Luc LOUBET
Encadrant industriel Solvay	M. Olivier SANSEAU

devant le jury composé de :

Mme Edith PEUVREL-DISDIER	Rapporteur
M. Bertrand HUNEAU	Rapporteur
M. Laurent CHAZEAU	Examinateur
Mme Alba MARCELLAN	Examinatrice
M. Loïc VANEL	Directeur de thèse
M. Jean-Luc LOUBET	Co-directeur de thèse
M. Olivier SANSEAU	Encadrant industriel Solvay



*« Tout est réponse si seulement on connaissait la question »,*

*Paul-Eerik Rummo*



## Remerciements

Malgré l'expérience de la rédaction des 214 pages suivantes, il n'est pas plus facile d'écrire la dernière : les remerciements. Pourtant, je tiens à saluer toutes les personnes qui, de près ou de loin, m'ont permis de réaliser cette belle expérience scientifique et humaine et soutenue pendant les périodes d'adversité.

Tout d'abord, je remercie Bertrand Huneau et Edith Peuvrel Disdier, d'avoir accepté d'être les rapporteurs attentifs et bienveillants de ce travail ; ainsi que les membres du jury Laurent Chazeau et Alba Marcellan de l'intérêt porté à cette thèse, jusqu'aux discussions fructueuses lors de la soutenance.

Au LPMA, je remercie Ludovic Odoni, Florence Clément et Jean-Yves Delannoy, directeurs successifs du LPMA et du service APMD de Solvay de m'avoir accueillie et permis de réaliser cette thèse dans les environnements, si riches, que sont le Centre de recherche de Solvay et l'unité mixte. Jean-Yves, je te remercie en particulier de ton implication, ta rigueur scientifique et tes qualités humaines m'ont grandement guidée lorsque j'en avais besoin, et ce, toujours avec humour !

Mes plus sincères remerciements vont à Loïc Vanel et Olivier Sanséau, mes directeurs de thèse au LPMA. Loïc, merci de ta grande disponibilité et pédagogie, ta faculté à manier concepts théoriques et compétences expérimentales m'ont parfois... « scotchée » ! Olivier, ce fut un plaisir de travailler avec toi, ton pragmatisme scientifique et conseils ne sont définitivement pas étrangers à l'orientation et au résultat final de ce travail ! Votre soutien et recul m'ont grandement aidée, tant d'un point de vue scientifique que personnel, lors des aléas toujours plus inattendus... de DMA, machines de fatigue fatiguées ou cimentées et autres explosions de canalisations !

Au LTDS, je remercie mon directeur de thèse Jean-Luc Loubet, de m'avoir permis d'« user » les bancs de l'école Centrale ainsi que pour les discussions que nous avons eues. J'adresse mes pensées à Matthieu Guibert, Jean Thévenet, Thomas Malhomme... pour leur pédagogie autour des techniques expérimentales, sans oublier tous les thésards et permanents non cités personnellement.

Mes sincères remerciements vont à Didier Long et Paul Sotta, pour votre implication et les nombreuses discussions qui ont permis de faire de « renforcer » les interprétations. Paul, merci de ta disponibilité, allant jusqu'à la relecture attentive de mon manuscrit.

En évoluant dans un univers mixte CNRS/Centre de recherche Solvay, je suis reconnaissante envers toutes les personnes que j'ai côtoyées, lors de discussions guidant ma thèse ou mes choix professionnels, ou grâce à qui le quotidien est grandement facilité. En particulier, Sylvie Ghiringhelli et Sandrine Rossi pour leur bienveillance auprès des thésards, Léo Georges et Frédéric Brun, Louise-Anne Fillot et Alexandre Argoud qui ne sont pas étrangères à cette aventure et goût pour la recherche, Pierre-Yves Lahary pour son expérience Collongearde (et Haute-Savojarde !) Au laboratoire de microscopie de Solvay, je remercie Rémi Sellier et Magalie Fontana de m'avoir initiée à l'univers minutieux mais passionnant de l'infiniment petit, sans oublier Clémence Abadie, Baptiste Gros et Nelly Bulgarelli.

Les mélanges d'élastomères chargés ont été mis en œuvre au laboratoire d'application de Solvay Silica. Je remercie chaleureusement Benoît Moreaux pour l'immense travail effectué et son savoir-faire. Merci à Aurélie Papon pour les discussions autour de ces campagnes, Laurent Guy et Thomas

Chaussée pour leur accueil et transmission de connaissances ainsi que de m'avoir laissé la possibilité de préparer la soutenance une fois l'équipe de Collonges rejointe ; Alain Monton, Pascaline Garbey Olivier Badie et Francesca Peditto pour leur expérience partagée. C'est sans oublier Jean-François Devis, Violaine Ducru, Nicolas Gaudin, Amina Hebbache, Aude Honoré-Gouger pour leur disponibilité et accueil lors de mes semaines dans les Monts d'Or.

Quel plaisir ce fut d'entrer dans le monde complexe des élastomères renforcés et de partager l'expérience de la « dream team caoutchouc » : el Padre Roberto Perez-Aparicio ; Arnaud Vieyres et sa culture débordante ; Mathieu Tauban et sa capacité à faire « percoler » modélisation et expérimentation dans la bonne humeur (et ce n'est pas terminé !) ou ses talents cachés d'expérimentateur et autre... ! Merci à tous ! Je n'oublie pas de saluer l'efficacité à l'italienne de Davide Colombo qui a grandement contribué à cette thèse lors de son stage et à qui je souhaite de percer l'un des plus grands mystères des élastomères renforcés ! Enfin et surtout, Pauline, mille mercis pour ta contribution et présence, du reste, sous toutes les formes, dans cette thèse et ailleurs... et puis, merci au « magic system » !

A tous les thésards, amis, ou ceux que je n'ai pas encore cités : la collègue de longue date Chloé, Florentina, Cong Yu, Luca, Agustin, Clio, Ashkan, Naji, Aurélie, Luisa, Grégoire, Coraline, sans oublier Séverine, Alexandre, Vincent, pour toutes ces débats, soirées, tea time bien mérités, footings, gâteaux du Jeudi, séances d'œnologie, séjours pré ou post conférences... qui ont rendus ces trois années si agréables !

A celles et ceux qui étaient là bien avant : les prépaiens de Champo, les A7iens et Alex... merci ! Enfin, à mes Grands-Mères et Grands-Pères, mes Parents, Nico, Martin et le clan familial, qui m'ont soutenu et transmis au fil du temps la curiosité, la persévérance, nécessaires à ces trois années : du fond du cœur, merci à vous !

# Notations

## Abréviations

C0 (silice)	Silice non traitée
C8	n-octyl-triéthoxysilane OCTEO, agent de recouvrement
CB	Carbon Black, noir de carbone
$C_{min}$ , $C_{max}$	Couple minimal, Couple maximal (tests rhéologie R100S)
DMA	Dynamical Mechanical Analysis (Analyse Dynamique Mécanique)
DMDR	Dynamical Mechanical Die Rheometer
$E'$	Module élastique en tension
ENR	Epoxied Natural Rubber, Caoutchouc Naturel Epoxydé
$G'$	Module élastique en cisaillement
$G''$	Module de perte en cisaillement
GPC	Gel Permeation Chromatography, Chromatographie d'Exclusion Stérique
Gr	Granulé (silice)
HDS	Hautement dispersible (silice)
MB	Procédure de mélangeage séquencée MasterBatch
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique en Transmission
MP	Micro-Perle (silice)
$M_{vrai}$	Module sécant vrai
NP1 (NP2)	Non Productive Phase 1 (2), 1 <sup>ère</sup> (2 <sup>nde</sup> ) phase de mélangeage en mélangeur interne
NR	Natural Rubber, Caoutchouc Naturel
OP	Procédure de mélangeage One Pot
SBR	Styrene Butadiene Rubber, Caoutchouc Synthétique
TESPT	bis(triéthoxy-silyl-propyl)tétrasilane , agent de couplage
$T_g$	Température de transition vitreuse
XL	Crosslinking, densité de réticulation
G	Taux de restitution d'énergie élastique

## Lettres grecques

$\Gamma_{\text{cohésion}}$	Energie volumique de cohésion
$\varepsilon$	Déformation
$\nu$	Densité de réticulation
$\sigma$	Contrainte (traction)
$\sigma_c$	Contrainte critique de dispersion
$\Gamma$	Energie de déchirure

# Table des matières générale

<b>CHAPITRE I. INTRODUCTION ET PROBLEMATIQUE DE L'ETUDE.....</b>	<b>17</b>
1. Contexte industriel.....	19
1.1. Structure des pneumatiques.....	19
1.2. Le pneu vert.....	19
1.3. Propriétés des pneumatiques : enjeu industriel de l'étude.....	19
2. Enjeux scientifiques.....	20
3. Objectifs de l'étude.....	21
Références bibliographiques.....	22
<b>CHAPITRE II. BIBLIOGRAPHIE GENERALE .....</b>	<b>23</b>
1. Renforcement des nanocomposites.....	25
1.1. Propriétés morphologiques des charges.....	25
1.2. Etat du réseau de charge.....	25
1.3. Renforcement mécanique dans le domaine linéaire.....	25
1.3.1. Etat fondu.....	25
1.3.1.1. Modèles génériques.....	25
1.3.1.2. Limitations des modèles génériques.....	26
1.3.2. Etat réticulé.....	28
1.4. Comportement viscoélastique dans le domaine non linéaire : l'effet Payne.....	29
1.4.1. Définition de l'effet Payne.....	29
1.4.2. Influence du taux de charge.....	30
1.4.3. Influence des interactions charges-matrices.....	30
1.4.4. Influence de l'état du réseau de charges.....	31
1.4.5. Mécanismes et modélisation.....	31
1.5. Propriétés mécaniques aux grandes déformations.....	33
1.6. Bilan des propriétés.....	34
2. La dispersion de charges dans les élastomères.....	35
2.1. Dispersion en mélangeur interne.....	35
2.2. Mécanismes de dispersion.....	35
2.3. Paramètres influençant la dispersion.....	36

2.3.1.	Mouillage de la charge par la matrice .....	36
2.3.2.	Forces hydrodynamiques.....	37
2.3.2.1.	Taux de charge.....	38
2.3.2.2.	Influence des particules au voisinage sur la contrainte hydrodynamique .....	38
2.3.3.	Forces de cohésion .....	38
2.3.4.	Collisions charges-charges.....	40
	Conclusion du chapitre .....	41
	Références bibliographiques.....	42
	<b>CHAPITRE III. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>47</b>
1.	Matériaux de l'étude.....	50
1.1.	Matrices élastomères.....	50
1.1.1.	Caoutchouc Naturel (NR) .....	50
1.1.2.	Caoutchouc Styène Butadiène (SBR) .....	51
1.1.3.	Caoutchouc Naturel Epoxydé (ENR) .....	51
1.2.	Système de renfort .....	52
1.2.1.	Noir de carbone (CB) .....	52
1.2.2.	Silice précipitée.....	53
1.2.2.1.	Présentation .....	53
1.2.2.2.	Propriétés de la silice .....	53
1.2.2.3.	Caractéristiques des silices Solvay utilisées .....	54
1.3.	Agents d'interface silice/matrice.....	56
1.3.1.	Agent de recouvrement : C8 (OCTEO) .....	57
1.3.2.	Agent de couplage : TESPT.....	57
1.4.	Additifs.....	58
1.4.1.	Agents protecteurs .....	58
1.4.2.	Agents de vulcanisation.....	58
1.4.3.	Bilan .....	59
1.5.	Formulations.....	60
1.5.1.	Série A.....	60
1.5.2.	Série B .....	61
2.	Mise en œuvre des mélanges.....	61

2.1.	Le mélangeur interne.....	61
2.1.1.	Protocole de mise en œuvre.....	62
2.1.1.1.	1 <sup>ère</sup> phrase (NP1).....	62
2.1.1.2.	2 <sup>nde</sup> phrase (NP2).....	64
2.2.	Accélération sur cylindres .....	64
2.3.	Vulcanisation .....	65
2.4.	Détails des différentes procédures employées en mélangeur interne.....	65
2.4.1.	Mélange par voie standard « One Pot » (OP).....	65
2.4.2.	Mélange par voie séquentielle « MasterBatch » (MB).....	65
3.	Techniques de caractérisations.....	66
3.1.	Caractérisation de la macro-dispersion .....	67
3.2.	Caractérisation de la micro-dispersion .....	67
3.2.1.	Méthodes existantes.....	67
3.2.1.1.	Caractérisations directes .....	67
3.2.1.2.	Caractérisations indirectes.....	69
3.2.2.	Développement d'une nouvelle méthode d'observation et analyse d'image .....	70
3.2.2.1.	Technique d'observation.....	70
3.2.2.2.	Exploitation des images : grandeurs associées .....	73
3.3.	Mesures de la densité de réticulation.....	75
3.4.	Propriétés viscoélastiques.....	75
3.4.1.	Caractérisation dans le domaine linéaire par Analyse Mécanique Dynamique (DMA, Dynamical Mechanical Analysis).....	75
3.4.2.	Caractérisation dans le domaine non linéaire en fondu : DMDR .....	76
3.4.3.	Domaine non linéaire sur les réticulés : effet Payne .....	76
3.5.	Autres propriétés mécaniques.....	77
3.5.1.	Traction.....	77
3.5.2.	Dureté Shore A .....	77
3.6.	Développement d'un dispositif de suivi de propagation de fissure en fatigue.....	77
3.6.1.	Dispositif expérimental .....	77
3.6.2.	Géométrie de test utilisée.....	78
3.6.3.	Déroulement de l'essai .....	78

3.6.3.1. Paramètres de tests .....	78
3.6.3.2. Méthode tri-modale .....	78
3.6.3.3. Déroulement de l'essai .....	79
3.6.4. Calcul de la vitesse de propagation de fissure.....	80
3.7. Caractérisation de l'usure par tribomètre rotatif.....	80
Références bibliographiques.....	82
<b>CHAPITRE IV. IDENTIFICATION ET INFLUENCE DES LEVIERS MODULANT LA DISPERSION DE LA SILICE.....</b>	<b>87</b>
1. Influence du temps de mélangeage.....	89
2. Variation de l'énergie volumique de cohésion des charges.....	91
2.1. Influence de la compacité d'empilement.....	91
2.1.1. Etude préliminaire sur des silices sphériques.....	91
2.1.2. Remarque : cas des silices industrielles Z1165 HDS vs silice conventionnelle Z185 .....	94
2.2. Influence de la surface spécifique : 80 ou 160m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> . .....	96
2.3. Bilan de l'influence de l'énergie volumique de cohésion des charges .....	99
3. Influence de la viscosité du milieu : « l'effet Masterbatch » .....	100
4. Influence des interactions charges-matrice .....	103
4.1. Influence de la nature de la matrice .....	104
4.2. Intérêt de l'ajout d'un agent de surface (agent de recouvrement C8 ou agent de couplage TESPT) dans les matrices NR et SBR.....	108
4.2.1. NR.....	108
4.2.2. SBR .....	110
4.2.3. Discussion des différences de dispersion observées entre le NR et le SBR pour les systèmes SBR/silice-tespt .....	111
4.2.4. Bilan de l'influence des interactions charges-matrice.....	112
Conclusion du chapitre .....	113
Références bibliographiques.....	116
Annexe 1 du Chapitre IV : Influence du procédé One Pot/MasterBatch sur la dispersion des systèmes SBR 40phr Z1165 C8/tespt.....	119
Annexe 2 du Chapitre IV : Influence de l'ajout de l'agent de recouvrement C8 sur la dispersion de la silice dans la matrice ENR .....	121

## CHAPITRE V. INFLUENCE DE L'ÉTAT DE DISPERSION DE LA SILICE SUR LES PROPRIÉTÉS VISCOELASTIQUES EN FONDU ET A L'ÉTAT RÉTICULÉ ET SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES EN TRACTION.....123

1. Propriétés viscoélastiques en fondu et à l'état réticulé.....	126
1.1. Influence de l'ajout de charges.....	126
1.1.1. Influence du taux de charge .....	126
1.1.1.1. Influence de la déformation sur le module viscoélastique.....	127
1.1.1.2. Renforcement dans le domaine linéaire.....	128
1.1.2. Influence de l'état de dispersion, à iso formulation.....	129
1.2. Influence de la surface spécifique de la silice : Z1085 vs Z1165 .....	133
1.3. Influence de la température sur le renfort.....	137
1.3.1. Domaine linéaire .....	137
1.3.2. Effets Payne en température.....	140
1.4. Influence des interactions charges-matrice .....	142
1.4.1. Ajout de l'agent de recouvrement C8.....	142
1.4.1.1. Matrice polaire ENR .....	142
1.4.1.2. Matrices apolaires : NR et SBR.....	143
1.4.2. Bilan de l'ajout de C8 sur les propriétés viscoélastiques.....	146
2. Propriétés mécaniques en traction.....	149
2.1. Influence de la densité de réticulation .....	149
2.2. Influence du taux de charge .....	150
2.3. Influence de l'état de dispersion à iso formulation : comparaison des échantillons obtenus par OP et MB.....	151
2.3.1. Comportement en traction.....	151
2.3.2. Discussion .....	152
2.3.2.1. Amplification des déformations .....	152
2.3.2.2. Réorganisation des charges sous traction.....	154
2.4. Influence de la surface spécifique de la silice.....	154
2.5. Influence de l'interface charge-matrice.....	155

2.5.1. Bénéfice de l'amélioration de la dispersion par MasterBatch selon les agents de surface .....	155
2.5.2. Matrice polaire ENR .....	156
2.5.3. Matrices apolaires : NR et SBR.....	157
Conclusion du chapitre .....	159
Références bibliographiques.....	161
Annexe 1 du Chapitre V : Influence de la densité de réticulation sur les propriétés viscoélastiques.....	164
Annexe 2 du Chapitre V : Influence de la porosité de la silice : Silice conventionnelle Z185Gr vs silice HDS Z1165MP sur les propriétés viscoélastiques et mécaniques .....	165
Annexe 3 du Chapitre V : Influence de l'ajout d'un agent de couplage sur les propriétés viscoélastiques.....	168

## **CHAPITRE VI. ILLUSTRATION DE L'INFLUENCE DE LA DISPERSION DE LA SILICE SUR LES PROPRIETES ULTIMES : PROPAGATION DE FISSURE EN FATIGUE ET USURE.....171**

1. Propagation de fissure en fatigue dans le caoutchouc naturel chargé .....	174
1.1. Etat de l'art.....	174
1.1.1. Approche énergétique .....	174
1.1.1.1. Energie de déchirure.....	174
1.1.1.2. Mécanique de la rupture appliquée aux élastomères .....	174
1.1.1.3. Mesure de l'énergie de déchirure : le taux de restitution d'énergie élastique.....	174
1.1.2. Calcul du taux de restitution d'énergie élastique $G$ .....	175
1.1.3. Différents régimes de propagation de fissure en fatigue .....	176
1.1.4. Facteurs influençant la propagation de fissure en fatigue .....	178
1.1.4.1. Formulation des échantillons et le comportement intrinsèque des matériaux ...	178
1.1.4.2. Conditions expérimentales .....	180
1.2. Etude expérimentale.....	180
1.2.1. Taux de charge.....	180
1.2.1.1. Présentation des courbes $v=f(G)$ .....	180
1.2.1.2. Comportement en propagation de fissure en fatigue .....	182

1.2.2.	Influence de l'état de dispersion .....	184
1.2.2.1.	Propriétés viscoélastiques et mécaniques des matériaux .....	184
1.2.2.2.	Comportement en propagation de fissure en fatigue .....	185
1.2.3.	Influence des autres paramètres matériaux .....	186
1.2.3.1.	Densité de réticulation.....	186
1.2.3.2.	Interactions charge-matrice .....	191
1.3.	Bilan .....	194
2.	Usure.....	195
2.1.	Etat de l'art.....	195
2.1.1.	Frottement des élastomères .....	195
2.1.2.	Décomposition du frottement des élastomères .....	196
2.1.2.1.	Adhésion .....	196
2.1.2.2.	Déformation.....	197
2.1.3.	Facteurs influençant l'usure des élastomères.....	197
2.1.4.	Principaux faciès d'usure des élastomères .....	198
2.1.4.1.	Rides.....	198
2.1.4.2.	Rouleaux.....	199
2.2.	Etude expérimentale : influence de la dispersion sur l'usure.....	199
2.2.1.	Changement de la dispersion par le procédé : One Pot vs Masterbatch.....	199
2.2.1.1.	Etat de dispersion, propriétés viscoélastiques et mécaniques .....	199
2.2.1.2.	Comportement en usure .....	201
2.2.1.3.	Faciès d'usure .....	201
2.2.2.	Changement de la dispersion par la température de tombée.....	202
2.3.	Bilan de mesures d'usure.....	203
	Conclusion du chapitre .....	204
	Références bibliographiques.....	205
	<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>209</b>



# Chapitre I.

## Introduction et problématique de l'étude

---

Le mélange de deux constituants de nature différente est un moyen d'accéder à des propriétés inédites, notamment mécaniques, que ne possèdent pas les constituants pris séparément. Cette approche est notamment utilisée dans l'industrie pneumatique. Une phase minoritaire renforçante, appelée « charge » est ajoutée à la phase majoritaire, la « matrice ». Ces mélanges sont appelés polymères nanocomposites lorsqu'une matrice de nature polymère est renforcée par des charges de taille caractéristique nanométrique. Dans cette thèse, nous nous intéressons aux élastomères renforcés par des nanoparticules de silice, deux constituants principaux de la bande de roulement des pneumatiques. Des études récentes [1-3] indiquent que la dispersion de la silice dans la matrice peut influencer les propriétés des matériaux.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'influence de la dispersion de la silice sur les propriétés viscoélastiques et mécaniques des matériaux. Nous illustrerons cette étude par des propriétés applicatives de la bande de roulement : la propagation de fissure en fatigue et l'usure.

Dans ce chapitre, nous présentons l'enjeu applicatif avant d'aborder la problématique scientifique de cette étude. Ceci nous permettra de définir les objectifs de ce travail.

---

## Table des matières

CHAPITRE I.....	17
1. Contexte industriel.....	19
1.1. Structure des pneumatiques.....	19
1.2. Le pneu vert.....	19
1.3. Propriétés des pneumatiques : enjeu industriel de l'étude.....	19
2. Enjeux scientifiques.....	20
3. Objectifs de l'étude.....	21
Références bibliographiques.....	22

## 1. Contexte industriel

### 1.1. Structure des pneumatiques

Un pneumatique est constitué de plusieurs parties (Figure I-1) dont le choix des matériaux permet d'optimiser les propriétés visées, telles l'étanchéité à l'air pour la gomme intérieure, la résistance à la fissuration et à la compression pour les flancs... La bande de roulement étant en contact avec le sol, elle permet d'assurer la tenue de route du véhicule et doit être également résistante à l'usure. En outre, la diminution de la résistance au roulement est visée, dans le contexte de réduction de la consommation de carburant des véhicules et donc des émissions de CO<sub>2</sub>.

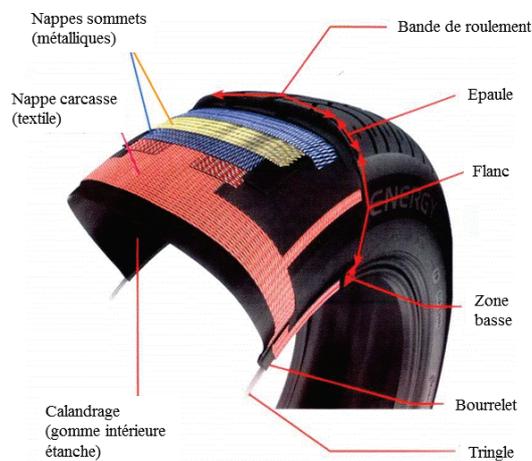


Figure I-1. Structure d'un pneu radial [4]

### 1.2. Le pneu vert

Le concept et l'utilisation des nanocomposites n'est pas nouveau puisque dès le début du XX<sup>e</sup> siècle, les pneumaticiens ajoutent du noir de carbone dans leur gomme pour améliorer la durée de vie du pneu. Ses fortes interactions avec les élastomères diènes et la bonne dispersion atteinte permettent l'obtention de bonnes propriétés mécaniques. Dans les années 1990, on voit apparaître la substitution progressive du noir de carbone par la silice : c'est la génération « pneu vert ». Comme son homologue chargé noir de carbone, le pneu renforcé silice présente une rigidité accrue par rapport à l'élastomère pur, mais l'utilisation de la silice présente l'avantage de diminuer la résistance au roulement. Les niveaux d'adhérence et de résistance à l'usure sont quant à eux conservés par rapport aux pneus renforcés noir de carbone [5, 6].

### 1.3. Propriétés des pneumatiques : enjeu industriel de l'étude

L'ajout de charges dans les élastomères entraîne un comportement non linéaire du module élastique du matériau avec l'augmentation de la déformation. Ce comportement est appelé **effet Payne** [7]. La chute de module élastique s'accompagne d'un pic de dissipation, dont la valeur est proportionnelle à l'amplitude de l'effet Payne.

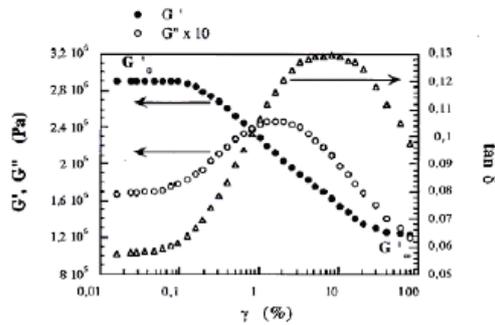


Figure I-2. Evolution du module élastique  $G'$ , du module de perte  $G''$  et du facteur de perte  $\tan \delta$  en fonction de la déformation pour un élastomère chargé ( $f_{\text{test}}=1\text{Hz}$ ) [8]

Il a été montré qu'une grande partie de la résistance au roulement provient de la dissipation d'énergie de l'élastomère. De plus, pour un véhicule roulant à  $100\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$ , un pain de gomme entre en contact avec la chaussée en moyenne 10 fois par seconde et dans ces conditions la température de la gomme est estimée entre  $40$  et  $60^\circ\text{C}$ . Dans ce contexte, la **compréhension des propriétés viscoélastiques** et donc de **l'effet Payne est primordiale**.

Les **propriétés mécaniques aux plus grandes déformations** sont également importantes et vont influencer la rigidité du matériau. Elles peuvent notamment intervenir dans les propriétés ultimes recherchées dans les pneumatiques, telles la **résistance à la propagation de fissure** et **l'usure**. L'ajout de charge a permis d'améliorer sensiblement la durée de vie des pneus, passant de  $40\,000$  à  $300\,000$  kilomètres entre 1950 et 2000. Cependant, la résistance à l'usure demeure une problématique majeure économique et écologique : au cours de sa vie, un pneu perd environ  $10\%$  de sa masse par l'usure et les débris d'usure sont estimés à  $50\,000$  tonnes par an pour des pays comme l'Italie ou le Royaume Uni [9].

## 2. Enjeux scientifiques

Les nanocomposites élastomères-charges font l'objet de nombreuses études mais les résultats sont difficilement généralisables. De plus, les mécanismes à l'origine du renforcement de la silice sont toujours sujets à discussion. En revanche, il est maintenant admis que le renforcement des élastomères par les charges est le résultat de deux contributions principales : **l'organisation du réseau de charges** (lié à l'état de dispersion) et les **interactions charges/matrice**. Ces deux paramètres sont étroitement liés puisque des états de dispersion différents peuvent être atteints selon le traitement de surface de la silice [10].

La dispersion des charges dans une matrice peut être vue comme la compétition entre les forces de cohésion des objets à rompre et les forces appliquées au système. Peu d'auteurs proposent une étude systématique des différents paramètres matériaux permettant la modulation de la dispersion.

Enfin, la plupart des études portant sur les propriétés mécaniques ne proposent pas de caractérisation fine de l'état de dispersion des charges et vice versa.

### 3. Objectifs de l'étude

Dans ce contexte, l'objet de ce travail est **d'étudier l'influence de la dispersion de la silice sur les propriétés viscoélastiques et mécaniques des élastomères renforcés.**

1. **Etude des leviers permettant la modulation de la dispersion de la silice dans les élastomères**
2. **Relations entre propriétés viscoélastiques/mécaniques et dispersion**

Dans un dernier chapitre, nous proposons une **illustration de l'influence de la dispersion sur les propriétés de propagation de fissure en fatigue et usure**, deux propriétés d'usage pour l'application pneumatique.

Le manuscrit se présente de la façon suivante :

Le **Chapitre II** introduit les différentes notions relatives à la dispersion de la silice et au renfort des élastomères aux petites et grandes déformations.

Le **Chapitre III** décrit les matériaux et procédure de mise en œuvre utilisés. Les techniques expérimentales de caractérisation sont également présentées. L'accent est mis sur la problématique délicate de la caractérisation de la dispersion des charges ainsi que sur le dispositif de suivi de propagation de fissure en fatigue, qui ont fait l'objet d'un travail de développement expérimental et d'une réflexion particulière au cours de la thèse.

Le **Chapitre IV** propose d'étudier les leviers permettant de moduler la dispersion de la silice. Nous ferons varier un à un les paramètres intervenant dans la cohésion de la charge ainsi que ceux pouvant intervenir dans les forces hydrodynamiques mises en jeu. L'étude de l'influence des interactions charges-matrice sur la dispersion sera également étudiée.

Le **Chapitre V** met en évidence des relations entre les états de dispersions et les propriétés viscoélastiques et en traction des systèmes étudiés. Grâce à notre démarche mise en jeu dans la partie précédente, nous serons en mesure d'étudier l'impact relatif de la dispersion des charges et des interactions charges matrices sur les propriétés viscoélastiques et mécaniques.

Le **Chapitre VI** propose une illustration de l'influence des états de dispersion sur les propriétés ultimes pour l'application pneumatique : la propagation de fissure en fatigue et l'usure.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre :

- le Laboratoire Polymères et Matériaux Avancés (UMR 5268 CNRS/Rhodia-Solvay, basé au Centre de Recherche et Innovation de Solvay, Saint Fons),
- le Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (UMR 5513 CNRS/Ecole Centrale Lyon, Ecully),
- l'Institut Lumière Matière (UMR 5306 CNRS/UCBL, Villeurbanne)

## Références bibliographiques

- [1] Jouault, N., et al., *Well-Dispersed Fractal Aggregates as Filler in Polymer-Silica Nanocomposites: Long-Range Effects in Rheology*. *Macromolecules*, 2009. **42**: p. 2031-2040.
- [2] Jouault, N., et al., *Multiscale characterization of filler dispersion and origins of mechanical reinforcement in model nanocomposites*. *Polymer*, 2012. **53**(3): p. 761-775.
- [3] Montes, H., et al., *Particles in model filled rubber: Dispersion and mechanical properties*. *European Physical Journal E*, 2010. **31**: p. 263-268.
- [4] Michelin, *Tout sur le pneu*. 2002.
- [5] Guy, L., et al., *Elastomer Reinforcement by Silica Particles*. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2005. **58**(1): p. 43-49.
- [6] Bomal, Y., et al., *Developments in Silica Usage for Decreased Tyre Rolling Resistance*. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1996. **50**(6): p. 434-441.
- [7] Payne, A.R., *The dynamic properties of carbon black loaded natural rubber vulcanizates, part II*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1962. **62**(21): p. 368-372.
- [8] Clément, F., *Etude des mécanismes de renforcement dans les réseaux de polydiméthylsiloxane chargés silice*, Thèse de Doctorat, Paris: Université Paris VI, 1999, 354 pp.
- [9] Mané, Z., *Détermination et études des mécanismes mésoscopiques responsables de l'usure des caoutchoucs naturels renforcés*, Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon: 2011, 184 pp.
- [10] Ramier, J., *Comportement mécanique d'élastomères chargés, influence de l'adhésion charge-polymère, influence de la morphologie*, Thèse de doctorat Lyon: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004, 272 pp.

## Chapitre II.

### Bibliographie générale

---

L'ajout de charges dans les élastomères modifie fortement leur réponse viscoélastique et mécanique. Nous exposerons les différents paramètres mis en jeu dans le renfort des élastomères chargés ainsi que les mécanismes et modèles discutés dans la bibliographie. L'état du réseau de charge modifie également les propriétés. La compréhension de ce phénomène semble donc primordiale. Dans un second temps, les mécanismes de base intervenant dans la dispersion de la silice seront donc introduits. Puis, les différents paramètres pouvant intervenir lors de la dispersion seront discutés.

Dans ce contexte, la problématique de la thèse sera définie.

---

## Table des matières

CHAPITRE II.....	23
1. Renforcement des nanocomposites .....	25
1.1. Propriétés morphologiques des charges.....	25
1.2. Etat du réseau de charge .....	25
1.3. Renforcement mécanique dans le domaine linéaire .....	25
1.3.1. Etat fondu.....	25
1.3.1.1. Modèles génériques .....	25
1.3.1.2. Limitations des modèles génériques .....	26
1.3.2. Etat réticulé .....	28
1.4. Comportement viscoélastique dans le domaine non linéaire : l'effet Payne .....	29
1.4.1. Définition de l'effet Payne [14].....	29
1.4.2. Influence du taux de charge .....	30
1.4.3. Influence des interactions charges-matrices.....	30
1.4.4. Influence de l'état du réseau de charges.....	31
1.4.5. Mécanismes et modélisation.....	31
1.5. Propriétés mécaniques aux grandes déformations .....	33
1.6. Bilan des propriétés .....	34
2. La dispersion de charges dans les élastomères.....	35
2.1. Dispersion en mélangeur interne.....	35
2.2. Mécanismes de dispersion.....	35
2.3. Paramètres influençant la dispersion .....	36
2.3.1. Mouillage de la charge par la matrice .....	36
2.3.2. Forces hydrodynamiques.....	37
2.3.2.1. Taux de charge.....	38
2.3.2.2. Influence des particules au voisinage sur la contrainte hydrodynamique .....	38
2.3.3. Forces de cohésion .....	38
2.3.4. Collisions charges-charges.....	40
Conclusion du chapitre .....	41
Références bibliographiques.....	42

## 1. Renforcement des nanocomposites

### 1.1. Propriétés morphologiques des charges

La silice précipitée a une structure multi-échelle composée de **particules élémentaires** qui forment des **agrégats** indestructibles. Ces agrégats s'agglomèrent lors de l'étape de séchage (Figure II-1.)

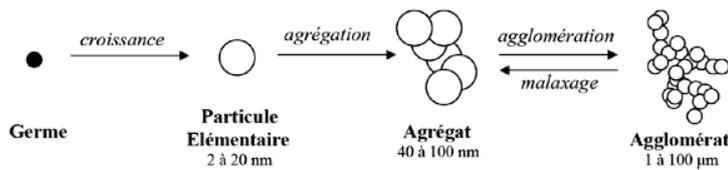


Figure II-1. Structure multi-échelle de la silice

### 1.2. Etat du réseau de charge

Deux paramètres peuvent être définis lorsque l'on discute de l'organisation des charges dans une matrice :

- la **dispersion** est la capacité des charges à **se dissocier en objets de taille élémentaire**.
- la **distribution** renvoie à l'**organisation spatiale de ces objets élémentaires, une fois dispersés**.

Pour quantifier une bonne dispersion, on pourra regarder la taille des objets et leur nombre, quant à une bonne distribution, elle se reflète par une bonne homogénéité spatiale des particules.

Ces deux paramètres, souvent confondus, sont schématisés Figure II-2.

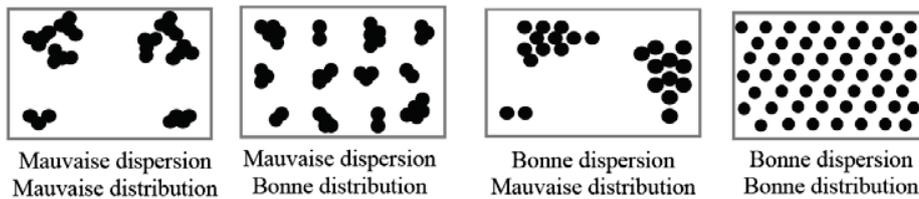


Figure II-2. Représentation schématique des notions de dispersion et distribution. D'après [1]

### 1.3. Renforcement mécanique dans le domaine linéaire

#### 1.3.1. Etat fondu

##### 1.3.1.1. Modèles génériques

L'ajout de charges renforçantes dans une matrice polymère entraîne une augmentation du module. Les **modèles hydrodynamiques de renfort** ont été développés dans le cadre de la mécanique des fluides. Dans un milieu liquide, les particules en suspension colloïdale génèrent

une perturbation du flux, entraînant l'augmentation de la viscosité du milieu. Einstein & Smallwood sont les premiers à proposer un modèle de renforcement, pour des sphères rigides, distribuées de façon aléatoire et sans interactions entre elles (cas des milieux dilués.) Ce modèle sous-estime les valeurs expérimentales. Il ne prend pas en compte les effets de percolation ni de l'aspect fractal des objets.

Le **modèle phénoménologique de Krieger et Dougherty** ((II-1) et Figure II-3) tient compte du fait que les charges se « voient » à partir d'un certain taux de charge, entraînant une augmentation non linéaire de la viscosité  $\eta$  de la suspension en fonction du taux de charge.

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-2.5 \phi_{max}} \quad (II-1)$$

avec  $\eta$  la viscosité du milieu,  
 $\eta_0$  la viscosité de la matrice,  
 $\phi$  le taux de charge  
 $\phi_{max}$  la compacité maximum des particules dans le milieu

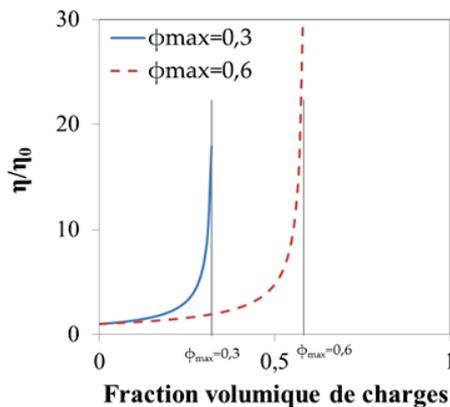


Figure II-3. Evolution de la viscosité d'un milieu  $\eta$  en fonction du taux de charge  $\Phi$  selon le modèle de Krieger et Dougherty. Application pour deux compacités de charges maximum ( $\Phi=0.3$  et  $0.6$ )

Le modèle de Guth & Gold [2] reprend le modèle d'Einstein pour l'élasticité d'un matériau et l'étend en prenant en compte les interactions inter-particulaires via l'ajout d'un terme quadratique :

$$E' = E'_0(1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2) \quad (II-2)$$

avec  $E'$  le module élastique du milieu chargé et  $E'_0$  la module élastique de la matrice

### 1.3.1.2. Limitations des modèles génériques

En milieu fondu, le **comportement rhéologique d'un polymère chargé passe d'un comportement type liquide à un comportement type solide** avec l'augmentation du taux de charge [3], comme illustré Figure II-4.

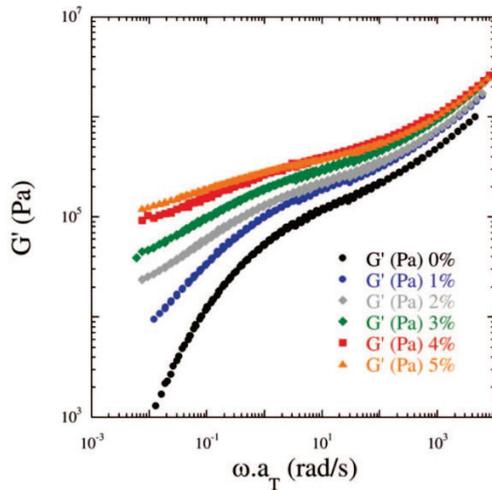


Figure II-4. Influence du taux de charge sur le module  $G'$  en fonction de la pulsation (utilisation de la superposition temps-température) [3]. Nanocomposites Polystyrène-silice

Deux modèles principaux sont décrits dans la littérature pour expliquer le **renforcement des matériaux par les charges et l'influence de la structure du réseau** :

- **Le modèle de réseau de charges** : des études [4, 5] montrent la nécessité de créer un **réseau percolant** pour obtenir un comportement rhéologique renforçant de type solide (Figure II-5), c'est-à-dire une diminution de la dépendance en fréquence du module élastique.

La **notion de percolation du réseau de charge** est définie pour décrire et interpréter les fortes augmentations du module observées dans certaines propriétés (mécaniques...) : en effet, ces augmentations peuvent être observées au-delà d'un certain taux de charge. Elle fait référence aux effets de connectivité d'un système formé d'un réseau de sites. Le **seuil de percolation** correspond à **l'apparition d'un chemin continu**, qui permet de traverser le réseau de sites de part en part.

Certaines observations sont interprétées en utilisant la notion de percolation : la perte de percolation peut par exemple expliquer la chute de conductivité observée dans les systèmes élastomères-noir de carbone [6] soumis à une traction.

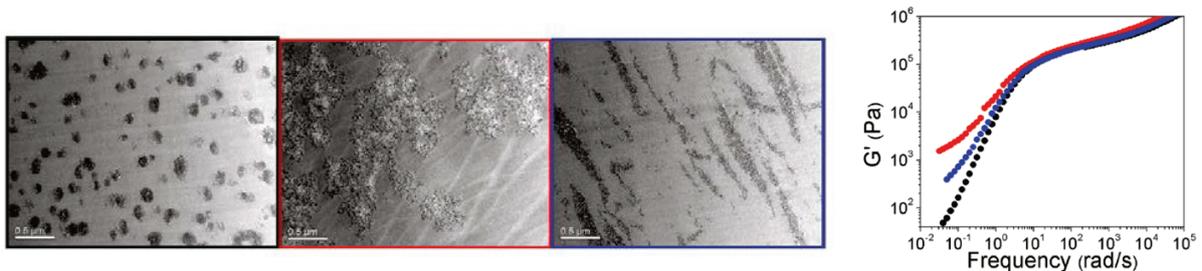


Figure II-5. Influence de l'état de dispersion des charges sur le comportement rhéologique des systèmes polystyrène-silice [5]

- Le modèle du « polymère occlus » :

Le polymère occlus est la fraction de polymère emprisonné dans la structure multi-échelle de la charge renforçante [7] ( Figure II-6.) Le polymère occlus existe dans les tortuosités des agrégats (polymère occlus intra-agrégat) et également entre les agrégats, dans les interstices des agglomérats (polymère occlus inter-agrégat.)

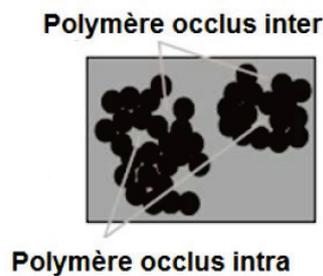


Figure II-6. Schéma de la notion de polymère occlus

Le polymère occlus dans les agglomérats ne participe par au volume total déformable par la matrice et augmente donc le taux effectif de charges. Quemada [8] justifie la diminution de la viscosité avec l'amélioration de la dispersion par la libération de ce polymère. La fraction volumique effective de charge diminue alors, entraînant une baisse de la viscosité (Figure II-7.)

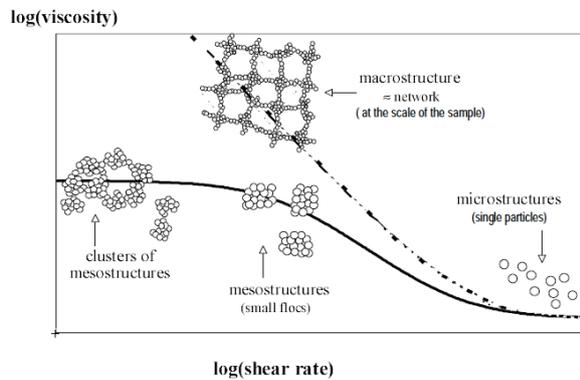


Figure II-7. Interprétation de la chute de viscosité (rhéofluidification) avec le taux de cisaillement [8]

1.3.2. Etat réticulé

A l'état réticulé, les mécanismes de renforcement hydrodynamique (Guth et Gold, [2]) et d'effet de la structure (réseau de charges, volume occlus ) sont classiquement évoqués pour expliquer le renfort [9]. Ces derniers effets sont notamment introduits pour expliquer la non-linéarité avec la déformation.

D'autres effets faisant intervenir un **changement d'état du polymère au voisinage de la charge** sont évoqués : le polymère lié [10] et les ponts vitreux [11] dont on reviendra sur le concept dans le paragraphe suivant. Quant au polymère lié (Figure II-8), il correspond à une quantité de polymère qui n'est pas extractible par un bon solvant. Il pourrait dépendre de la nature des

interactions charge-matrice [12] et de la quantité d'interface. Le taux de polymère lié dépend de la quantité de charge et de la surface spécifique [13].

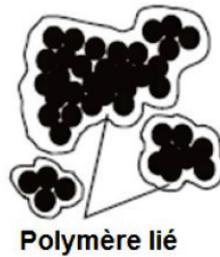


Figure II-8. Schéma de la notion de polymère lié

## 1.4. Comportement viscoélastique dans le domaine non linéaire : l'effet Payne

### 1.4.1. Définition de l'effet Payne [14]

Lorsqu'un élastomère chargé est soumis à des déformations sinusoïdales d'amplitude croissante, on observe une chute du module de cisaillement élastique  $G'$  avec la déformation. Dans le domaine des très petites déformations ( $\gamma < 0.1\%$ ),  $G'$  est indépendant de la déformation, sa valeur est notée  $G'_0$ . Avec l'augmentation de  $\gamma$ ,  $G'$  décroît jusqu'à atteindre une valeur minimale  $G'_\infty$ . Cette chute de module  $G'$  est associée un maximum du module de perte  $G''$  en fonction de la déformation (Figure II-9.) Aux plus grandes déformations, le module peut à nouveau augmenter, signe de l'extensibilité limite des chaînes et dans certains cas de la cristallisation de l'élastomère (cas du NR.)

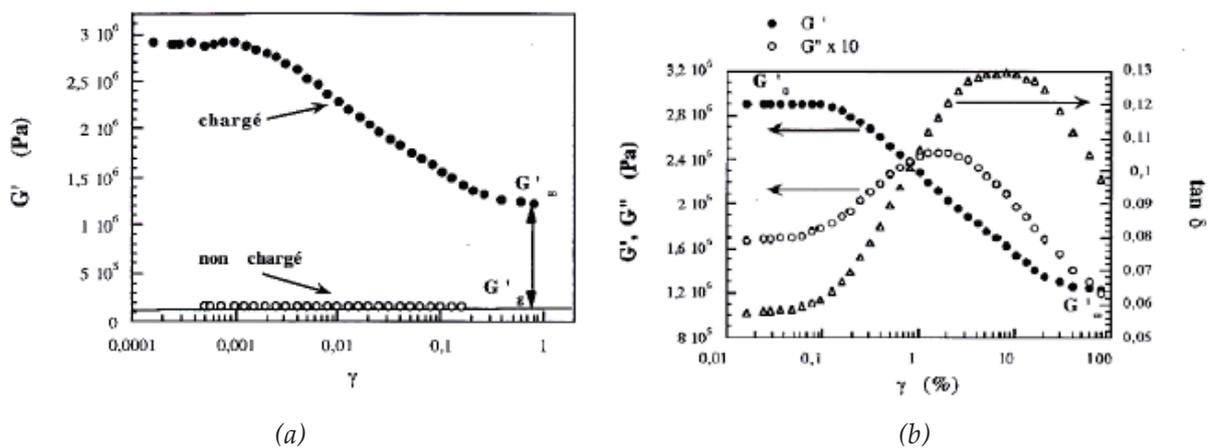


Figure II-9. (a) Effet Payne pour une matrice non chargée et une matrice chargée. (b) Evolution du module élastique  $G'$ , du module de perte  $G''$  et du facteur de perte  $\tan \delta$  en fonction de la déformation pour un élastomère chargé [15]

### 1.4.2. Influence du taux de charge

L'amplitude de l'effet Payne est d'autant plus marquée que le taux de charge est important [10] (Figure II-10), en raison de l'augmentation du  $G'_0$ . Le  $G'_\infty$  est beaucoup moins sensible à la fraction volumique de charge. Cette augmentation de l'amplitude de l'effet Payne est corrélée à une augmentation du  $G''$ .

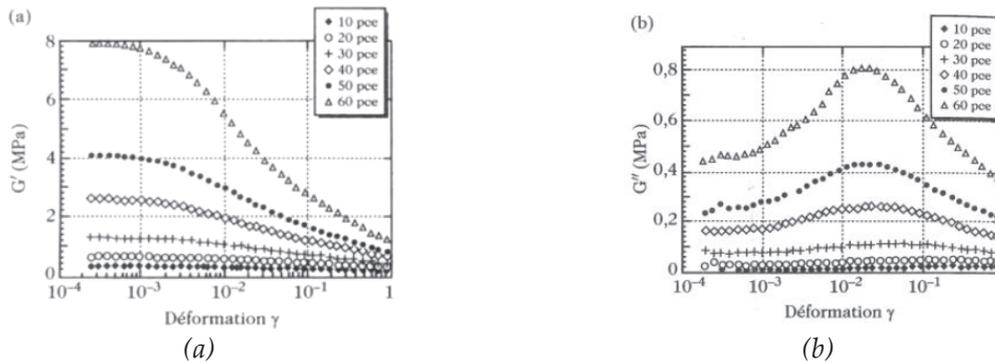


Figure II-10. Influence du taux de charge croissant sur l'effet Payne (a)  $G'$  et (b)  $G''$  [16]

### 1.4.3. Influence des interactions charges-matrices

L'amplitude de l'effet Payne augmente avec la surface spécifique de la charge : à nouveau  $G'_0$  y est très sensible et  $G'_\infty$  beaucoup moins (Figure II-11.)

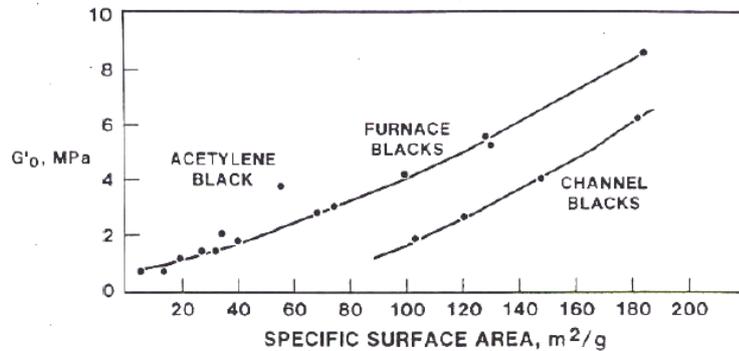


Figure II-11. Dépendance de  $G'_0$  en fonction de la surface spécifique de CB [17]

Le traitement de surface de la silice va également influencer les interactions charges-matrice et jouer sur l'amplitude de l'effet Payne. En particulier, il est observé que l'ajout d'un agent de recouvrement, entraîne une diminution de l'effet Payne, via la diminution du  $G'_0$  [18-20] (Figure II-12.)

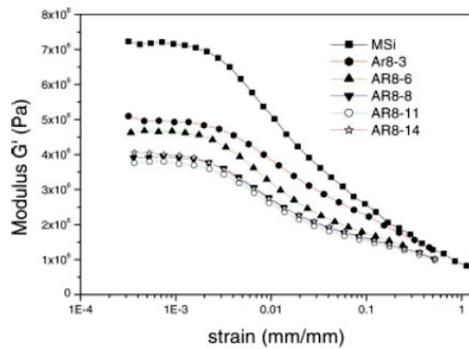


Figure II-12. Influence du recouvrement (longueur des chaînes alkyles variant de 1 à 16 Carbones) sur l'amplitude de l'effet Payne. Comparaison à une silice non traitée (Si) [18]

#### 1.4.4. Influence de l'état du réseau de charges

L'amplitude de l'effet Payne est influencée par la dispersion de la charge dans la matrice mais peu d'études proposent une approche faisant varier uniquement ce paramètre. Medalia [21] montre une **diminution de l'effet Payne avec le temps de mélangeage** dans les élastomères chargés CB. D'autres études montrent une influence de la **température de mélangeage** sur l'amplitude de l'effet Payne [22]. Enfin, l'étude de Montes et al. [23] a permis de mettre en évidence le **rôle de la distribution des charges sur l'effet Payne** : deux états de distribution ont été obtenus dans un polymère chargé par des silices sphériques, dont le traitement de surface était identique : le module  $G'_0$  augmente dans le système présentant des silices partiellement agrégées ou connectées, par rapport à un système parfaitement dispersé (Figure II-13.)

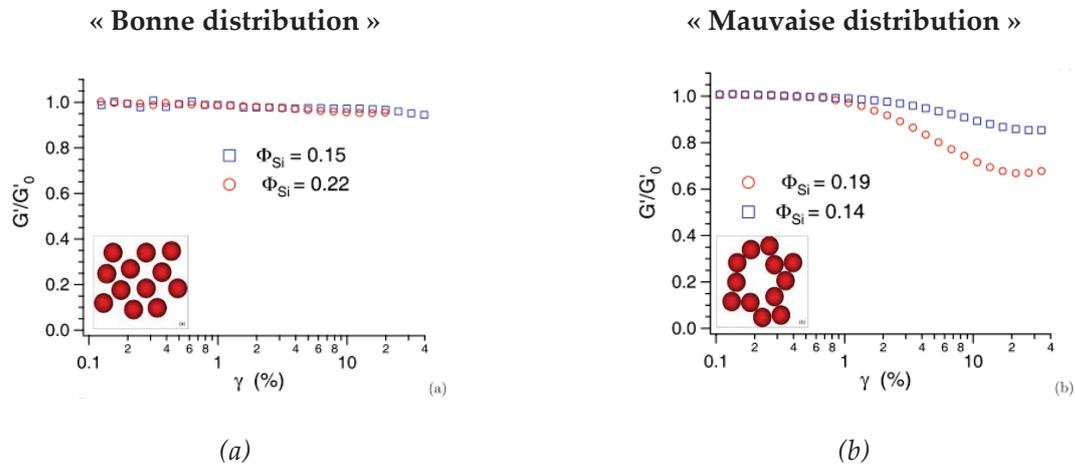


Figure II-13. Influence de la distribution des particules sur l'amplitude de l'effet Payne [23]

#### 1.4.5. Mécanismes et modélisation

L'effet Payne est interprété par des processus de désagglomération ou rupture du réseau de charge ou par des mécanismes faisant intervenir l'interface charge-matrice. La modélisation de l'effet Payne et son origine sont toujours sujets à discussion dans la littérature.

### Modèle de réseau de charge

Kraus [24] puis Huber et al. [25] expliquent l'effet Payne comme la **rupture du réseau de charge**. Sous l'effet d'une déformation sinusoïdale, les contacts entre charges sont continuellement rompus et reformés d'où le caractère réversible de l'effet Payne.

### Modèles « charges-polymère »

Maier et Göritz [26] introduisent le modèle **d'adsorption/désorption des chaînes en surface des charges**. Dans ce cadre d'interprétation, les liaisons instables formées lors de l'adsorption des chaînes à la surface de la charge sont susceptibles d'être détruites non seulement sous l'effet de la température mais également sous celui de la contrainte. Maier et Göritz justifient la chute de module par la variation du nombre de nœuds du réseau  $N$ , somme de trois composantes :  $N_c$ ,  $N_{st}$ ,  $N_u$ .  $N_c$  correspond aux nœuds de réticulation de la matrice elle-même,  $N_{st}$  est le nombre de chaînes liées chimiquement et de manière stable à la charge et  $N_u$  le nombre de sites d'adsorption réversibles. Wang [10, 27] suggère par la suite l'existence d'un réseau charge-polymère avec la présence d'une couche de polymère immobilisé à l'interface charge-matrice. Enfin, Sternstein [28] propose que le renforcement dans le domaine linéaire provient d'une densité d'enchevêtrement du polymère plus importante à la surface de la charge, cette densité d'enchevêtrement serait notamment fonction des interactions charges-matrice.

### Modèle faisant intervenir un changement de la dynamique de la matrice à proximité des charges

Ce modèle a été proposé pour expliquer la dépendance en température du renforcement  $R$ , défini comme le rapport entre le module de l'élastomère pur et celui d'un élastomère chargé, pour une température  $T$  donnée :

$$R(T) = \frac{G'_0{}^{chargé}(T)}{G'_0{}^{matrice}(T)} \quad (II-3)$$

A partir de mesures RMN, Berriot et al. [29, 30] ont mis en évidence une diminution locale de la mobilité des chaînes de polymère à proximité des particules. Le modèle de Long & Lequeux [11] puis les récents travaux de Dequidt & Long [31] proposent d'expliquer le renfort mécanique par la percolation de domaines nanométriques lents (« ponts vitreux ».) La plastification de ces « ponts vitreux » serait à l'origine de la chute de module avec la déformation et de la dissipation d'énergie associée [32]. Le rôle de la distribution des particules et de la distance interparticulaire sur le renfort des élastomères a été mis en évidence par Montes et Papon [23, 33], comme déjà évoqué au paragraphe 1.4.4 (Figure II-13.) Il a été interprété en termes de percolation des « ponts vitreux » permise par les courtes distances entre charges, plus nombreuses quand la distribution des charges est mauvaise que dans un échantillon bien distribué.

### Bilan des modèles présentés

Finalement, l'effet Payne dépend de plusieurs paramètres comme le taux de charge, les interactions charges-matrice et la structure (par exemple la distribution) du réseau de charge. Les différentes contributions de l'effet Payne sont en général schématisées selon la Figure II-14.

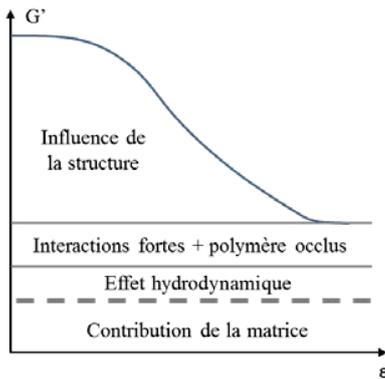


Figure II-14. Décomposition de la chute du module en fonction de la déformation selon 4 contributions [14] : matrice, effet hydrodynamique des charges, interactions charges-polymère et structure du réseau de charge

### 1.5. Propriétés mécaniques aux grandes déformations

Aux grandes déformations, le comportement d'un élastomère se traduit par un comportement élastique non linéaire jusqu'à plusieurs centaines de pourcents de déformation (Figure II-15.) L'évolution de la contrainte en fonction de la déformation subit un adoucissement avant un durcissement, dû à l'extensibilité limite des chaînes (décrit par le modèle de Langevin.) La cristallisation sous contrainte de certains élastomères (dont le Caoutchouc Naturel NR) peut également expliquer la phase de durcissement du matériau.

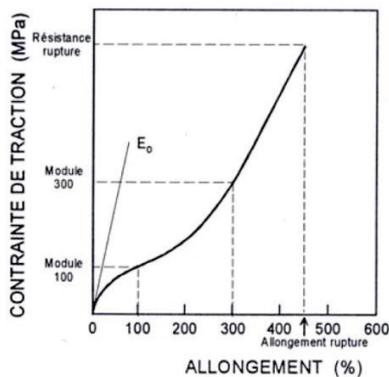


Figure II-15. Courbe de contrainte-déformation typique d'un élastomère

Le caractère indéformable des charges de renfort entraîne une amplification locale des déformations (Figure II-16.)

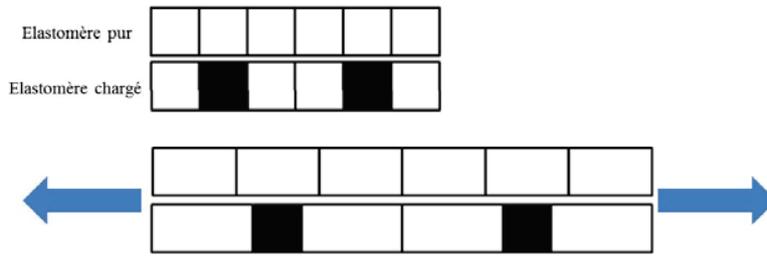


Figure II-16. Schéma de l'amplification locale des déformations de l'élastomère (zones blanches) en présence de charges rigides et indéformables (zones noires)

A cause du phénomène d'amplification des déformations, l'ajout de charge va diminuer le seuil d'extensibilité limite des chaînes (Figure II-17.)

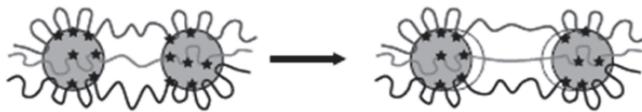


Figure II-17. Schématisation de la limite d'extensibilité des chaînes les plus courtes entre adsorbées entre deux particules

Le seuil de cristallisation sous contrainte va également être diminué par ajout de charges. Dans le cas du NR, qui a la particularité de cristalliser sous contrainte grâce à sa grande stéréorégularité, ce seuil diminue sensiblement, passant de 300% de déformation à environ 100% [34-36].

### Paramètres affectant les propriétés en traction

Le **taux de charge** est le paramètre d'ordre un pouvant affecter les propriétés en traction. La **densité de réticulation** est également connue pour influencer le comportement aux grandes déformations en diminuant le seuil d'extensibilité limite des chaînes. Enfin, l'interface charge-matrice va être déterminante dans la capacité à transmettre la contrainte à la matrice [12, 35].

### 1.6. Bilan des propriétés

Dans cette partie, les propriétés viscoélastiques des élastomères renforcés, dans le domaine linéaire et non linéaire ont été présentés. Les paramètres et modèles évoqués pour expliquer le renfort ont été exposés. L'état du réseau de charge, via les notions de dispersion et distribution est un paramètre important, pris en compte dans différents modèles de renfort, à la fois dans le domaine linéaire et non linéaire. En traction, un des paramètres pouvant expliquer l'amélioration des modules avec l'ajout de charge est la diminution du seuil d'extensibilité limite des chaînes, par amplification des déformations. L'état du réseau de charge pourrait également influencer ce seuil.

Afin de contrôler les propriétés, la compréhension de la dispersion des charges dans les élastomères semble primordiale.

## 2. La dispersion de charges dans les élastomères

### 2.1. Dispersion en mélangeur interne

De nombreuses équipes se sont attelées à l'étude de la dispersion des charges par mélangeur dans les polymères, en particulier dans les élastomères chargés noir de carbone (CB) [37-40]. Après **incorporation** des charges dans la matrice, ces dernières sont **dispersées** et **distribuées** dans l'élastomère.

La Figure II-18 présente l'évolution du couple de mélangeage en fonction du temps. Jusqu'au premier pic, l'incorporation, le broyage et le mouillage des charges a lieu. Ensuite, la viscosité du mélange diminue. La chute de couple correspondrait au début de la dispersion et distribution des charges ([38, 41, 42].)

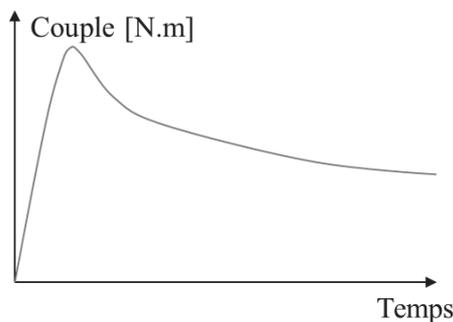


Figure II-18. Schématisation d'une courbe de mélangeage élastomères + charges, adapté de [39]

### 2.2. Mécanismes de dispersion

Le mélangeur interne offrant difficilement la possibilité de suivre la dispersion des charges, plusieurs auteurs ont étudié les mécanismes de dispersion par rhéologie-optique [40, 43-45]. Ce type de dispositif permet d'observer en continu la dispersion des charges.

A l'issue de ces travaux, différents mécanismes de dispersion des charges ont été mis en évidence, notamment : la **rupture** et l'**érosion** (Figure II-19.) La rupture correspond à un mécanisme où le granulé se rompt brutalement en gros fragments. L'érosion est un phénomène plus long et graduel, consistant en des détachements de petits fragments en surface.

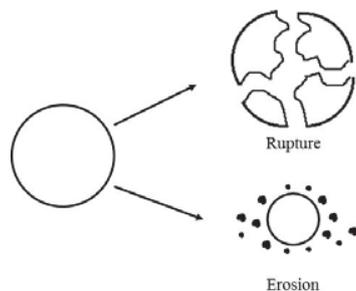


Figure II-19. Schématisation de mécanismes de rupture et d'érosion (d'après [45])

D'autre part, différentes études montrent l'**importance de la collision** entre charges dans les mécanismes de dispersion [40, 43-45]. Nous reviendrons sur cet aspect au paragraphe 2.3.4.

### 2.3. Paramètres influençant la dispersion

La dispersion d'une charge dans une matrice polymère peut être décomposée en trois étapes, se produisant de manière plus ou moins simultanées.

- Le **mouillage** de la charge par la matrice.
- La **rupture des objets** à cause des forces de cisaillement subies par le système,
- Une **éventuelle réagglomération**.

La dispersion des charges par rupture intervient quand **les forces hydrodynamiques  $F_H$ , appliquées à la charge, sont supérieures aux forces de cohésion  $F_c$  du granulé**. La rupture peut être initiée par des collisions entre charges ou par l'effet des forces hydrodynamiques de la matrice au voisinage d'agglomérats.

#### 2.3.1. Mouillage de la charge par la matrice

A cause de l'énergie de surface de la silice bien plus importante par rapport à l'élastomère, le **mouillage de la silice sur le polymère a toujours lieu** (Critère de Zisman, [46]) : la silice pourra être infiltrée par la matrice.

#### Effet thermodynamique : mouillage de la charge

Certaines études s'appuient sur l'approche thermodynamique du mouillage [47, 48] pour prédire la dispersibilité des charges dans les élastomères. Cette approche est également utilisée dans les suspensions colloïdales afin d'expliquer la meilleure dispersion des charges en présence de brosses à leur surface [49, 50].

Le mouillage d'un liquide correspond à sa capacité à s'étaler sur un substrat (liquide ou solide) en présence de vapeur, selon les tensions interfaciales solide/liquide  $\gamma_{SL}$ , solide/vapeur  $\gamma_{SV}$  et liquide/vapeur  $\gamma_{LV}$  (Figure II-20.) L'angle de contact  $\theta$ , formé à l'équilibre par le dépôt de la goutte sur le solide, au point triple solide-liquide-vapeur s'exprime selon la loi de Young-Dupré par :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (II-4)$$

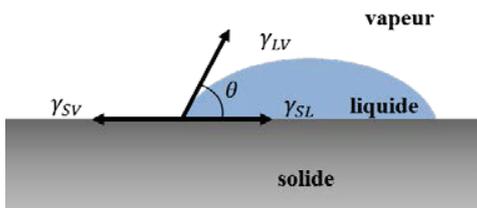


Figure II-20. Bilan des forces à l'équilibre s'appliquant au niveau de la ligne triple solide-liquide-vapeur

Un liquide qui s'étale sur la surface est considéré comme « mouillant » : cela correspond à une tension interfaciale faible entre le solide et le liquide et un angle de contact  $\theta$  petit. Au contraire, en cas de faibles interactions solide-liquide ( $\gamma_{sl}$  élevée), le liquide minimise son contact avec le solide en formant un angle: il est considéré comme « non mouillant ».

Un paramètre important dans la dispersibilité de charges solides dans une matrice élastomère est l'énergie de surface et la polarité des charges. Stöckelhuber [47] reprend l'approche d'Owens et Kaelble qui séparent la **tension de surface**  $\gamma$  en une contribution **polaire**  $\gamma^p$  et **dispersive**  $\gamma^d$ . La composante dispersive prend en compte les interactions dues aux forces de dispersion de London alors que la composante polaire inclut les interactions provenant des groupements polaires (eq. (II-5).)

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (II-5)$$

On peut définir l'énergie interfaciale entre la charge et le polymère qui l'encercle comme :

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^D \gamma_l^D} - 2\sqrt{\gamma_s^P \gamma_l^P} \quad (II-6)$$

$\gamma_s$  : énergie libre de la charge

$\gamma_l$  : énergie libre du liquide (ici la matrice)

De manière générale, l'approche thermodynamique ne prend pas en compte la contribution de l'énergie mécanique apportée par le mélangeage.

### Infiltration de la charge

L'effet de l'infiltration des charges par la matrice a été étudié, notamment par Manas-Zloczower et al. [51-53] sur des systèmes PDMS-silice (fluide newtonien.) L'infiltration de la charge peut modifier la cohésion de celle-ci et la manière dont sont transmises les forces hydrodynamiques. Les auteurs ont observé que dans les systèmes PDMS-silice, où la matrice présente de **fortes interactions avec la charge, l'infiltration totale de l'agglomérat est néfaste à sa dispersion** [51]. La taille des pores des agglomérats [44, 51, 54], la viscosité de la matrice pénétrante [40, 55] et les interactions charges-matrices [44, 56] peuvent influencer la cinétique d'infiltration de la charge par la matrice.

#### 2.3.2. Forces hydrodynamiques

La modélisation de la force hydrodynamique des particules dans les suspensions concentrées de particules est complexe. Elle dépend des contraintes visqueuses et des gradients de pression créés dans l'écoulement. Elle implique des termes liés à l'influence des particules voisines sur l'écoulement ainsi qu'aux collisions entre particules. Elle est souvent exprimée en fonction de la fraction volumique des charges et ne met donc pas en jeu la taille des particules. Le caractère viscoélastique de la matrice, ainsi que les interactions charges/matrice rendent d'autant plus difficile la prédiction de cette force.

### 2.3.2.1. Taux de charge

Plusieurs études mettent en évidence une **amélioration de la dispersion avec le taux de charge** [38, 45, 57, 58] : la taille des particules est plus faible et l'homogénéité du matériau meilleure. L'effet de la proximité d'autres charges peut avoir plusieurs conséquences :

- Un effet sur la **contrainte hydrodynamique** au voisinage de la charge,
- La présence de **phénomènes de collisions**

### 2.3.2.2. Influence des particules au voisinage sur la contrainte hydrodynamique

Si les particules ne sont pas suffisamment éloignées les unes des autres, on ne peut pas négliger les interactions entre elles. Le modèle de Krieger et Dougherty [59] qui prédit l'augmentation de la viscosité en fonction du taux de charge tient compte de manière phénoménologique de l'effet de proximité des charges entre elles. La proximité de particules génère des **contraintes locales sur les voisines**.

Roux [44] a réalisé une étude numérique permettant de mieux évaluer le passage d'une particule à proximité d'une autre sur les contraintes et la trajectoire. Les simulations ont été réalisées pour un fluide Newtonien et montrent que **lorsque les particules se rapprochent, les contraintes sont amplifiées** d'un facteur proche de 4 si les particules sont de la même taille, ou d'un facteur 2,6 si une des particules est cinq fois plus petite que sa voisine. **Ce phénomène est amplifié par le fait que l'on se trouve dans un polymère viscoélastique** : les contraintes locales autour d'une particule sont plus importantes dans le cas d'un fluide viscoélastique que pour un fluide pseudo-plastique [43].

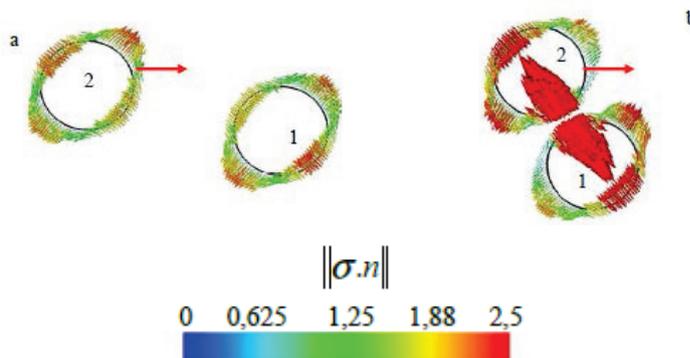


Figure II-21. Evolution des contraintes normales à la surface des particules, dans le plan. (a)  $t=1$ , (b)  $t=4,4$  [44]

### 2.3.3. Forces de cohésion

Les liaisons engagées dans la cohésion des charges sont de différentes natures, selon l'échelle où l'on se place [60] : les particules élémentaires sont unies par des liaisons covalentes, pour former des agrégats. Grâce aux forces de Van der Waals, les agrégats s'organisent en « groupes d'agrégats », eux-mêmes formant des agglomérats grâce aux liaisons hydrogènes (en raison des groupements silanols en surface.) Des ponts capillaires ou cristallins pourraient être à l'origine également de la cohésion des agglomérats [61].

Le modèle de Rumpf [62] décrivant la force de cohésion est le plus simple et le plus couramment utilisé dans la littérature. Pour un agglomérat sphérique de rayon  $R$ , composé de particules de diamètre  $D$ , la force de cohésion dépend principalement **du nombre de lien à rompre et des forces de cohésion** de ces liens (éq. (II-7)) :

$$F_c = \frac{(1 - \varepsilon)Hk}{D^3} R^3 \quad (\text{II-7})$$

$\varepsilon$  : compacité de l'agglomérat

$k$  : nombre de points de contacts entre une particule et ses voisines

$H$  : force de cohésion interparticulaires

D'autres modèles prennent en compte la structure hétérogène de l'agglomérat et notamment les branchements entre agrégats [63] ou encore le caractère fractal des agrégats [64]. Dans le cadre de notre étude, les objets à casser ont une structure hétérogène et fractale.

**La taille des particules élémentaires a une influence sur le nombre de contacts à rompre par unité de volume.**

Un autre moyen de faire varier le nombre de contacts à rompre est de jouer sur la **compacité des objets à rompre**. Tanahashi [65, 66] a synthétisé différentes silices sphériques, présentant des compacités différentes, en changeant les paramètres de synthèse (pH, addition de KBr.) Il obtient ainsi des arrangements de particules différentes, allant de l'empilement compact à des empilements désordonnés (Figure II-22) : le nombre de contact à rompre par unité de volume augmente avec la compacité.

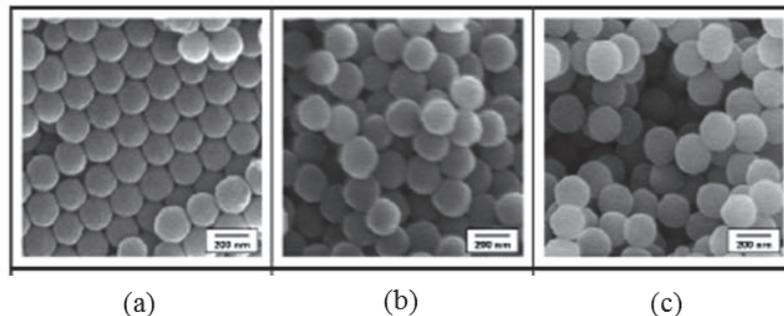


Figure II-22. Observations MEB d'agglomérats de silice. Différentes compacités sont obtenues selon les conditions de synthèse [66]

L'auteur montre par la suite une **relation directe entre la diminution de la compacité des agglomérats et l'amélioration de la dispersion.**

Il est couramment observé et accepté que l'ajout d'un agent de surface permet une amélioration de la dispersion dans les matrices types NR ou SBR [12, 57, 67-71]. Cependant, l'origine du rôle de ces traitements de surface sur les mécanismes de dispersion fait encore débat dans la littérature. Des auteurs postulent pour une diminution de la cohésivité de la silice via l'écrantage des groupements silanols [58, 67, 72], mais récemment, Boudimbou [43] a argumenté

que l'agent de recouvrement n'avait pas d'effet sur la cohésion des charges et donc sur les premiers mécanismes de dispersion.

### 2.3.4. Collisions charges-charges

Les études rhéo-optiques ont permis de mettre en évidence l'importance des collisions charges-charges sur les mécanismes de dispersion [40, 43-45] notamment lorsque le taux de charge est important. La collision peut faire partie des mécanismes de dispersion : un agglomérat peut être pris en étau entre deux autres. Sinon, en cas de simple collision, on observe plutôt des phénomènes d'érosion.

La théorie de la « **population balance** » prend en compte la compétition statistique entre la rupture des agrégats et leur reformation, dues aux collisions [73]. La réagglomération dépend donc de :

- **L'efficacité des collisions**, c'est-à-dire le ratio entre le nombre d'objets provenant de collisions sur le nombre total de collisions,
- **La fréquence de ces collisions.**

L'augmentation de la concentration en charge permet d'augmenter la probabilité de collision. Smoluchowsky [74] définit la fréquence de collision comme :

$$f_{coll} = \frac{32}{3} \dot{\gamma} R^2 n^* = \frac{32}{4\pi} \dot{\gamma} \Phi \quad (II-8)$$

avec :

$$n^* : \text{nombre de particules par unité de volume } n^* = \frac{3\Phi}{4\pi R^3}$$

$\dot{\gamma}$  : taux de cisaillement de la matrice

$\Phi$  : concentration volumique de charges

$R$  : rayon des particules

## Conclusion du chapitre

Lors de cette partie bibliographique, nous avons introduit les concepts de base intervenant dans la dispersion d'une charge.

Il est bien mis en évidence dans la littérature que la dispersion de la silice dépend de la **compétition entre les forces cohésives des charges à rompre et les forces hydrodynamiques appliquées au milieu**. En première approximation, des modèles permettent de prédire les forces de cohésion et hydrodynamiques mais le caractère inhomogène et fractal des agglomérats à rompre n'est pas pris en compte. Plusieurs paramètres matériaux ont été identifiés comme pouvant intervenir dans le processus de dispersion de la silice. Leur impact relatif ainsi que le rôle des interactions charges-matrice dans la dispersion n'est pas clairement identifié.

L'ajout de charges dans les élastomères a une forte influence sur leur comportement viscoélastique, en induisant notamment un comportement non linéaire des élastomères chargés (Effet Payne), dont l'origine est toujours sujet à discussion dans la littérature. L'évolution des propriétés est liée principalement au taux de charge, à la dispersion de la charge et aux interactions charges-matrice. Des études sur systèmes modèles polymère-silices sphériques montrent notamment l'importance de la distribution des charges sur les propriétés viscoélastiques. Cependant, l'impact relatif de la dispersion des charges et de leurs interactions avec l'élastomère n'est pas clairement identifié, puisque de nombreuses études proposent de moduler la dispersion via le changement de formulation et que ces deux paramètres sont étroitement liés. Aux grandes déformations, l'ajout de charges permet d'améliorer les propriétés en traction. La présence de charges rigides entraîne une amplification locale des déformations causant une augmentation des contraintes aux grandes déformations. Les propriétés en traction sont fortement liées à la capacité du matériau à transmettre les contraintes à la matrice via l'interface silice-matrice.

**Dans ce contexte, l'objectif de cette étude est d'identifier les leviers influençant la dispersion de la silice grâce à une étude systématique des différents paramètres. Dans un second temps, il s'agira d'étudier l'impact relatif de la dispersion des charges et des interactions charges-matrice sur les propriétés viscoélastiques et mécaniques des élastomères chargés.**

## Références bibliographiques

- [1] Manas-Zloczower, I., *Analysis of mixing in polymer processing equipment*. Rheology Bulletin, 1997. **66**(1): p. 5-8.
- [2] Guth, E. and O. Gold, *On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspensions*. Physical Review, 1938. **53**
- [3] Jouault, N., et al., *Well-Dispersed Fractal Aggregates as Filler in Polymer-Silica Nanocomposites: Long-Range Effects in Rheology*. Macromolecules, 2009. **42**: p. 2031-2040.
- [4] Galindo - Rosales, F.J., P. Moldenaers, and J. Vermant, *Assessment of the dispersion quality in polymer nanocomposites by rheological methods*. Macromolecular Materials and Engineering, 2011. **296**(3 - 4): p. 331-340.
- [5] Moll, J.F., et al., *Mechanical Reinforcement in Polymer Melts Filled with Polymer Grafted Nanoparticles*. Macromolecules, 2011. **44**(18): p. 7473-7477.
- [6] Medalia, A.I., *Electrical conduction in carbon black composites*. Rubber Chemistry and Technology, 1986. **59**(3): p. 432-454.
- [7] Medalia, A.I., *Effective Degree of Immobilization of Rubber Occluded within Carbon Black Aggregates*. Rubber Chemistry and Technology, 1972. **45**(5): p. 1171-1194.
- [8] Quemada, D., *Rheological modelling of complex fluids. I. The concept of effective volume fraction revisited*. The European Physical Journal - Applied Physics, 1998. **1**(1): p. 119-127.
- [9] Donnet, J.-B. and E. Custodero, *Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers*, in *The Science and Technology of Rubber*, J.E. Mark, Erman, B., Eirich, F.R. , Editor. 2005. p. 367.
- [10] Wang, M.J., *Effect of polymer-filler interaction and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates*. Rubber Chemistry and Technology, 1998. **71**(3): p. 520-589.
- [11] Long, D. and F. Lequeux, *Heterogeneous dynamics at the glass transition in van der Waals liquids, in the bulk and in thin films*. European Physical Journal E, 2001. **4**: p. 371-387.
- [12] Ramier, J., *Comportement mécanique d'élastomères chargés, influence de l'adhésion charge-polymère, influence de la morphologie*, Thèse de doctorat Lyon: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004, 272 pp.
- [13] Wolff, S., M.-J. Wang, and E.-H. Tan, *Filler-Elastomer Interactions. Part VII. Study on Bound Rubber*. Rubber Chemistry and Technology, 1993. **66**(2): p. 163-177.
- [14] Payne, A.R., *The dynamic properties of carbon black loaded natural rubber vulcanizates, part II*. Journal of Applied Polymer Science, 1962. **62**(21): p. 368-372.
- [15] Clément, F., *Etude des mécanismes de renforcement dans les réseaux de polydiméthylsiloxane charges silice*, Thèse de Doctorat, Paris: Université Paris VI, 1999, 354 pp.

- [16] Clément, F., L. Bokobza, and L. Monnerie, *Investigation of the Payne Effect and its Temperature Dependence on Silica-Filled Polydimethylsiloxane Networks. Part I: Experimental Results*. Rubber Chemistry and Technology, 2005. **78**(2): p. 211-231.
- [17] Kraus, G., *Mechanical losses in Carbon Black filled rubbers*. Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposia, 1984. **39**: p. 75-92.
- [18] Ramier, J., et al., *Payne effect in silica-filled styrene-butadiene rubber: Influence of surface treatment*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2007. **45**(3): p. 286-298.
- [19] Vieyres, A., *Influence of filler/polymer interface on reinforcement, strain induced crystallization and tear resistance in reinforced natural rubber* Thèse de Doctorat, Lyon: Université Claude Bernard - Lyon I, 2012, 283 pp.
- [20] Grau, P., *Etude de la structuration de mélanges d'élastomères chargés silice ; impact sur leurs propriétés dissipatives et de renfort*, Thèse de Doctorat, Lyon: Université Claude Bernard - Lyon I, 2014, 236 pp.
- [21] Medalia, A., *Selecting carbon blacks for Dynamic properties*. Rubber World, 1973. **168**: p. 49.
- [22] Reuvekamp, L.A.E.M., et al., *Effects of Time and Temperature on the Reaction of Tespt Silane Coupling Agent During Mixing with Silica Filler and Tire Rubber*. Rubber Chemistry and Technology, 2002. **75**(2): p. 187-198.
- [23] Montes, H., et al., *Particles in model filled rubber: Dispersion and mechanical properties*. European Physical Journal E, 2010. **31**: p. 263-268.
- [24] Kraus, G., *Reinforcement of elastomers by carbon black*. Rubber Chemistry and Technology, 1978. **51**(2): p. 297-321.
- [25] Huber, G., V. T.A., and G. Heinrich, *Universal properties in the dynamical deformation of filled rubbers*. Journal of Physics : Condensed Matter, 1996. **8**(29): p. 409-412.
- [26] Maier, P.G. and D. Göritz, *Molecular interpretation of the Payne effect*. K GK-Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 1996. **49**(1): p. 18-21.
- [27] Wolff S, et al., *Silane modified silicas*. European Rubber Journal, 1994. **16**: p. 16-19.
- [28] Sternstein, S.S. and A.-J. Zhu, *Reinforcement Mechanism of Nanofilled Polymer Melts As Elucidated by Nonlinear Viscoelastic Behavior*. Macromolecules, 2002. **35**(19): p. 7262-7273.
- [29] Berriot, J., et al., *Evidence for the shift of the glass transition near the particles in silice-filled elastomers*. Macromolecules, 2002. **35**(26): p. 9756-9762.
- [30] Berriot, J., et al., *Gradient of glass transition temperature in filled elastomers*. EPL (Europhysics Letters), 2003. **64**(1): p. 50.
- [31] Dequidt, A., et al., *Mechanical properties of thin confined polymer films close to the glass transition in the linear regime of deformation: Theory and simulations*. The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics, 2012. **35**(7): p. 1-22.

- [32] Long, D. and P. Sotta, *Nonlinear and plastic behavior of soft thermoplastic and filled elastomers studied by dissipative particle dynamics*. *Macromolecules*, 2006. **39**: p. 6282-6297.
- [33] Papon, A., et al., *Solid particles in an elastomer matrix: impact of colloid dispersion and polymer mobility modification on the mechanical properties*. *Soft Matter*, 2012. **8**(15): p. 4090-4096.
- [34] Chenal, J.M., et al., *Parameters governing strain induced crystallization in filled natural rubber*. *Polymer*, 2007. **48**(23): p. 6893-6901.
- [35] Gabrielle, B., *Etude du renforcement et de la résistance à la propagation d'entaille dans les élastomères renforcés*, Thèse de doctorat, Lyon: Université Claude Bernard - Lyon I, 2010, 219 pp.
- [36] Trabelsi, S., P.A. Albouy, and J. Rault, *Stress induced crystallization around a crack tip in natural rubber*. *Macromolecules*, 2002. **35**(27): p. 10054-10061.
- [37] Dizon, E.S., A.E. Hicks, and V.E. Chirico, *The effect of carbon black parameters on the fatigue life of filled rubber compounds*. *Rubber Chemistry and Technology*, 1974. **47**: p. 231-249.
- [38] Cotten, G.R., *Mixing of Carbon Black with Rubber I. Measurement of Dispersion Rate by Changes in Mixing Torque*. *Rubber Chemistry and Technology*, 1984. **57**(1): p. 118-133.
- [39] Cotten, G.R., *Mixing of Carbon Black with Rubber. II. Mechanism of Carbon Black Incorporation*. *Rubber Chemistry and Technology*, 1985. **58**(4): p. 774-784.
- [40] Collin, V., *Etude rhéo-optique des mécanismes de dispersion du noir de carbone dans des élastomères*, Thèse de Doctorat, Sophia Antipolis: Ecole des Mines de Paris, 2004, 226 pp.
- [41] Boonstra, B.B. and A.I. Medalia, *Effect of Carbon Black Dispersion on the Mechanical Properties of Rubber Vulcanizates*. *Rubber Chemistry and Technology*, 1963. **36**(1): p. 115-142.
- [42] Campanelli, J.R., et al., *Dispersion, temperature and torque models for an internal mixer*. *Polymer Engineering & Science*, 2004. **44**(7): p. 1247-1257.
- [43] Boudimbou, I., *Mécanismes élémentaires de dispersion de charges de silice dans une matrice élastomère*, Thèse de Doctorat, Sophia Antipolis: Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011, 206 pp.
- [44] Roux, C., *Caractérisation in-situ des mécanismes de dispersion de la silice dans une matrice élastomère soumise à un cisaillement*, Thèse de doctorat, Sophia Antipolis: Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008, 183 pp.
- [45] Seyvet, O., *Etude rhéoptique de l'imprégnation et de la dispersion d'agglomérats de silice en suspension dans des polymères*, Thèse de Doctorat, Sophia Antipolis: Ecole des Mines de Paris, 1999, 193 pp.
- [46] de Gennes, P.-G., et al., *Gouttes, bulles, perles et ondes*. 2002: Belin Paris.
- [47] Stöckelhuber, K.W., et al., *Contribution of physico-chemical properties of interfaces on dispersibility, adhesion and flocculation of filler particles in rubber*. *Polymer*, 2010. **51**(9): p. 1954-1963.
- [48] Stöckelhuber, K.W., et al., *Impact of Filler Surface Modification on Large Scale Mechanics of Styrene Butadiene/Silica Rubber Composites*. *Macromolecules*, 2011. **44**(11): p. 4366-4381.

- [49] Hasegawa, R., Y. Aoki, and M. Doi, *Optimum graft density for dispersing particles in polymer melts*. *Macromolecules*, 1996. **29**: p. 6656-6662.
- [50] Kumar, S.K., et al., *Nanocomposites with Polymer Grafted Nanoparticles*. *Macromolecules*, 2013. **46**(9): p. 3199-3214.
- [51] Bohin, F., Manas-Zloczower, I., *Penetration of silicone polymers into silica agglomerates and its influence on dispersion mechanism*. *Rubber Chemistry and Technology*, 1994. **67**(4)
- [52] Bohin, F., Manas-Zloczower, I., Feke, D.L. , *Kinetics of dispersion for sparse agglomerates in simple shear flows Application to silica agglomerates in silicone polymers*. *Chemical Engineering Science*, 1996. **51**(23)
- [53] Gopalkrishnan, P., I. Manas-Zloczower, and D.L. Feke, *Effect of morphology and extent of infiltration on the cohesivity and dispersion mechanisms of particle agglomerates*. *Chemical Engineering Science*, 2007. **62**(14): p. 3740-3747.
- [54] Yamada, H., I. Manas-Zloczower, and D. Feke, *Observation and analysis of the infiltration of polymer liquids into carbon black agglomerates*. *Chemical engineering science*, 1998. **53**(11): p. 1963-1972.
- [55] Yamada, H., I. Manas-Zloczower, and D. Feke, *The influence of matrix viscosity and interfacial properties on the dispersion kinetics of carbon black agglomerates*. *Rubber chemistry and technology*, 1998. **71**(1): p. 1-16.
- [56] Scurati, A., I. Manas-Zloczower, and D.L. Feke, *Influence of Powder Surface Treatment on the Dispersion Behavior of Silica into Polymeric Materials*. *Rubber Chemistry and Technology*, 2002. **75**(4): p. 725-737.
- [57] Lapra, A., *Caractérisation moléculaire et propriétés mécaniques des réseaux élastomères SBR renforcés par la silice*, Thèse de Doctorat, Paris: UPMC Paris, 1999, 334 pp.
- [58] Vincent, F., *Mécanismes de dispersion de suspensions concentrées de silices nanométriques dans un élastomère : impact de la stratégie de mélange sur l'efficacité et la cinétique de dispersion*, Thèse de Doctorat, Saint Etienne: Université Jean Monet, 2011, 291 pp.
- [59] Kriger, I. and T. Dougherty, *A Mechanism for NonNewtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres*. *Transactions of The Society of Rheology (1957-1977)*, 1959. **3**: p. 137-152.
- [60] Iler, R.K., *The Chemistry of Silica*. 1979, New York: John Wiley and Sons Eds. 866pp.
- [61] Soulié, F., et al., *Effect of the crystallization of a solute on the cohesion in granular materials*. *Powder Technology*, 2007. **175**(1): p. 43-47.
- [62] Rumpf, H., in *Agglomeration*. 1962: New York. p. 379-417.
- [63] Horwatt, S.W., D.L. Feke, and I. Manas-Zloczower, *The influence of structural heterogeneities on the cohesivity and breakup of agglomerates in simple shear flow*. *Powder Technology*, 1992. **72**(2): p. 113-119.
- [64] Zaccone, A., et al., *Breakup of dense colloidal aggregates under hydrodynamic stresses*. *Physical Review E*, 2009. **79**(6): p. 061401.

- [65] Tanahashi, M., *Development of Fabrication Methods of Filler/Polymer Nanocomposites: With Focus on Simple Melt-Compounding-Based Approach without Surface Modification of Nanofillers*. Materials, 2010. **3**(3): p. 1593-1619.
- [66] Tanahashi, M., et al., *Silica/Perfluoropolymer nanocomposites fabricated by direct melt-compounding: a novel method without surface modification on nano-silica*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2007. **7**(7): p. 2433-2442.
- [67] Ansarifar, A., H.P. Lim, and R. Nijhawan, *Assessment of the effect of a bifunctional organosilane on the bound rubber and properties of some natural rubber compounds*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2004. **24**(1): p. 9-22.
- [68] Sae Oui, P., U. Thepsuwan, and K. Hatthapanit, *Effect of curing system on reinforcing efficiency of silane coupling agent*. Polymer Testing, 2004. **23**(4): p. 397-403.
- [69] Sae-Oui, P., et al., *Comparison of reinforcing efficiency between Si-69 and Si-264 in an efficient vulcanization system*. Polymer Testing, 2005. **24**(4): p. 436-446.
- [70] Sae-Oui, P., et al., *Roles of silane coupling agents on properties of silica-filled polychloroprene*. European Polymer Journal, 2006. **42**(3): p. 479-486.
- [71] Lopez, B.L., et al., *Use of mesoporous silica as a reinforcing agent in rubber compounds*. e-Polymers, 2005. **5**(1): p. 182-194.
- [72] Hasse, A., Klockmann, O., Wehmeier, A., Lunginsland, H.-D., Koln, *Influence of the amount of polysulfane silanes on the crosslinking density of silica-filled rubber compounds*. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2002. **55**: p. 236-243.
- [73] Taboada-Serrano, P., et al., *Modeling aggregation of colloidal particles*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2005. **10**(3-4): p. 123-132.
- [74] Smoluchowski, M.v., *Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen*. Zeitschrift fuer physikalische Chemie, 1917. **92**: p. 129-168.

## Chapitre III.

# Matériaux et techniques expérimentales

---

Ce chapitre décrit dans un premier temps les matériaux et formulations employées. Différents élastomères, silices et agent de surface ont été utilisés, afin de pouvoir étudier l'influence des paramètres thermodynamiques et physico-chimiques, sur les états de dispersion et propriétés. Dans un second temps, nous présentons les techniques expérimentales utilisées pour la mise en œuvre et la caractérisation des matériaux. Nous commencerons par décrire le procédé de mélangeage puis nous aborderons les techniques de caractérisation concernant : la dispersion, les propriétés viscoélastiques, mécaniques, pour finir avec le suivi de propagation de fissure en fatigue et usure par glissement, deux propriétés d'usage des pneumatiques. La caractérisation de la dispersion et l'analyse des images ainsi que sur le suivi de propagation de fissure en fatigue ont fait l'objet d'un travail de développement de technique et d'une réflexion particulière au cours de cette thèse.

---

## Table des matières

Chapitre III.....	47
1. Matériaux de l'étude.....	50
1.1. Matrices élastomères.....	50
1.1.1. Caoutchouc Naturel (NR) [1] .....	50
1.1.2. Caoutchouc Styrène Butadiène (SBR) [4].....	51
1.1.3. Caoutchouc Naturel Epoxydé (ENR) [1] .....	51
1.2. Système de renfort .....	52
1.2.1. Noir de carbone (CB) [8] .....	52
1.2.2. Silice précipitée.....	53
1.2.2.1. Présentation .....	53
1.2.2.2. Propriétés de la silice .....	53
1.2.2.3. Caractéristiques des silices Solvay utilisées .....	54
1.3. Agents d'interface silice/matrice.....	56
1.3.1. Agent de recouvrement : C8 (OCTEO) .....	57
1.3.2. Agent de couplage : TESPT.....	57
1.4. Additifs [20] .....	58
1.4.1. Agents protecteurs .....	58
1.4.2. Agents de vulcanisation [21] .....	58
1.4.3. Bilan .....	59
1.5. Formulations.....	60
1.5.1. Série A.....	60
1.5.2. Série B .....	61
2. Mise en œuvre des mélanges.....	61
2.1. Le mélangeur interne.....	61
2.1.1. Protocole de mise en œuvre.....	62
2.1.1.1. 1 <sup>ère</sup> phrase (NP1) .....	62
2.1.1.2. 2 <sup>nde</sup> phrase (NP2) .....	64
2.2. Accélération sur cylindres .....	64
2.3. Vulcanisation .....	65
2.4. Détails des différentes procédures employées en mélangeur interne.....	65

2.4.1.	Mélange par voie standard « One Pot » (OP).....	65
2.4.2.	Mélange par voie séquencée « MasterBatch » (MB).....	65
3.	Techniques de caractérisations.....	66
3.1.	Caractérisation de la macro-dispersion .....	67
3.2.	Caractérisation de la micro-dispersion .....	67
3.2.1.	Méthodes existantes.....	67
3.2.1.1.	Caractérisations directes .....	67
3.2.1.2.	Caractérisations indirectes .....	69
3.2.2.	Développement d'une nouvelle méthode d'observation et analyse d'image .....	70
3.2.2.1.	Technique d'observation [49] .....	70
3.2.2.2.	Exploitation des images : grandeurs associées .....	73
3.3.	Mesures de la densité de réticulation.....	75
3.4.	Propriétés viscoélastiques.....	75
3.4.1.	Caractérisation dans le domaine linéaire par Analyse Mécanique Dynamique (DMA, Dynamical Mechanical Analysis) .....	75
3.4.2.	Caractérisation dans le domaine non linéaire en fondu : DMDR .....	76
3.4.3.	Domaine non linéaire sur les réticulés : effet Payne .....	76
3.5.	Autres propriétés mécaniques.....	77
3.5.1.	Traction.....	77
3.5.2.	Dureté Shore A .....	77
3.6.	Développement d'un dispositif de suivi de propagation de fissure.....	77
3.6.1.	Dispositif expérimental .....	77
3.6.2.	Géométrie de test utilisée.....	78
3.6.3.	Déroulement de l'essai .....	78
3.6.3.1.	Paramètres de tests .....	78
3.6.3.2.	Méthode tri-modale .....	78
3.6.3.3.	Déroulement de l'essai .....	79
3.6.4.	Calcul de la vitesse de propagation de fissure.....	80
3.7.	Caractérisation de l'usure par tribomètre rotatif.....	80
	Références bibliographiques.....	82

## 1. Matériaux de l'étude

### 1.1. Matrices élastomères

#### 1.1.1. Caoutchouc Naturel (NR) [1]

Le NR est un élastomère d'origine naturelle, issu de la coagulation du latex récolté sur *l'hévéa Brasiliensis*. Il est constitué à 95% de motifs isoprènes (Figure III-1.) 99% des monomères sont de configuration 1,4 cis. Cette stéréorégularité exceptionnelle permet au caoutchouc naturel de cristalliser au repos à des températures inférieures à 0°C [2] et sous étirement à température ambiante, ce qui lui confère de bonnes propriétés mécaniques.

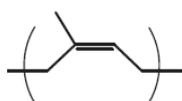


Figure III-1. Formule topologique de l'isoprène, monomère du caoutchouc naturel

Le Tableau III-1 indique la composition moyenne du NR [1].

Tableau III-1. Composition moyenne du NR [3]

Composant	Teneur maximale (% <sub>wt</sub> )
Polyisoprène	94
Extrait acétonique	2.5
Protéines	2.5
Cendres	0.3
Matière volatile	0.5

Pour des raisons d'approvisionnement, deux grades de NR ont été utilisés :

Pour l'étude des états de dispersion (Chapitre IV), puis des propriétés viscoélastiques, mécaniques et d'usure (Chapitre V et VI) :

- **NR CV 60** (« Controlled Viscosity » : viscosité contrôlée) : le NR peut subir un durcissement au cours de son stockage, dû à des réactions de réticulation impliquant des groupes carbonyles présents dans les chaînes. Pour éviter cela, de faibles quantités de sels d'hydroxylamine peuvent être ajoutés avant la coagulation du latex.

Tableau III-2. Caractéristiques du NR CV 60 [3]

Tg <sup>1</sup> [°C]	Masse moléculaire <sup>2</sup> [g.mol <sup>-1</sup> ]
-65	1 000 000

Pour l'étude des propriétés de propagation de fissure principalement (Chapitre VI) :

- **NR SMR 5L** (« Standard Malaysian Rubber ») : il est issu de la production malaysienne. Son taux d'impureté est de 5%.

### 1.1.2. Caoutchouc Styène Butadiène (SBR) [4]

Le SBR est un caoutchouc synthétique composé aléatoirement de motifs styrènes, 1,4 butadiènes (cis et trans) et 1,2 vinyls (respectivement représentés par  $x$ ,  $y$ , et  $z$  Figure III-2.) Les propriétés du SBR, notamment sa  $T_g$ , dépendent fortement du ratio de ses monomères. Les niveaux d'interactions charges-matrices peuvent dépendre de ce dernier : certaines études rapportent qu'un haut taux de fonctions vinyles serait favorable aux fortes interactions avec la silice [5].

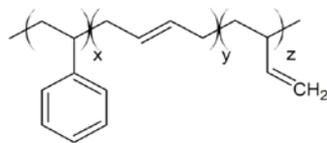


Figure III-2. Formule topologique du SBR

Le **grade SBR PBR 4041** de Lanxess, dont les caractéristiques physico-chimiques sont rappelées Tableau III-3 se compose de 25% de motifs styrènes, 50% de groupements vinyls et 25% de fonctions butadiènes.

Tableau III-3. Caractéristiques du SBR PBR 4041 [3]

Tg <sup>1</sup> [°C]	Masse moléculaire [g.mol <sup>-1</sup> ]
-21	500 000

### 1.1.3. Caoutchouc Naturel Epoxydé (ENR) [1]

L'ENR est issu du latex du NR, après modification par l'acide performique. Les groupes époxy sont distribués de manière aléatoire le long de la chaîne de NR mais la stéréorégularité cis-1,4 est conservée. Le taux d'époxydation peut varier de 10 à 75%<sub>mol</sub>. Cet élastomère a été développé pour palier la mauvaise perméabilité du NR à l'air et améliorer la résistance aux huiles. Des interactions fortes peuvent s'établir entre les groupements époxy (polaires) et les fonctions silanols de la silice, néanmoins, la nature de ces interactions (liaisons covalentes ou hydrogènes) est encore en discussion dans la littérature [6, 7].

<sup>1</sup> Température de transition vitreuse ( $T_g$ ) mesurée par MDSC (DSC Q2000, TA Advance)

<sup>2</sup> Masse moléculaire mesurée en GPC (département analyse Solvay)

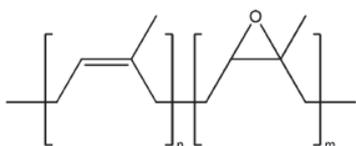


Figure III-3. Formule topologique de l'ENR

Le grade **ENR25** (25%<sub>mol</sub> de groupes époxy) est utilisé dans l'étude. Le Tableau III-4 récapitule ses caractéristiques physico-chimiques.

Tableau III-4. Caractéristiques de l'ENR25 [3]

$T_g^1$ [°C]	Masse moléculaire [g.mol <sup>-1</sup> ]
-42	500 000

## 1.2. Système de renfort

Deux types de charges ont été utilisés dans le cadre de notre étude : le noir de carbone et la silice de précipitation, fournie par Solvay.

### 1.2.1. Noir de carbone (CB) [8]

Le noir de carbone (CB) est la charge traditionnelle utilisée dans les pneumatiques, jusqu'à l'apparition des « pneus verts » développés par Michelin dans les années 1990. Il résulte de la combustion incomplète ou de la décomposition thermique d'hydrocarbures liquides ou gazeux sous conditions contrôlées (résidus pétroliers lourds, huile de pétrole...) Afin de pouvoir étudier l'influence du type de charge, nous avons choisi un CB aux caractéristiques de taille et de surface spécifique très proches de la silice Z1165 : le N234 (Tableau III-5.)

Tableau III-5. Caractéristiques du N234

CTAB [m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ]	Diamètre moyen d'un agrégat [nm]
119	90

Les observations microscopiques du CB ont mis en évidence une structure en oignon [9], dont les bords des sites graphitiques sont des sites de hautes énergies [10]. Ils sont considérés comme étant à l'origine des nombreuses interactions entre l'élastomère et les charges, conduisant notamment à de bonnes propriétés de renfort.

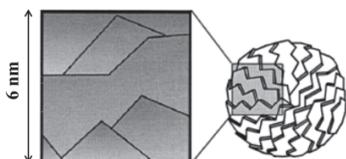


Figure III-4. Schématisation d'une particule de CB [9]

## 1.2.2. Silice précipitée

### 1.2.2.1. Présentation

La silice utilisée est obtenue par précipitation d'une solution de silicate de sodium (produit de la réaction entre le sable et le carbonate de sodium) en présence d'acide sulfurique : du silicate vitreux est formé. Puis, une réaction de précipitation entre une solution de silicate de sodium et d'acide sulfurique vient former la silice. Les étapes de filtration, lavage, séchage du « gâteau » dans un atomiseur donnent à la silice sa forme finale. Les propriétés morphologiques, physico-chimiques de la silice (structure, surface spécifique, activité de surface) sont contrôlées par les conditions opératoires de la réaction de précipitation.

### 1.2.2.2. Propriétés de la silice

Il convient de définir différentes caractéristiques des charges, qui seront par la suite étudiées dans les mélanges.

#### Propriétés morphologiques [11]

La silice précipitée a une structure multi-échelle composée de **particules élémentaires** qui forment des **agrégats** indestructibles. Ces agrégats s'agglomèrent lors de l'étape de séchage.

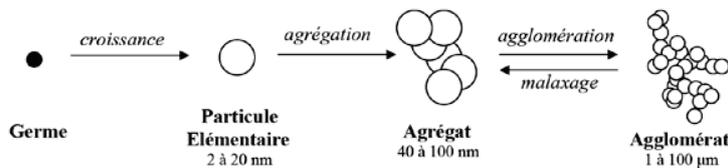


Figure III-5. Structure multi-échelle de la silice

La **surface spécifique** correspond à l'aire de contact entre la charge et l'élastomère, à volume de charge constant. Elle est inversement proportionnelle à la taille des particules élémentaires. Ainsi, plus la surface spécifique est élevée, plus la quantité d'interface entre la charge et l'élastomère est importante. La surface spécifique se détermine par CTAB<sup>3</sup> ou BET<sup>4</sup>.

La **compacité** correspond à la manière dont les particules élémentaires s'empilent, pour former un agrégat ou un agglomérat. Plus la charge a une faible compacité, plus le nombre de contacts entre les agrégats est faible : les agglomérats formés sont moins cohésifs.

La Figure III-6 illustre les notions de surface spécifique et compacité.

<sup>3</sup> Les mesures de surface spécifique par CTAB consistent en l'adsorption de Cetyl Triethyl Ammonium Bromide.

<sup>4</sup> Les mesures de surface spécifique par BET consistent en l'adsorption de Nitrogène (Brunauer-Emmett-Teller Theory)

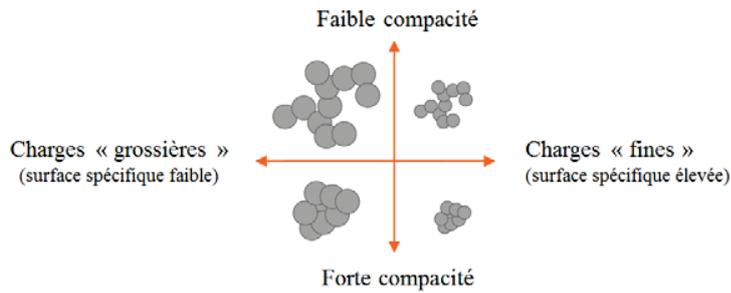


Figure III-6. Illustration des notions de surface compacité et de structure, d'après [12]

### 1.2.2.3. Caractéristiques des silices Solvay utilisées

#### Influence de la compacité :

Les silices Hautement Dispersible (HDS) Solvay se distinguent des silices dites conventionnelles par, entre autre, une plus faible compacité de leurs agglomérats : un agglomérat de silice conventionnelle est notamment plus compact. La **silice conventionnelle** Z185Gr et la **silice hautement dispersible** Z1165MP de la gamme Zeosil ont été choisies pour étudier l'influence de la compacité des charges sur la dispersion. Elles ont des surfaces spécifiques proches (Tableau III-6) et on considère également que leur chimie de surface est proche.

Tableau III-6. Caractéristiques physico-chimiques des silices Z185Gr et Z1165MP. Données Solvay

Caractéristiques	Z185Gr	Z1165 MP
Surface spécifique CTAB [m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ]	168	160
Surface spécifique BET [m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ]	176	165

Afin de caractériser la cohésivité des silices, des mesures de fragmentation sous ultrasons dans l'eau ont été réalisées (granulomètre laser, Malvern Instrument, 900W.) Cette technique avait été mise au point lors de la thèse de Dumas [13], lors de son étude de la fragmentation des silices (Z1165 MP notamment.) La Figure III-7 présente les distributions en taille des silices Z185 et Z1165, prélevées à différents temps lors de la caractérisation de leur cohésivité par ultrasons. La Z1165 étant sous forme de micro perle et la Z185 sous forme de granulé, on commence la comparaison des distributions de taille à t=2min (Figure III-7 (a)), le temps de s'affranchir des différences de mise en forme entre les deux silices. A t=6min (Figure III-7 (b)), la Z1165 a commencé à se désagglomérer et la plupart de ses particules font 500nm. Leurs tailles se rapprochent de celle des agrégats alors que la Z185 est toujours proche de sa taille initiale. De ce fait, **on peut dire que la Z1165 est moins cohésive que la Z185**. Notons qu'au bout de 24 min de test (Figure III-7 (c)), les deux silices se sont complètement désagglomérées (il ne reste plus de gros objets.)

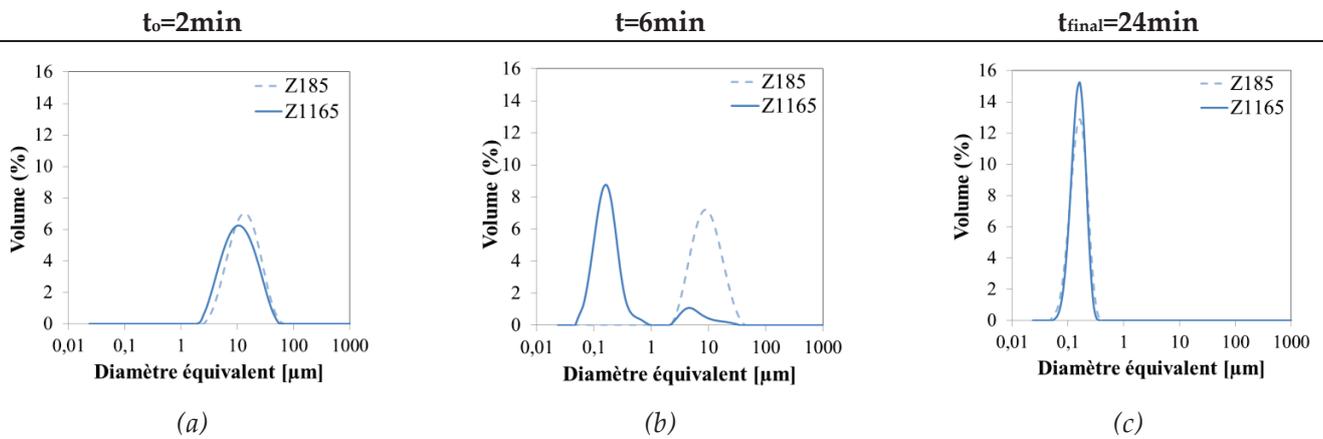


Figure III-7. Caractérisation par ultrasons des silices Z185 et Z1165 (données Solvay), distribution des tailles à  $t=2\text{min}$  (a),  $t=5.1\text{min}$  (b),  $t_{\text{final}}=30.1\text{min}$  (c)

La silice conventionnelle Z185 est sous forme de **granulé**, la hautement dispersible Z1165 sous forme de **micro-perle (MP)**. Dumas [13] et Boudimbou [14] ont mis en évidence une structure cœur-coquille sur la micro-perle : le cœur a une compacité moins importante que la peau (« croûte » de 3-4µm d'épaisseur.)

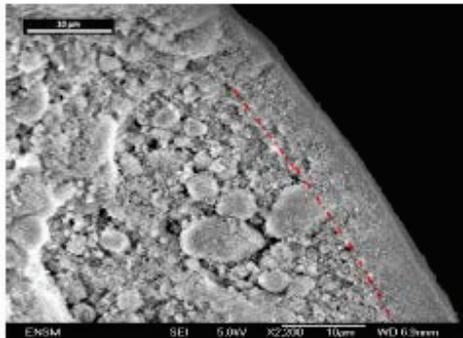


Figure III-8. Image MEB-FEG de Z1165MP [13]

### Influence de la surface spécifique

Afin de faire varier ce paramètre, les mélanges ont été renforcés avec de la silice Z1085Gr ou Z1165MP. Ces silices font toutes les deux partie de la gamme des silices hautement dispersibles Zeosil. Leurs caractéristiques physico-chimiques sont rappelées Tableau III-7. La Z1085Gr se présente sous forme de **granulés**.

Tableau III-7. Caractéristiques physico-chimiques des silices Z1085Gr et Z1165MP. Données Solvay

Caractéristiques	Z1085Gr	Z1165 MP
Surface spécifique CTAB [ $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ]	80	160
Surface spécifique BET [ $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ]	85	165
Diamètre moyen d'un agrégat [nm]	100	50

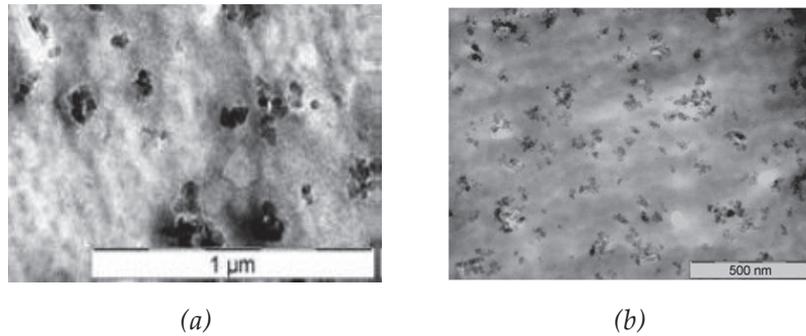


Figure III-9. Images MET de dispersion de silices Z1085 Gr (a) et Z1165 MP (b) dans le NR (département analyse Solvay)

La Figure III-10 présente les distributions en taille des silices Z1085 et Z1165, prélevées à différents temps lors de la caractérisation de leur cohésivité par ultrasons. La silice Z1085 se présentant sous forme de poudre pour ce test et la Z1165 sous forme de micro perle, la comparaison des tailles initiales est difficile (Figure III-10 (a.)) En revanche, on note qu'on arrive plus rapidement aux dimensions caractéristiques des agrégats avec la Z1085 qu'avec la Z1165 (Figure III-10 (b.)) Les agglomérats de quelques micromètres avec la Z1085 qu'il reste au bout de 30.4 minutes (Figure III-10 (c)) pourraient provenir d'une réagglomération des objets rompus au cours du test. Par sa plus petite taille en particules, la Z1165 a plus de contacts entre agrégats à rompre, cependant, on ne sait pas si les forces de cohésion sont équivalentes entre les deux silices.

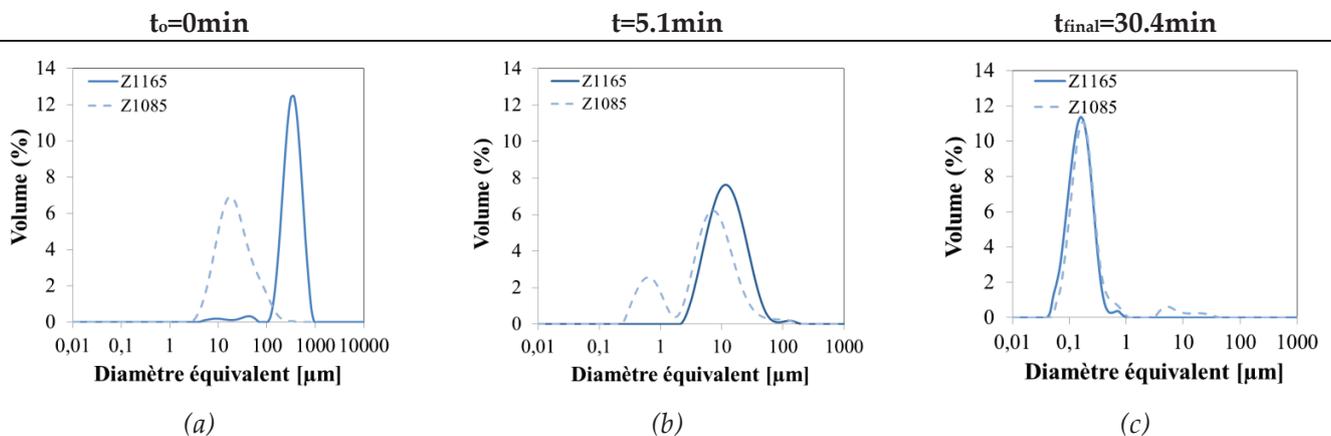


Figure III-10. Caractérisation par ultrasons des silices Z1085 et Z1165 (données SOLVAY), distribution des tailles à  $t=0$  (a),  $t=5.1\text{min}$  (b),  $t_{\text{final}}=30.4\text{min}$  (c). Puissance : 900W dans l'eau

### 1.3. Agents d'interface silice/matrice

La silice, dont la surface est polaire, réagit faiblement avec les élastomères, plutôt apolaires [15], contrairement au CB. En revanche, les groupements silanols (Si-OH) présents sur la surface des silices ont tendance à se lier entre eux par liaisons hydrogènes si les distances qui les séparent le permettent. La forte réactivité surfacique des silices présente un handicap lors de la dispersion de charges. Pour pallier ce problème, une diminution des interactions charges-charges ainsi

qu'une augmentation de l'affinité entre la charge et l'élastomère est possible grâce à l'utilisation d'un **agent de couplage** ou d'un **agent de recouvrement** [16]. Contrairement à l'agent de recouvrement qui ne fait qu'écranter les silanols, l'agent de couplage permet de créer des liaisons covalentes entre la silice et l'élastomère (Figure III-11.)

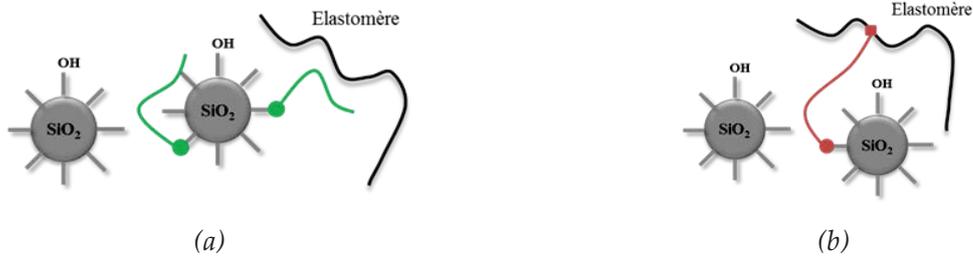


Figure III-11. Schématisation d'un agent de recouvrement (a) ou d'un agent de couplage (b)

Les agents de surface utilisés sont des organoalcoxy-silanes, de structure  $R-Si(OR')_n$ , ( $OR'$ ) un groupement alcoxy hydrolysable et  $R$  une chaîne alkyl non hydrolysable. Dans un premier temps, les groupements alcoxy réagissent avec les silanols en surface de la silice : c'est la silanisation. Elle se produit in-situ, dans le mélangeur interne et génère de l'éthanol.

### 1.3.1. Agent de recouvrement : C8 (OCTEO)

L'agent de recouvrement choisi est le n-octyl-triéthoxy silane aussi appelé **OCTEO** et symbolisé par la suite **C8**. Il possède un pied triéthoxy qui peut réagir avec la surface de la silice grâce à une réaction de silanisation. Quant à la chaîne alkyle, elle est inerte vis-à-vis de la matrice élastomère mais écranter les sites réactifs de la silice encore libres, limitant les interactions inter-agrégats.

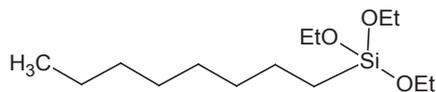


Figure III-12. Formule topologique du C8

Le recouvrement de la silice permet également de limiter l'adsorption sur la charge des accélérateurs de vulcanisation notamment. Cela modifie la cinétique de vulcanisation et permet une réticulation plus homogène [17].

### 1.3.2. Agent de couplage : TESPT

L'agent de couplage utilisé est le bis(triéthoxy-silyl-propyl)tétrasilane, couramment désigné **TESPT**. Il est largement utilisé dans les caoutchoucs renforcés pour applications pneumatiques.

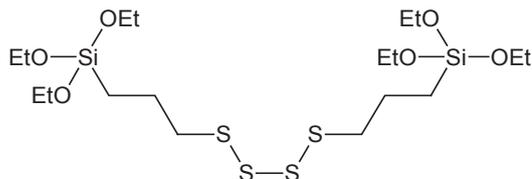


Figure III-13. Formule topologique du TESPT

Via son pied triéthoxy, le TESPT réagit avec la surface de la silice par une réaction de silanisation. Cette réaction a lieu lors de la phase de mélangeage. Durant la phase de vulcanisation, le pont Soufre du TESPT va se rompre pour créer deux liaisons Soufre-Carbone avec l'élastomère. (Figure III-14.) Cette réaction a lieu principalement durant la vulcanisation (150°C) mais peut commencer lors du mélangeage [18].

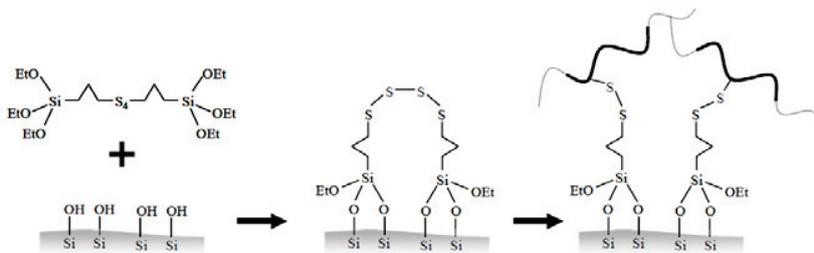


Figure III-14. Réactions de silanisation puis de couplage entre l'élastomère et la silice [19]

## 1.4. Additifs [20]

### 1.4.1. Agents protecteurs

Les agents protecteurs protègent les chaînes élastomères de la scission due au dioxygène (**antioxydant 6PPD**) et à l'ozone (**anti-ozonant TMQ.**) Ils permettent de pouvoir conserver les élastomères réticulés pendant plusieurs mois, sans une dégradation de leurs propriétés. Notons que le NR est un bon candidat à l'oxydation étant donné son grand nombre d'insaturations.

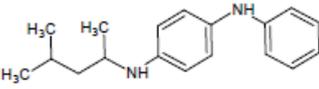
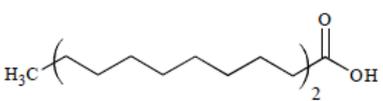
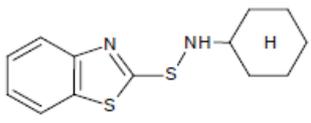
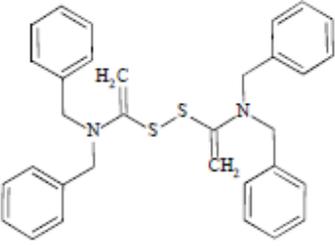
### 1.4.2. Agents de vulcanisation [21]

Le système de vulcanisation est composé de **Soufre**, d'**activateurs** nécessaires à l'amorçage de la réaction de vulcanisation (**ZnO et Acide Stéarique**) et d'**accélérateurs** qui contrôlent le temps de vulcanisation et le nombre de ponts de soufre (**TBzTD et CBS.**) L'Acide Stéarique (AS) joue un rôle d'activateur mais également de plastifiant. Quant au ratio CBS sur Soufre, il permet de contrôler la longueur des ponts soufrés. Notons que la petite taille des accélérateurs ainsi que leur affinité pour les groupes hydroxyles mènent à une adsorption de ces espèces en surface de la silice, pouvant modifier la réticulation et donc les propriétés finales des matériaux [17].

### 1.4.3. Bilan

Le Tableau III-8 récapitule les différents additifs utilisés et leurs fonctions.

Tableau III-8. Formules topologiques et fonctions des additifs

Nom du produit		Structure chimique	Fonction
<b>6PPD</b>	N-(diméthyl 1,3 butyl)-N'phényl-p-phénylènediamine		Antioxydant
<b>S</b>	Soufre	S <sub>8</sub>	Agent de vulcanisation
<b>ZnO</b>	Oxyde de zinc	ZnO	Activateur
<b>AS</b>	Acide stéarique		Activateur
<b>CBS</b>	N-cyclohexyl 2-benzothiazyl sulfénamide		Accélérateur à action retardée
<b>TBzTD</b>	Tetrabenzylthiuram disulfide		Accélérateur secondaire

## 1.5. Formulations

Deux types de formulations ont été employés, Nous dénommerons **Série A** et **Série B**. La majorité des échantillons fait partie de la **série A**. Ils ont servi aux résultats des Chapitres IV et V ainsi que pour une partie de la caractérisation de l'usure au Chapitre VI. La **série B** a servi majoritairement au Chapitre VI, pour l'étude de la propagation de fissure en fatigue et pour une partie de la caractérisation de l'usure par glissement. Certains résultats abordant l'effet du taux de réticulation proviennent également de cette série de mélanges.

Les formulations sont proches, la différence réside principalement dans les quantités d'additifs utilisés.

### 1.5.1. Série A

Tableau III-9. Détails des formulations de la série A

Espèce	Taux dans le mélange chargé [phr] <sup>5</sup>
Elastomère (ENR, NR CV60, SBR)	100
Silice Z1085Gr, Z1165MP, Z185Gr	0, 20, 40, 55, 60
Silane (C8, TESPT)	En fonction de la surface de silice engagée (dépend du taux de charge et de la surface spécifique)
AS	4 <sup>6</sup>
ZnO	3
6PPD	1.5
TMQ	1
S	1.5
CBS	1.7
TBzTD	0.2

---

<sup>5</sup> Phr : « per hundred rubber », les quantités de chaque espèce sont rapportées à la masse de l'élastomère. Pour 100 unités d'élastomère, on ajoute x unités d'ingrédients.

<sup>6</sup> le taux d'AS est plus élevé que dans des formulations classiques de pneus. Grâce à ses propriétés de plastifiant, il facilite l'incorporation des hauts taux de charges (notamment dans les MasterBatches, à 80phr.) Dans l'industrie, on ajoute souvent de l'huile afin de faciliter l'introduction des charges.

### 1.5.2. Série B

Pour cette série d'échantillon, on a également fait varier la densité de réticulation en plus des autres paramètres. Le rapport CBS sur Soufre restant constant ( $[CBS]/[S]=1.3$ ), on s'attend à obtenir des ponts de Soufre de longueurs équivalentes entre échantillons.

Tableau III-10. Détails des formulations de la série B

Espèce	Taux dans le mélange chargé [phr]		
Elastomère (NR SMR 5L)	100		
Charge			
Silice Z1165	25, 40, 55		
CB N234	50 <sup>7</sup>		
Silane (C8, TESPT)	En fonction de la surface de silice engagée (dépend du taux de charge et de la surface spécifique)		
AS	2		
ZnO	4		
6PPD	1.9		
TMQ	1		
S	0.5	1.5	2.5
CBS	0.66	2	3.33
TBzTD	0.2	0.2	0.2

## 2. Mise en œuvre des mélanges

Les mélanges ont été mis en œuvre au Laboratoire d'application caoutchouc du site de production Solvay de Collonges au Mont d'Or, en collaboration avec Benoît Moreaux. La procédure est celle couramment utilisée dans le laboratoire.

### 2.1. Le mélangeur interne

Les échantillons ont été mis en œuvre dans un mélangeur interne à rotors tangentiels (Figure III-15), dont le fort cisaillement, notamment dans la zone entre le rotor et la paroi du mélangeur, permet de disperser la silice.

<sup>7</sup> On travaille à iso-pourcentage volumique de charges, soit environ 20%<sub>vol</sub>. En raison de la différence de densité entre le CB et la silice, on ajoute respectivement 50 et 55 phr de charges dans les mélanges.

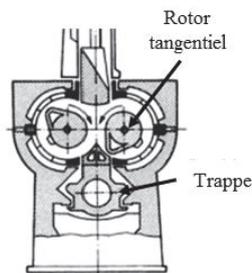


Figure III-15. Schéma d'un mélangeur interne à rotors tangentiels, comme utilisé dans l'étude [22]

Les échantillons de la **série A** ont été mis en œuvre dans un mélangeur interne **Brabender**, d'une capacité de 70cm<sup>3</sup>. Ce type de mélangeur a l'avantage de permettre le suivi de la température et du couple de mélangeage au cours du temps. Pour des raisons de capacité en volume, les mélanges de la **série B** ont été mis en œuvre sur un mélangeur interne **Banbury** d'une capacité d'un litre. Cet appareil n'est pas instrumenté pour suivre l'évolution de la température et du couple au cours du mélangeage. Auparavant, l'élastomère a été peptisé 5 minutes sur le mélangeur à cylindres : cette opération consiste à faire passer sur le mélangeur à cylindre, à froid (50°C) l'élastomère. Le but de cette opération est de casser les chaînes afin d'abaisser la viscosité de l'élastomère jusqu'à un niveau où la mise en œuvre est possible : du temps et de l'énergie de mélangeage sont donc gagnées [23].

### 2.1.1. Protocole de mise en œuvre

#### 2.1.1.1. 1<sup>ère</sup> phrase (NP1)

L'évolution du couple dans le mélangeur interne est présenté Figure III-16 et l'ordre d'introduction des ingrédients Tableau III-11. Après l'introduction de la matrice (**I**), la silice est ajoutée en deux étapes (2/3 avec le silane puis 1/3) lors des étapes **II** et **III**. L'introduction des charges entraîne une forte hausse du couple, suivi d'une diminution liée au mélangeage des charges dans la matrice et la rupture des agglomérats [24]. L'ajout des différents ingrédients induit un auto-échauffement du mélange sous cisaillement, visible par l'augmentation de la température. L'acide stéarique (introduit au début de l'étape **IV**), joue le rôle de plastifiant, entraînant une « perte d'adhérence » entre les rotors et le mélange : cela conduit à la chute brutale du couple. Ensuite, le couple reste plutôt stable jusqu'à la fin du mélangeage. Dans la mesure du possible, on limite la température dans la chambre à 150-160°C maximum afin d'éviter la dégradation de la matrice ainsi que la réaction de couplage prématuré entre la matrice et le TESPT.

$v_{rotors}=80-90-100rpm$ ,  $T_{chambre, initiale}=90-100^{\circ}C$  (série A, Brabender)

Tableau III-11. Procédure de mise en oeuvre lors de la phase NP1

	Ingrédients	Temps d'introduction
I	Elastomère	0'
II	2/3 charges + silane si silice traitée	~1'30'' (2' <sup>8</sup> )
III	1/3 charges+ZnO	~3' (3'30'' <sup>8</sup> )
IV	Acide Stéarique	~5'
	Fin : Tombée	~7'

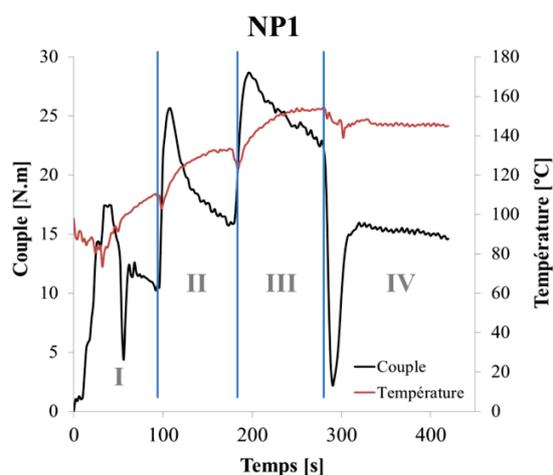


Figure III-16. Evolution du couple (rouge) et de la température (noir) au cours de la NP1 sur des mélanges NR chargés 40phr Z1165 C8

<sup>8</sup> Cas des mélanges mise en œuvre sur le Banbury. Les temps sont légèrement décalés vers des valeurs plus élevées en raison de la quantité importante introduite dans ce cas et pour laisser un temps suffisant entre l'introduction des différents ingrédients.

2.1.1.2. 2<sup>nd</sup>e phrase (NP2)

Après une période de repos de 4 heures à température ambiante, le mélange de la NP1 est introduit lors de l'étape V avant l'introduction des derniers additifs (VI.)

$v_{rotors}=80rpm$ ,  $T=100^{\circ}C$  (série A, Brabender)

Tableau III-12. Procédure de mise en oeuvre lors de la phase NP2

	Ingrédients	Temps d'introduction
V	Mélange NP1	0'
VI	Zn0, 6PPD	~1'
	Fin : Tombée	~4'

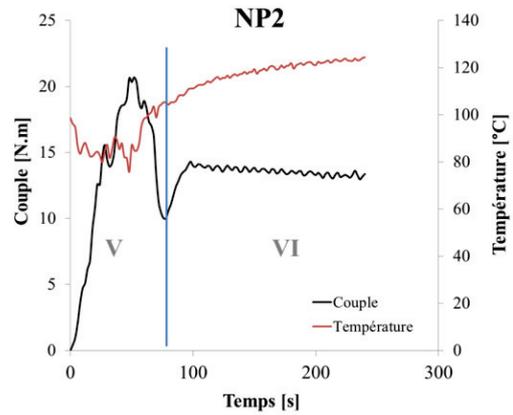


Figure III-17. Evolution du couple et de la température de mélangeage au cours de la phase NP2. Système NR 40phr Z1165 C8

2.2. Accélération sur cylindres

Les mélanges sont retravaillés sur un mélangeur à cylindres pendant 5 minutes à 50°C. Les agents de vulcanisation sont incorporés lors de cette phase. Leur homogénéisation sur cylindres est réalisée par des coupes comme illustré Figure III-18.

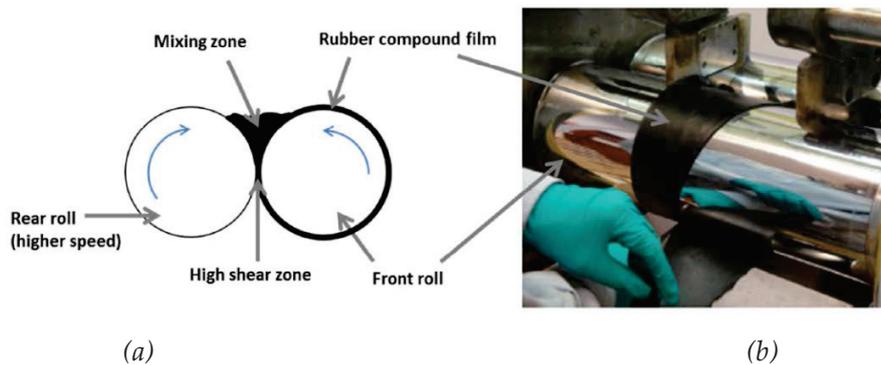


Figure III-18. (a) Schéma d'un mélangeur à cylindres et (b) illustration des coupes réalisées sur cylindres pour l'homogénéisation des agents de vulcanisation (d'après [25])

## 2.3. Vulcanisation

Après une nuit de repos au frigo, les mélanges sont prêts à être vulcanisés. Pour évaluer le temps de vulcanisation, l'échantillon cru est sollicité à faible taux de déformation dans une chambre à 150°C (pour le NR et ENR) ou 160°C pour le SBR) durant 30 minutes (Rhéomètre Monsanto R100S, Oscillating Die Rheometer (ODR.)) Le suivi du couple en fonction du temps permet de déterminer le temps de vulcanisation (Figure III-19.)

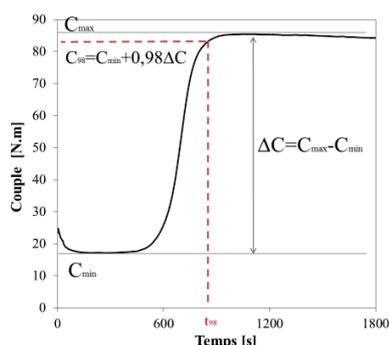


Figure III-19. Evolution du couple à 150°C d'un NR chargé en fonction d'une sollicitation oscillante. Détermination du temps de vulcanisation  $t_{98}$

Les vulcanisations sont réalisées sur les presses électriques Thiebault et Agila.

## 2.4. Détails des différentes procédures employées en mélangeur interne

Deux procédures de mise en œuvre ont été réalisées pour les mélanges de la série A, afin d'étudier l'influence du procédé sur la dispersion (et les propriétés.)

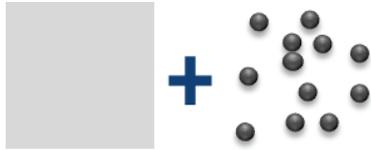
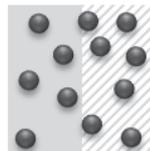
### 2.4.1. Mélange par voie standard « One Pot » (OP)

Le mélangeage par voie OP consiste à introduire toute la quantité d'élastomère et de charge lors de la NP1.

### 2.4.2. Mélange par voie séquentielle « MasterBatch » (MB)

La technique de mélangeage par voie MB consiste, lors de la NP1, à mettre toute la silice dans la moitié de la quantité finale d'élastomère. Le « mélange maître » (NP1) est dilué lors de la NP2 dans la seconde moitié de l'élastomère (Tableau III-13.) Cette technique de pré-mélangeage est couramment utilisée en industrie [19], afin d'améliorer la dispersion des charges, mais également dans les mélanges d'élastomères chargés, pour choisir préférentiellement la localisation de la charge dans un des élastomères [3, 26, 27].

Tableau III-13. Schématisation de la voie One Pot et Masterbatch

	NP1	NP2	Remarques
One Pot			Introduction de toutes les charges dans toute la matrice lors de la NP1
Masterbatch			Introduction de toutes les charges dans la moitié de la matrice lors de la NP1 puis dilution dans la 2 <sup>de</sup> moitié de la matrice lors de la NP2.

Quel que soit le taux de charge final, le taux de charge lors de la NP1 est fixé à 80phr. Pour éviter l'auto-échauffement trop important lié à la plus grande quantité de charges introduites, par rapport au mélange OP, la vitesse des rotors est abaissée de 100rpm à 80rpm lors des mélanges MB. Ceci permet d'obtenir des profils de températures similaires, quelle que soit la voie de mélangeage choisie (Figure III-20.)

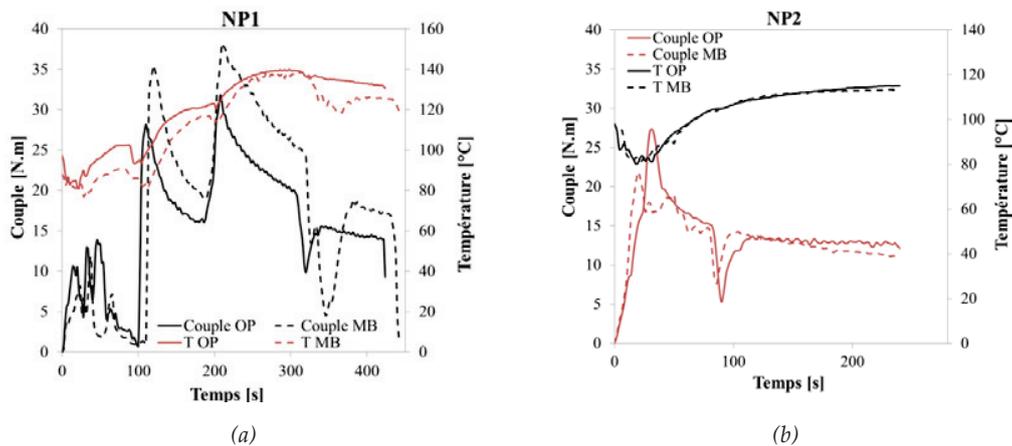


Figure III-20. Comparaison des profils de température et de couple pour les voies OP et MB. (a) :NP1, (b) : NP2

### 3. Techniques de caractérisations

Les différentes techniques de caractérisations sont abordées ici. Après avoir détaillé la caractérisation de la dispersion et notamment le développement de la méthode, nous nous intéresserons à la caractérisation des propriétés viscoélastiques, mécaniques, pour finir par les propriétés ultimes. Le développement du suivi de propagation de fissure en fatigue sera en particulier détaillé.

Tout d'abord, il est important de distinguer les notions de **dispersion** de celle de **distribution**. Une bonne dispersion consiste en la rupture de tous les agglomérats jusqu'à la séparation en

agrégats individuels (séparés par du polymère.) La **distribution est relative à la répartition** des charges dans l'espace.

### 3.1. Caractérisation de la macro-dispersion

La caractérisation de la macro-dispersion consiste en l'observation et quantification des agglomérats de silice présents dans un mélange. La surface de l'échantillon est observée en MEB, en récoltant les électrons rétrodiffusés, résultant de l'interaction entre les électrons du faisceau primaire et du noyau de l'échantillon. Ils sont sensibles au numéro atomique des éléments présents et grâce aux détecteurs adaptés, un contraste en fonction de la nature chimique est obtenu (les atomes les plus lourds vont rétrodiffuser un plus grand nombre d'électrons et apparaître plus clairs sur l'image que les atomes plus légers.) On distingue donc les charges de la matrice (et du ZnO.) Pour cela, la surface de l'échantillon est préparée par coupe à la lame de rasoir, afin d'obtenir une surface parfaitement lisse, puis métallisée par une faible couche de Platine.

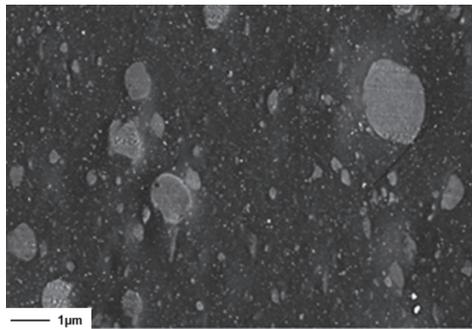


Figure III-21. Observation de la macro-dispersion de la silice (visualisation des agrégats.) SBR 40phr Z185 TESPT OP

Le **traitement d'image se fait sous Visilog** : après binarisation, la fraction surfacique de silice peut être estimée et **l'évolution de la fraction surfacique cumulée de l'image, en fonction du diamètre équivalent sera représentée**. Ces données proviendront d'une moyenne de 10 images par échantillons.

### 3.2. Caractérisation de la micro-dispersion

L'étude de la micro-dispersion consiste en l'observation des objets jusqu'à la taille des agrégats individuels. On caractérise la qualité de la dispersion par la répartition des objets dans l'espace, mais également s'il reste de gros objets non cassés.

#### 3.2.1. Méthodes existantes

##### 3.2.1.1. Caractérisations directes

La dispersion de la silice dans les élastomères fait l'objet de nombreuses études dans la littérature car les propriétés physiques et mécaniques du matériau final dépendent fortement de la qualité de dispersion et distribution des charges [19]. De nombreuses études utilisent la

Microscopie Electronique en Transmission (MET<sup>9</sup>) pour la caractérisation de la dispersion [28-37]. L'observation des images au MET et la comparaison des différents clichés obtenus sont délicates puisque les échantillons observés proviennent de coupes ultrafines dont on ne connaît pas exactement l'épaisseur. De plus, l'obtention d'une image 2D d'un système 3D pose le problème de la superposition des agrégats [38]. Cette idée est schématisée Figure III-22 et illustrée par l'image obtenue en MET d'un système chargé à 50phr de silice (Figure III-23.) Sur le cliché MET, on met en évidence les effets d'épaisseur de la coupe par des variations de contraste des agrégats. Il n'est donc **pas possible de distinguer une mauvaise dispersion** (mauvaise rupture des agglomérats) **d'une mauvaise distribution** (mauvais répartition spatiale des objets.)

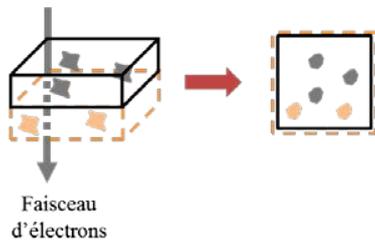


Figure III-22. Schématisation de l'effet de projection en 2D d'un réseau de charge en 3D

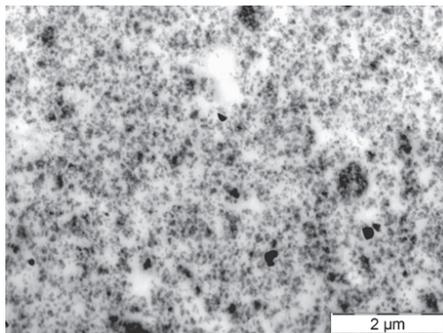


Figure III-23. Observation MET d'un système chargé silice

D'autres études utilisent les SAXS ou SANS pour la caractérisation de la dispersion dans les élastomères chargés silice [36, 37, 39]. Comme le montre Baeza [39], l'interprétation des données SAXS sur les objets fractals nécessite de faire de nombreuses hypothèses.

---

<sup>9</sup> MET: technique de microscopie où un faisceau d'électron est transmis à travers un échantillon mince. Les interactions entre les électrons et l'échantillon donnent une image.

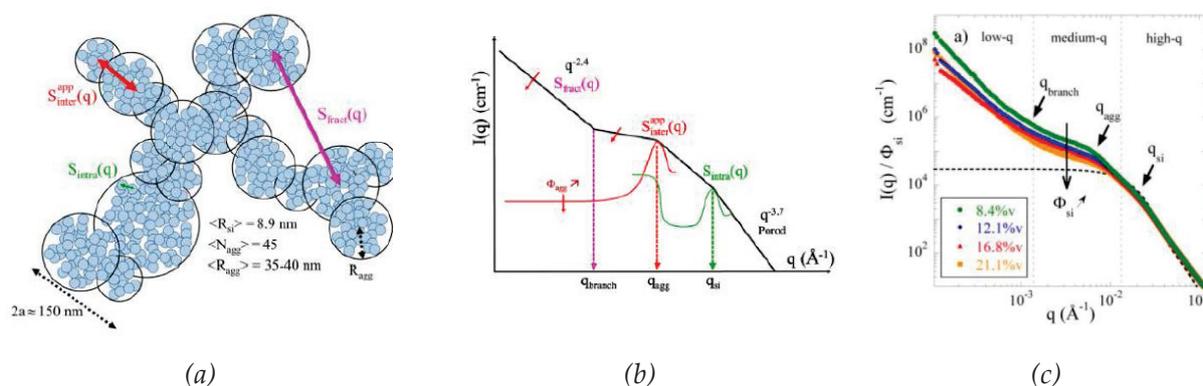


Figure III-24. (a) Représentation dans l'espace réel de la structure multi-échelle de la silice, (b) décomposition modèle de l'intensité diffusée en 3 contributions, dans l'espace réciproque (par rapport à la figure (a.)) (c) Structure multi-échelle de nano-composites à base de silice, étudiés en SAXS [39]

### 3.2.1.2. Caractérisations indirectes

Différentes techniques indirectes de caractérisations sont employées dans la littérature pour l'étude de la dispersion des charges dans les élastomères. Parmi les descripteurs de la dispersion, on trouve l'étude du **taux d'élastomère lié** [40], qui peut être défini comme la fraction massique d'élastomère « immobilisé » à la surface de la charge. La quantité d'élastomère lié est mesurée à partir de la fraction massique d'élastomère qui n'est pas extraite par un bon solvant. Le taux d'élastomère lié a notamment été étudié pour la dispersion de la silice [31, 41] mais les auteurs montrent une dépendance des propriétés physico-chimiques du système (nature de la matrice, surface spécifique des charges, agent de surface...) sur la mesure de cette propriété, rendant ainsi difficile les comparaisons entre les différents systèmes [29].

Dès les années 1960, des études mettent en évidence l'**amélioration de la dispersion** [42] puis la **diminution de l'amplitude de l'effet Payne avec le temps de mélangeage** [43] sur des élastomères chargés CB. Par la suite, des études similaires ont été réalisées sur les élastomères chargés silice [44] mais attribuent la diminution de l'effet aux mécanismes de réaction entre la silice et le TESPT et à la diminution des interactions charges-charges. Seuls Montes et al. mettent en évidence un lien entre la distribution des charges dans l'espace et l'amplitude de l'effet Payne, en travaillant sur des systèmes modèles dont seule la distribution des charges diffère [45]. Souvent, l'influence des interactions charges-matrices n'est pas prise en compte, ce qui rend la comparaison entre les différents systèmes délicate.

La présence de charge produit des changements dans le comportement rhéologique des polymères. Les différentes études portant sur la rhéologie des polymères chargés montrent une différence de comportement selon les états de dispersion des charges et notamment un comportement solide si les charges percolent [46-48]. Néanmoins et comme le souligne Vincent [31], les mesures rhéologiques ne permettent pas une analyse finale de l'état de dispersion (structure du réseau, taille des agrégats...)

Le paragraphe 3.2.1 a mis en lumière la sensibilité des méthodes indirectes aux différents paramètres pouvant intervenir dans la dispersion et a également évoqué les limites de l'observation 3D, rendant l'observation 2D intéressante : la méthode d'observation développée est détaillée ci-dessous.

### 3.2.2. Développement d'une nouvelle méthode d'observation et analyse d'image

Cette méthode d'observation a été initialement développée dans la thèse de Grau [3] pour les mélanges d'élastomères chargés, puis reprise dans notre étude pour l'étude de la dispersion de la silice dans une seule matrice élastomère.

#### 3.2.2.1. Technique d'observation [49]

Sous l'effet d'un faisceau d'électrons, la matière réémet différents types de rayonnements (Figure III-25), récoltés par des détecteurs spécifiques, notamment les **électrons rétrodiffusés**, dont on a évoqué l'utilisation pour la caractérisation de la macro-dispersion (paragraphe 3.1.)

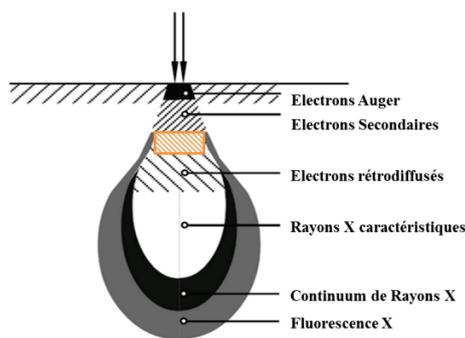


Figure III-25. Schéma de la poire d'interaction entre un faisceau d'électron incident et la surface d'un échantillon. Profondeur caractéristique :  $1\mu\text{m}$ . La zone hachée orange schématise la zone d'électrons rétrodiffusés collectés par le détecteur EsB

Cependant, ces électrons ayant une énergie relativement élevée, ils peuvent être émis à plus grande profondeur dans l'échantillon que les électrons secondaires. Le travail avec les électrons rétrodiffusés se fait donc généralement à haute tension d'accélération ( $>10\text{kV}$ ) mais en contrepartie, la résolution atteinte est relativement faible et le signal présente un fort bruit. Avec un détecteur classique, les électrons rétrodiffusés sont donc particulièrement adaptés à l'étude de la macro-dispersion. Le détecteur **EsB** (pour **E**nergy and **a**nge **s**elective **B**ack Scattered Electrons), présent sur le MEB FEG ZEISS Ultra 55 utilisé, propose une alternative inédite à ce problème, puisque ce détecteur est capable de récolter les électrons rétrodiffusés à faible tension d'accélération. Ainsi, la zone d'électrons rétrodiffusés est plus faible (zone hachée en orange sur la Figure III-25), permettant donc une meilleure résolution. En travaillant à faible tension ( $E=1.5\text{kV}$ ), **on obtient une image quasi 2D de l'échantillon : on atténue fortement la problématique d'épaisseur de coupe présent dans les clichés par MET (3.2.1.1.)** La Figure III-26 compare les clichés obtenus grâce aux différentes techniques. On peut notamment remarquer sur la figure (c) une zone plus dense où l'on peut distinguer les différentes particules. Il pourrait s'agir d'un agglomérat non rompu. En effet, l'observation d'une section de microperle (Figure III-27) au même grossissement nous révèle une organisation des objets similaire, notamment en termes de densité.

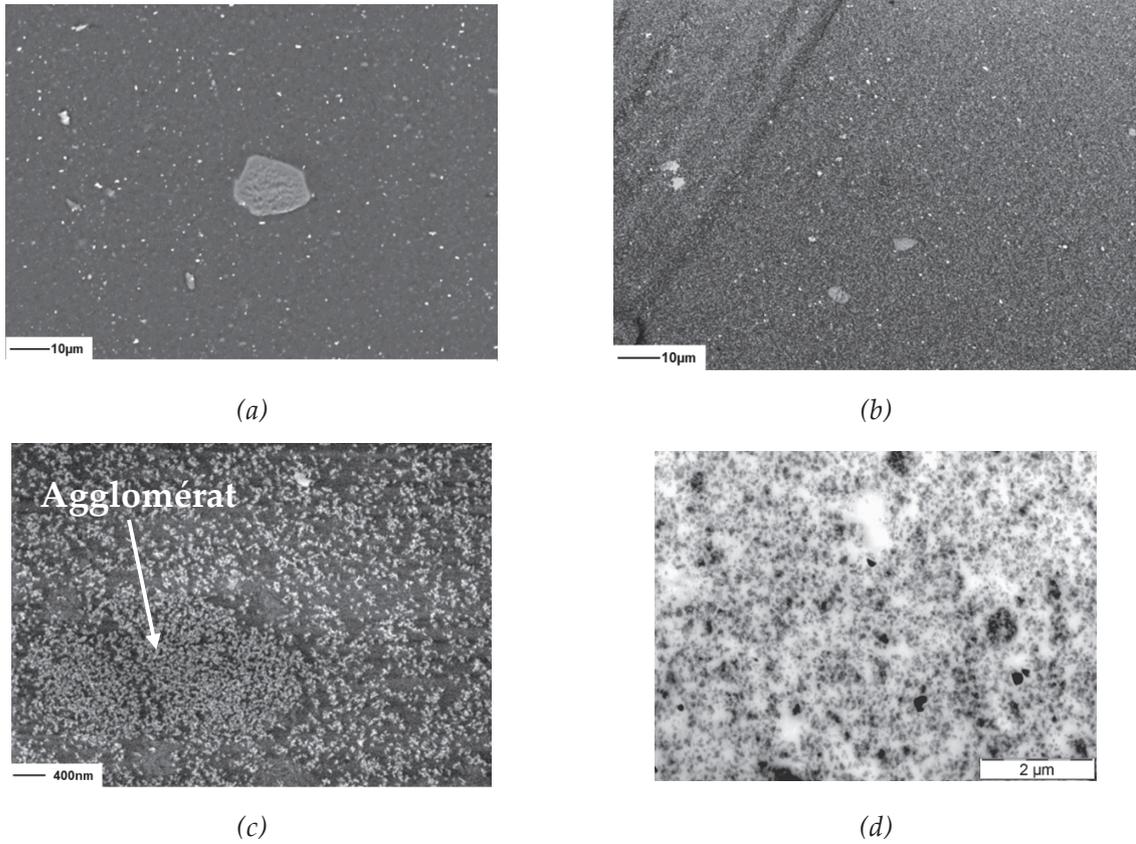


Figure III-26. Les images (a) et (b) sont des observations à même grandissement (1kX.) (a) : observation à forte tension d'accélération : on ne distingue que les agglomérats (détecteur BSE classique) ; (b) : cliché à faible tension d'accélération (détecteur EsB) : on devine les plus petits objets (agglomérats.) ; (c) : micro-dispersion (visualisation des agglomérats) ; (d) observation de la micro-dispersion par MET et mise en évidence de l'effet d'épaisseur de la coupe par les variations de contraste des agrégats

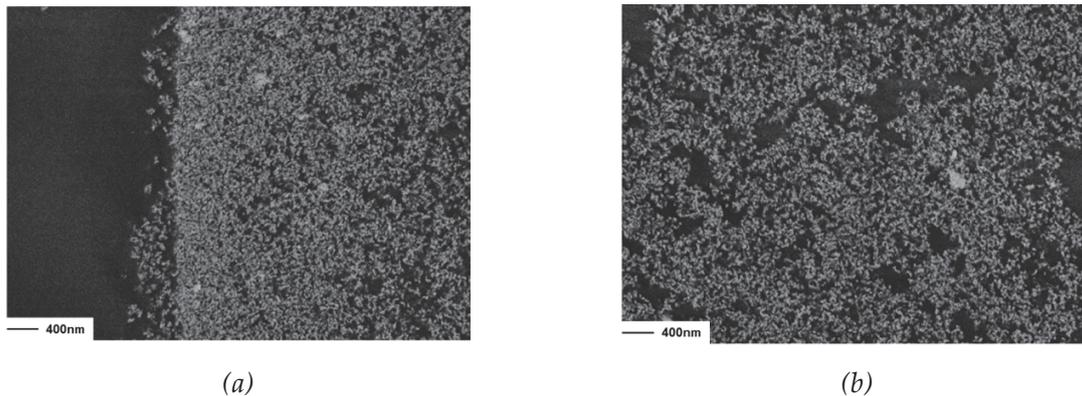


Figure III-27. Observations MEB (EsB) de la section d'une microperle Z1165. On observe en son cœur (b) des zones moins denses que l'on ne retrouve pas en périphérie de la microperle

L'équation (III-1) [50] estime la profondeur d'électrons dans la matière  $P$  (en  $\mu\text{m}$ ) en fonction de la tension appliquée  $E$  (en eV) et de la densité de l'échantillon  $\rho$  ( $\text{g.m}^3$ )

$$P = \frac{0.064E^{1.67}}{\rho} \quad (\text{III-1})$$

On trouve une profondeur de pénétration de l'ordre de la centaine de nanomètres, ce qui correspond à la taille d'un agrégat (pour  $E=1.5$  eV,  $\rho \approx 1\text{g.m}^3$ .)

#### Limites de la méthode

Comme la MET, la technique MEB employée ne permet pas de savoir si deux particules distinctes, proviennent du même agrégat ou de deux agrégats différents, comme schématisé Figure III-28. Il n'est donc pas possible de distinguer une mauvaise dispersion d'une mauvaise distribution.

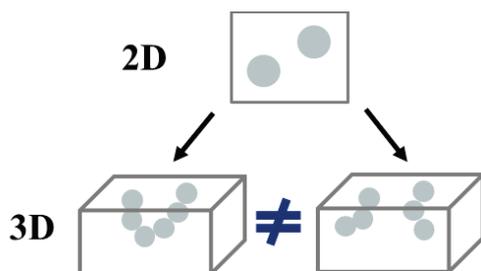


Figure III-28. Limite à garder en tête lors de l'observation d'un système 3D en une image 2D : deux particules paraissant séparée en 2D peut provenir d'un seul agrégat ou effectivement de deux agrégats différents

Sur la Figure III-26, on arrive à identifier un agglomérat (zone plus dense correspondant à un agglomérat tranché lors de la préparation de la coupe, schématisé Figure III-29.) En revanche, certaines situations sont plus délicates à distinguer ou concerneront seulement un groupe d'agrégat non rompus jusqu'à l'agrégat élémentaire. Pour étudier ce genre de situation, des observations sur des échantillons gonflés au styrène puis polymérisé au peroxyde de benzoyle seront réalisées sur certaines formulations choisies. Le bénéfice de cette préparation est présenté Figure III-30. Le gonflement permet de mieux isoler les objets et de mettre en évidence la présence d'agglomérats.

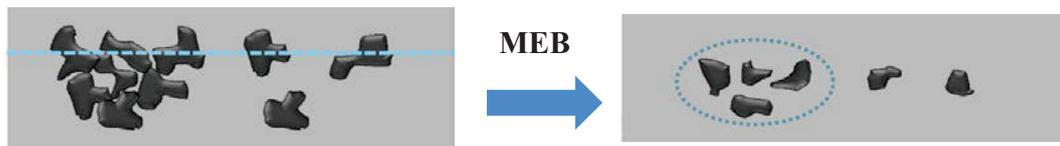


Figure III-29. Observation 2D d'un agglomérat coupé lors de la préparation

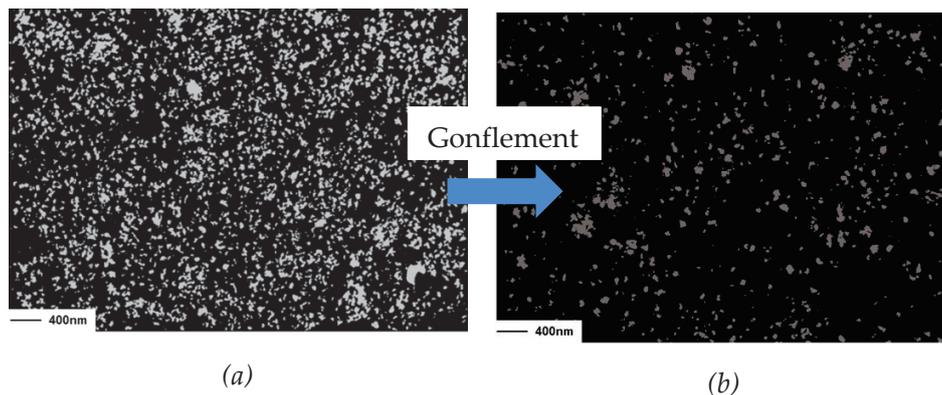


Figure III-30. Observation d'un échantillon non gonflé (a) et gonflé au styrène (b)

En cas de présence d'agglomérats, ces derniers ne sont pas séparés par le gonflement et sont repérables par des zones plus denses sur les images (Figure III-31.)

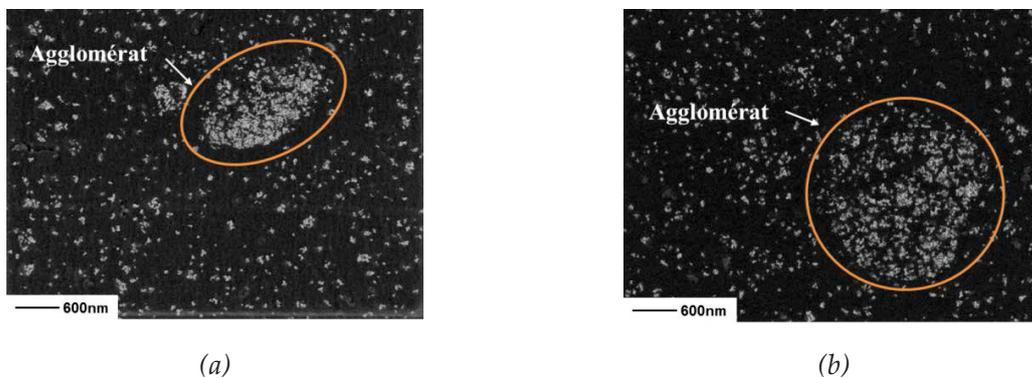


Figure III-31. Observation de la micro-dispersion d'un échantillon gonflé au styrène. Mise en évidence des agglomérats non rompus. Système NR 55phr silice

### 3.2.2.2. Exploitation des images : grandeurs associées

Précédemment, nous avons évoqué le fait que l'observation 2D fait apparaître plusieurs particules distinctes, mais qu'elles peuvent appartenir en réalité à un même objet : le nombre de particules ou leur taille ne sont donc pas des critères suffisants pour décrire la dispersion de la silice. En revanche, la présence d'agglomérats apporte de l'hétérogénéité dans l'image (Figure III-26 (c) ou Figure III-30.) **La caractérisation de l'homogénéité du matériau semble être le paramètre le plus approprié.**

Le calcul de la **fonction d'autocorrélation spatiale de l'image** apporte des informations sur l'organisation dans l'espace des agrégats.

Nous illustrons cela sur deux images dont l'état d'homogénéité de la dispersion est bien différent (Figure III-32.) On remarque notamment la présence d'un agglomérat sur la figure (a), matérialisé par un cercle orange.

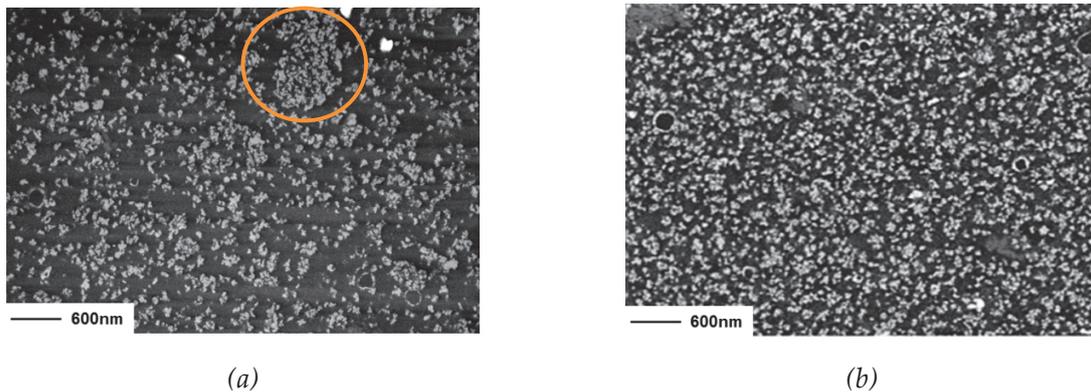


Figure III-32. Observation de deux états de micro-dispersion. L'image (a) apparaît beaucoup plus homogène que la (b)

Après binarisation des images, une densité  $d$  est définie ( $d=0$  (noir correspondant à élastomère) ou 1 (blanc pour la silice)) en chaque pixel. En un point  $\vec{R}_0$  choisi de telle sorte que  $d=1$ . La fonction d'auto-corrélation spatiale  $g(\vec{r})$  est calculée en coordonnées polaires ( $r, \theta$ ) et est définie par :

$$g(\vec{r}) = d(\vec{R}_0)d(\vec{r}) \quad (III-2)$$

Sa moyenne sur toutes les origines  $\vec{R}_0$  dans toutes les directions  $\theta$  pour une distance  $r$  est représentée Figure III-33 pour les deux matériaux en fonction de la distance  $r$ . Cette fonction est normalisée de telle façon à ce qu'elle vale 1 pour  $r=0$ .

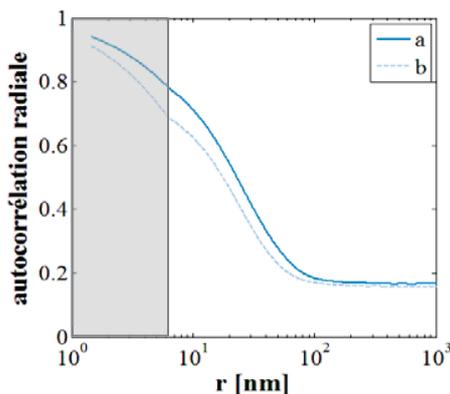


Figure III-33. Evolution de la fonction d'autocorrélation radiale en fonction de la taille des objets

Le début de la courbe (zone grisée sur la Figure III-33) correspond à des tailles en dessous de la limite  $r_p$  de résolution en pixel de l'image (quelques nanomètres.) Ce début de courbe a été créé par une méthode d'interpolation sub-pixel qui crée une ligne de continuité avec le reste de la

courbe pour  $r > r_p$ . Au-delà de cette limite, la décroissance plus rapide de la fonction d'autocorrélation radiale de l'échantillon (b) en fonction de la distance semble être associée à une taille moyenne inférieure des objets (groupe d'agrégats). **La saturation de la fonction d'autocorrélation radiale pour les grands  $r$  donne la distance à partir de laquelle le matériau devient à peu près homogène à cette échelle** et donne donc la fraction surfacique occupée par les charges (taux de charge effectif du milieu) : le matériau (b) est homogène à l'échelle des plus petits  $r$  que le matériau (a.) Malgré une importante différence visuelle entre les deux images, les différences en terme de fonction d'autocorrélation restent ténues. Enfin, on remarque que les différences des fonctions d'autocorrélation spatiales entre les deux matériaux sont beaucoup plus marquées aux petites distances qu'aux grandes distances.

### 3.3. Mesures de la densité de réticulation

Les mesures de RMN du proton basse résolution ont été réalisées par Roberto Pérez-Aparicio (LPMA) sur un spectromètre à proton bas champ et faible résolution « Bruker Minispec mq20 » dont les conditions sont détaillées dans [51]. La procédure a été mise au point afin d'obtenir la **distribution de densité de réticulation** pour les échantillons. Les échantillons caractérisés sont ceux de la **série B**.

### 3.4. Propriétés viscoélastiques

#### 3.4.1. Caractérisation dans le domaine linéaire par Analyse Mécanique Dynamique (DMA, Dynamical Mechanical Analysis)

La réponse viscoélastique dans le domaine linéaire est mesurée en fonction de la température. Ces mesures permettent de déterminer le comportement du matériau sous sollicitation cyclique. Compte tenu du caractère viscoélastique des élastomères, la réponse du matériau sous sollicitation cyclique est déphasée d'un angle  $\delta$ . Par la relation (III-3), on accède au **module élastique  $E'$** , qui nous donne des informations sur le renfort du matériau par les charges. On accède également au **module visqueux (ou de perte)  $E''$** , qui caractérise l'énergie dissipée du matériau.

$$E^* = E' + iE'' \quad (III-3)$$

On peut également caractériser la température de transition vitreuse  $T_g$  et obtenir les courbes de renfort, qui consistent en la comparaison du module d'un échantillon renforcé avec celui d'un échantillon pur.

Les tests ont été réalisés sur l'outil DMA RSA III de TA Instrument en mode tension, sur des corps d'éprouvette H2 ( $l \approx 14\text{mm}$ ,  $L=4\text{mm}$ ,  $e=2\text{mm}$ .) Les balayages en déformation ont été réalisés à **10Hz**, entre **-100°C et 100°C**, après une thermalisation de l'échantillon pendant 15 minutes. Le balayage en température a été effectué à **3°C.min<sup>-1</sup>**, à une déformation constante de  **$\epsilon=0.089\%$** . Afin de s'assurer de la fiabilité des résultats, les tests sont répétés deux fois.

### 3.4.2. Caractérisation dans le domaine non linéaire en fondu : DMDR

Le comportement rhéologique des échantillons crus est également investigué. Des pastilles de 8g d'échantillons crus sont sollicitées en cisaillement à 100°C, dans un rhéomètre plan-plan DMDR (Dynamical Mechanical Die Rheometer.) Les échantillons sont sollicités en balayage déformation, à 10Hz entre  $\gamma_0=0.5$  et 50% de déformation ( $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t.)$ )

### 3.4.3. Domaine non linéaire sur les réticulés : effet Payne

La mesure de l'effet Payne quantifie la chute de module élastique d'un élastomère chargé en fonction de la déformation, pour une température et fréquence données et sous sollicitation cyclique en cisaillement. Les mesures d'effet Payne « classiques » sont réalisées à une température de 40°C ou 60°C sur un matériau réticulé : cela correspond à la gamme de température qu'atteint le pneu en roulant à 100km.h<sup>-1</sup> environ. Les mesures sont effectuées sur le Metravib VE2000. Les échantillons réticulés sont découpés (l=7mm, L=4mm, e=2mm), puis sont collés entre 3 plots métalliques par de la Loctite 407 (Figure III-34.)

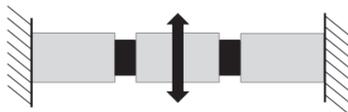


Figure III-34. Schéma du montage d'effet Payne

L'essai est réalisé à 10Hz, pour des amplitudes de déformations variant de  $\gamma_0=0.1$  à 50% ( $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t.)$ ) La Figure III-35 présente l'évolution du module  $G'$  en fonction de la déformation. Un premier balayage en déformation de 0,1% à 50% a été réalisé (« courbe aller ».) Puis, la « courbe retour » représente l'évolution du module élastique au retour à la déformation nulle. L'intérêt de travailler sur les courbes retours est que les matériaux sont dé-mullinisés jusqu'à 50% de déformation : on s'affranchit ainsi des phénomènes de plasticité dus à l'effet Mullins, et on remarque également une meilleure reproductibilité du balayage retour, moins soumis aux artefacts expérimentaux comme le collage de l'échantillon.

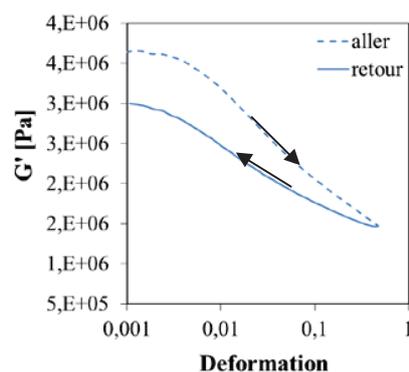


Figure III-35. Comparaison entre l'aller et le retour, lors des balayages en déformation (NR chargé)

### 3.5. Autres propriétés mécaniques

#### 3.5.1. Traction

Les essais de traction ont été réalisés sur une machine de traction INSTRON. On utilise des éprouvettes haltères H2 (longueur utile=20mm, largeur=4mm, épaisseur=2mm), provenant des plaques d'élastomères réticulés. Ils ont été effectués à 500mm.min<sup>-1</sup>, à température ambiante. Cinq éprouvettes sont testées afin de s'assurer de la reproductibilité de la mesure.

#### 3.5.2. Dureté Shore A

La mesure de la dureté Shore A est une mesure de pénétration d'un indenteur conique dans le matériau au bout de 15 secondes. Dans un élastomère, c'est une mesure reliée essentiellement à la valeur du module élastique. Cette grandeur sera discutée lors des résultats de tests d'usure par glissement. Trois plots d'élastomères sont testés afin de s'assurer de la reproductibilité.

### 3.6. Développement d'un dispositif de suivi de propagation de fissure en fatigue

#### 3.6.1. Dispositif expérimental

Les tests de propagation de fissure par fatigue sont réalisés sur les **machines de fatigue servo-hydraulique** INSTRON 8803 et 8872 en utilisant respectivement des cellules de force de 1kN et 5kN.

Le dispositif expérimental initial a été développé lors de la thèse de Luisa Munoz [25].

Le suivi de la propagation de la fissure est réalisé grâce à une **caméra optique** ImperX offrant une résolution de 4872x3248 pixels (soit une résolution de 41µm pour l'observation d'une éprouvette de 21,5 cm.) Afin de garantir un fort contraste entre la fissure et l'éprouvette (pour pouvoir détecter la pointe de la fissure), une source lumineuse froide est placée derrière l'éprouvette. Une feuille blanche, placée sur le mors fixe, sert de diffuseur de lumière.

Dans la thèse de Luisa Munoz, les images étaient prises de manière régulière (toutes les minutes pour des essais à 1Hz par exemple.) A travers le suivi de l'avancée de la pointe de fissure, on pouvait donc seulement accéder à la vitesse moyenne d'avancée de la fissure entre 2 prises d'images. Une des limites de cette méthode est qu'il n'est pas possible d'accéder aux éventuelles fluctuations de vitesse pouvant se produire entre 2 prises d'images. De plus, il n'est pas possible de mesurer des vitesses supérieures à 10<sup>3</sup> µm.s<sup>-1</sup>.

Dans notre étude, le dispositif de suivi de l'avancée de la fissure par caméra a été affiné. Le signal de la force maximale au cours d'un cycle est récupéré à partir de la machine de fatigue et transmis à un logiciel LabView développé lors de cette étude, par une carte d'acquisition. La prise d'image est déclenchée à chaque fois que le matériau voit une certaine chute  $\delta F_i$  (fixée au début de l'essai) de la force maximale au cours d'un cycle par rapport à la force  $F_{max}$  vu par le matériau par rapport à la précédente acquisition d'image. Cette chute de force  $\delta F$  correspond à

une avancée  $\delta x$  de la fissure. Dans notre cas, nous avons fixé ce  $\delta F$  de manière à avoir une image correspondant à une avancée de fissure d'environ  $200\mu\text{m}$ .

**L'originalité et la nouveauté de cette méthode réside en la possibilité de suivre presque instantanément l'avancée de la fissure (limitation par la vitesse d'acquisition de la caméra.) Nous accédons pratiquement à la vitesse instantanée de la vitesse par cycle, en enregistrant  $F_{max}$  à chaque cycle et en utilisant les images comme étalon de la longueur de fissure.**

### 3.6.2. Géométrie de test utilisée

Pour cette étude, des éprouvettes dites « pure shear » sont utilisées (longueur  $L=200\text{mm}$ , hauteur  $h=20\text{mm}$  et épaisseur  $e=1.4\text{mm}$ .) Une pré-entaille de longueur  $l=30\text{mm}$  est réalisée à une extrémité de l'éprouvette grâce à une lame de rasoir.

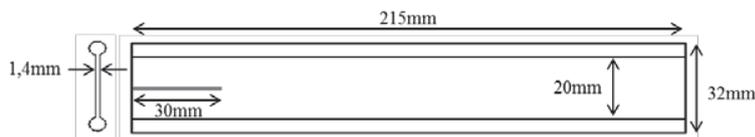


Figure III-36. Géométrie pure-shear pré-entailée, utilisée pour les tests de propagation de fissure en fatigue

### 3.6.3. Déroulement de l'essai

#### 3.6.3.1. Paramètres de tests

Différents paramètres doivent être définis pour caractériser nos essais de fatigue :

- **Fréquence** : 1Hz
- **Forme d'onde** : *sinusoïdale*
- **Température** : *ambiante*. C'est surtout la température de l'échantillon qui est à prendre en considération. Elle est liée à la dissipation du matériau à 1Hz suite à l'auto-échauffement. Luisa Munoz [25] a estimé la température d'auto échauffement maximale entre  $35^{\circ}\text{C}$  et  $40^{\circ}\text{C}$ , pour des matériaux à 45 phr de CB ou 50 phr de silice.
- **Contrôle de l'amplitude en déplacement** (le vérin est contraint de parcourir un certain déplacement  $u_T$ .)

Suite au déplacement du vérin, l'allongement du matériau  $u_T$  est composé de 2 parties :

- Une partie élastique réversible  $u_e$
- Une partie plastique irréversible  $u_p$

$$u_T = u_e + u_p \quad (\text{III-4})$$

#### 3.6.3.2. Méthode tri-modale

A cause du caractère viscoélastique du caoutchouc, l'amplitude d'allongement élastique du matériau n'est pas constante. Le fluage du matériau fait augmenter la contribution plastique

dans l'allongement du matériau et la composante élastique de l'allongement diminue (Figure III-37.)

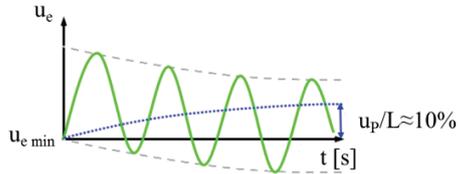


Figure III-37. Schéma de la méthode d'essai traditionnelle avec la séparation des composantes de l'allongement : élastique  $u_e$  et plastique  $u_p$  (d'après [25])

Le risque est donc de se trouver en compression en bas de cycle dans des essais de type traction-traction ( $R > 0$ ) ou traction-décharge totale ( $R = 0$ )

Pour pallier ce problème, l'utilisation du mode « tri-modal » proposé par le logiciel de pilotage Wave Matrix d'INSTRON est nécessaire.

- La limite supérieure du cycle fixe un déplacement constant
- La limite inférieure du cycle correspond à une force appliquée nulle

Ainsi, la compression du matériau est évitée et le déplacement total  $u_T$  croît progressivement au cours de l'essai (Figure III-38.)

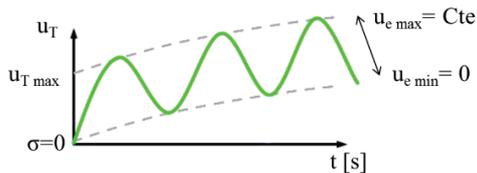


Figure III-38. Méthode d'essai tri modale (d'après [25])

### 3.6.3.3. Déroulement de l'essai

Dans un souci d'optimisation de la matière utilisée et afin de réduire la durée des tests, plusieurs déformations sont appliquées successivement sur une même éprouvette. Chaque niveau de déformation est appliqué pendant un nombre de cycle qui va correspondre à une avancée de la fissure d'environ 2 cm (Figure III-39.) Cette longueur par étape a été choisie de manière à tester plusieurs déformations sur une même éprouvette, tout en gardant une longueur suffisamment importante pour détecter d'éventuelles fluctuations de vitesses.

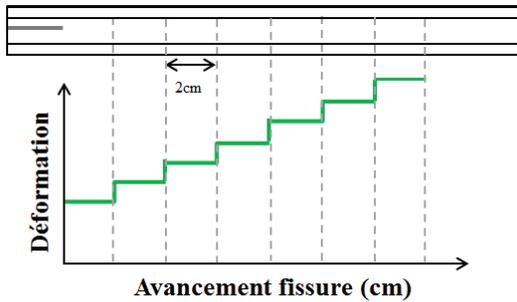


Figure III-39. Représentation schématique de la méthode de test : différentes déformations sont testées sur une même éprouvette

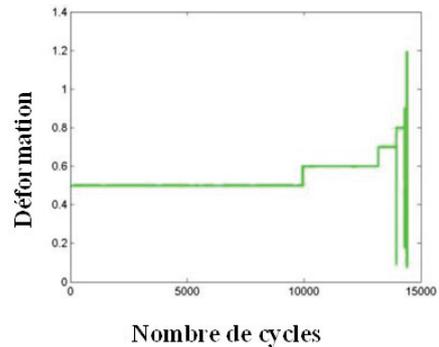


Figure III-40. Déformation appliquée à l'éprouvette en fonction du nombre de cycle (avancée de 2 cm de la fissure par niveau de déformation)

Ainsi, comme on peut le voir sur la Figure III-40, le nombre de cycle nécessaire pour faire avancer la fissure de 2 cm environ varie en fonction de la déformation appliquée et de la vitesse de propagation de la fissure. Les données de force et positions maximales et minimales sont enregistrées tous les cycles.

#### 3.6.4. Calcul de la vitesse de propagation de fissure

Comme évoqué précédemment (3.6.1), l'enregistrement des  $F_{max}$  à chaque cycle, combiné à la prise d'image à chaque avancé  $\delta x$  de la fissure, permet de déduire l'avance de la fissure pour tous les  $F_{max}$  et donc **pour chaque cycle**.

**On obtient ainsi la vitesse d'avancée pour la fissure pour chaque cycle.**

### 3.7. Caractérisation de l'usure par tribomètre rotatif

Le tribomètre utilisé est équivalent à celui utilisé dans les études précédentes du Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes [52-54] (Figure III-41). Il s'agit de faire frotter une surface métallique sur un disque en rotation sur lequel est installé l'échantillon d'élastomère : le **chargement normal**, la **vitesse de rotation fixée** peuvent être fixés.

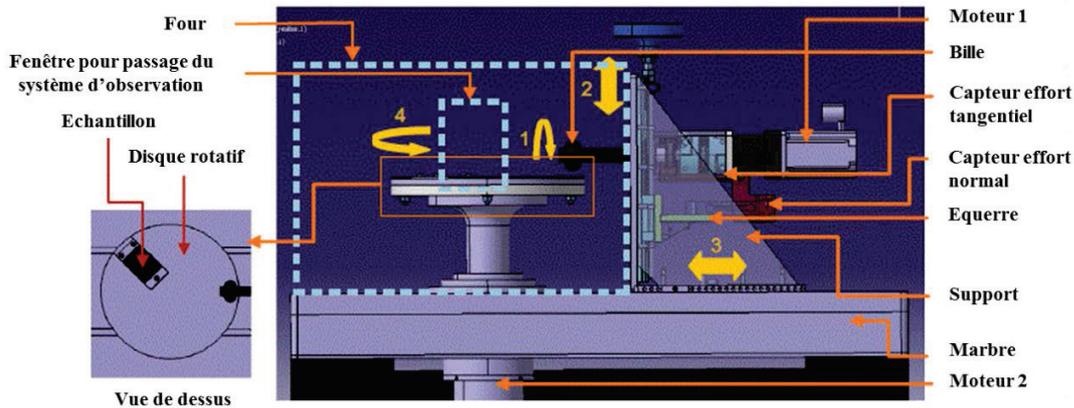


Figure III-41. Schéma de fonctionnement du tribomètre rotatif [54]

### Conditions expérimentales

Les travaux précédents [52-54] ont permis de déterminer les conditions opératoires à appliquer. En particulier, on souhaite se placer dans un régime d'usure douce, c'est-à-dire l'usure représentative d'un véhicule roulant en ligne droite à vitesse constante.

- La vitesse de glissement est fixée à  $v_g = 10 \text{ mm.s}^{-1}$
- La température est la *température ambiante*
- La force normale appliquée est de  $F_N = 30 \text{ N}$ .

Suite aux essais, on peut accéder à :

- la **perte de masse de l'échantillon (par pesée)**,
- son **coefficient de frottement**.

Une **caractérisation du faciès d'usure** des échantillons par microscope numérique (Keyence) est également réalisée.

## Références bibliographiques

- [1] *Natural Rubber*, in *Rubber Technologist's Handbook*, S.K. De and J.R. White, Editors. 2001: Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, UK. p. 576.
- [2] Chenal, J.M., et al., *New insights into the cold crystallization of filled natural rubber*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2007. **45**(8): p. 955-962.
- [3] Grau, P., *Etude de la structuration de mélanges d'élastomères chargés silice ; impact sur leurs propriétés dissipatives et de renfort*, Thèse de Doctorat, Lyon: Université Claude Bernard - Lyon I, 2014, 236 pp.
- [4] *Synthetic Rubber*, in *Rubber Technologist's Handbook*, S.K. De and J.R. White, Editors. 2001: Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, UK. p. 576.
- [5] Choi, S.-S., et al., *Filler-polymer interactions of styrene and butadiene units in silica-filled styrene-butadiene rubber compounds*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004. **42**(4): p. 577-584.
- [6] Manna, A.K., et al., *Chemical Interaction between Surface Oxidized Carbon Black and Epoxidized Natural Rubber*. Rubber Chemistry and Technology, 1997. **70**(4): p. 624-633.
- [7] Luo, Y.Y., et al., *Interaction Between Fumed-Silica and Epoxidized Natural Rubber*. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2011. **21**(4): p. 777-783.
- [8] *Fillers*, in *Rubber Technologist's Handbook*, S.K. De and J.R. White, Editors. 2001: Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, UK. p. 576.
- [9] Donnet, J.-B., E. Custodero, and T.K. Wang, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 1996. **49**: p. 274-279.
- [10] Schröder A., et al., *Energetic Surface Heterogeneity of Carbon Black*. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2001. **54**: p. 260.
- [11] Iler, R.K., *The Chemistry of Silica*. 1979, New York: John Wiley and Sons Eds. 866pp.
- [12] Cantaloube, B., *Les élastomères 2005: Cours de Master Matériaux*, Université de Saint Etienne.
- [13] Dumas, T., *Renforcement des pneumatiques par la silice. Caractérisation physico-chimique et dispersion des granules de silice*, Thèse de Doctorat, Saint Etienne: Ecole Nationale supérieure des Mines de Saint Etienne, 2012, 216 pp.
- [14] Boudimbou, I., *Mécanismes élémentaires de dispersion de charges de silice dans une matrice élastomère*, Thèse de Doctorat, Sophia Antipolis: Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011, 206 pp.
- [15] Choi, S.-S., B.-H. Park, and H. Song, *Influence of filler type and content on properties of styrene-butadiene rubber (SBR) compound reinforced with carbon black or silica*. *Polymers for Advanced Technologies*, 2004. **15**(3): p. 122-127.

- [16] Ziegler, J. and R.H. Schuster, *Influence of silanization on dynamic - mechanical properties and the distribution of silica in NBR/BR blends*. KGK-Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 2008. **61**(10): p. 510-517.
- [17] Ramier, J., *Comportement mécanique d'élastomères chargés, influence de l'adhésion charge-polymère, influence de la morphologie*, Thèse de doctorat Lyon: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004, 272 pp.
- [18] Hunsche, A., et al., *Investigations concerning the reaction silica/organosilane and organosilane/polymer. Part 1 : Reaction mechanism and reaction model for silica/organosilane*. Kautschuk und Gummi, Kunststoffe, 1997. **50**(12): p. 881-889.
- [19] Donnet, J.-B. and E. Custodero, *Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers*, in *The Science and Technology of Rubber*, J.E. Mark, Erman, B., Eirich, F.R. , Editor. 2005. p. 367.
- [20] Rodgers, B. and W. Waddell, *The Science of Rubber Compounding*, in *The Science and Technology of Rubber*, J.E. Mark, Erman, B., Eirich, F.R. , Editor. 2005. p. 401.
- [21] Coran, A.Y., *Vulcanization*, in *The Science and Technology of Rubber*, J.E. Mark, Erman, B., Eirich, F.R. , Editor. 2005. p. 321.
- [22] Dierkes, W.K., *Economic mixing of silica-rubber compounds. Interaction between the chemistry of the silica-silane reaction and the physics of mixing*, PhD Thesis, The Netherlands: University of Twente, 2005, 248 pp.
- [23] *Rubber additives - compounding ingredients*, in *Rubber Technologist's Handbook*, S.K. De and J.R. White, Editors. 2001: Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, UK
- [24] Dizon, E.S., *Processing in an Internal Mixer as Affected by Carbon Black Properties*. Rubber Chemistry and Technology, 1976. **49**(1): p. 12-27.
- [25] Munoz-Mejia, L., *Etude expérimentale des mécanismes d'endommagement par fatigue dans les élastomères renforcés*, Thèse de doctorat, Lyon: Université Claude Bernard - Lyon I, 2011, 245 pp.
- [26] Le, H.H., et al., *Kinetics of the Phase Selective Localization of Silica in Rubber Blends*. Polymer Composites, 2010. **31**(10): p. 1701-1711.
- [27] Hess, W.M., C.R. Herd, and P.C. Vegvari, *Characterization of immiscible elastomer blends*. Rubber Chemistry & Technology, 1993. **66**(3): p. 329-375.
- [28] Lopez, B.L., et al., *Use of mesoporous silica as a reinforcing agent in rubber compounds*. e-Polymers, 2005. **5**(1): p. 182-194.
- [29] Roux, C., *Caractérisation in-situ des mécanismes de dispersion de la silice dans une matrice élastomère soumise à un cisaillement*, Thèse de doctorat, Sophia Antipolis: Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008, 183 pp.
- [30] Lapra, A., *Caractérisation moléculaire et propriétés mécaniques des réseaux élastomères SBR renforcés par la silice*, Thèse de Doctorat, Paris: UPMC Paris, 1999, 334 pp.

- [31] Vincent, F., *Mécanismes de dispersion de suspensions concentrées de silices nanométriques dans un élastomère : impact de la stratégie de mélange sur l'efficacité et la cinétique de dispersion*, Thèse de Doctorat, Saint Etienne: Université Jean Monet, 2011, 291 pp.
- [32] Hasegawa, R., Y. Aoki, and M. Doi, *Optimum graft density for dispersing particles in polymer melts*. *Macromolecules*, 1996. **29**: p. 6656-6662.
- [33] Kohjiya, S., et al., *Three dimensional nano-structure of in situ silica in natural rubber as revealed by 3D-TEM/electron tomography*. *Polymer*, 2005. **46**: p. 4440-4446.
- [34] Corte, L. and L. Leibler, *Analysis of polymer blends morphologies from transmission electron micrographs*. *Polymer*, 2005. **46**: p. 6360-6368.
- [35] Ansarifar, A., et al., *The use of a silanised silica filler to reinforce and crosslink natural rubber*. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2005. **25**: p. 77-86.
- [36] Jouault, N., et al., *Well-Dispersed Fractal Aggregates as Filler in Polymer-Silica Nanocomposites: Long-Range Effects in Rheology*. *Macromolecules*, 2009. **42**: p. 2031-2040.
- [37] Jouault, N., et al., *Multiscale Characterization of filler dispersion and origins of mechanical reinforcement in model nanocomposites*. *Polymer*, 2013. **53**: p. 761-775.
- [38] Mele, P., et al., *Reinforcement effects in fractal-structure filled rubber*. *Polymer*, 2002. **43**: p. 5577-5586.
- [39] Baeza, G.P., et al., *Multiscale filler structure in simplified industrial nanocomposite Silica/SBR studied by SAXS and TEM*. *Macromolecules*, 2013. **46**: p. 317-329.
- [40] Dannenberg, E.M., *Bound Rubber and Carbon Black Reinforcement*. *Rubber Chemistry and Technology*, 1986. **59**(3): p. 512-524.
- [41] Choi, S.S., *Influence of storage time and temp and silane coupling agent on bound rubber formation in filled styrene-butadiene rubber coupounds*. *Polymer Testing*, 2002. **21**: p. 201-208.
- [42] Boonstra, B.B. and A.I. Medalia, *Effect of Carbon Black Dispersion on the Mechanical Properties of Rubber Vulcanizates*. *Rubber Chemistry and Technology*, 1963. **36**(1): p. 115-142.
- [43] Payne, A.R., *Effect of dispersion on the dynamic properties of filler-loaded rubbers*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1965. **9**(6): p. 2273-2284.
- [44] Reuvekamp, L., et al., *Effects of time and temperature on the reaction of TESPT silane coupling agent during mixing with silica filler and tire rubber*. *Rubber Chemistry and Technology*, 2002. **75**(2): p. 187-198.
- [45] Montes, H., et al., *Particles in model filled rubber: Dispersion and mechanical properties*. *European Physical Journal E*, 2010. **31**: p. 263-268.
- [46] Akcora, P., et al., *"Gel-like" Mechanical Reinforcement in Polymer Nanocomposite Melts*. *Macromolecules*, 2009. **43**(2): p. 1003-1010.
- [47] Moll, J.F., et al., *Mechanical Reinforcement in Polymer Melts Filled with Polymer Grafted Nanoparticles*. *Macromolecules*, 2011. **44**(18): p. 7473-7477.

- [48] Akcora, P., et al., *Segmental Dynamics in PMMA-Grafted Nanoparticle Composites*. *Macromolecules*, 2010. **43**(19): p. 8275-8281.
- [49] Michler, G.H., *Electron Microscopy of Polymers*. 2008th ed. Springer Laboratory. 2008: Springer.
- [50] Brisset, F., *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*. 2012: EDP sciences.
- [51] Pérez-Aparicio, R., et al., *Reinforcement in Natural Rubber Elastomer Nanocomposites: Breakdown of Entropic Elasticity*. *Macromolecules*, 2013. **46**(22): p. 8964-8972.
- [52] Genin-Blanchard E., *Etude des mécanismes d'usure élémentaire des élastomères chargés réticulés*, Thèse de doctorat, Ecole Centrale Lyon: Ecole Centrale Lyon, 2006, 130 pp.
- [53] Petitet, G., *Contribution à la compréhension des mécanismes élémentaires d'usure douce des élastomères chargés réticulés*, Thèse de Doctorat, Lyon: Ecole Centrale Lyon, 2003, 172 pp.
- [54] Mané, Z., *Détermination et études des mécanismes mésoscopiques responsables de l'usure des caoutchoucs naturels renforcés*, Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon: 2011, 184 pp.



## Chapitre IV.

# Identification et influence des leviers modulant la dispersion de la silice

---

Dans l'étude bibliographique, nous avons discuté du rôle des forces hydrodynamiques  $F_H$  et des forces de cohésion  $F_C$  sur la dispersion des objets par rupture. L'état de rupture est également en compétition avec les phénomènes de réagglomération.

Les forces de cohésion font notamment intervenir la compacité des agglomérats et la taille des objets (agrégat) à rompre au sein de l'agglomérat. Quant aux forces hydrodynamiques appliquées au système, elles impliquent la viscosité de la matrice et la concentration en particules. Ces différents paramètres étant étroitement liés, les études existantes mettent en jeu plusieurs paramètres à la fois. Dans ce chapitre, nous proposons d'examiner un à un les paramètres intervenant dans les forces de cohésions et appliquées au système. Les états de dispersion seront évalués par microscopie électronique à balayage et analyse d'image.

---

## Table des matières

Chapitre IV.....	87
1. Influence du temps de mélangeage.....	89
2. Variation de l'énergie volumique de cohésion des charges.....	91
2.1. Influence de la compacité d'empilement.....	91
2.1.1. Etude préliminaire sur des silices sphériques.....	91
2.1.2. Remarque : cas des silices industrielles Z1165 HDS vs silice conventionnelle Z185 .....	94
2.2. Influence de la surface spécifique : 80 ou 160m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> . .....	96
2.3. Bilan de l'influence de l'énergie volumique de cohésion des charges .....	99
3. Influence de la viscosité du milieu : « l'effet Masterbatch » .....	100
4. Influence des interactions charges-matrice .....	103
4.1. Influence de la nature de la matrice .....	104
4.2. Intérêt de l'ajout d'un agent de surface (agent de recouvrement C8 ou agent de couplage TESPT) dans les matrices NR et SBR.....	108
4.2.1. NR.....	108
4.2.2. SBR .....	110
4.2.3. Discussion des différences de dispersion observées entre le NR et le SBR pour les systèmes SBR/silice- TESPT .....	111
4.2.4. Bilan de l'influence des interactions charges-matrice.....	112
Conclusion du chapitre .....	113
Références bibliographiques.....	116
Annexe 1 du Chapitre IV : Influence du procédé One Pot/MasterBatch sur la dispersion des systèmes SBR 40phr Z1165 C8/ TESPT.....	119
Annexe 2 du Chapitre IV : Influence de l'ajout de l'agent de recouvrement C8 sur la dispersion de la silice dans la matrice ENR .....	121

## 1. Influence du temps de mélangeage

L'étude de l'influence du temps de mélangeage sur la dispersion a été réalisée sur des mélanges SBR 40phr Z1165 TESPT, **sans additifs ni agents de vulcanisation**. Contrairement à tous les autres mélanges, la totalité de la silice a été introduite en une seule fois, ce qui nous permet de suivre de manière plus précise la dispersion de cette dernière au cours du temps. L'évolution du couple est présentée Figure IV-1. Après l'introduction de l'élastomère, le premier pic correspond à l'introduction de la silice. Le mélangeage de l'échantillon « 120'' » a été arrêté très rapidement après l'introduction de la silice, tandis que l'échantillon « 350'' » (5'50'') a subi un mélangeage beaucoup plus long, avec un palier de température à 135°C pendant 2'30'' (T<150°C afin de limiter le couplage TESPT-matrice au cours du mélangeage.) On remarque que le couple de mélangeage continue à diminuer au cours du temps, signe **de la poursuite de la désagglomération**, même lorsque l'on se trouve sur le palier de température.

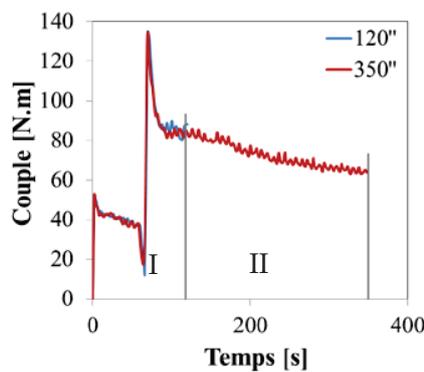


Figure IV-1. Etude de l'influence du temps de mélangeage sur l'évolution du couple de mélangeage au cours de temps, pour 120 secondes ou 350 secondes de mélangeage. Systèmes SBR 40phr Z1165 TESPT sans additifs ni agents de vulcanisation

Le Tableau IV-1 présente les états de macro-dispersion des deux mélanges. Les mélanges étant constitués d'élastomère et silice-TESPT sans agent de vulcanisation, les observations se font donc sur les mélanges crus.

Ici, on met en évidence la **relation directe entre l'augmentation du temps de mélangeage et l'amélioration de la dispersion**, comme cela avait déjà été observé dans la littérature, notamment sur les systèmes élastomères-CB [1] : l'évolution de la fraction surfacique cumulée en fonction du diamètre équivalent des particules (Figure IV-2) montre que les agglomérats sont moins nombreux et plus petits dans l'échantillon mélangé 350'' que dans son homologue mélangé seulement 120''.

Error! Use the Home tab to apply Titre 2 to the text that you want to appear here.. Error! Use the Home tab to apply Titre 2 to the text that you want to appear here.

Tableau IV-1. Observation de la macrodispersion en fonction du temps de mélangeage (120'' et 350'') (x100 et x500.) Systèmes SBR 40phr Z1165 TESPT sans additifs ni agents de vulcanisation

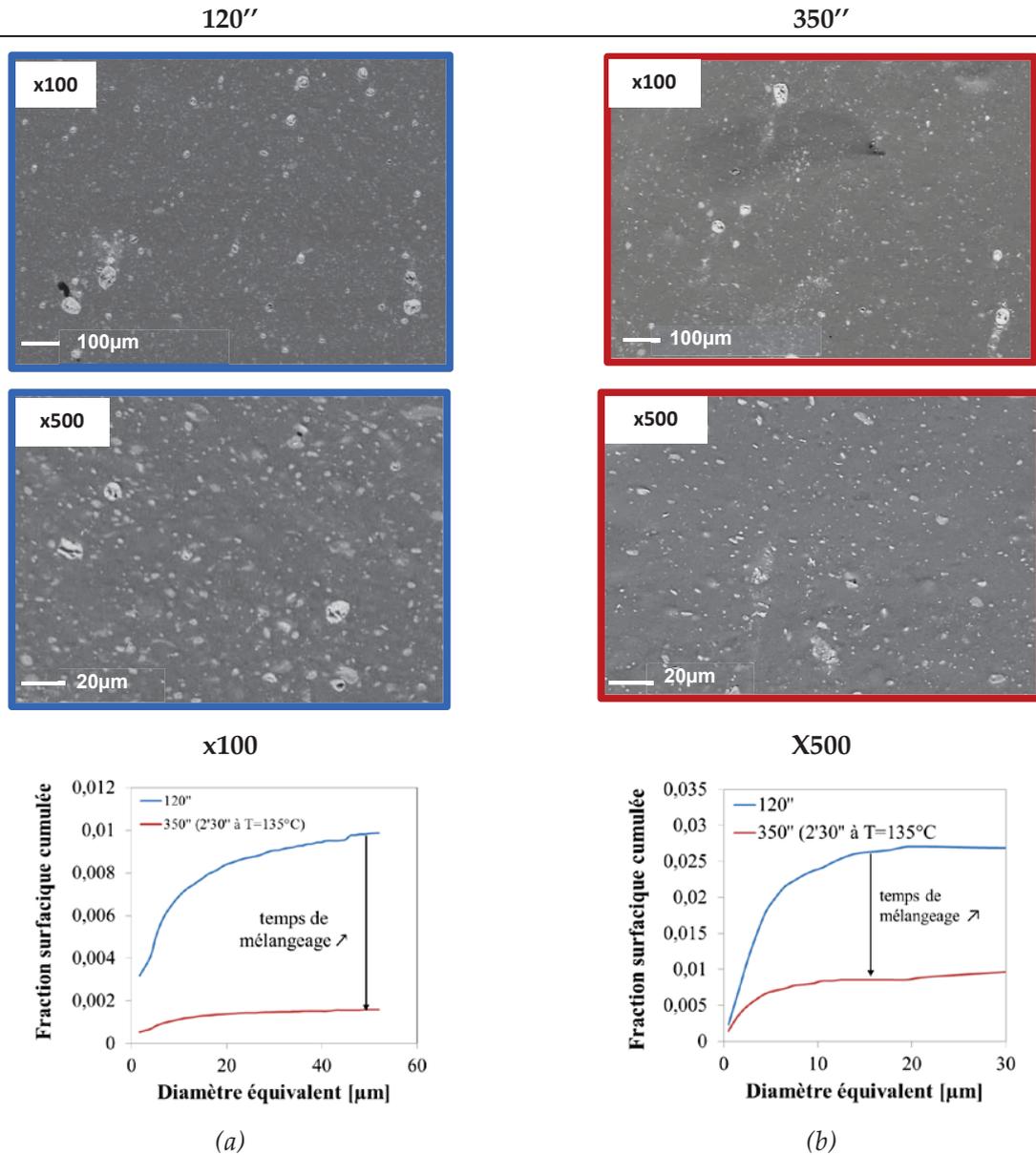


Figure IV-2. Influence du temps de mélangeage sur la macrodispersion. Analyse d'image : évolution de la fraction surfacique cumulée en fonction du diamètre équivalent des objets, images x100 (a) et x500 (b). Systèmes SBR 40phr Z1165 TESPT sans additifs ni agents de vulcanisation

En résumé, les courbes de mélangeage en fonction du temps mettent en évidence : une période de forte désagglomération (zone « I » sur la Figure IV-1) où la chute de couple est très importante suivi d'une période (zone « II ») où le processus continue visiblement mais de manière plus lente.

**Le temps de mélangeage ayant une influence sur l'état de dispersion final, nous travaillerons avec ce paramètre fixé pour tous les mélanges étudiés par la suite.**

## 2. Variation de l'énergie volumique de cohésion des charges

Nous avons rappelé dans l'introduction que la dispersion était la compétition entre les forces de cohésion des objets à rompre et les forces appliquées au système. L'énergie volumique de cohésion  $\Gamma_{cohésion}$  est de la forme :

$$\Gamma_{cohésion} = \rho H$$

$\rho$  : nombre de liens à rompre par unité de volume

$H$  : énergie de cohésion interparticulaire, supposée indépendante de la taille des particules

(IV-1)

Nous avons vu dans le Chapitre II que le nombre de liens à rompre par unité de volume dépendait de la **taille des particules** mais également de la **compacité des objets à rompre**.

L'étude de l'influence de l'énergie volumique de cohésion sur la dispersion sera traitée en changeant un à un ces paramètres.

### 2.1. Influence de la compacité d'empilement

#### 2.1.1. Etude préliminaire sur des silices sphériques

Dans le cadre d'un projet européen dont Solvay est partenaire, des silices sphériques de diamètre moyen  $\varnothing_{moyen}=50\text{nm}$  ont été mises en œuvre. La série A se compose d'une population assez monodisperse grâce à un contrôle précis de la croissance des particules. La série B n'a pas subi ce procédé : l'échantillon de silice présente des tailles de silices supérieures ainsi qu'une polydispersité légèrement supérieure à celle de la série A (Figure IV-3.) Enfin, nous comparons ces deux séries de silices sphériques à la silice Z1165, dont le diamètre moyen des agrégats est également de 50nm. Les chimies de surface des différentes silices étant équivalentes, nous supposons que les forces de cohésion interparticulaires, et que l'énergie de cohésion interparticulaire est indépendante de la taille des particules. Seul le paramètre d'**énergie volumique de cohésion est donc changé**.

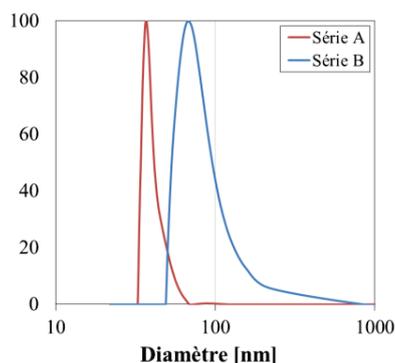


Figure IV-3. Distribution en taille des silices série A et série B obtenue par diffusion dynamique de la lumière (Granulométrie XDC)

Error! Use the Home tab to apply Titre 2 to the text that you want to appear here.. Error! Use the Home tab to apply Titre 2 to the text that you want to appear here.

**La monodispersibilité de la silice de la série A permet un arrangement cristallin des agrégats,** difficiles à rompre : la compacité et donc la densité volumique de liens à rompre est maximale. En revanche, lorsque l'on augmente, même très légèrement, la **polydispersité de la silice, les arrangements très denses (cristallins) ne sont plus possibles. En conséquence, la compacité du matériau diminue** et la densité volumique de liens à rompre également. Enfin, à cause de la fractalité des objets, la Z1165MP présente la densité de liens à rompre la plus faible. Cette idée est schématisée Figure IV-4. On confirme ici les résultats obtenus par Tanahashi et al. dans des systèmes silice/polystyrène [2, 3] : des agrégats de silice sphériques à différentes compacités avaient été synthétisés et les auteurs montraient une amélioration directe de la dispersion avec la diminution de la compacité.

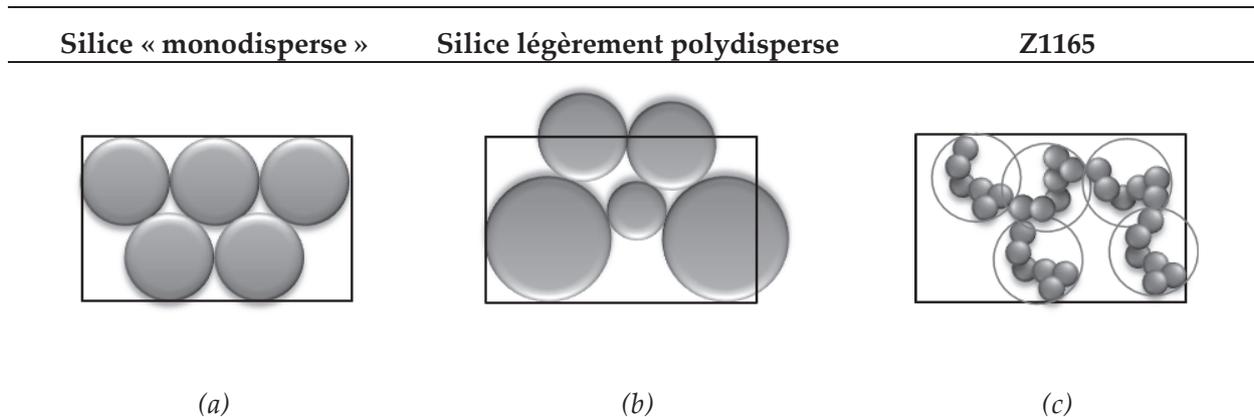
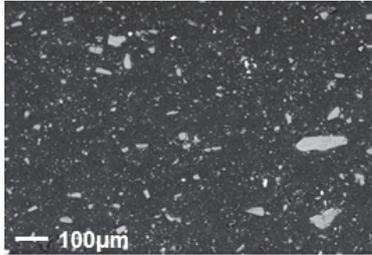
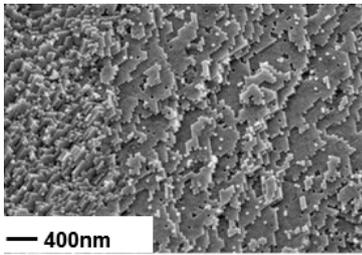
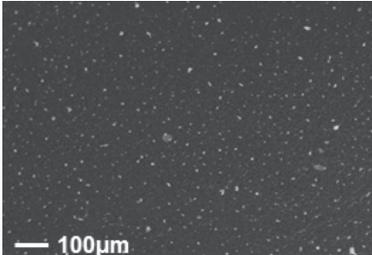
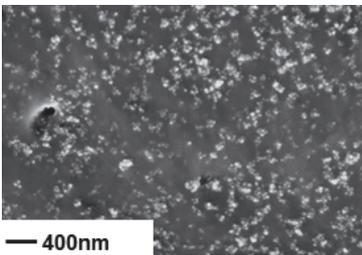
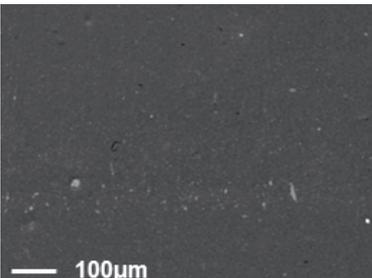
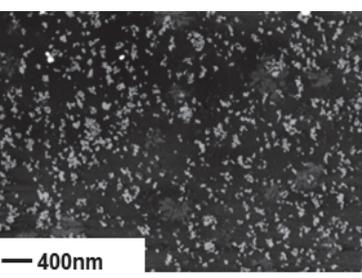


Figure IV-4. Schématisation de l'influence de l'ultra-filtration (de la polydispersité) et de la forme des objets (sphérique ou fractal) sur la compacité des agrégats. Silices sphériques à population (a) monodisperse, (b) légèrement polydisperse, (c) agrégats fractals de silice Z1165

Ces trois types de silices ont été mise en œuvre dans des mélanges SBR 40phr silice-C8. Les états de macro et micro-dispersions sont présentés Tableau IV-2 et Figure IV-5. Concernant la macro-dispersion, la silice mono-disperse est celle qui se disperse le moins bien. Lorsqu'on augmente très légèrement la polydispersité (série B), les macro et micro-dispersions sont améliorées : les agglomérats sont plus petits et moins nombreux ; de plus, ils ne sont plus organisés de manière cristalline comme dans la série A. C'est finalement l'utilisation de la Z1165 qui permet les meilleures macro et micro-dispersions.

**L'effet de compacité des charges sur la dispersion est mis en évidence.**

Tableau IV-2. Etat de dispersion des silices sphériques monodisperses, polydisperses ( $\varnothing_{moyen}=50nm$ ) et de la Z1165. Systèmes SBR 40phr silice C8

Type de silice	Macrodispersion	Microdispersion
Silice sphérique « monodisperse » (série A)		
Silice sphérique « légèrement polydisperse » (série B)		
Z1165		

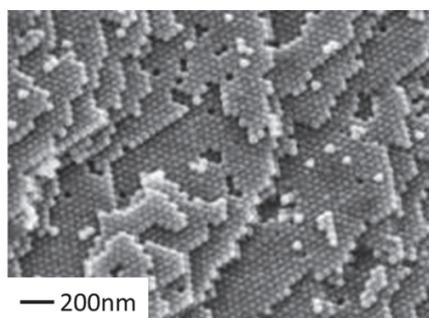


Figure IV-5. Zoom sur les agrégats de silices sphériques monodisperse (série A.) On observe un empilement compact cristallin des particules sphériques

Error! Use the Home tab to apply Titre 2 to the text that you want to appear here.. Error! Use the Home tab to apply Titre 2 to the text that you want to appear here.

---

### 2.1.2. Remarque : cas des silices industrielles Z1165 HDS vs silice conventionnelle Z185

Nous avons vu dans le Chapitre III – 1.2 que la gamme de silices HDS de Solvay consistait en des silices à la structure moins compacte et moins cohésive. Cette dernière propriété avait été mise en évidence par la caractérisation de la fragmentation par ultra-sons : la Z1165 mettait beaucoup moins de temps que la Z185 à se fragmenter à la taille des agrégats. La chimie de surface est équivalente entre les deux silices (donc les forces de cohésion interparticulaires équivalentes), seule la **densité de liens à rompre a été modifiée**.

Nous comparons la différence de dispersion entre une silice HDS et une silice conventionnelle (Tableau IV-3), dans les systèmes SBR 40 phr de silice, TESPT One Pot (introduction de toute la silice dans l'élastomère lors de la première phase de mélangeage.) **La macro-dispersion de la silice Z1165 est bien meilleure que la Z185**. On note en particulier une diminution flagrante du nombre d'agglomérats et de leur taille (Figure IV-6 (a.)) On retrouve la tendance de la **moins bonne dispersion en micro dispersion**. Les images de la micro-dispersion de la Z185 montrent une moins bonne homogénéité en comparaison à la Z1165. Ceci est confirmé en analyse d'image par la fonction d'autocorrélation de la Z1165 qui décroît légèrement plus rapidement que pour la Z185Gr : cet étalement de la courbe plus marqué est attribué à une légère plus grande taille caractéristique des particules de Z185 par rapport à la Z1165 (Figure IV-6 (b.)) La valeur du plateau de la fonction d'auto-corrélation apparaît pour des  $r$  légèrement plus grands pour la Z185 que pour la Z1165, signe que l'homogénéité de l'échantillon apparaît pour un  $r$  légèrement plus élevé que pour la Z1165. Ce plateau correspond à la fraction surfacique du milieu et est inférieur pour la Z185 que pour la Z1165. Ceci peut être expliqué par la présence de nombreux agglomérats avec la Z185, une plus faible quantité de silice semble dispersée sous forme d'agrégats dans ce cas, en comparaison avec la Z1165. Cependant, ce résultat doit être pris avec précaution bien qu'il résulte du traitement d'image de dix clichés : en présence d'agglomérats notamment, les clichés de micro-dispersion peuvent être assez hétérogènes.

Tableau IV-3. Influence de la porosité de la silice sur la dispersion. Systèmes SBR, 40phr, TESPT OP

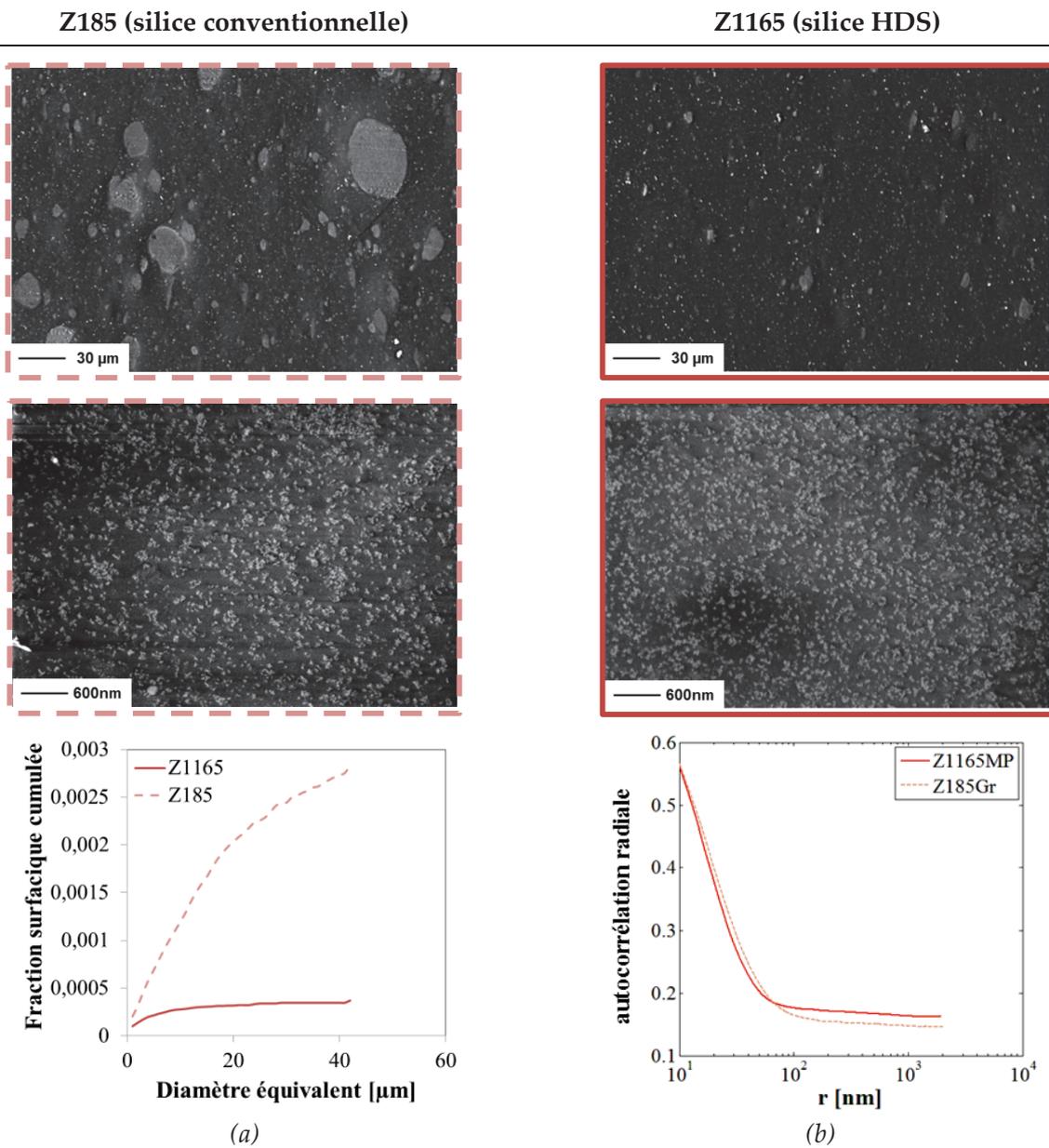


Figure IV-6. (a) Analyse d'image de la macro-dispersion : évolution de la fraction surfacique cumulée en fonction du diamètre équivalent des particules. (b) Comparaison des fonctions d'autocorrelation entre les silices Z185Gr et Z1165MP. Systèmes SBR 40phr Z185/Z1165 TESPT OP

Error! Use the Home tab to apply Titre 2 to the text that you want to appear here.. Error! Use the Home tab to apply Titre 2 to the text that you want to appear here.

---

## 2.2. Influence de la surface spécifique : 80 ou 160m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

Nous avons vu dans le Chapitre II que la densité de liens à rompre par unité de volume  $\rho$  est dépendante de la taille des agrégats ou de la taille des particules élémentaires ( $\rho=f(1/D^3)$ .) La variation de la surface spécifique des charges permet de jouer sur ce paramètre. Les silices Z1165 (160m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) et Z1085 (80m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) sont supposées homothétiques : leur chimie de surface est équivalente, seul le diamètre des particules élémentaires (et la taille des agrégats finaux) est modifié. On suppose à nouveau que l'énergie de cohésion ne dépend pas de la taille des particules. **Le changement de la surface spécifique nous permet de jouer uniquement sur la densité volumique de liens à rompre, sans changer la nature des forces de cohésion interparticulaires.**

Lors des tests de fragmentation par ultra-sons (Chapitre III – 1.2, Figure III-10), la Z1085 met moins de temps à atteindre des tailles de l'ordre de l'agrégat que la Z1165, en partant de tailles initiales plus petites. En revanche, une partie des agglomérats de départ de la Z1085 n'est pas cassée, ce qui n'est pas le cas de la Z1165, qui se fragmente entièrement en agrégats. La Z1165 apparaît globalement moins cohésive que la Z1085.

L'influence de la surface spécifique sur la dispersion est étudiée dans les systèmes SBR 40phr silice C0 One Pot (OP.) Les états de macro et micro-dispersion sont présentés Tableau IV-4 et les courbes de couple et de température lors de la première phase de mélangeage (NP1) Figure IV-8 (a) et (b.) Pour rappel, Figure IV-8 (a), les deux pics à  $t \approx 100s$  et  $t \approx 200s$  correspondent à l'introduction de la silice en deux temps (2/3 et 1/3 de la quantité totale) après l'introduction de l'élastomère. La chute de couple à  $t \approx 300s$  correspond à l'ajout d'acide stéarique.

**Sans agent de surface et dans ces conditions de mélangeage (Figure IV-8), la Z1085 se disperse moins bien que la Z1165 dans le SBR** (agglomérats plus nombreux et distribution moins homogène, Figure IV-7 (a.)) Concernant la **micro-dispersion**, l'échantillon **Z1085 apparaît moins chargé que celui avec la Z1165 et moins homogène.** Les deux silices n'ayant pas les mêmes tailles caractéristiques, la comparaison de la fonction d'autocorrélation est délicate. Elle décroît plus rapidement pour la Z1165 que pour la Z1085 (décroissance pour  $r \approx 9nm$  pour la Z1165 (taille de la particule élémentaire de la silice Z1165) et  $r \approx 13nm$  pour la Z1085.) Ainsi, la fonction d'autocorrélation ne converge pas vers la même valeur pour les faibles  $r$ . La valeur du plateau est atteinte pour de plus faibles  $r$  avec la Z1165 que la Z1085, signe que l'homogénéité de l'échantillon est atteinte à plus petite échelle avec la Z1165. La valeur du plateau, atteinte par la Z1165, est supérieure au plateau de la Z1085. Ce plateau correspond à la fraction surfacique de charges dans l'image. Sur les zones observées, nous observons effectivement une plus faible fraction surfacique de charge dans la Z1085 par rapport à la Z1165. Ceci pourrait être expliqué par la présence de plus d'agglomérats avec la Z1085 et ainsi, moins de silice dispersée sous forme d'agrégats. A nouveau, ce résultat doit être pris avec précaution, comme mentionné précédemment.

Remarque : afin de travailler à iso-température lors du mélangeage, la chambre du mélangeur interne a été préchauffée à 110°C dans le cas de la Z1085 et 100°C pour la Z1165 (Figure IV-8 (b)),

ce qui a permis d'anticiper un éventuel auto-échauffement plus important avec la Z1165 et donc une différence de viscosité entre les deux systèmes trop marquée.

Tableau IV-4. Influence de la surface spécifique (de la silice sur la micro dispersion. Systèmes SBR 40phr de silice C0 OP

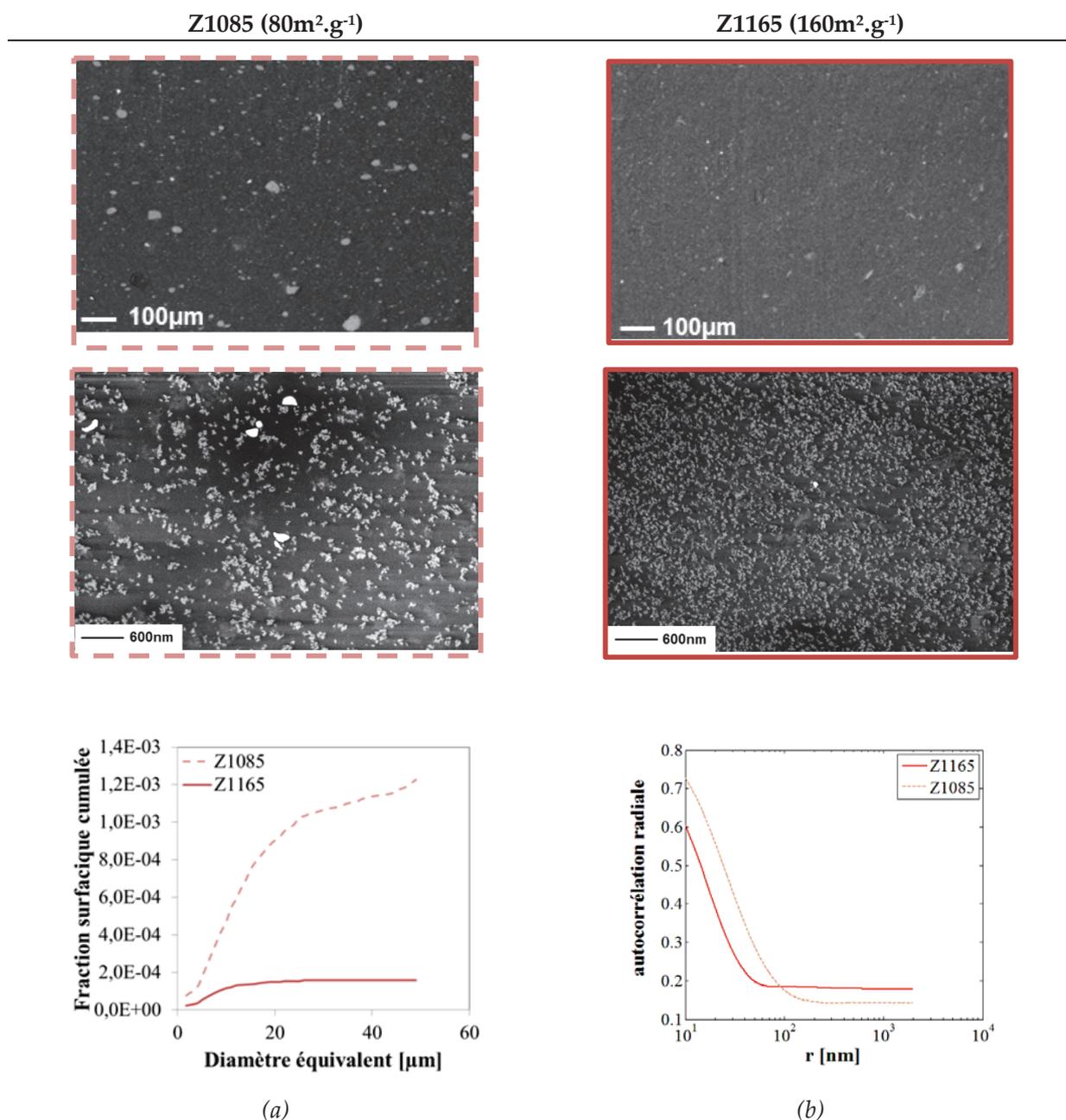


Figure IV-7. (a) Analyse d'image de la macro-dispersion : évolution de la fraction surfacique cumulée en fonction du diamètre équivalent des particules. (b) Comparaison des fonctions d'autocorrélation radiales entre les silices Z185Gr et Z1165MP. Systèmes SBR 40phr Z1085/Z1165 C0 OP

Error! Use the Home tab to apply Titre 2 to the text that you want to appear here.. Error! Use the Home tab to apply Titre 2 to the text that you want to appear here.

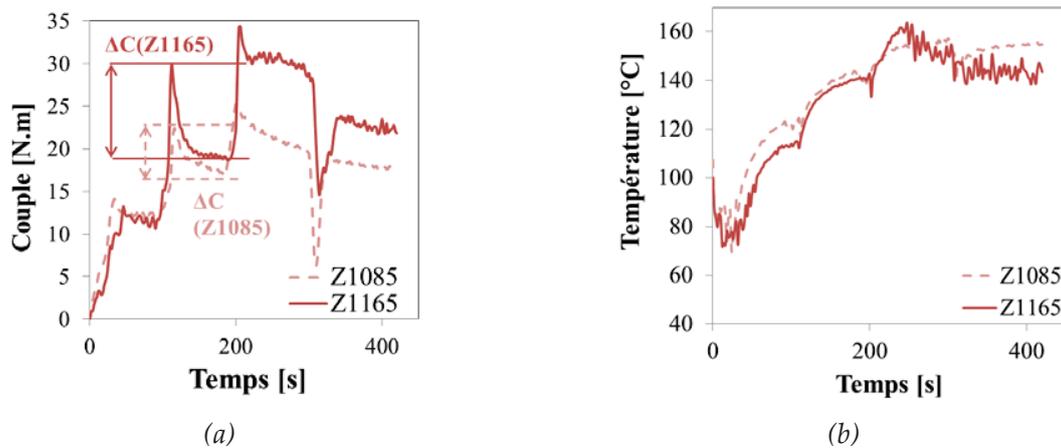


Figure IV-8. Evolution du couple de mélangeage (a) et de la température (b) au cours du temps. Influence de la surface spécifique (Z1085 ( $80\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) ou Z1165 ( $160\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )) sur ces paramètres. Systèmes SBR 40phr Z1085/Z1165 C0 OP

## Discussion

Dans le SBR, on retrouve le même résultat que dans les ultra-sons : il reste des agglomérats en fin de mélangeage. Sachant que le diamètre des agrégats est en moyenne deux fois plus grand pour une silice Z1085 que pour une silice Z1165 et que le nombre de contacts à rompre par unité de volume  $\rho$  est relié à la taille des objets à rompre par  $\rho=f(1/D^3)$ , on s'attendrait à ce que la force de cohésion de la silice Z1165 soit environ 8 fois plus importante que pour la silice Z1085. Ceci ne va pas donc dans le sens d'une meilleure dispersion de la Z1165 par rapport à la Z1085.

Par ailleurs, on remarque que le couple de mélangeage de la Z1165 est systématiquement supérieur à celui de la Z1085 (Figure IV-8.) **Ce plus fort couple pourrait donc être la signature de l'effet de la surface spécifique sur le taux de cisaillement local vu par le mélange. Lors du mélangeage, le couple augmenterait jusqu'à chuter progressivement, conséquence de la rupture des agglomérats. Cette chute interviendrait lorsqu'une certaine contrainte critique de rupture de l'agglomérat est atteinte. Dans le cas de la Z1165, la contrainte (et donc le couple associé) nécessaire pour rompre les agglomérats serait plus important que pour la Z1085, à cause de la densité volumique de liens à rompre supérieure : ceci pourrait donc expliquer que le couple maximum atteint lors du mélange bien plus important pour la Z1165 que pour la Z1085.**

**L'augmentation du taux de cisaillement appliqué au matériau Z1165 pourrait être le paramètre dominant expliquant la meilleure dispersion de ce dernier par rapport à la formulation Z1085.**

Enfin, plusieurs études sur le CB ne montrent pas de dépendance de la structure de la charge sur leur rupture ([4-6]), Roux [7] met quant à elle en évidence des différences de mécanismes de dispersion entre une Z1115MP ( $80\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) et une Z1165MP ( $160\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) (toutes deux sous forme de micro-perle.) Afin d'expliquer les différences de mécanismes de dispersion entre les deux silices, Roux puis Boudimbou [4, 7] suggèrent la **possible différence d'organisation structurale entre les silices**, qui pourrait jouer sur la transmission des contraintes lors du cisaillement et donc

leur dispersion, ainsi qu'une différence de type de liaisons, responsables de la cohésion, entre les deux silices.

A la vue de nos résultats, mettant en évidence une différence de dispersion dans les matrices entre les silices Z1165MP et Z1085Gr et des études citées ci-dessus, nous pouvons nous demander dans quelles mesures interviennent également :

- **La différence de mise en forme des silices.** La Z1165MP est sous forme de micro-perle (avec donc une peau plus dense) et la Z1085Gr en Granulé. L'idée d'avoir une structure « cœur-peau » obligerait à atteindre une certaine contrainte seuil avant la rupture de l'objet [4] ce qui n'est donc pas le cas avec des granulés. Cependant, la taille de la « peau » étant faible devant la taille de la microperle (peau d'environ 10 $\mu$ m pour une microperle de 250 $\mu$ m de diamètre environ), la contrainte seuil est très inférieure aux contraintes vues dans le mélangeur interne (contrainte de compression estimée à quelques MPa [4].) Ce paramètre n'est donc pas prédominant dans la différence de dispersion des deux silices, en supposant que les mécanismes de rupture de la peau soient identiques à ceux du cœur.
- **Les éventuelles différences de compacité et de chimie de surface entre les deux silices.** Ces dernières sont sensées être homothétiques mais une caractérisation plus précise de la compacité des agglomérats notamment serait nécessaire. Des éventuelles écarts pourraient évidemment jouer en faveur d'un mécanisme de dispersion différent.

Enfin, il aurait été intéressant de travailler à « iso  $\eta\dot{\gamma}$  » maximum entre les deux silices, pour confirmer ces hypothèses. Cependant, avec nos outils, ce paramètre est difficile à maîtriser, étant donné qu'on contrôle le mélangeur en vitesse de rotors et non en valeur de couple. Cela aurait été possible par la mise en œuvre de mélanges très faiblement chargés, afin de limiter l'augmentation excessive du couple avec la Z1165 ainsi que les collisions, dont on connaît l'importance dans les mécanismes de dispersion [7].

### 2.3. Bilan de l'influence de l'énergie volumique de cohésion des charges

L'énergie volumique de cohésion des charges a été modifiée grâce à :

- **Une compacité des objets différente :**
  - o Une légère polydispersité des silices sphériques entraîne un empilement plus ou moins parfait des particules et la densité de liens à rompre diminue,
  - o L'utilisation de silice HDS, dont l'arrangement des agglomérats est moins compact que dans le cas d'une silice conventionnelle (pour une surface spécifique proche.)
- **La taille moyenne des agrégats via le changement de leur surface spécifique (Z1085 (80m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) et Z1165 (160m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>))**

Error! Use the Home tab to apply Titre 2 to the text that you want to appear here.. Error! Use the Home tab to apply Titre 2 to the text that you want to appear here.

### **La diminution de la compacité des agglomérats et donc du nombre de liens à rompre par unité de volume entraîne une meilleure dispersion de la silice.**

En revanche, la silice Z1085 se disperse moins bien que la Z1165 dans une matrice SBR. Ces résultats sont contraires à ceux prédits par le nombre de contacts à rompre fonction de la taille des agrégats. Ce résultat, étonnant, semble montrer l'importance du taux de cisaillement effectif dans le milieu sur l'état de dispersion. Le taux de cisaillement vu par les charges pourrait notamment dépendre de la surface réelle en contact avec le polymère. Ces observations soulèvent également la question du réel caractère homothétique des deux silices, tant sur le plan structurel que sur la nature chimique des liens à rompre.

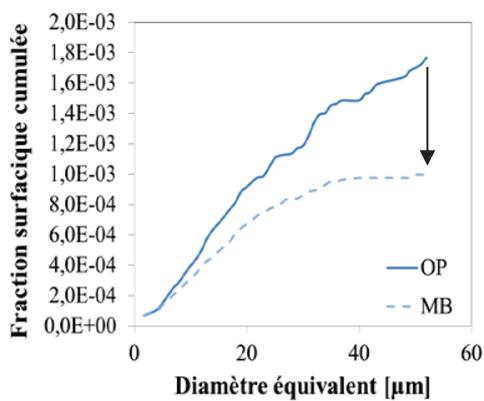
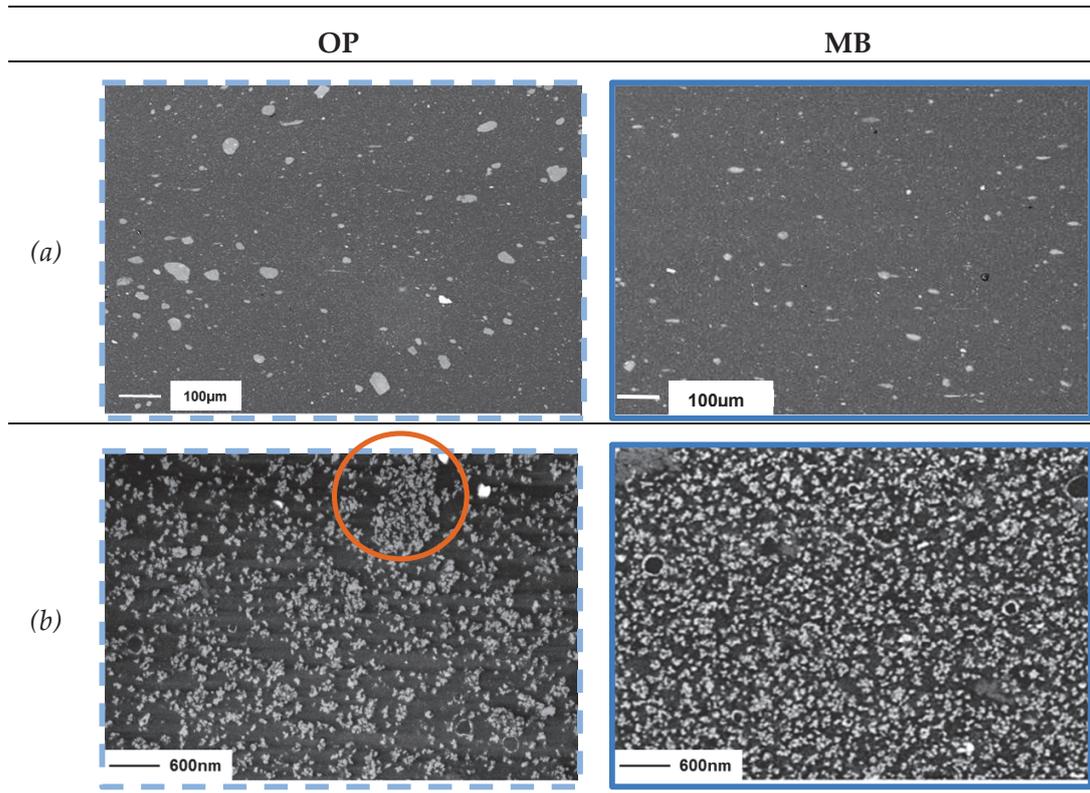
### **3. Influence de la viscosité du milieu : « l'effet Masterbatch »**

Un moyen d'augmenter les forces hydrodynamiques vues par le milieu est **d'augmenter la viscosité du milieu**. Pour ce faire, l'utilisation d'élastomères de différentes viscosités est une possibilité, mais la variation de ce paramètre se fait notamment via le changement de masses moléculaires ou de la structure du polymère : alors, d'autres effets entrent en jeu (changements des interactions...) et les résultats sont difficilement comparables entre eux.

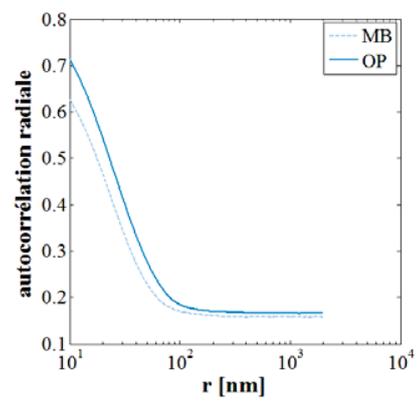
Le passage par la voie de procédé MasterBatch (MB) en comparaison à la voie One Pot (OP) est un moyen de changer uniquement la viscosité du milieu sans aucun autre paramètre (procédés présentés au Chapitre III - 2.4.) Au cours du procédé MB, on introduit toute la silice dans la moitié de l'élastomère lors de la première phase de mélangeage : la viscosité  $\eta$  du milieu est donc plus importante que lors du procédé OP (par le modèle de Krieger et Dougherty, on estime  $\frac{\eta_{80phr \approx 28\%vol}}{\eta_{40phr \approx 16\%vol}} \approx 3$  en prenant  $\phi_{max} = 0,33$ .) Par ailleurs, on suppose le taux de cisaillement appliqué au milieu  $\dot{\gamma}$  équivalent entre les deux systèmes. Pour cette étude, nous reprenons des travaux réalisés précédemment au laboratoire par Grau [8], sur les systèmes ENR 40phr Z1085 C8. L'utilisation de l'agent de recouvrement C8 sur la silice, permet de s'affranchir d'éventuelles réactions de couplage ou de réticulation prématurée, comme mentionnées par certains auteurs [9-11], en cas de variations de températures non contrôlées entre les deux procédés.

Le Tableau IV-5 présente les macro et micro-dispersions de ces mélanges. Bien que **les deux mélanges présentent des agglomérats, ces derniers sont plus petits et moins nombreux pour le mélange MB** (Figure IV-8 (a.)) Au niveau de la **micro-dispersion, le matériau MB est visuellement plus homogène**. En termes d'analyse d'image (Figure IV-9 (b)) ceci se traduit, par un étalement moins important de la fonction d'autocorrélation du MB par rapport au OP (plateau atteint pour des  $r$  légèrement plus faibles.) La valeur d'auto corrélation aux petites distances peut également être attribuée à des tailles caractéristiques d'objets plus petits dans le cas du matériau MB.

Tableau IV-5. Macro et micro dispersions des mélanges ENR 40phr Z1085 C8, obtenus par voies OP ou MB



(a)



(b)

Figure IV-9. (a) : Influence du procédé OP ou MB sur : (a) la macrodispersion via la fraction surfacique cumulée en fonction du diamètre équivalent et (b) : sur la microdispersion via l'étude de la fonction d'autocorrélation radiale. Systèmes ENR 40phr Z1085 C8, OP et MB

Error! Use the Home tab to apply Titre 2 to the text that you want to appear here.. Error! Use the Home tab to apply Titre 2 to the text that you want to appear here.

Lors de la première phase de mélangeage (NP1), le MB est effectivement chargé à 80phr et nous observons donc une viscosité et un cisaillement beaucoup plus élevés que le OP, pour des températures de mélangeage relativement proches (Figure IV-10 (a)), expliquant la meilleure dispersion. Ces résultats sont en accord avec d'autres études montrant une dispersion d'autant plus facilitée que le taux de charge est élevé [12, 13]. Comme évoqué dans le Chapitre II, le taux de charge favorise également **les effets de collisions entre charges**. Enfin, les contraintes locales sont amplifiées lorsque deux particules se rapprochent [4, 7] (la viscosité de l'élastomère reste importante ( $\eta \approx 10^4$  Pa.s à  $\dot{\gamma} = 50 \text{s}^{-1}$ ), même à de forts taux de cisaillement, voir plus loin Figure IV-11.)

L'évolution du couple pendant le mélangeage est présentée Figure IV-10. Pour rappel, les deux pics à  $t \approx 100$ s et  $t \approx 200$ s correspondent à l'introduction de la silice en deux temps (2/3 et 1/3 de la quantité totale) après l'introduction de l'élastomère. La chute de couple à  $t \approx 300$ s correspond à l'ajout d'acide stéarique. On remarque que cette meilleure dispersion est associée à **une chute de couple** plus importante dans le cas du MB, **lors de l'introduction des 2/3 de silice (1<sup>er</sup> pic.)** Cette chute de couple est plus marquée pour le MB lors du 2<sup>nd</sup> pic (introduction du dernier tiers de silice.)

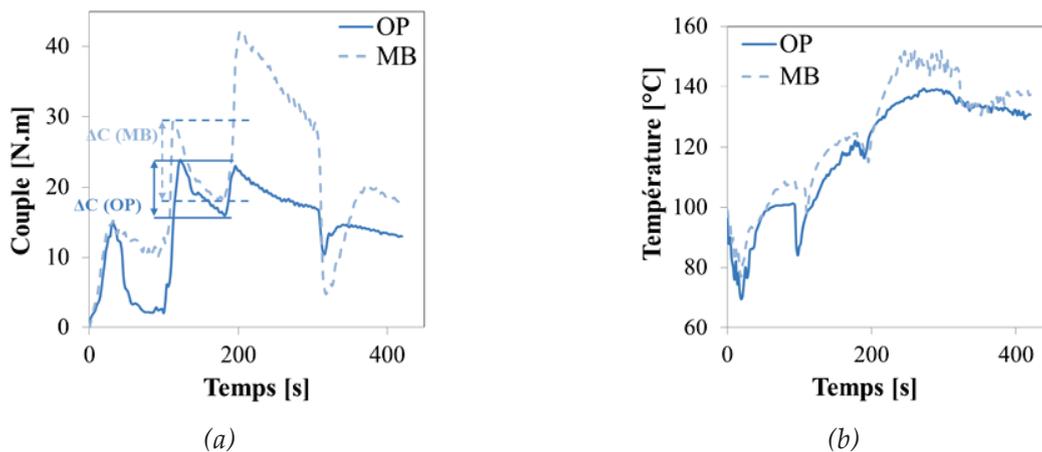


Figure IV-10. (a) Couple et (b) température au cours de la phase NP1 de mélangeage pour les matériaux OP et MB

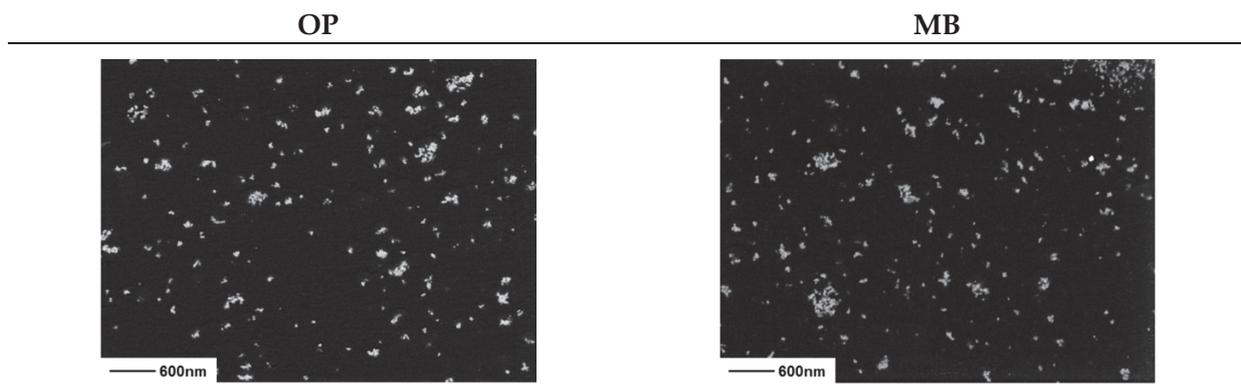
Lors de l'observation de la micro-dispersion de l'échantillon OP (Tableau IV-5), on remarque une zone plus dense, matérialisée par un cercle orange. Cela pourrait correspondre à un agglomérat non rompu que l'on a coupé lors de la préparation de l'échantillon, comme cela avait été souligné dans le Chapitre III. **Ces agglomérats apportent de l'hétérogénéité dans la micro-dispersion.**

L'observation de la micro-dispersion de ces échantillons gonflés au styrène est présentée Tableau IV-6. Comme nous l'avons évoqué au Chapitre III, cette technique permet d'isoler les objets et mettre en évidence la présence d'agglomérats : le gonflement permet d'écarter les objets individuels les uns des autres mais pas les agglomérats.

Les échantillons OP et MB présentent tous deux des objets de plusieurs centaines de nanomètres (agglomérats non rompus) et les images ne nous permettent pas de distinguer de

différences entre les deux matériaux. Ces « gros objets » pourraient également être un seul et même agrégat insécable (provenant de la dispersion dans la taille des agrégats synthétisés.) Cette possibilité souligne le fait que **la transposition de l'information 3D à partir d'image 2D n'est pas évidente à faire : plusieurs particules qui nous paraissent distinctes lors de l'observation d'échantillon non gonflés au styrène (Tableau IV-5) peuvent en réalité appartenir à un seul et même objet, comme mis en évidence lors de l'observation de la microdispersion après gonflement au styrène (Tableau IV-6.)**

Tableau IV-6. Observation de la micro dispersion d'échantillons gonflés au styrène. Systèmes ENR 40Z1085 C8 OP/MB



**L'augmentation de l'intensité de cisaillement par le procédé MB induit de meilleures dispersions, grâce à une augmentation de la viscosité effective du mélange élastomère/charges lors de la première phase. Ceci cause notamment des contraintes de cisaillement vues par le matériau plus élevées.**

#### 4. Influence des interactions charges-matrice

Il existe différents moyens de moduler l'interface charge-matrice :

1. Le changement de **la chimie de surface de la charge** : la silice est couramment utilisée avec un agent de surface afin d'écranter les interactions silice-silice. Dans la littérature on trouve que l'utilisation d'agents de recouvrement permet d'hydrophober la surface de la silice et de moduler les interactions avec la matrice [14, 15].

Afin de faire varier les interactions charges-matrice par la chimie de surface de la silice, nous travaillerons avec une :

- Silice non recouverte C0,
  - Silice avec agent de recouvrement C8, permettant une hydrophobation des groupements silanols en surface de la silice et avec un agent de couplage (TESPT.)
2. Le **changement de matrice**, notamment utilisation de l'ENR, dont l'affinité avec la silice polaire est plus marquée, en comparaison du NR.

Error! Use the Home tab to apply Titre 2 to the text that you want to appear here.. Error! Use the Home tab to apply Titre 2 to the text that you want to appear here.

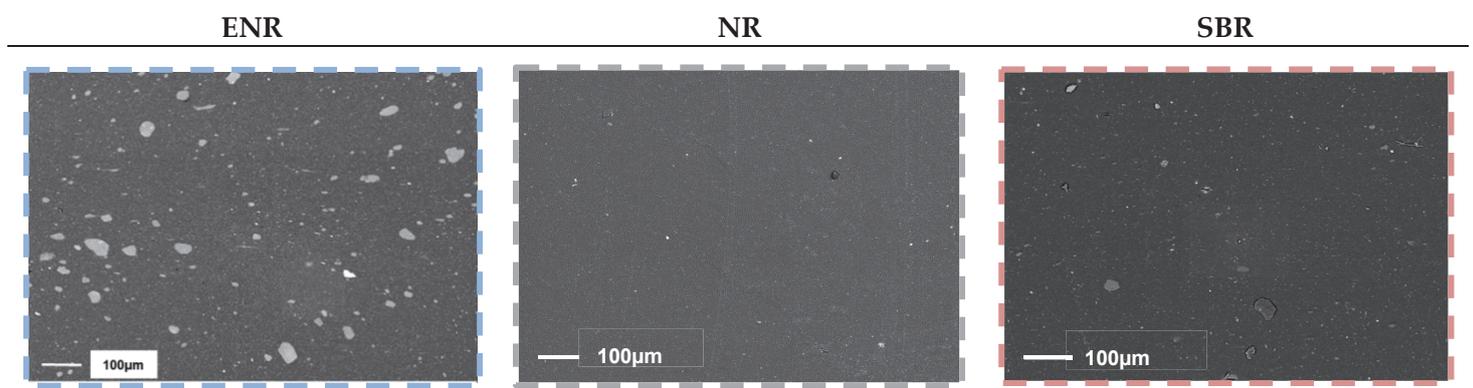
Différents points seront abordés successivement :

- L'influence de la nature de la matrice sur la dispersion de silice C8 selon les matrices,
- L'intérêt de l'ajout de C8 et TESPT dans les matrices NR et SBR, par rapport à la silice C0.

#### 4.1. Influence de la nature de la matrice

Nous comparons ici la macro-dispersion des mélanges silice C8 pour les différentes matrices ENR, SBR et NR.

Tableau IV-7. Influence de la nature de la matrice (ENR, NR, SBR) sur la macro dispersion. Systèmes Elastomère 40phr Z1085 C8 OP



Pour l'étude de ce paramètre, on change plusieurs propriétés à la fois :

- La nature des interactions est différente selon les matrices,
- La viscosité des élastomères purs n'est pas la même

Le taux de cisaillement maximum dans le mélangeur interne a été estimé à  $50\text{s}^{-1}$  [8]. A ce taux de cisaillement, la viscosité caractérisée par un rhéomètre capillaire à  $100^\circ\text{C}$  nous donne une viscosité du SBR presque deux fois supérieure à la viscosité du NR et de l'ENR (Figure IV-11.)

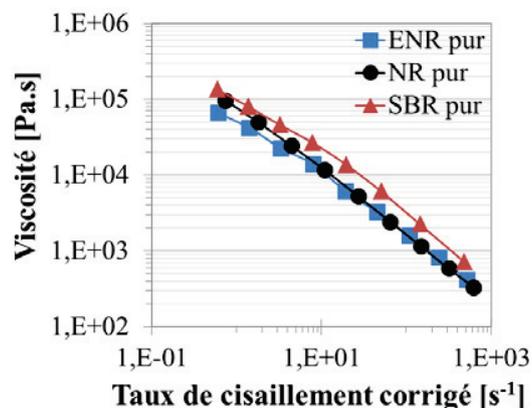


Figure IV-11. Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement imposé. Matrices NR, SBR et ENR, mesures à  $100^\circ\text{C}$  [8]

### Comparaison NR/SBR

La **dispersion est bien moins bonne dans le SBR que dans le NR** : on trouve de nombreux agglomérats dans le mélange SBR alors qu'il n'y en a aucun dans le NR. Pourtant le SBR présente une viscosité capillaire deux fois plus importante que celle du NR. On s'attend donc à ce que les forces de cisaillement appliquées au système soient environ deux fois plus importantes. Les études sur les systèmes ternaires NR/SBR/silice C0 mettent en évidence une localisation préférentielle de la silice dans le NR ([8, 16, 17].) **La dispersion ne s'explique donc pas par la viscosité des matrices mais il doit exister un autre mécanisme pour expliquer cela. On peut notamment se demander si l'affinité charge-matrice est différente.**

L'approche thermodynamique est utilisée par Stöckelhuber et al. [18, 19] comme paramètre de prédiction de la dispersion. Les valeurs de tension de surface du NR ou du SBR ont été mesurées expérimentalement par les auteurs (Tableau IV-8.)

Tableau IV-8. Energies de surface d'élastomères et charges mesurées par le test de Wilhelmy à  $T_{amb}$  par l'équipe de Stöckelhuber [18, 19]

Matériau	Composante dispersive	Composante polaire	$\gamma_{totale}$ [mJ.m <sup>-2</sup> ]
	$\gamma^d$ [mJ.m <sup>-2</sup> ]	$\gamma^p$ [mJ.m <sup>-2</sup> ]	
NR <sup>1</sup>	23.4	6.4	29.8
SBR <sup>2</sup>	25.6	0.8	26.4
Silice <sup>3</sup>	18.7 <sup>3</sup>	22.7	41.3

Tout d'abord, on peut remarquer que la tension de surface de la silice est beaucoup plus grande que celle des élastomères. Selon le critère de Zisman, le mouillage de la silice par la matrice est donc toujours favorable [20]. Nous vérifions ce critère dans nos systèmes puisque **tous les agglomérats sont infiltrés par la matrice**, quelle que soit sa nature (ENR ou SBR.)

La comparaison des données expérimentales de mouillage SBR/silice ou NR/silice n'est malheureusement pas possible, car elles proviennent, pour les deux matrices, chacune, d'études expérimentales différentes [18, 19]. En revanche, Grau [8] a mis en évidence une bonne corrélation entre les prédictions de localisation de la charge, obtenus par les outils thermodynamiques de mouillage et les localisations effectivement observées, confirmant l'hypothèse d'un meilleur mouillage de la silice par le NR que pour le SBR.

<sup>1</sup> NR : SMR 20L

<sup>2</sup> SBR : Buna 5025 de Lanxess, avec un ratio en monomères équivalent à celui du grade PBR4041 utilisé dans cette étude

<sup>3</sup> Mesures effectuées dans le NR

### Comparaison ENR/SBR et ENR/NR

Les groupements époxy de l'ENR rendent la matrice plus polaire que le NR. Des interactions fortes s'établissent entre les groupements époxy polaires et les fonctions silanols, toutefois leur nature (liaisons covalentes ou interactions polaires) n'est pas clairement identifiée [21, 22]. Grau [8] a également montré une localisation préférentielle de la silice dans l'ENR dans les systèmes ternaires ENR/NR/silice C0. **Par l'utilisation de l'ENR, on augmente donc l'affinité charges-matrice par rapport au SBR : pourtant, la dispersion est meilleure dans le NR et SBR que dans l'ENR.**

A première vue, ce résultat semble contradictoire avec les résultats précédents.

Dans les polymères chargés nano-argiles, il est montré que la dispersion des charges est moins bonne avec un polymère fortement fonctionnalisé le long d'une chaîne, par rapport à un polymère avec une seule fonctionnalité en bout de chaîne : pourtant, les interactions sont plus nombreuses entre la silice et la matrice dans le premier cas [23]. En cas de nombreuses interactions le long d'une chaîne (polymère multi-fonctionnalisé), le polymère pontre entre les feuillets à différents endroits, les « scellant » entre eux. Au contraire, avec un polymère avec une seule fonctionnalité en bout de chaîne, les feuillets ne sont pas « pontés » entre eux et peuvent alors s'exfolier.

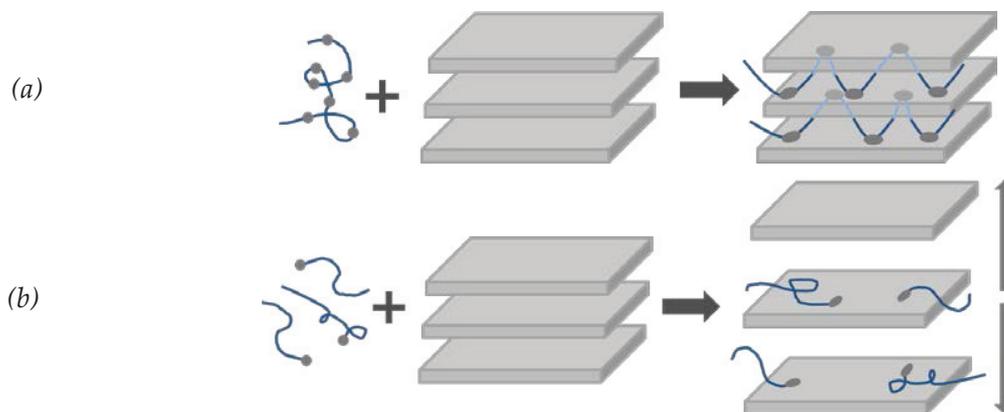


Figure IV-12. Schématisation de l'influence de la fonctionnalisation des chaînes sur la dispersion de nanoclays dans une matrice polymère

Dans les systèmes silicone PDMS-silice, présentant de fortes interactions charges-matrice, Bohin [24] montre également une dégradation de la dispersion si l'agglomérat est entièrement infiltré par le polymère : la structure de l'agglomérat est « pontée » par les fortes interactions silice-polymère.

Nous proposons une interprétation phénoménologique basée sur l'approche expliquant l'exfoliation des nanoclays. Grâce à ses fonctions époxy, l'ENR présente de nombreux sites d'interactions avec la silice le long de sa chaîne : les nombreuses fonctionnalités présentes sur la même chaîne peuvent « ponter » certains agglomérats en surface ou à l'intérieur, lors de

l'infiltration : la dispersion de ces derniers n'est plus possible ou alors très gênée. Cela pourrait être également le cas du SBR, dont les nombreux groupes fonctionnels vinyloxy pourraient interagir avec la silice [25].

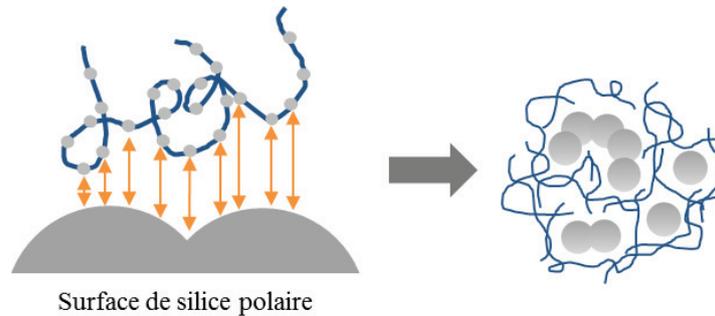


Figure IV-13. Schématisation du mécanisme de dispersion entre une charge et un polymère fortement fonctionnalisé (ex : ENR ou SBR)

Les chaînes polyisoprène composant le NR sont a priori apolaires. Le caractère polaire du NR est dû aux composés non-élastomériques [26], qui créent, de manière **sporadique** dans le réseau polyisoprène, des « **clusters** » **polaires** [27, 28] (Figure IV-14.)

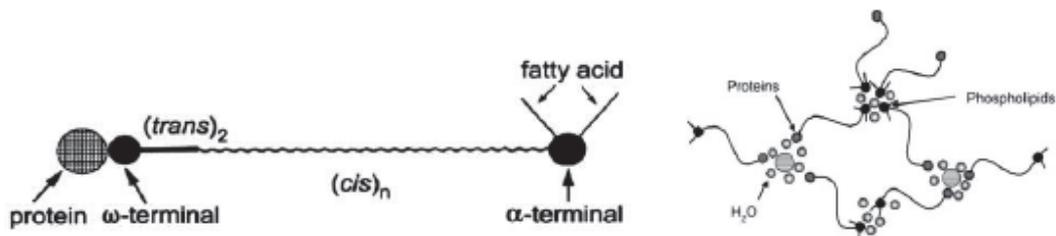


Figure IV-14. Structure supposée de la chaîne de NR et organisation dans le bulk [27]

Le nombre d'interactions polaires est donc beaucoup moins élevé que dans le cas de l'ENR où les groupements époxy polaires représentent 25%<sub>mol</sub>. Avec des « clusters » polaires éparses et donc un nombre d'interactions polaires silice-matrice moins important que dans l'ENR, le NR se comporterait plutôt comme un polymère fonctionnalisé en bout de chaînes : la transmission des contraintes de cisaillement du polymère à la matrice est alors bonne grâce aux interactions polaires silice-matrice. Par contre, on n'a plus le problème de « ponter » les agrégats entre eux au sein d'un agglomérat à cause de trop nombreuses interactions silice-matrice. Ceci pourrait expliquer la **très bonne dispersion de la silice dans le NR**.

Error! Use the Home tab to apply Titre 2 to the text that you want to appear here.. Error! Use the Home tab to apply Titre 2 to the text that you want to appear here.

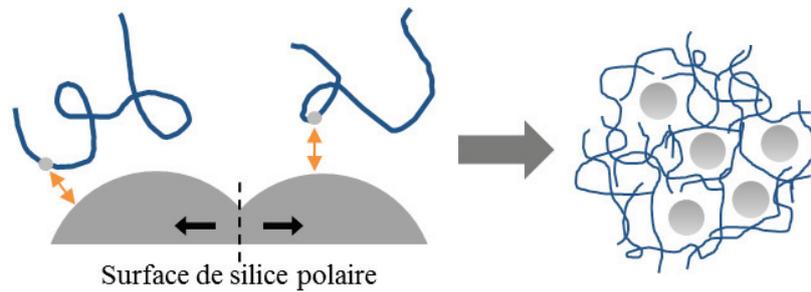


Figure IV-15. Schématisation du mécanisme de dispersion entre une charge et un polymère faiblement fonctionnalisé (ex : NR)

Dans les récents travaux de Baeza [29], des polymères mono-fonctionnalisés sont utilisés. L'auteur montre une amélioration de la dispersion avec l'augmentation du taux de chaînes mono fonctionnalisées en leur extrémité (travail à iso-viscosité.)

**Le paramètre de mouillage n'est donc pas suffisant pour décrire la dispersion de la silice dans une matrice polymère. Le nombre de fonctionnalités le long d'une chaîne semblerait être aussi un paramètre important.**

## 4.2. Intérêt de l'ajout d'un agent de surface (agent de recouvrement C8 ou agent de couplage TESPT) dans les matrices NR et SBR

Nous présentons ici l'influence du traitement de la silice par du C8 et du TESPT sur les systèmes chargés 40phr Z1165.

### 4.2.1. NR

Le Tableau IV-9 et la Figure IV-16 présentent respectivement les états de macro/micro-dispersions ainsi que l'estimation de l'homogénéité via la fonction d'autocorrélation spatiale, pour les mélanges NR 40phr Z1165 C8/TESPT OP (comparaison avec C0.)

Quel que soit le traitement de surface (et même pour la silice nue C0), la **macro-dispersion est bonne** puisqu'on ne déplore **aucun agglomérat**. De ce fait, l'amélioration de la micro dispersion par rapport au C0, en présence d'un agent de surface est faible, à l'œil, ou comme le montrent les fonctions d'autocorrélation radiales proches. L'observation de ces systèmes gonflés n'a pas permis de mieux distinguer les systèmes.

Tableau IV-9. Macro et micro dispersions des mélanges NR 40phr Z1165. Influence de la modification de la surface de la silice : CO, C8, TESPT

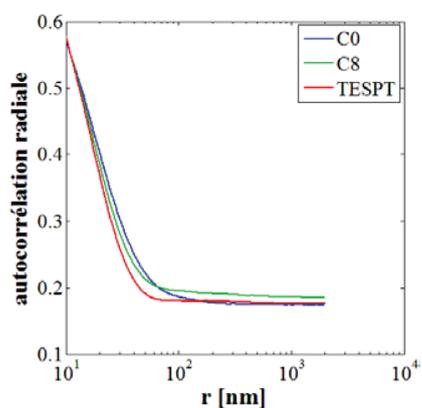
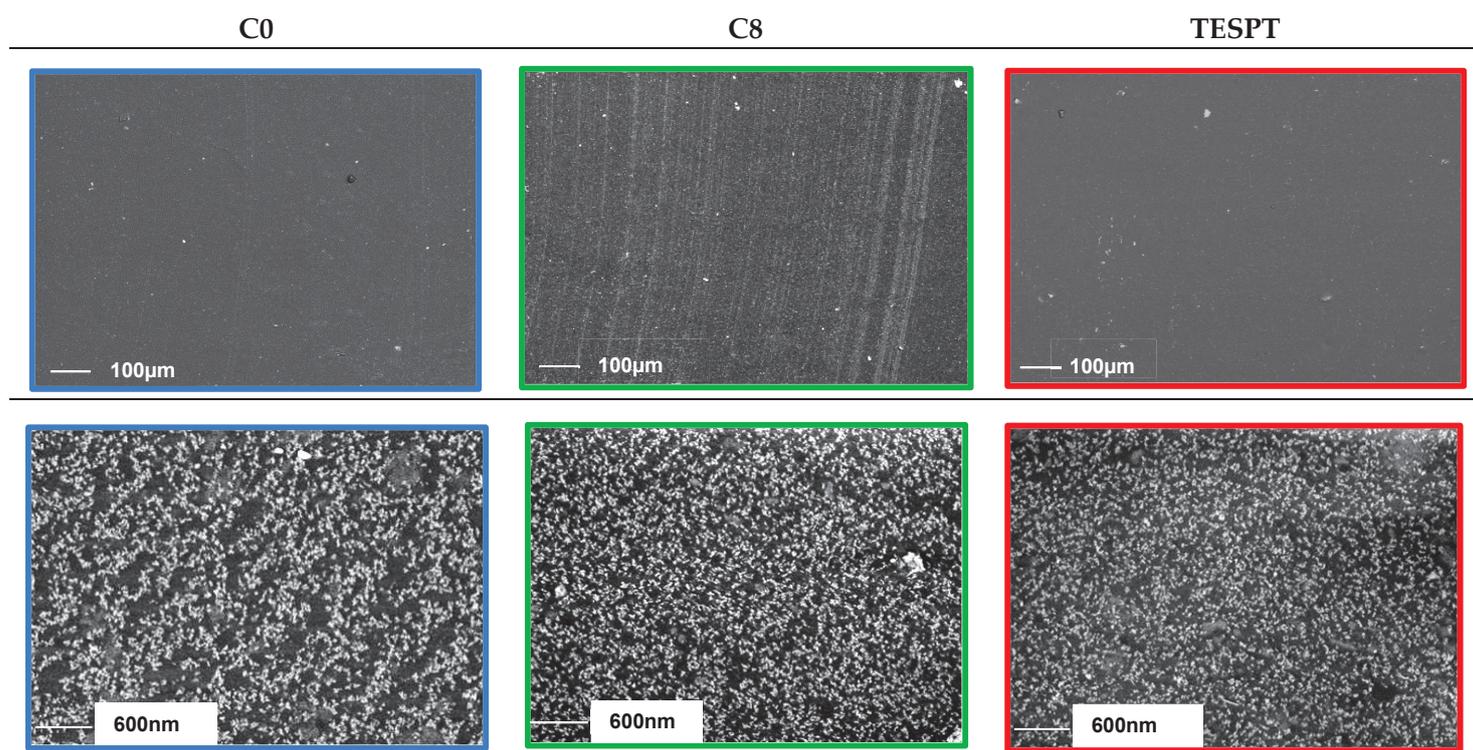


Figure IV-16. Evolution de la fonction d'autocorrélation radiale en fonction du rayon  $r$ (nm.) Influence du traitement de surface de la silice : silice nue (C0), agent de recouvrement (C8) ou agent de couplage (TESPT.) Systèmes NR 40phr Z1165

Le traitement de surface de la silice par un agent de surface pourrait cependant permettre de diminuer les interactions charges-charges et limiter la réagglomération pendant le mélangeage.

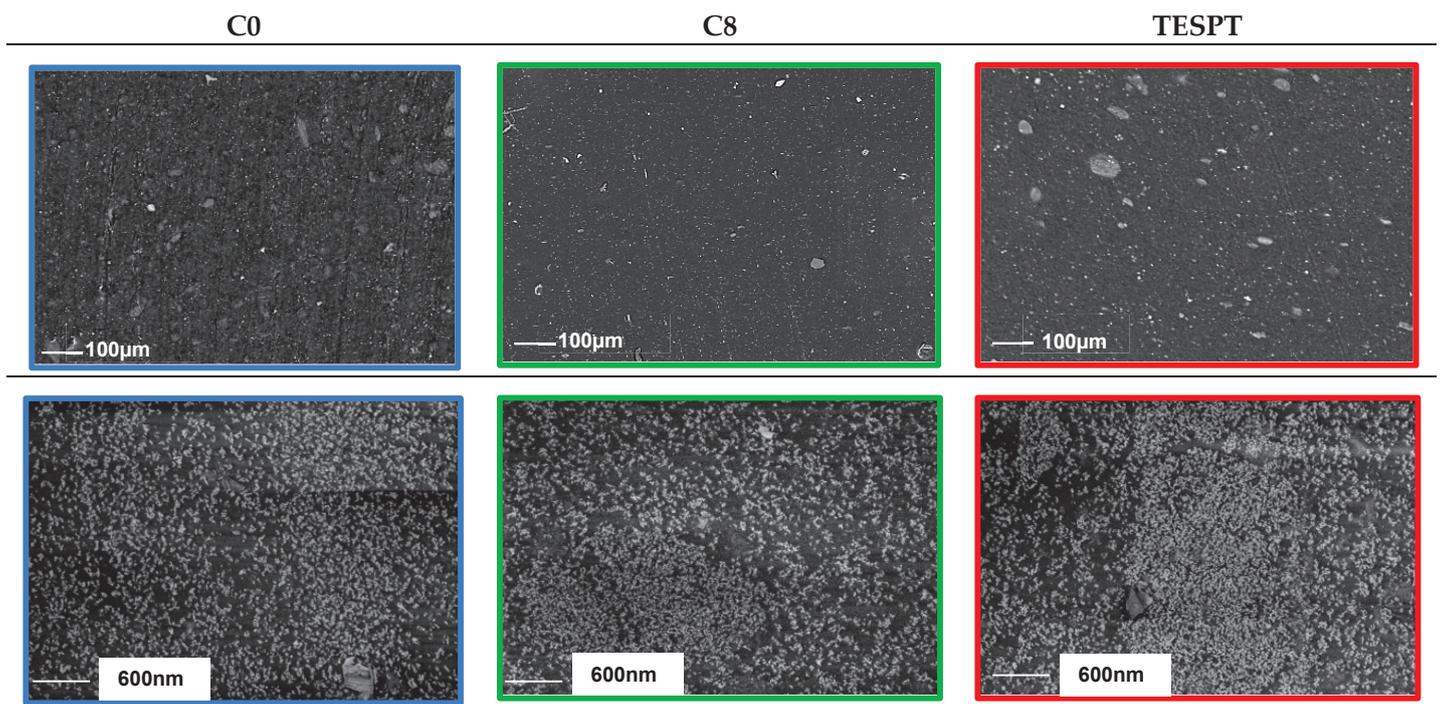
Error! Use the Home tab to apply Titre 2 to the text that you want to appear here.. Error! Use the Home tab to apply Titre 2 to the text that you want to appear here.

Enfin, la silice est traitée par le C8 ou le TESPT après mise en forme en agglomérats. De ce fait, l'ajout d'un agent de surface ne diminue pas la cohésion des agglomérats (pas de diminution des liaisons responsables de la cohésion des agglomérats [4].)

#### 4.2.2. SBR

Le Tableau IV-10 présente l'influence du traitement de surface de la silice sur les macro et micro-dispersions, dans le SBR. L'ajout de C8 permet d'améliorer la dispersion par rapport au C0, notamment par une forte diminution du nombre d'agglomérats. En revanche, **la dispersion de la silice en présence de TESPT est dégradée par rapport au C8 et semble équivalente à celle du C0** (analyse d'image Figure IV-17.) Cet effet a déjà été observé dans les mélanges silice-EPDM [30] et dans les systèmes plus proches des nôtres : SBR + silice Solvay Z1115MP par Vincent [31].

Tableau IV-10 : Macro et micro dispersions des mélanges SBR 40phr Z1165. Influence de la modification de la surface de la silice : C0, C8, TESPT



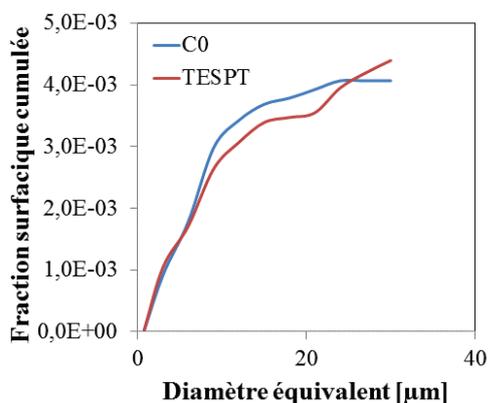


Figure IV-17. Influence du traitement de surface (C0 ou TESPT) dans le SBR sur la macrodispersion via la fraction surfacique cumulée en fonction du diamètre équivalent

L'hydrophobation des groupements silanols en surface de la silice par le C8 pourrait permettre d'améliorer l'affinité charge-matrice (amélioration du mouillage) dans les matrices apolaires NR et SBR par la diminution de la composante polaire de la silice. Cependant, nous avons vu que le paramètre de mouillage n'était pas suffisant pour expliquer la dispersion. Selon l'hypothèse formulée précédemment, l'ajout de C8 dans le SBR pourrait également permettre de diminuer la densité d'interactions. Les mécanismes de gêne de la dispersion par « scellement » des agrégats entre eux au sein d'un agglomérat à cause des nombreuses interactions le long d'une chaîne pourraient donc être amoindris.

L'effet de l'ajout de TESPT sera discuté au paragraphe suivant.

#### 4.2.3. Discussion des différences de dispersion observées entre le NR et le SBR pour les systèmes SBR/silice-TESPT

Lors du mélangeage, un début de couplage entre le TESPT et la matrice serait possible [9-11], les températures de mélangeage étant proches de 150-160°C (température de réaction entre le TESPT et le NR ou SBR.) Or, on sait que le TESPT réagit avec le SBR via ses groupements vinyliques, répartis le long de sa chaîne. Comme pour l'ENR et par analogie aux études de la dispersion de nanoclays dans les polymères fonctionnalisés, une même chaîne de SBR pourrait se coupler à la silice via le TESPT sur différents points d'un agglomérat, ce qui pourrait « sceller » l'objet, empêchant sa dispersion.

Un mécanisme possible de couplage NR-TESPT est une réaction radicalaire par rupture de chaîne du NR, le radical venant ensuite se recombinaison sur le radical formé suite à la rupture du TESPT. Ainsi, le NR pourrait coupler « en bout de chaîne » et agirait comme un polymère mono fonctionnalisé à son extrémité. Enfin, le NR étant particulièrement sensible aux scissions de chaînes avec la température [32], la probabilité de coupler plusieurs fois le long d'une même chaîne serait donc plus faible. Ainsi, le NR pourrait ne pas être sensible aux mécanismes évoqués précédemment et supposés gêner la dispersion de la silice.

La présence d'agglomérats dans les systèmes SBR silice-TESPT avait été observée par Vincent [31] lors de l'introduction par voie solvant du TESPT sur la silice, avant le mélangeage ou lors d'un excès de quantité de TESPT lors de l'introduction du TESPT : à cause de la bifonctionnalité des molécules de TESPT, le pontage entre les agrégats de silice au sein de

Error! Use the Home tab to apply Titre 2 to the text that you want to appear here.. Error! Use the Home tab to apply Titre 2 to the text that you want to appear here.

l'agglomérat serait également possible. Le processus de rupture des agglomérats n'est donc plus efficace, car chaque partie terminale du TESPT est liée à un agrégat au sein de l'agglomérat.

#### 4.2.4. Bilan de l'influence des interactions charges-matrice

A première vue, l'amélioration de l'affinité charge-matrice est bénéfique à la dispersion. C'est le cas de l'hydrophobation de la surface de la silice par un agent de surface dans les matrices apolaires (NR et SBR) ou de la meilleure dispersion de la silice dans le NR par rapport au SBR. Cependant, une importante densité d'interactions silice-matrice sur une même chaîne de polymère est néfaste à la dispersion : cette chaîne de polymère pourrait s'ancrer à plusieurs endroits sur l'agglomérat, « liant » l'objet et empêchant sa dispersion. Cette hypothèse pourrait expliquer l'impact négatif sur la dispersion de l'utilisation de :

- l'ENR par rapport au NR et du SBR par rapport au NR,
- du TESPT dans le SBR en cas de couplage silice-matrice pendant le mélangeage, par rapport au C8.

Au contraire, des interactions polaires plus clairsemées semblent favorables à la dispersion, ce qui pourrait expliquer la très bonne dispersion de la silice dans le NR, grâce à ses « clusters » polaires sporadiques, provenant des composés non élastomériques.

Le nombre de fonctionnalités au sein d'une chaîne polymère pourrait être un paramètre important à prendre en compte lors de la dispersion de charges dans un polymère.

## Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons cherché à identifier les paramètres permettant de moduler la dispersion de la silice dans une matrice élastomère. La dispersion d'un objet dans une matrice étant le résultat de la compétition entre les forces de cohésion de l'objet à rompre, les forces hydrodynamiques appliquées au système, et les forces thermodynamiques de tensions superficielles, nous avons fait varier un à un ces paramètres.

**L'incidence du temps de mélangeage** a tout d'abord été mise en évidence, nous alertant sur la nécessité de travailler à iso temps de mélangeage.

**L'énergie volumique de cohésion** dépend de la force de la cohésion entre les objets et du nombre de contacts à rompre. Nous avons utilisé des silices aux chimies de surface proches, seule la densité volumique de contact a donc été modulée. Le rôle de l'énergie volumique de cohésion a été mis en évidence, en comparant des systèmes modèles silice sphérique-SBR à des systèmes avec des silices industrielles. Nous avons vu le lien direct entre la **diminution de la densité volumique de contacts à rompre et l'amélioration de la dispersion**, sur les silices sphériques ou entre une silice conventionnelle et une silice HDS. Un autre moyen de moduler la densité volumique de contacts à rompre est de jouer sur **la surface spécifique**. Deux surfaces spécifiques ont été comparées. Contrairement à ce qu'on pouvait attendre, c'est la silice à la plus forte surface spécifique (et donc à la plus grande densité volumique de contacts à rompre) qui se disperse le mieux, suite à un couple de mélangeage appliqué bien plus important. Dans notre cas, l'augmentation de cette contrainte pourrait prévaloir sur le nombre de liens à rompre.

**L'effet des forces hydrodynamiques** sur la dispersion a ensuite été étudié. **L'augmentation de la viscosité** du milieu permet d'accéder à de meilleurs niveaux de dispersion via le procédé MasterBatch.

A première vue, l'amélioration de l'affinité charge-matrice permet d'accéder à une meilleure dispersion. C'est le cas lorsque l'on traite la silice par un **agent de recouvrement** dans les matrices apolaires (SBR et NR.)

Enfin, nous avons mis en évidence la **détérioration de la dispersion en cas d'importante densité d'interactions silice-matrice**. C'est le cas de l'ENR ou du SBR en comparaison au NR ou en cas de couplage du TESPT lors du mélangeage, dans le SBR. Le pontage de plusieurs sites fonctionnels d'une même chaîne de polymère sur un agglomérat pour le « sceller », empêchant toute rupture de cet objet par la suite.

Par analogie à l'approche proposée dans les polymères chargés nanoclays, nous proposons une approche phénoménologique basée sur l'importance de la quantité d'interactions le long de la chaîne polymère, pour expliquer les différences de dispersion entre les matrices. Ainsi, un grand nombre d'interactions silice-matrice (même de faible intensité) pourrait « ponter » les agrégats entre eux au sein d'un agglomérat, nuisant à la rupture de ce dernier (cas de l'ENR et

du SBR.) Au contraire, en cas d'interactions plus éparses et localisées, la dispersion pourrait être favorisée (cas du NR.) Le traitement de la silice par du C8 dans la matrice SBR pourrait par exemple permettre de diminuer cette densité d'interactions, ce qui pourrait expliquer la meilleure dispersion de la silice C8 par rapport à une silice C0 dans cette matrice.

Ainsi, le mouillage entre la charge et la matrice n'est pas le seul paramètre à prendre en compte, le nombre de groupements fonctionnels serait également à considérer.

Quels que soient les mécanismes mis en jeu, nous sommes donc capables d'obtenir différents états de dispersion, notamment au sein d'une matrice. Le chapitre suivant propose d'étudier l'influence des états de dispersion et des interactions sur les propriétés viscoélastiques et en traction.

### Réagglomération des particules rompues

Nous avons vu que la dispersion peut être vue comme une compétition entre la rupture des objets et la réagglomération de ces derniers.

Le temps de diffusion d'une particule sur une distance comparable à son diamètre, sous simple agitation thermique peut être estimé par :

$$t_D \approx \frac{6\pi\eta_0 R^3}{k_B T} \quad (IV-2)$$

$R$  : rayon de la particule (Ici : 25-50nm pour les agrégats de silice)

$\eta_0$  la viscosité de la matrice (Ici :  $\eta_0 (T=100^\circ\text{C}) \approx 10^5 \text{ Pa.s}$ )

$k_B$  constante de Boltzmann ( $k_B=1.4.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ )

$T$  la température (Ici :  $T=473\text{K}$ )

Dans notre cas, le temps de diffusion d'une particule sur une centaine de nanomètres est donc estimé à environ **5.10<sup>3</sup> secondes** à **T=100°C** ce qui est bien plus élevé que les temps caractéristiques de mise en œuvre. Sous cisaillement, la viscosité diminue (voir Figure IV-10) et le temps de diffusion peut donc être diminué d'autant.

Par ailleurs, pour réagglomérer deux particules, il faut expulser (drainer) le film de polymère confiné se trouvant entre les deux surfaces. Les temps caractéristiques de drainage ont été estimés par Meijer et al. [33]. Entre deux surfaces rigides, l'ordre de grandeur du temps de drainage est estimé comme :

$$t_C \approx \dot{\gamma}^{-1} \frac{a^2}{h_C^2} \quad (IV-3)$$

$a$  : rayon de la zone de contact ( $a \approx 10\text{nm}$ ),

$h_C$  : distance critique de contact (en dessous de laquelle les forces de cohésion, Van der Waals...

reprennent le dessus ( $h_C \approx 0,5\text{nm}$ )

Pour  $\dot{\gamma} = 10^2 \text{s}^{-1}$ , on trouve  $t_c \approx 8 \text{s}$ . Le temps de drainage n'est donc pas le facteur limitant de la réagglomération. C'est plutôt le temps de diffusion, qui reste assez grand par rapport à la durée du procédé. Pour bien déterminer l'importance de l'éventuelle réagglomération, il faudrait une étude spécifique de ce problème et notamment comparer le temps de drainage au temps de contact entre deux particules.

## Références bibliographiques

- [1] Cotten, G.R., *Mixing of Carbon Black with Rubber. II. Mechanism of Carbon Black Incorporation*. Rubber Chemistry and Technology, 1985. **58**(4): p. 774-784.
- [2] Tanahashi, M., et al., *Silica/Perfluoropolymer nanocomposites fabricated by direct melt-compounding: a novel method without surface modification on nano-silica*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2007. **7**(7): p. 2433-2442.
- [3] Tanahashi, M., *Development of Fabrication Methods of Filler/Polymer Nanocomposites: With Focus on Simple Melt-Compounding-Based Approach without Surface Modification of Nanofillers*. Materials, 2010. **3**(3): p. 1593-1619.
- [4] Boudimbou, I., *Mécanismes élémentaires de dispersion de charges de silice dans une matrice élastomère*, Thèse de Doctorat, Sophia Antipolis: Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011, 206 pp.
- [5] Collin, V., *Etude rhéo-optique des mécanismes de dispersion du noir de carbone dans des élastomères*, Thèse de Doctorat, Sophia Antipolis: Ecole des Mines de Paris, 2004, 226 pp.
- [6] Collin, V., I. Boudimbou, and E. Peuvrel-Disdier, *New insights in dispersion mechanisms of carbon black in a polymer matrix under shear by rheo-optics*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. **127**(3): p. 2121-2131.
- [7] Roux, C., *Caractérisation in-situ des mécanismes de dispersion de la silice dans une matrice élastomère soumise à un cisaillement*, Thèse de doctorat, Sophia Antipolis: Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008, 183 pp.
- [8] Grau, P., *Etude de la structuration de mélanges d'élastomères chargés silice ; impact sur leurs propriétés dissipatives et de renfort*, Thèse de Doctorat, Lyon: Université Claude Bernard - Lyon I, 2014, 236 pp.
- [9] Kaewsakul, W., et al., *Optimization of mixing conditions for silica-reinforced natural rubber tire tread compounds*. Rubber Chemistry and Technology, 2012. **85**(2): p. 277-294.
- [10] Reuvekamp, L., et al., *Effects of time and temperature on the reaction of TESPT silane coupling agent during mixing with silica filler and tire rubber*. Rubber Chemistry and Technology, 2002. **75**(2): p. 187-198.
- [11] Sarkawi, S.S., W.K. Dierkes, and J.W.M. Noordermeer, *Reinforcement of Natural Rubber by precipitated silica: the influence of processing temperature*. Rubber Chemistry and Technology, 2014. **87**(1): p. 103-119.
- [12] Cotten, G.R., *Mixing of Carbon Black with Rubber I. Measurement of Dispersion Rate by Changes in Mixing Torque*. Rubber Chemistry and Technology, 1984. **57**(1): p. 118-133.
- [13] Lapra, A., *Caractérisation moléculaire et propriétés mécaniques des réseaux élastomères SBR renforcés par la silice*, Thèse de Doctorat, Paris: UPMC Paris, 1999, 334 pp.

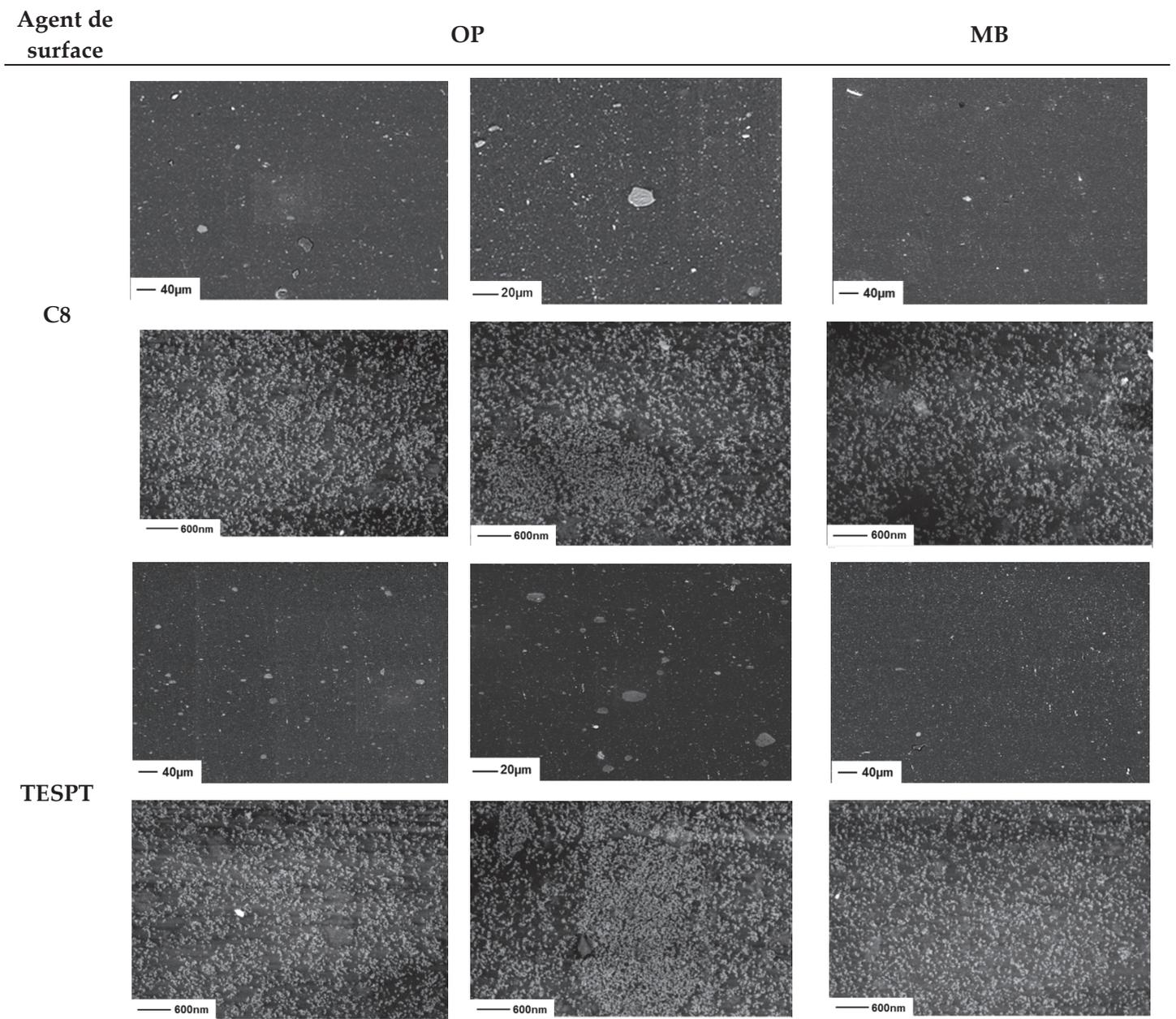
- [14] Ziegler, J. and R.H. Schuster, *Influence of silanization on dynamic - mechanical properties and the distribution of silica in NBR/BR blends*. *KGK-Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 2008. **61**(10): p. 510-517.
- [15] Guy, L., et al., *Elastomer Reinforcement by Silica Particles*. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2005. **58**(1): p. 43-49.
- [16] Jeon, I.H., H. Kim, and S.G. Kim, *Characterization of Rubber Micro-Morphology by Atomic Force Microscopy (AFM)*. *Rubber Chemistry and Technology*, 2003. **76**(1): p. 1-11.
- [17] Le, H.H., et al., *Kinetics of the Phase Selective Localization of Silica in Rubber Blends*. *Polymer Composites*, 2010. **31**(10): p. 1701-1711.
- [18] Stöckelhuber, K.W., et al., *Contribution of physico-chemical properties of interfaces on dispersibility, adhesion and flocculation of filler particles in rubber*. *Polymer*, 2010. **51**(9): p. 1954-1963.
- [19] Stöckelhuber, K.W., et al., *Impact of Filler Surface Modification on Large Scale Mechanics of Styrene Butadiene/Silica Rubber Composites*. *Macromolecules*, 2011. **44**(11): p. 4366-4381.
- [20] de Gennes, P.-G., et al., *Gouttes, bulles, perles et ondes*. 2002: Belin Paris.
- [21] Manna, A.K., et al., *Chemical Interaction between Surface Oxidized Carbon Black and Epoxidized Natural Rubber*. *Rubber Chemistry and Technology*, 1997. **70**(4): p. 624-633.
- [22] Luo, Y.Y., et al., *Interaction Between Fumed-Silica and Epoxidized Natural Rubber*. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2011. **21**(4): p. 777-783.
- [23] Balazs, A.C., C. Singh, and E. Zhulina, *Modeling the interactions between polymers and clay surfaces through self-consistent field theory*. *Macromolecules*, 1998. **31**(23): p. 8370-8381.
- [24] Bohin, F., Manas-Zloczower, I., *Penetration of silicone polymers into silica agglomerates and its influence on dispersion mechanism*. *Rubber Chemistry and Technology*, 1994. **67**(4)
- [25] Choi, S.-S., et al., *Filler-polymer interactions of styrene and butadiene units in silica-filled styrene-butadiene rubber compounds*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004. **42**(4): p. 577-584.
- [26] Amnuayporn Sri, S., et al., *Strain-induced crystallization of natural rubber: effect of proteins and phospholipids*. *Rubber Chemistry and Technology*, 2008. **81**(5): p. 753-766.
- [27] Tarachiwin, L., J.T. Sakdapipanich, and Y. Tanaka, *Kautsch. Gummi Kunstst*, 2005. **58**: p. 115-122.
- [28] Nawamawat, K., et al., *Surface nanostructure of Hevea brasiliensis natural rubber latex particles*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011. **390**(1-3): p. 157-166.
- [29] Baeza, G.P., *Nanocomposites industriels simplifiés : analyse structurale et propriétés mécaniques*, Thèse de Doctorat, Montpellier: Université de Montpellier, 2013, 245 pp.

- [30] Kim, K.J. and J.L. White, *TESPT and Different Aliphatic Silane Treated Silica Compounds Effects on Silica Agglomerate Dispersion and on Processability During Mixing in EPDM*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2001. 7(1): p. 50-57.
- [31] Vincent, F., *Mécanismes de dispersion de suspensions concentrées de silices nanométriques dans un élastomère : impact de la stratégie de mélange sur l'efficacité et la cinétique de dispersion*, Thèse de Doctorat, Saint Etienne: Université Jean Monet, 2011, 291 pp.
- [32] Rodgers, B. and W. Waddell, *The Science of Rubber Compounding*, in *The science and technology of rubber*, J.E. Mark, B. Erman, and F.R. Eirich, Editors. 2005
- [33] Meijer, H.E.H., J.M.H. Janssen, and P.D. Anderson, *Mixing of immiscible liquids*, C.H. Verlag, Editor. 2009: Munchen. p. 1-147.

## **Annexe 1 du Chapitre IV : Influence du procédé One Pot/MasterBatch sur la dispersion des systèmes SBR 40phr Z1165 C8/TESPT.**

Les systèmes SBR 40phr Z1165 C8/TESPT sont mis en œuvre par One Pot et Masterbatch et leurs macro et micro-dispersion sont présentées Tableau IV-11. On observe une amélioration de la dispersion dans les deux cas qui se traduit par une diminution du nombre d'agglomérats et une amélioration de l'homogénéité dans le cas de la micro-dispersion. Cet effet est plus marqué dans la formulation TESPT, qui présente plus d'agglomérat que le C8. Nous confirmons la possibilité d'améliorer la dispersion via l'augmentation de la viscosité (procédé MasterBatch) sur une autre formulation (autre matrice, autre silice) que celle présentée au paragraphe 3. L'effet est également visible quelle que soit l'interface silice-matrice (C8 ou TESPT.)

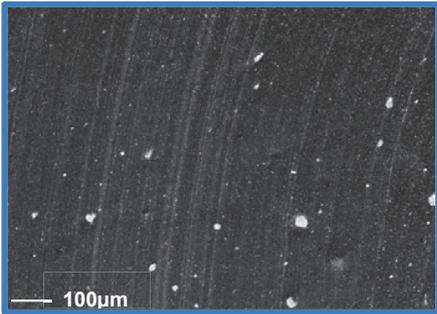
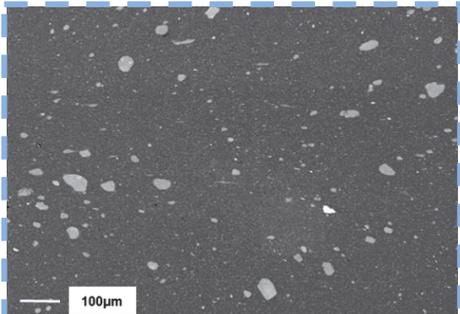
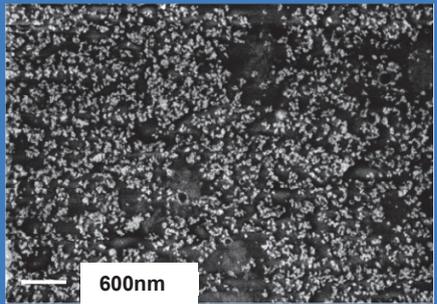
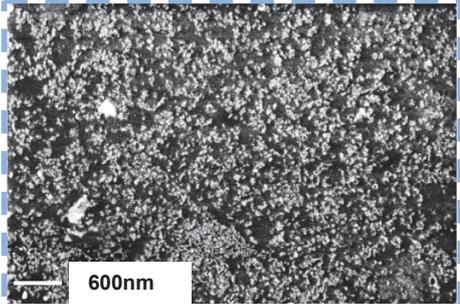
Tableau IV-11. Influence de l'agent de surface (C8 ou TESPT) sur l'effet MB. Systèmes SBR 40phr Z1165



## Annexe 2 du Chapitre IV : Influence de l'ajout de l'agent de recouvrement C8 sur la dispersion de la silice dans la matrice ENR

L'influence de l'ajout de C8 sur la dispersion dans la matrice ENR est présentée Tableau IV-12. L'ajout de C8 entraîne une moins bonne dispersion qu'avec une silice nue C0, en particulier visible sur la macro-dispersion, avec des agglomérats plus importants (Figure IV-18.) Dans les mélanges ENR, la meilleure dispersion en présence de C0 est associée à une augmentation du couple pendant le mélangeage (Figure IV-19) : on note que l'effet du traitement de surface sur le couple de mélangeage est beaucoup plus marqué que dans le cas du NR et du SBR (Tableau IV-9 et Tableau IV-10.) Il est donc difficile de conclure sur l'influence du traitement de surface sur la dispersion, étant donné que les deux mélanges n'ont pas été mis en œuvre au même taux de cisaillement. A nouveau, on voit ici une sensibilité du taux de cisaillement aux interactions charges-matrice.

Tableau IV-12. Influence de l'ajout de C8 sur la macro et la micro dispersion. Systèmes ENR 40phr Z1085 C0/C8

Matrice	C0	C8
ENR		
		

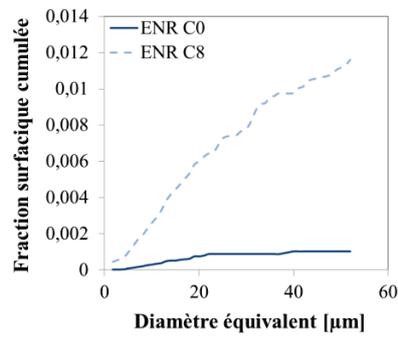


Figure IV-18. Influence du traitement de surface (C0 ou C8) dans l'ENR sur la macrodispersion via la fraction surfacique cumulée en fonction du diamètre équivalent

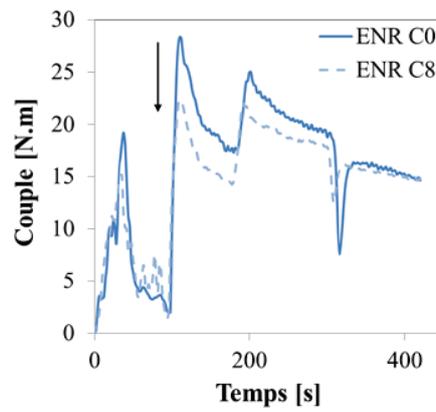


Figure IV-19. Influence du traitement de surface par C8 sur le couple de mélangeage, par rapport à une silice C0. Système ENR 40phr Z1085 C0/C8 OP

## Chapitre V.

# Influence de l'état de dispersion de la silice sur les propriétés viscoélastiques en fondu et à l'état réticulé et sur les propriétés mécaniques en traction

---

L'objectif de ce chapitre est de mieux comprendre le renfort des élastomères chargés aux petites et grandes déformations. Pour cela, nous étudierons les propriétés viscoélastiques dans le domaine linéaire et non linéaire des échantillons en fondu (non réticulés,  $T_{\text{test}}=100^{\circ}\text{C}$ ) et réticulés ( $T_{\text{test}}=40^{\circ}\text{C}$ .) Tout d'abord, nous verrons l'effet de l'ajout de charge sur le renforcement, en fonction du taux et de l'état de dispersion des charges. Puis, nous regarderons l'effet des interactions charges-matrices après avoir traité le renforcement en fonction de la température. Une étude similaire des paramètres matériaux sera réalisée sur les propriétés en traction à température ambiante.

---

## Table des matières

CHAPITRE V. ....	123
1. Propriétés viscoélastiques en fondu et à l'état réticulé.....	126
1.1. Influence de l'ajout de charges.....	126
1.1.1. Influence du taux de charge .....	126
1.1.1.1. Influence de la déformation sur le module viscoélastique.....	127
1.1.1.2. Renforcement dans le domaine linéaire.....	129
1.1.2. Influence de l'état de dispersion, à iso formulation.....	129
1.2. Influence de la surface spécifique de la silice : Z1085 vs Z1165 .....	133
1.3. Influence de la température sur le renfort.....	137
1.3.1. Domaine linéaire .....	137
1.3.2. Effets Payne en température.....	140
1.4. Influence des interactions charges-matrice .....	142
1.4.1. Ajout de l'agent de recouvrement C8 .....	142
1.4.1.1. Matrice polaire ENR .....	142
1.4.1.2. Matrices apolaires : NR et SBR.....	143
1.4.2. Bilan de l'ajout de C8 sur les propriétés viscoélastiques.....	146
2. Propriétés mécaniques en traction.....	149
2.1. Influence de la densité de réticulation .....	149
2.2. Influence du taux de charge .....	150
2.3. Influence de l'état de dispersion à iso formulation : comparaison des échantillons obtenus par OP et MB.....	151
2.3.1. Comportement en traction.....	151
2.3.2. Discussion .....	152
2.3.2.1. Amplification des déformations .....	152
2.3.2.2. Réorganisation des charges sous traction.....	154
2.4. Influence de la surface spécifique de la silice.....	154
2.5. Influence de l'interface charge-matrice.....	155
2.5.1. Bénéfice de l'amélioration de la dispersion par MasterBatch selon les agents de surface .....	155
2.5.2. Matrice polaire ENR.....	156

2.5.3. Matrices apolaires : NR et SBR.....	157
Conclusion du chapitre .....	159
Références bibliographiques.....	161
Annexe 1 du Chapitre V : Influence de la densité de réticulation sur les propriétés viscoélastiques.....	164
Annexe 2 du Chapitre V : Influence de la porosité de la silice : Silice conventionnelle Z185Gr vs silice HDS Z1165MP sur les propriétés viscoélastiques et mécaniques .....	165
Annexe 3 du Chapitre V : Influence de l'ajout d'un agent de couplage sur les propriétés viscoélastiques.....	168

## 1. Propriétés viscoélastiques en fondu et à l'état réticulé

Dans le chapitre bibliographique, nous avons vu que le renforcement aux petites déformations des élastomères chargés pouvait être décrit selon deux contributions : le renforcement géométrique, et le renforcement faisant intervenir un changement d'état du polymère autour de la charge (polymère lié, couche vitreuse...)

Dans cette partie, il s'agit donc de mesurer le renforcement hydrodynamique en fondu puis de le comparer à celui obtenu à l'état réticulé, en prenant en compte les différents paramètres de formulation et d'état du réseau de charge.

### 1.1. Influence de l'ajout de charges

#### 1.1.1. Influence du taux de charge

L'influence du taux de charge sur les propriétés viscoélastiques est étudiée pour les mélanges NR Z1085 C8 (série A), chargés à 20, 40, 60 et 80phr (Figure V-1.) Les propriétés viscoélastiques des mélanges crus ont été mesurées en DMDR, à 100°C (a) et les balayages en déformation réalisés sur les mélanges réticulés à 40°C (b). Notons qu'à l'état cru à 100°C, on se situe sur le plateau caoutchoutique du matériau ( $\tan\delta \in [0.4 ; 0.6]$ .)

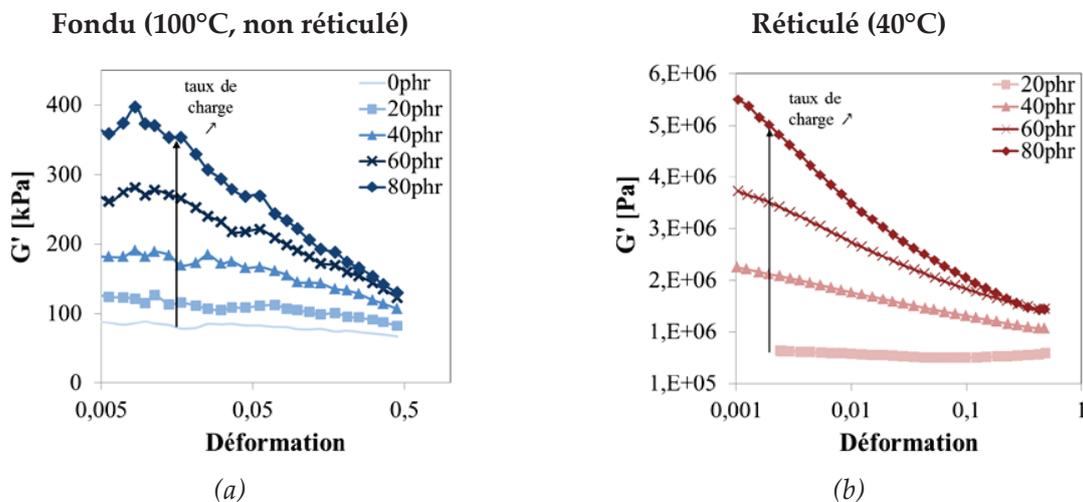


Figure V-1. Influence du taux de charge (0, 20, 40, 60, 80phr) sur l'évolution du module élastique  $G'$  en fonction de l'amplitude de la déformation (10Hz.) (a) mélanges crus,  $T=100^\circ\text{C}$ , (b) mélanges réticulés,  $T=40^\circ\text{C}$ . Systèmes NR Z1085 C8

Le renforcement  $R$ , correspondant au rapport  $G'_{0 \text{ ou } 50}^{\text{chargé}}/G'_0^{\text{matrice}}$  (avec respectivement  $G'_0$  le module élastique linéaire et  $G'_{50}$  module élastique à 50% de déformation) est représenté en fonction de la fraction volumique de charge Figure V-2 pour les élastomères crus (test à 100°C) ou réticulés (test à 40°C) et comparé au modèle de renforcement hydrodynamique de Guth et Gold.

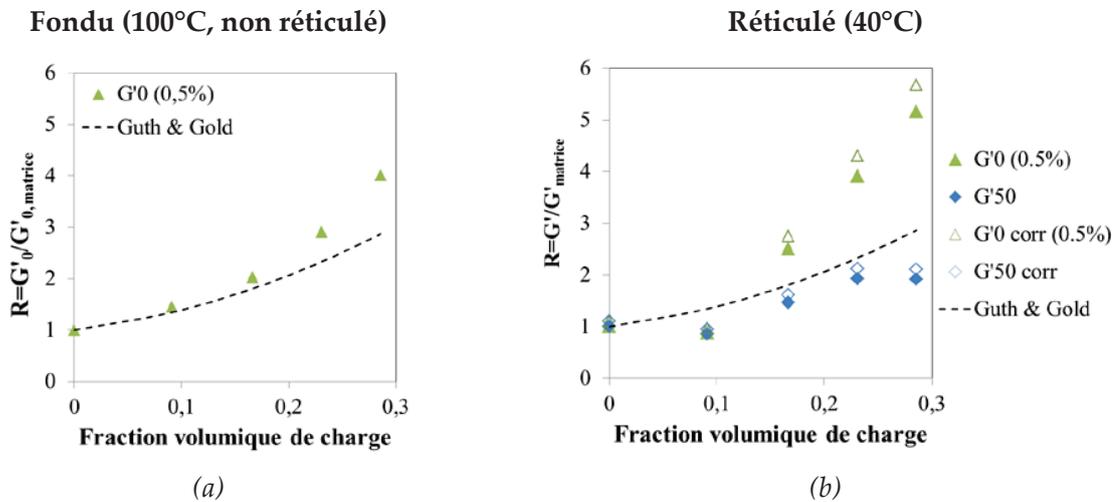


Figure V-2. Influence de la fraction volumique de charge sur le renforcement  $R$  ( $R = G_{0 \text{ ou } 50}^{\text{chargé}} / G_0^{\text{matrice}}$ ). Comparaison au modèle de renfort hydrodynamique de Guth et Gold à l'état fondu ( $T=100^\circ\text{C}$ ) (a) et l'état réticulé ( $T=40^\circ\text{C}$ ) (b.) (b) : les données  $G'_x \text{ corr}$  correspondent aux modules des systèmes chargés, dont on a corrigé l'éventuelle sous-réticulation de la matrice par un facteur 1.1. Systèmes NR 0, 20, 40, 60, 80phr Z1085 C8 OP

#### 1.1.1.1. Influence de la déformation sur le module viscoélastique

A l'état cru, plusieurs facteurs peuvent expliquer la chute du module dont la possibilité d'écoulement du polymère dans cette fenêtre d'observation (ce qui correspondrait à un nombre de Deborah  $De = \frac{t_c}{t_p}$  petit, avec  $t_c$  le temps caractéristique de relaxation du matériau et  $t_p$  le temps caractéristique de l'expérience.) Cela ne permet pas la tenue mécanique du matériau, les chaînes glissent et la chute de module est entre autre la signature du désenchevêtrement des chaînes sous sollicitation mécanique. La chute du module est donc difficile à discuter.

A l'état réticulé, on observe une chute du module en fonction de la déformation, caractéristique de l'effet Payne. Dans les élastomères réticulés, le renforcement  $R$  correspondant au  $G'_{50}$  ( $\epsilon=50\%$ ) (avec  $R = G_{50}^{\text{chargé}} / G_{50}^{\text{matrice}}$ ) est également comparé au renforcement donné par le modèle de Guth et Gold. Le modèle de Guth et Gold décrit relativement bien le renforcement aux grandes déformations (Figure V-2 (b.))

A la fois le modèle de renforcement par de réseau de charge et celui de volume occlus peuvent expliquer la chute du module avec la déformation (Figure V-3) :

- sous l'effet de la déformation, les contacts entre agrégats peuvent être rompus, **détruisant le réseau de charge** (vision de Kraus [1] concernant l'effet Payne.)
- lors de la rupture des clusters d'agrégats, on obtient également une **libération du volume occlus**.

## 1. Propriétés viscoélastiques en fondu et à l'état réticulé

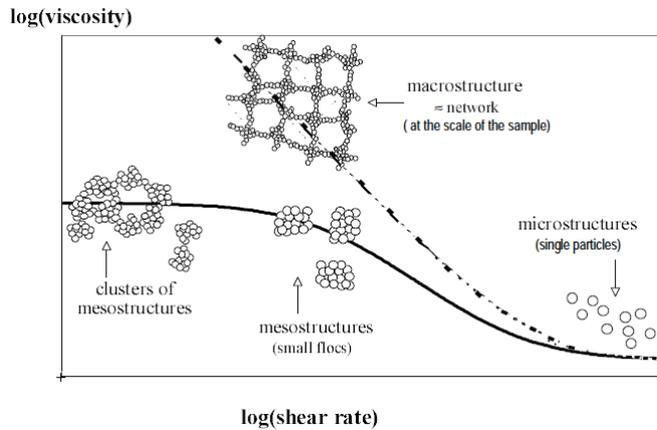


Figure V-3. Interprétation de la chute de viscosité (rhéo-fluidification) avec le taux de cisaillement [2] : rupture du réseau de charges et perte de volume occlus

Ces différentes contributions sont schématisées Figure V-4 :

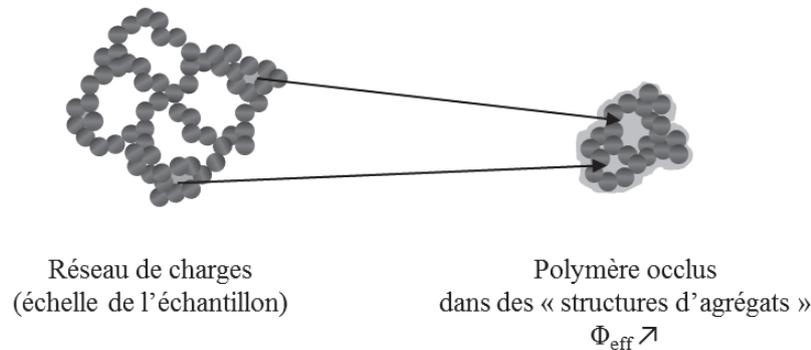


Figure V-4. Schématisation des différentes contributions du renfort géométrique : réseau de charge et augmentation du taux de charge effectif par emprisonnement de polymère dans des structures de charges

**Remarque :** on peut noter que les valeurs de  $G'_{50}$  (Figure V-2 (b)) sont légèrement inférieures à celles prédites par le modèle de Guth et Gold. D'après une étude sur d'autres matériaux (données internes Solvay), on sait que l'ajout de charges entraîne une légère sous-réticulation (à cause de l'adsorption des accélérateurs sur la surface de la charge) et donc entraîne une diminution du module. D'après cette étude sur l'effet du taux de réticulation, on sait qu'un échantillon chargé à 25phr a une densité de réticulation en moyenne 10% supérieure aux échantillons chargés à 40 et 55phr (mesures en RMN du proton sur des systèmes NR silice Z1165 TESPT.) D'après la théorie de l'élasticité caoutchoutique qui donne la relation  $G \propto \nu kT$ , on peut donc appliquer une correction de 10% sur les modules  $G'_0$  et  $G'_{50}$  (correspondant à «  $G'_x$  corr » sur la Figure V-2 (b.)) Malgré cette correction, on ne retrouve pas les valeurs de renforcement prédites par le modèle de Guth et Gold. Cette différence pourrait également provenir de l'incertitude dans la mesure du module.

### 1.1.1.2. Renforcement dans le domaine linéaire

**Quel que soit l'état du polymère, l'ajout de charge entraîne l'augmentation du module aux faibles déformations.** Ce comportement est largement observé dans la littérature [3].

Bien que le renforcement soit légèrement supérieur à l'état réticulé par rapport à l'état cru, on remarque tout d'abord qu'il **est du même ordre de grandeur, quel que soit l'état de l'élastomère.**

**La majorité du renforcement à l'état réticulé et loin de T<sub>g</sub> (T=40°C) semble donc avoir une origine géométrique.**

Le modèle de Guth et Gold ne reproduit clairement pas la forte augmentation du module dans nos systèmes : l'étude des différents taux de charge dans les **mélanges crus et cuits** met en évidence une **nette augmentation du renforcement R**, d'autant plus marquée que le taux de charge est important. Cet effet est largement observé dans la littérature à la fois dans les polymères fondus [4-7] et dans les élastomères réticulés [8] et est attribué :

- **au réseau de charge (contact charge-charge)** [1, 7]. Dans les polymères chargés en fondu, les auteurs n'observent pas de changement de la dynamique de la matrice par la présence de particules mais évoquent la percolation comme moyen de créer un réseau connecté et continu de charges qui permet de rigidifier le matériau [5]. L'effet de la limitation des contacts charge-charge sur le renforcement est observé dans la littérature pour des systèmes où, par leur mode de synthèse, il n'y a pas de contact possible entre charges. Alors, le renforcement est fortement diminué et jusqu'à de forts taux de charge, les auteurs observent seulement du renfort hydrodynamique [9, 10].
- **à l'augmentation de la fraction volumique effective de charges** grâce au « **polymère occlus** » immobilisé dans les « structures » de charges [2]. Emprisonné, ce fluide ne participe donc pas au volume total déformable de la matrice.

**Ces deux contributions sont d'autant plus marquées que le taux de charge est élevé.**

### 1.1.2. Influence de l'état de dispersion, à iso formulation

Il a été vu dans le Chapitre IV que le mélangeage est un bon levier pour faire varier la dispersion, à **iso-interactions charges-matrice**. Pour cela, nous avons changé le **temps de mélangeage et la viscosité du milieu** lors de la première phase de mélangeage (NP1) via la voie de procédé MasterBatch (MB.)

Lors de l'étude de l'influence du temps de mélangeage sur la dispersion, nous n'avons utilisé que du SBR et 40phr de Silice Z1165-TEPT, sans agent de vulcanisation. Seules les données viscoélastiques des mélanges crus sont donc accessibles et présentées Figure V-5. L'influence du procédé MB sur les propriétés viscoélastiques dans les crus est présentée sur les systèmes ENR 40phr Z1085 C8 OP/MB (Figure V-7.)

L'augmentation du temps de mélangeage (Figure V-5) et le passage par le procédé MB (Figure V-7), associés à une meilleure dispersion, conduisent à une diminution du module  $G'$ . La chute de module  $G'$  avec le temps de mélangeage est associée à la diminution du couple final de mélangeage (Figure V-6.)

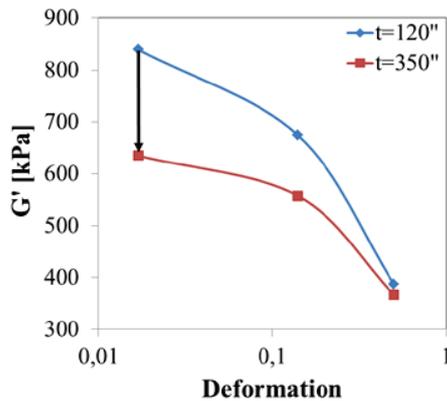


Figure V-5. Influence du temps de mélangeage sur l'évolution du module  $G'$  en fonction de l'amplitude de la déformation sur des **systèmes crus** ( $T=100^\circ\text{C}$ .) Systèmes SBR 40Z1165 TESPT

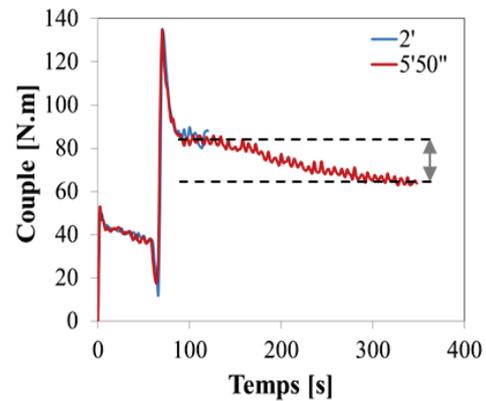


Figure V-6. Couples des mélanges SBR 40Z1165 TESPT. Influence du temps de mélangeage

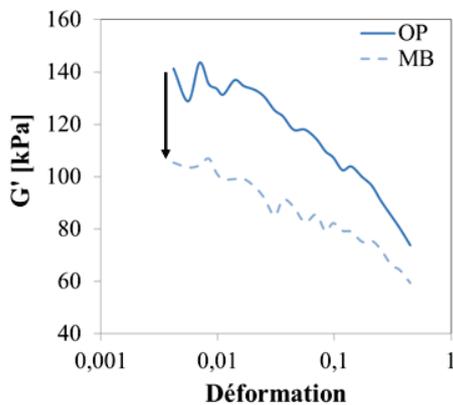


Figure V-7. Influence du passage par la voie de mélangeage sur l'évolution du module  $G'$  en fonction de l'amplitude de la déformation sur des **systèmes crus** ( $T=100^\circ\text{C}$ .) Systèmes ENR 40phr Z1085 C8 OP/MB

La Figure V-8 présente les propriétés viscoélastiques à l'état réticulé à  $T_{\text{test}}=40^\circ\text{C}$  des systèmes ENR 40phr Z1085 C8 OP/MB. Quel que soit l'état (cru ou réticulé) du matériau, on note une diminution du  $G'_0$  avec l'amélioration de la dispersion. Elle s'accompagne d'une diminution du  $G''_{\text{max}}$ .

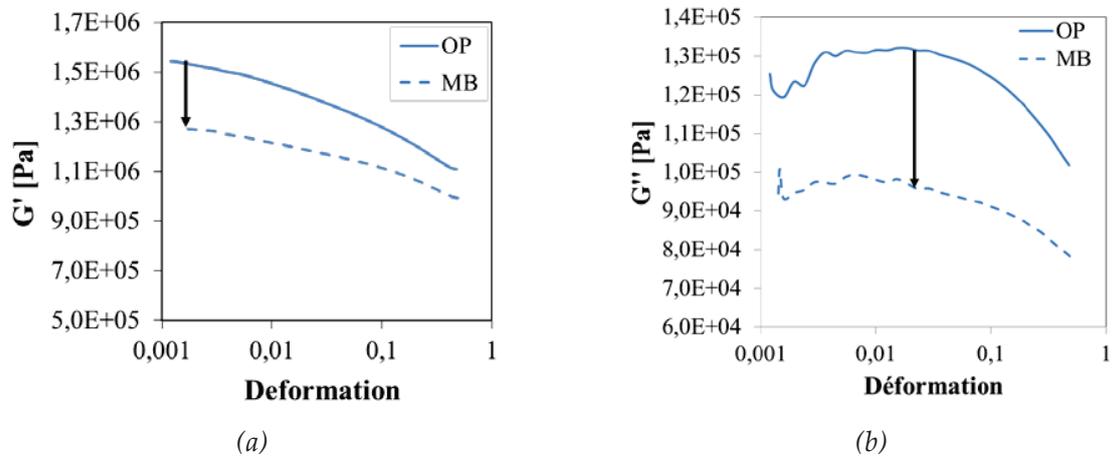


Figure V-8. Influence du procédé de mise en œuvre (OP ou MB) sur l'évolution du module élastique  $G'$  (a) et  $G''$ (b) en fonction de la déformation (10Hz.) Mélanges réticulés,  $T=40^{\circ}\text{C}$ . Systèmes ENR 40Z1085 C8

La Figure V-9 illustre bien le fait qu'à taux de charge équivalents, il est possible d'atteindre des renforcements différents et plus ou moins proches des prédictions hydrodynamiques, en fonction de l'état de dispersion et ce, alors que l'on est au-dessus du seuil de percolation des charges estimé à environ 10%vol [11].

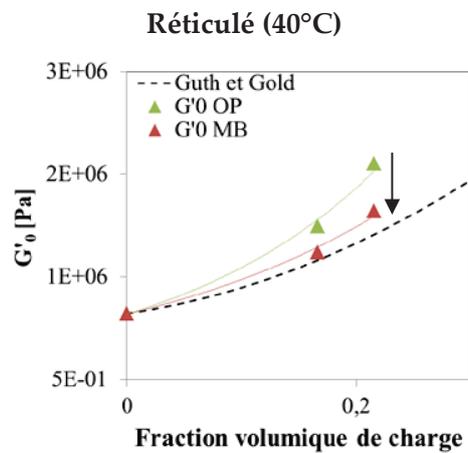


Figure V-9. Influence de la dispersion (via les voies OP et MB) sur le module élastique  $G'_0$  ( $\epsilon=0.5\%$ .) Comparaison au modèle de renfort hydrodynamique de Guth et Gold à l'état réticulé ( $T=40^{\circ}\text{C}$ .) Systèmes ENR 40/55phr Z1085 C8 OP/MB

**Les modèles de réseau de charge et de volume occlus sont a priori tous les deux sensibles à la dispersion et distribution.**

- Dans le **modèle de renforcement par volume occlus**, une **mauvaise dispersion** permet une augmentation du volume occlus. Cet effet pourrait expliquer le renforcement obtenu, même à très faible taux de charge, avant le seuil de percolation [4].
- Dans les fondus de polymères chargés [6, 12, 13], l'état du réseau de charge peut modifier le comportement rhéologique du matériau. Il a été montré que les charges « organisées » sous forme de réseau irrégulier et connecté rigidifient la matrice pour des taux de charges plus faibles que dans le cas de particules uniformément dispersées.

L'effet de diminution de taux de charge effectif par amélioration de la dispersion est retrouvé Figure V-10, où l'on observe que l'on obtient un  $G'_0$  proche entre un matériau à 55phr de silice bien dispersé (MB) et un matériau avec 40phr de silice moins bien dispersé (OP.)

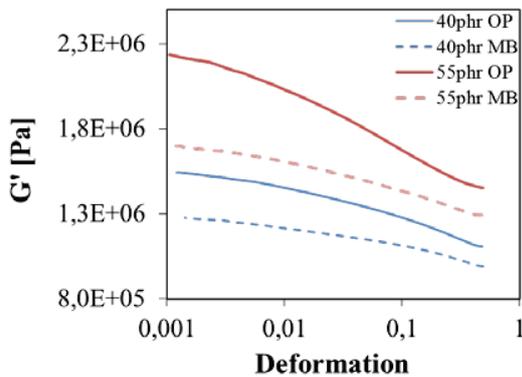


Figure V-10. Influence du taux de charge sur l'effet Payne en fonction de l'état de dispersion (obtenu par la voie OP et MB.) Systèmes ENR 40/55phr Z1085 C8 OP/MB

Remarque : lors du Chapitre IV, nous avons confirmé l'effet de l'intensité de cisaillement (voie MB) sur la dispersion dans d'autres systèmes, notamment le SBR 40Z1165 C8 ou TESPT. Cet effet était moins flagrant que dans les systèmes ENR 40Z1085 C8 OP/MB. En revanche, la Figure V-11 présentant l'effet de la voie MB sur les propriétés viscoélastiques des matériaux crus et réticulés montre les mêmes tendances que dans le système ENR 40/55phr Z1085 C8 : **nous confirmons l'amélioration de la dispersion par la voie MB via les propriétés viscoélastiques, sur une autre matrice et à différentes interfaces (silice Z1165 C8 ou TESPT) alors que l'observation MEB ne nous donne qu'une idée globale de l'état de dispersion.**

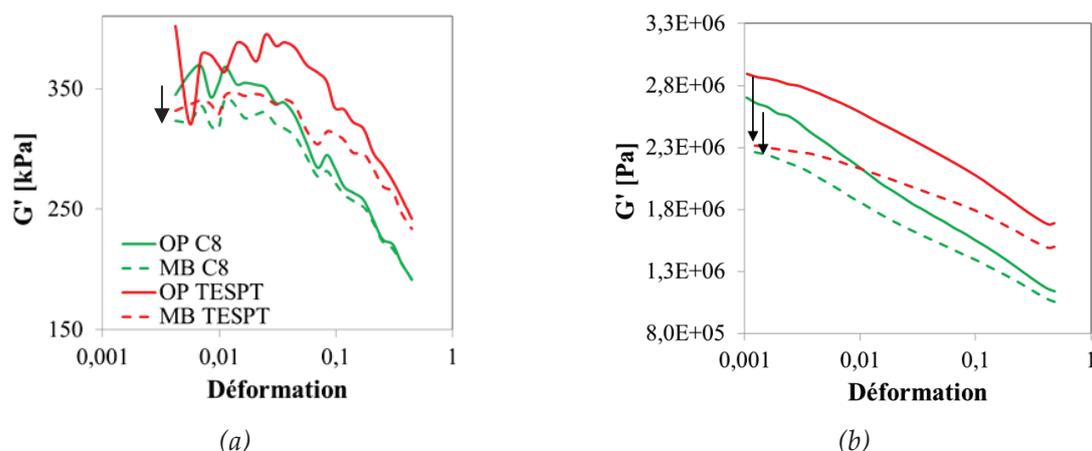


Figure V-11. Influence du procédé OP ou MB sur l'évolution du module élastique  $G'$  en fonction de la déformation (10Hz.) (a) mélanges crus,  $T=100^{\circ}\text{C}$ , (b) mélanges réticulés,  $T=40^{\circ}\text{C}$ . Systèmes SBR 40phr Z1165 C8 OP/MB

On mesure donc à l'état fondu un renforcement que l'on peut qualifier d'effet géométrique lié à la répartition spatiale des charges. Ce renforcement est attribué :

- au réseau de charge (par contacts charge-charge),
- à la présence de volume occlus dans les structures de charges, augmentant le taux de charge effectif

Le renforcement dépend de l'état de dispersion des charges, les effets de réseau de charge et de volume occlus étant sensibles à ce paramètre.

Le renforcement est du même ordre de grandeur à l'état cru ou réticulé. L'essentiel du renfort à l'état réticulé, loin de  $T_g$  ( $T=40^{\circ}\text{C} \approx T_g + 80^{\circ}\text{C}$ ) semble donc être donné par le renforcement géométrique.

## 1.2. Influence de la surface spécifique de la silice : Z1085 vs Z1165

Dans le Chapitre IV, l'influence de la surface spécifique de la silice sur la dispersion a été étudiée en comparant les silices Z1085Gr ( $80\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) et Z1165MP ( $160\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) dans des mélanges SBR 40phr Silice-C0. Les propriétés viscoélastiques, à l'état cru à  $100^{\circ}\text{C}$  et à l'état réticulé à  $40^{\circ}\text{C}$ , sont présentées ci-dessous (Figure V-12.)

Malgré une amélioration de la dispersion avec l'utilisation de la Z1165MP, le module  $G'_0$ , à l'état fondu à  $100^{\circ}\text{C}$  (a) et à l'état réticulé à  $40^{\circ}\text{C}$  (b) est supérieur à celui de la Z1085.

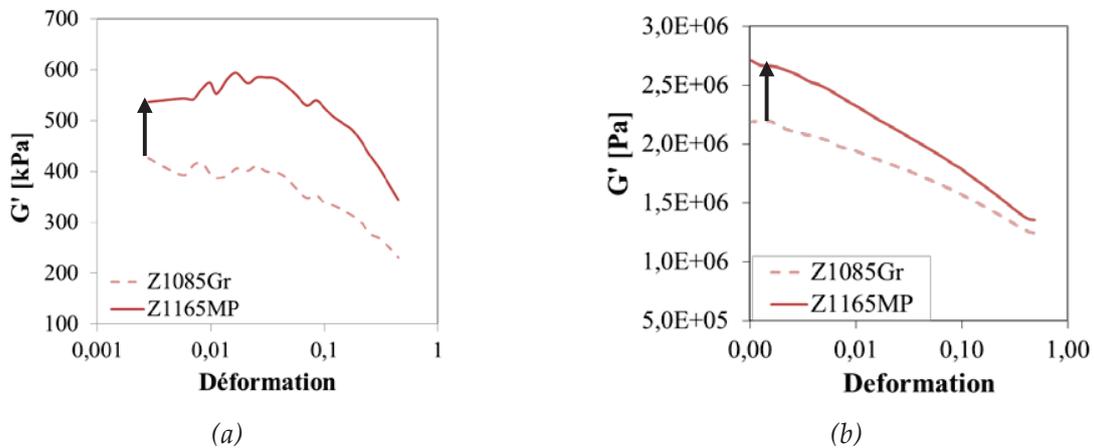


Figure V-12. Influence de la surface spécifique (Z1165,  $160\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  et Z1085,  $80\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) sur l'évolution du module élastique  $G'$  en fonction de la déformation (10Hz.) (a) mélanges crus,  $T=100^\circ\text{C}$ , (b) mélanges réticulés,  $T=40^\circ\text{C}$ . Systèmes SBR 40phr silice-CO

Cet effet d'interface est également observé dans le NR pour les différentes interfaces (C0, C8, TESPT) (Figure V-13), systèmes dont on a vu la bonne dispersion dans le chapitre précédent : **la diminution du renfort avec l'utilisation de la Z1085 est systématique, pourtant l'influence de la dispersion entre les systèmes est donc minimisée.**

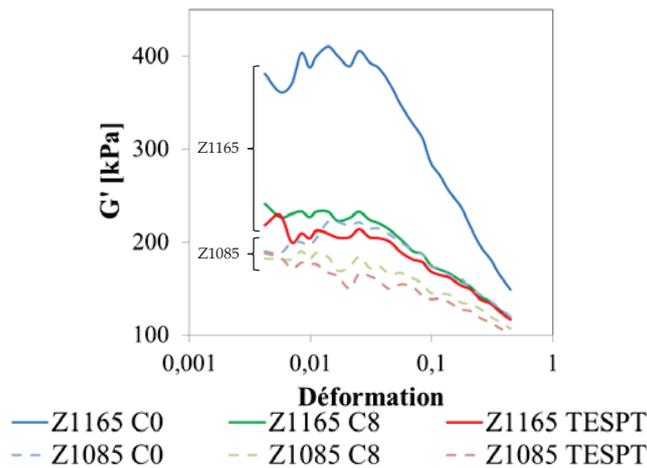


Figure V-13. Influence du type de silice sur le module  $G'$  en fonction de l'interface charge-matrice (C0, C8, TESPT.) Systèmes NR 40phr Z1085/Z1165 C0/C8/ TESPT OP. Mélanges crus,  $T=100^\circ\text{C}$

## Discussion

Plusieurs auteurs mentionnent l'existence d'une **couche de polymère immobilisé autour de la charge** [3], dont le comportement est modifié par la présence de celle-ci (augmentation locale de la densité d'enchevêtrement [14], couche vitreuse [15, 16].) Les deux silices étant homothétiques (la Z1165 est deux fois plus petite que la Z1085) et donc ayant la même chimie de surface, on peut supposer **l'épaisseur et la nature du polymère modifié par le contact avec la silice sont identiques.**

Par la présence d'un plus grand nombre de particules avec l'utilisation de la Z1165, le rapport surface/volume des particules augmente, **la quantité de polymère immobilisé en surface de la silice est donc plus importante**. Cependant, il faut que les couches de polymère puissent percoler entre elles pour que le rôle de ce polymère sur le renforcement soit effectif. **Le phénomène de percolation des couches pourrait être facilité avec l'utilisation de la Z1165 grâce aux plus petites distances entre charges dans ces systèmes (plus grand nombre de particules)** (Figure V-14.)

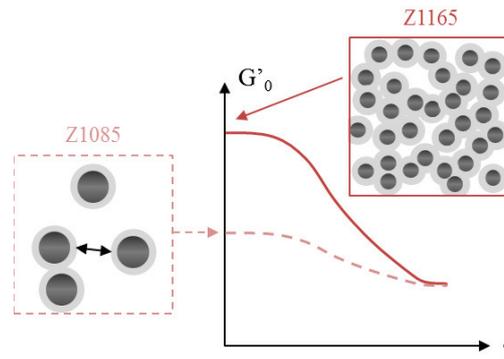


Figure V-14. Influence de la Présence de polymère immobilisé autour des particules et percolation de ces zones sur le renforcement

Le renforcement pourrait donc également provenir de la création d'un réseau *charge-polymère-charge*, permis par le confinement du polymère immobilisé autour de la charge. Il semblerait d'autant plus favorisé que le nombre de particules est élevé (cas de la Z1165.) Du reste, on peut remarquer que l'on se rapproche plutôt d'un renforcement hydrodynamique lors de l'utilisation de la Z1085 par rapport à la Z1165 (Figure V-15.)

La quantité d'interface créée entre la charge et la matrice joue donc un rôle prédominant sur l'effet de dispersion, pour expliquer le renfort.

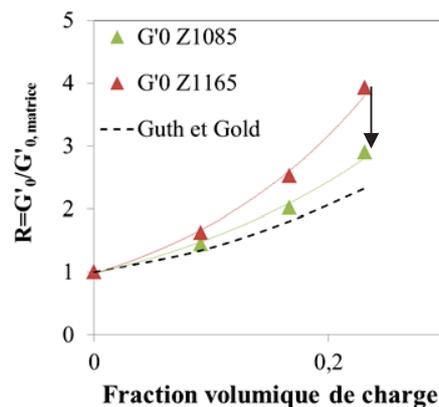


Figure V-15. Influence du type de silice (Z1085 ou Z1165) sur le renforcement. Comparaison avec le modèle de Guth et Gold. Systèmes NR 0, 20, 40, 60phr silice-C8. Mélanges réticulés,  $T=40^{\circ}\text{C}$

A l'état fondu et à  $100^{\circ}\text{C}$ , lors de sollicitations en cisaillement d'amplitude croissante (Figure V-16), nous observons une augmentation systématique de la contrainte seuil d'écoulement avec

## 1. Propriétés viscoélastiques en fondu et à l'état réticulé

l'utilisation de la Z1165, par rapport à la Z1085. Nous comparons des systèmes à matrice NR pour s'affranchir au mieux de l'état de dispersion. Certaines études montrent que lors de la sollicitation en traction de polymères chargés,  $\sigma_y$  serait d'autant plus élevée que la connectivité du réseau (reliée à la taille des particules) est grande [5, 17, 18] (Figure V-17.) Les observations de la Figure V-16 sont en accord avec cette interprétation d'une connectivité plus grande avec des particules plus petites (utilisation de la Z1165.)

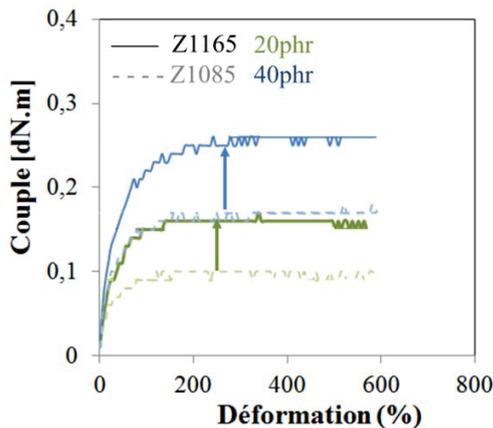


Figure V-16. Influence du type de silice (Z1085 ou Z1165) sur l'évolution du couple en fonction de la déformation (cisaillement.) Différents taux de charges (20, 40 phr.) Systèmes NR silice C8 OP

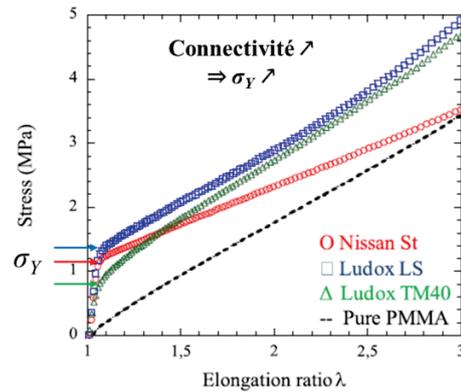


Figure V-17. Influence de la connectivité du réseau sur la contrainte à l'écoulement  $\sigma_y$ . Courbes contrainte-déformation, systèmes PMMA chargés 20%vol de silice. D'après [17]

La connectivité du réseau pourrait également avoir une influence sur le module  $G'_0$  [19], comme illustré par Bouty (Figure V-18.)

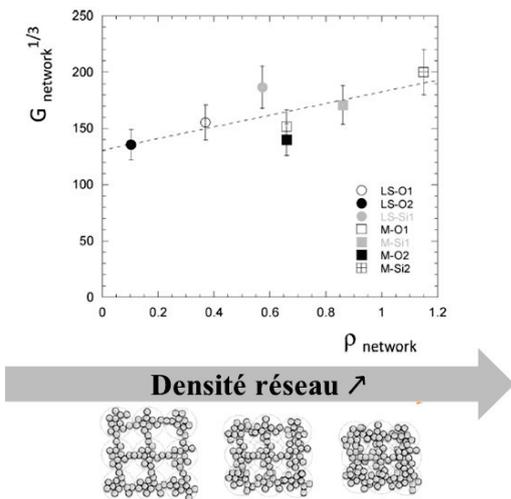


Figure V-18. Influence de la densité du réseau sur le module élastique  $G'_0$  en fonction de la densité du réseau de charge, d'après [19]

Enfin, certains auteurs [14, 20] attribuent le renforcement dans le domaine linéaire à l'existence d'un gradient d'enchevêtrement du polymère à l'interface avec la matrice : la chute de module avec la déformation correspondrait au désenchevêtrement de ces chaînes. On peut donc supposer que le renforcement provient également de l'augmentation locale du module du polymère à l'interface charge-matrice (selon la théorie de l'élasticité caoutchoutique  $E = \nu kT$ ,

avec  $\nu$  la densité de réticulation), contribuant à augmenter le module de la matrice ( $E' = E'_0(1 + 2.5\Phi)$  avec  $E'_0 = E'_{0bulk} + E'_{0polymère\ modifié}$ .) Cependant, il n'est pas certain que cette approche puisse s'appliquer à un polymère réticulé.

**L'utilisation de la silice Z1165 entraîne une augmentation systématique du renforcement par rapport à la Z1085 et ce, malgré une meilleure dispersion.**

**L'existence de zones de polymère modifié autour de la charge et la percolation de ces zones permet la création d'un réseau *charge-polymère* contribuant au renforcement du matériau. Cet effet est d'autant plus marqué avec l'utilisation de la Z1165 par rapport à la Z1085 par augmentation de la quantité de polymère modifié et diminution des distances entre charges.**

**En outre, nous avons également évoqué une plus grande connectivité et compacité du réseau de charge avec la Z1165, favorisant également le confinement de polymère modifié et l'amélioration du renfort.**

**Avec l'amélioration de la dispersion, les effets négatifs sur le renforcement du réseau de charges-charges et volume occlus sont en compétition avec les effets positifs de l'augmentation du nombre de particules et la création d'un réseau charge-polymère.**

L'épaisseur de cette couche de polymère modifié pouvant dépendre de la température, il s'agit dans le paragraphe suivant d'étudier le renforcement selon ce paramètre.

### 1.3. Influence de la température sur le renfort

Loin de  $T_g$ , il a été vu que la majorité du renforcement était donné par le renfort qualifié de géométrique. Nous avons supposé la présence d'un réseau polymère-charge ainsi que le rôle des distances entre charges comme contributions dans le renfort, lors de l'étude comparative du renfort des silices Z1085 et Z1165. L'étude du renforcement en fonction de la température (plus proche de  $T_g$ ) a pour but de mettre en évidence d'éventuelles autres contributions, notamment dépendante du réseau polymère-charge.

#### 1.3.1. Domaine linéaire

Le comportement dans le domaine linéaire en fonction de la température est maintenant étudié par balayage en température.

Afin de s'assurer de la validité de nos mesures, des mesures de répétabilité sont effectuées sur une même éprouvette (échantillon SBR 60phr Z1165 C8), que l'on a laissé relaxer à température ambiante pendant 24 heures, après chaque balayage en température (Figure V-19 (a.)) La transition  $\alpha$  du SBR chargé est associée à la chute de module, correspondant au passage de l'état vitreux (modules linéaires de l'ordre de  $10^9$  Pa) à l'état caoutchoutique (modules linéaires de l'ordre de  $10^6$  Pa.)

Le renforcement, défini par la relation (V-1) peut être représenté en fonction de la température (Figure V-19.)

$$R(T) = \frac{E'_0(\text{chargé})(T)}{E'_0(\text{matrice})(T)} \quad (V-1)$$

Les mesures sont dispersées, en particulier dans la zone de transition vitreuse : cette dispersion a une forte influence sur la valeur du pic de renfort, qui peut varier de 50% par le décalage de la chute du module vitreux de seulement quelques degrés (ici à peine 3°C) (Figure V-19.) **L'exploitation du pic de renfort n'est donc pas possible via cette analyse.** Il est possible que la réponse non homogène du matériau et l'auto-échauffement du matériau [21] soient responsables de la forte variabilité des mesures dans la zone de transition vitreuse. **A condition de s'assurer de la reproductibilité des mesures, seules les données correspondant au plateau caoutchoutique pourront être exploitées quantitativement.**

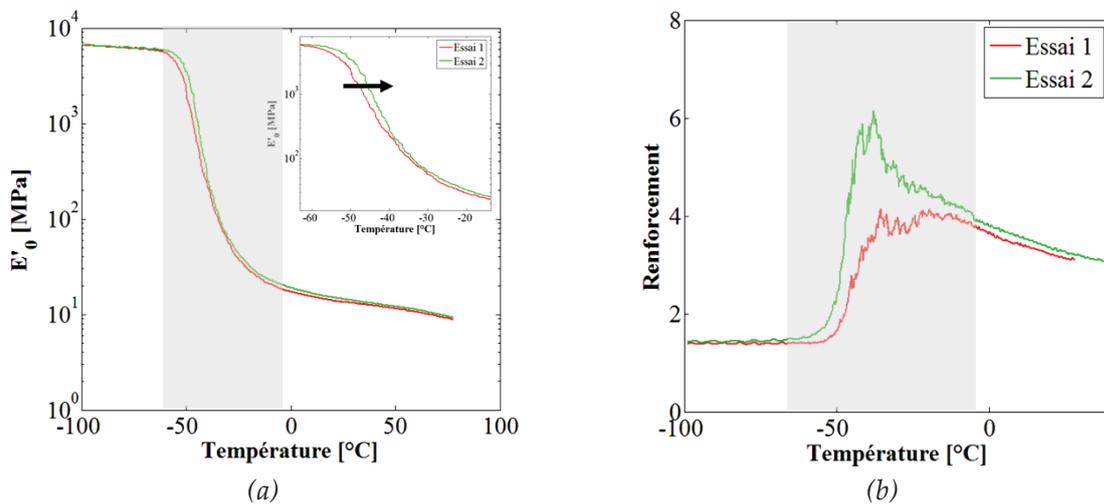


Figure V-19. Etude de répétabilité des balayages température dans le domaine linéaire. Evolution (a) du module élastique dans le domaine linéaire  $E'_0$  et du renforcement (b) en fonction de la température

Remarque : la présence de charges renforçantes entraîne une amplification locale des déformations. Ainsi, des matériaux chargés et la matrice pure ne sont pas sollicités aux mêmes taux de déformation  $\dot{\epsilon}$  ( $\dot{\epsilon}_{\text{chargé}} > \dot{\epsilon}_{\text{matrice}}$ ) équivalent à une sollicitation différente en fréquence (température) entre les deux matériaux. Or nous venons de rappeler qu'un décalage en température de quelques degrés seulement pouvait entraîner une variation du renforcement  $R$  de 50%. De ce fait, les conclusions sur les valeurs des pics de renfort concernant d'autres contributions que le renforcement géométrique semblent délicates car la définition du renfort  $R(T) = \frac{E'_0(\text{chargé})(T)}{E'_0(\text{matrice})(T)}$  est étroitement liée aux conditions de sollicitation du matériau.

L'influence de la dispersion, via le changement d'intensité de cisaillement lors du mélangeage (systèmes ENR 40/55phr Z1085 C8 OP/MB) sur le module caoutchoutique dans le domaine linéaire et sur le renforcement est présenté Figure V-20 (a) et (b.)

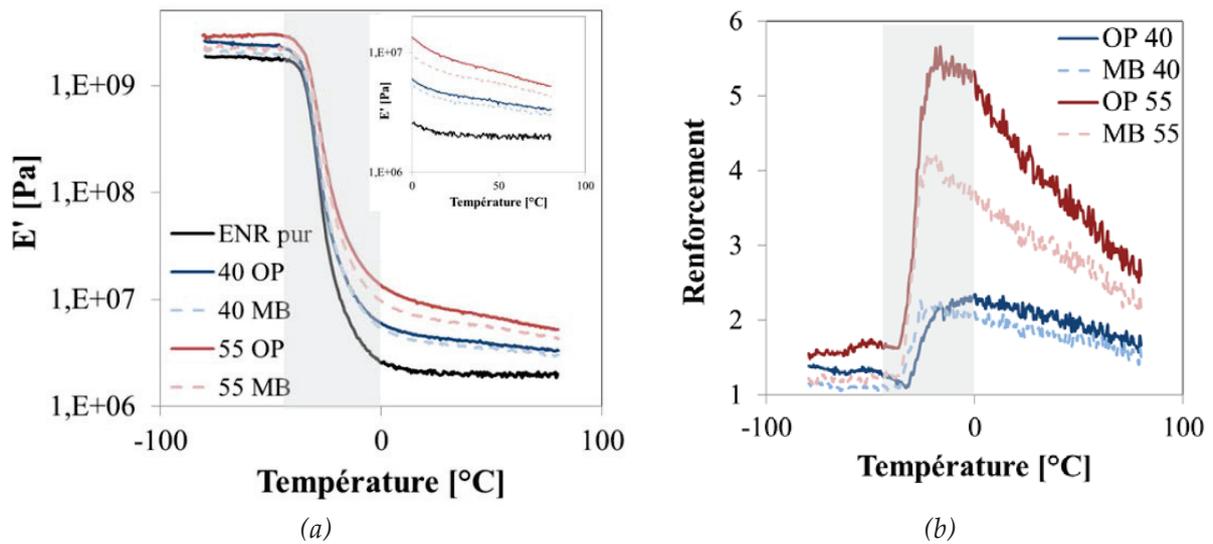


Figure V-20. Influence du procédé OP/MB sur (a) l'évolution de  $E'$  et (b) du renforcement ( $R = G_0^{chargé} / G_0^{matrice}$ ) en fonction de la température. Systèmes ENR 40phr(bleu) et 55phr (rouge) Z1085 C8 OP/MB

Dans la zone de validité des mesures, on retrouve le même classement des modules des matériaux que lors des mesures d'effet Payne à 40°C :  $E'(OP) > E'(MB)$  dans les domaines vitreux et caoutchoutiques. Y compris lorsque la matrice est à l'état vitreux, on semble observer l'influence de l'état du réseau de charge.

Le renfort est plus faible dans la zone vitreuse ( $T < -50^\circ\text{C}$ ) que dans la zone caoutchoutique ( $T > 0^\circ\text{C}$ ). Cette **augmentation de renfort entre l'état vitreux et caoutchoutique est d'autant plus élevé que le taux de charge est important et que la dispersion est bonne** (illustré Figure V-21 par l'évolution du rapport des renforcements  $\frac{R_{50^\circ\text{C}} - R_{-50^\circ\text{C}}}{R_{-50^\circ\text{C}}}$  en fonction de la fraction volumique de charge.) Loin de  $T_g$  dans les domaines vitreux et caoutchoutique, la valeur du renforcement semble d'autant plus élevée que le contraste entre le module de la matrice et celui de la silice est important ( $E_{0,vitreux}^{matrice} \approx 2 \cdot 10^9 \text{ Pa}$ ,  $E_{0,caoutchoutique}^{matrice} \approx 2 \cdot 10^6 \text{ Pa}$  et  $E^{silice} \approx 1 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$ .)

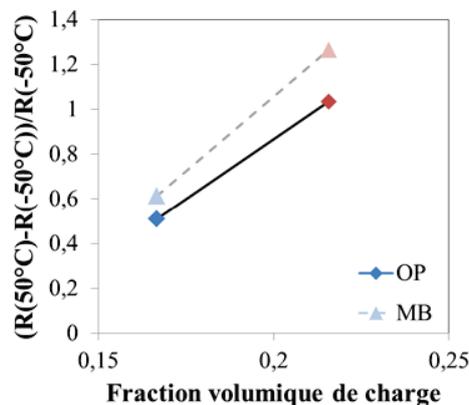


Figure V-21. Influence du taux de charge sur le rapport des renforcements  $\frac{R_{50^\circ\text{C}} - R_{-50^\circ\text{C}}}{R_{-50^\circ\text{C}}}$ . Systèmes ENR 40/55phr Z1085 C8 OP/MB

### 1.3.2. Effets Payne en température

Des mesures d'effets Payne à différentes températures ont été réalisées sur les mélanges ENR 55phr Z1085 C8 (Figure V-23.) Le changement d'état de dispersion a été obtenu par le changement de procédé : OP ou MB.

Les températures de tests choisies sont :

- $T \gg T_g$ ,  $T_g + 125^\circ\text{C} \approx T_1 = 100^\circ\text{C}$
- $T_g + 55 \approx T_2 = 40^\circ\text{C}$  (température usuelle d'effet Payne)
- $T_g + 25 \approx T_3 = 0^\circ\text{C}$

permettant de se placer à différents endroits dans la courbe  $E'_0 = f(T)$  (Figure V-22.)

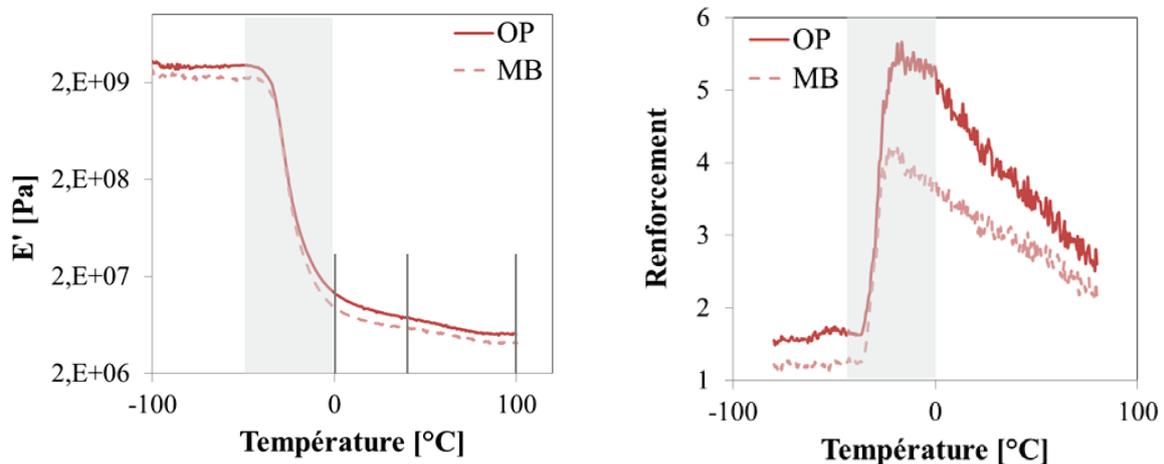


Figure V-22. Influence de la dispersion (obtenue par voie OP ou MB) sur l'évolution du module élastique linéaire  $E'_0$  en fonction de la température. Systèmes ENR 55Z1085 C8 OP/MB,  $T=0/40/100^\circ\text{C}$

La mesure de l'effet Payne en température pose la question de l'auto-échauffement du matériau [21], d'autant plus marqué que l'on s'approche de la  $T_g$ . Que ce soit par les balayages en température en tension ou les mesures d'effet Payne en cisaillement à différentes températures, **la caractérisation du comportement autour de  $T_g$  reste très délicate.**

Le protocole expérimental est le suivant : on effectue un aller-retour de déformation à la température de test, après thermalisation pendant 30 minutes. Le même échantillon est utilisé pour les trois températures, en partant de  $T_{\text{test}}=100^\circ\text{C}$ .

La Figure V-23 présente les effets Payne des matériaux OP et MB aux trois températures. La représentation de la quantité  $G'$  corrigée par  $273/T$  permet de s'affranchir de la variation de module liée à la température (Figure V-23 (b)) lors de la lecture des résultats.

**La diminution de la température entraîne une augmentation du module  $G'_0$ , en accord avec plusieurs études de la littérature [22-24]. Pour toutes les températures, on retrouve une diminution du  $G'_0$  avec l'amélioration de la dispersion.**

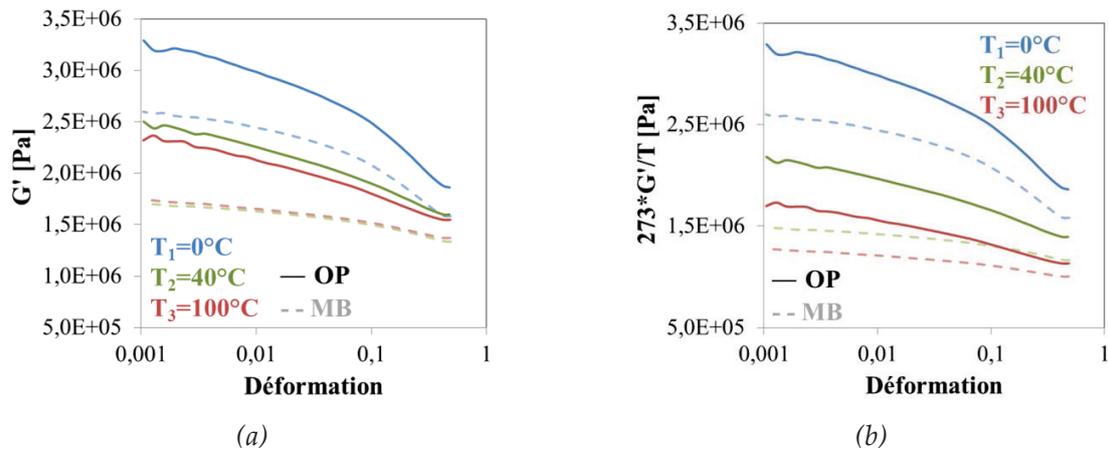


Figure V-23. Influence de la dispersion (obtenue par voie OP ou MB) sur la dépendance en température de l'effet Payne. Systèmes ENR 40Z1085 C8 OP/MB,  $T=0/40/100^\circ\text{C}$

La quantité  $(G'_0 - G'_{50})/G'_0$  présente une plus faible dépendance en température dans le cas du OP (Figure V-24) que dans le cas du MB. La variation de  $(G'_0 - G'_{50})/G'_0$  est très faible entre 40 et  $100^\circ\text{C}$ .

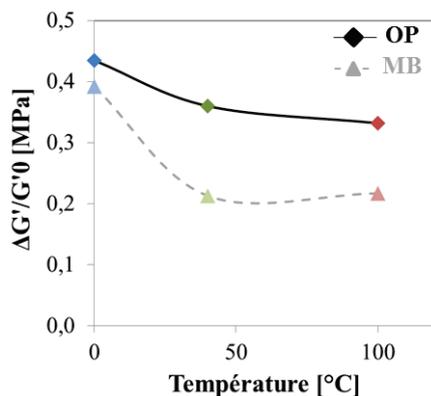


Figure V-24. Influence de la dispersion (obtenue par voie OP ou MB) sur la dépendance en température de l'effet Payne. Systèmes ENR 40Z1085 C8 OP/MB,  $T=0/40/100^\circ\text{C}$ . Courbes retour

La dépendance en température de l'amplitude de l'effet Payne indique qu'il semble y avoir une contribution autre que l'aspect géométrique dû à la répartition spatiale des charges dans le renforcement. Notre étude ne permet pas de statuer sur l'origine de cette contribution.

## 1.4. Influence des interactions charges-matrice

Dans le paragraphe 1.1, il s'agissait d'étudier l'influence de la dispersion sur les propriétés viscoélastiques, sans changer la nature des interactions. Ici, le changement des interactions charges-matrice a permis de moduler la dispersion des charges. L'influence couplée de ces deux paramètres sur les propriétés viscoélastiques est maintenant étudiée.

### 1.4.1. Ajout de l'agent de recouvrement C8

#### 1.4.1.1. Matrice polaire ENR

Dans le cas de l'ENR, nous avons montré dans le Chapitre IV le **préjudice de l'utilisation du C8 sur la dispersion, en comparaison au C0** (systèmes ENR 40phr Z1085Gr.) Les propriétés viscoélastiques des crus à  $T_{\text{test}}=100^{\circ}\text{C}$  et à l'état réticulé à  $T_{\text{test}}=40^{\circ}\text{C}$  sont maintenant présentées Figure V-25. Dans les crus, **l'utilisation de C8 entraîne une augmentation du module  $G'_0$ , associé, on le rappelle, à une moins bonne dispersion (Chapitre IV.)** La diminution du  $G'_0$  observée ici est donc en accord avec les résultats précédents, montrant une diminution du module  $G'_0$  avec l'amélioration de la dispersion. Mais il faut garder à l'esprit également que les interactions silice-matrice sont différentes entre les systèmes C0 et C8.

A l'état réticulé, les modules des mélanges C0 et C8 sont beaucoup plus proches ainsi que les amplitudes d'effet Payne. Surtout, **on remarque une inversion du classement des modules des matériaux C0 et C8 entre les états crus et réticulés.** Cette inversion pourrait provenir de l'incertitude de mesure.

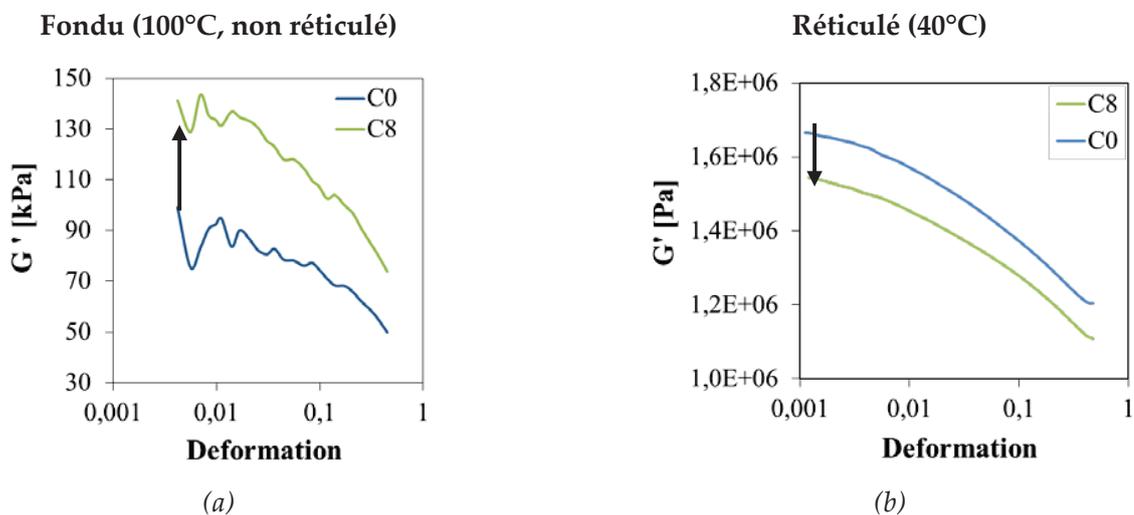


Figure V-25. Influence de l'ajout de C8 par rapport à C0 sur l'évolution du module élastique  $G'$  en fonction de la déformation (10Hz.) (a) mélanges crus,  $T=100^{\circ}\text{C}$ , (b) mélanges réticulés,  $T=40^{\circ}\text{C}$ . Systèmes ENR 40phr Z1085Gr

Deux effets antagonistes pourraient être en compétition :

- La **détérioration de la dispersion** (avec le C8 ici) tend à entraîner **une augmentation du  $G'_0$**  (vu à iso-formulation, paragraphe 1.1),
- **Dans les élastomères réticulés, nous pourrions également être sensibles à l'état de réticulation de la matrice, qui pourrait être différente selon les systèmes.** En effet, la différence de couple  $\Delta C = C_{\max} - C_{\min}$  en rhéologie R100S (solicitation sinusoïdale à faible déformation, à  $T=150/160^\circ\text{C}$ , permettant la détermination du temps de vulcanisation, voir Chapitre III) est légèrement supérieure dans le cas du matériau C0, laissant penser à une légère sur-réticulation par rapport au C8 (Figure V-26.) Par ailleurs, une étude sur l'influence de la réticulation sur d'autres systèmes où l'on fait varier la densité de réticulation nous montre que **l'augmentation de la réticulation décale seulement les modules vers de plus fortes valeurs de module** (Annexe 1 du Chapitre V), ce qui pourrait expliquer l'inversion de classement des modules entre les états crus et réticulés.

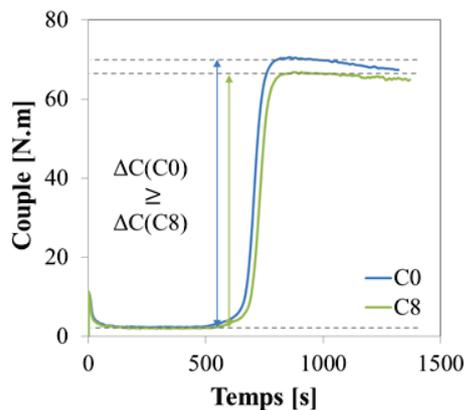


Figure V-26. Influence du traitement de surface (C0/C8) sur l'évolution du couple en fonction d'une sollicitation oscillante, dans l'ENR ( $T_{\text{test}}=150^\circ\text{C}$ .) Systèmes ENR 40phr Z1085 C0/C8 OP

Il semblerait que les réponses viscoélastiques à l'état cru et réticulé n'aient pas la même sensibilité à l'état du réseau. En particulier, l'état fondu pourrait être plus sensible à l'état du réseau de charge que **l'état réticulé, dont la mesure du module dépend visiblement de l'état de réticulation de la matrice.** Enfin, **les interactions charges-matrice sont différentes entre les systèmes C0 et C8** : la nature et l'épaisseur de la couche de polymère modifiée par le contact avec la matrice pourraient être différentes.

#### 1.4.1.2. Matrices apolaires : NR et SBR

Nous avons vu dans le Chapitre IV le **bénéfice de l'ajout de C8 par rapport au C0 sur la dispersion**, dans les matrices apolaires NR et SBR. L'influence de l'amélioration de la dispersion et du recouvrement des charges par le C8 sur les propriétés viscoélastiques des crus à  $100^\circ\text{C}$  et à l'état réticulé à  $40^\circ\text{C}$  est maintenant présentée Figure V-27 (état cru,  $100^\circ\text{C}$ ) et Figure V-28 (état réticulé,  $40^\circ\text{C}$ ), pour les mélanges NR ou SBR, 40phr Z1165 C0/C8 OP.

**Etat cru** (Figure V-27)

**L'ajout de C8 permet de diminuer le module  $G'$ , pour les deux matrices.** Cette diminution du module peut être reliée à l'amélioration de la dispersion, comme vu précédemment, mais il faut à nouveau se rappeler que **les interactions charges-matrice** sont différentes entre le C0 et le C8.

En particulier, on peut se rappeler que dans le NR, les états de dispersion entre le C0 et le C8 étaient relativement proches alors que **les différences de modules  $G'$  sont relativement importantes et du même ordre de grandeur que dans le SBR**. Pourtant le bénéfice de l'utilisation de C8 sur la dispersion est moindre dans le NR par rapport au SBR. Ici (comparaison C0 et C8), la dispersion pourrait ne plus être le paramètre dominant sur l'explication des différences de renforcement.

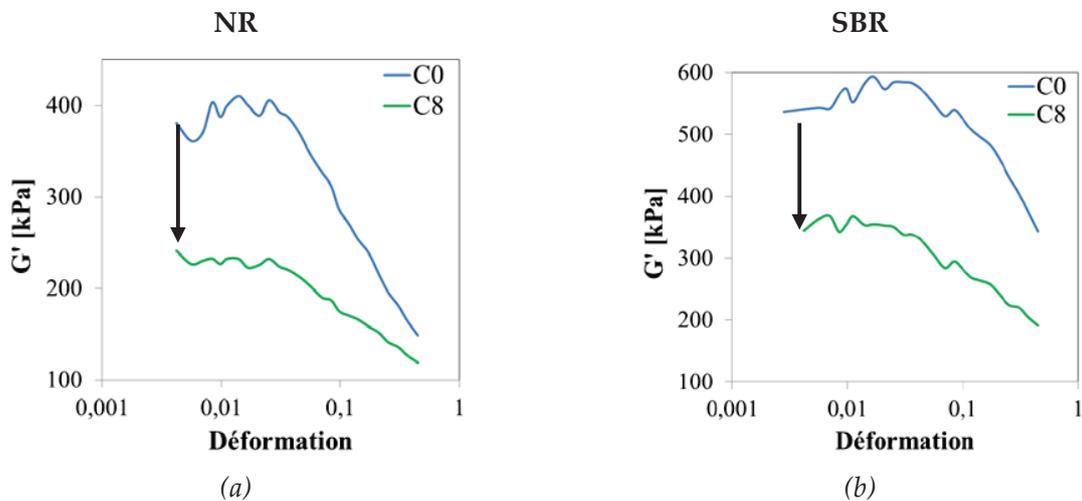


Figure V-27. Influence de l'ajout de C8 par rapport au C0 sur l'évolution du module élastique  $G'$  en fonction de la déformation (10Hz.) Mélanges crus,  $T_{test}=100^{\circ}\text{C}$ . Systèmes (a) NR et (b) SBR 40phr Z1165 C0/C8 OP

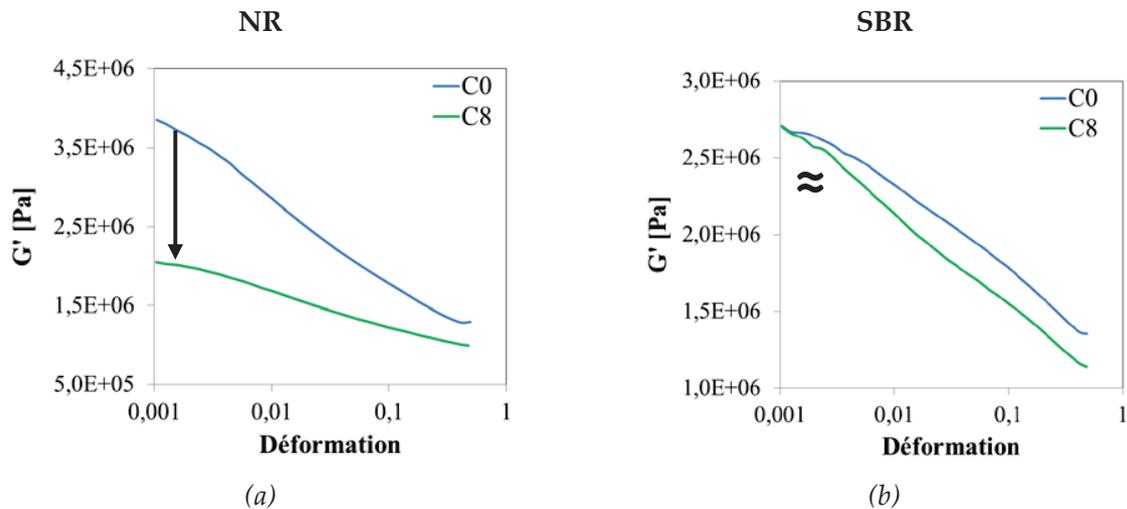
**Etat réticulé** (Figure V-28)


Figure V-28. Influence de l'ajout de C8 par rapport au C0 sur l'évolution du module élastique  $G'$  en fonction de la déformation (10Hz.). Mélanges réticulés,  $T_{test}=40^{\circ}C$ . Systèmes (a) NR et (b) SBR 40phr Z1165 C0/C8 OP

A l'état réticulé dans le NR, on retrouve la même tendance qu'à l'état cru : **l'ajout de C8 permet de diminuer l'amplitude de l'effet Payne de près de 60% et ce malgré une micro-dispersion proche. A nouveau il faut garder à l'esprit que les interactions charges-matrice ne sont pas les mêmes.**

Dans le SBR, l'effet du C8 sur l'effet Payne à  $40^{\circ}C$  (état réticulé) est plus délicat à interpréter : les matériaux C0 et C8 présentent les mêmes valeurs de modules  $G'_0$  et d'amplitudes d'effet Payne. Il faut d'abord se rappeler que l'ajout de C8 dans la matrice SBR a eu des conséquences beaucoup plus importantes sur la dispersion que dans le cas du NR : il a permis la diminution du nombre d'agglomérats par rapport au SBR silice-C0. Plusieurs effets antagonistes pourraient entrer en jeu :

- **l'amélioration de la dispersion** via le traitement de la silice par le C8 tend à une diminution du  $G'_0$ ,
- **la nature des interactions charges-matrice n'est pas équivalente entre les matériaux C0 et C8,**
- **la réticulation de la matrice** entre les mélanges C0 et C8 pourrait être différente : par l'utilisation de l'agent de recouvrement, on diminue la possibilité du CBS de s'adsorber en surface (par rapport à la silice C0), ce qui pourrait faire augmenter la réticulation et donc décaler les modules vers de plus fortes valeurs (Annexe 1.)

Du reste, dans les mélanges SBR 40phr Z1165 C0/C8, la réticulation semble favorisée dans l'échantillon C8, comme l'indique la différence de couple  $\Delta C=C_{max}-C_{min}$  en rhéologie R100S. Ce  $\Delta C$  est beaucoup plus important que pour le C0 (Figure V-29 (b.)) On remarquera que cet effet est beaucoup moins marqué dans la matrice NR (Figure V-29 (a.)) Cet effet pourrait favoriser une augmentation du module  $G'_0$  dans le C8.

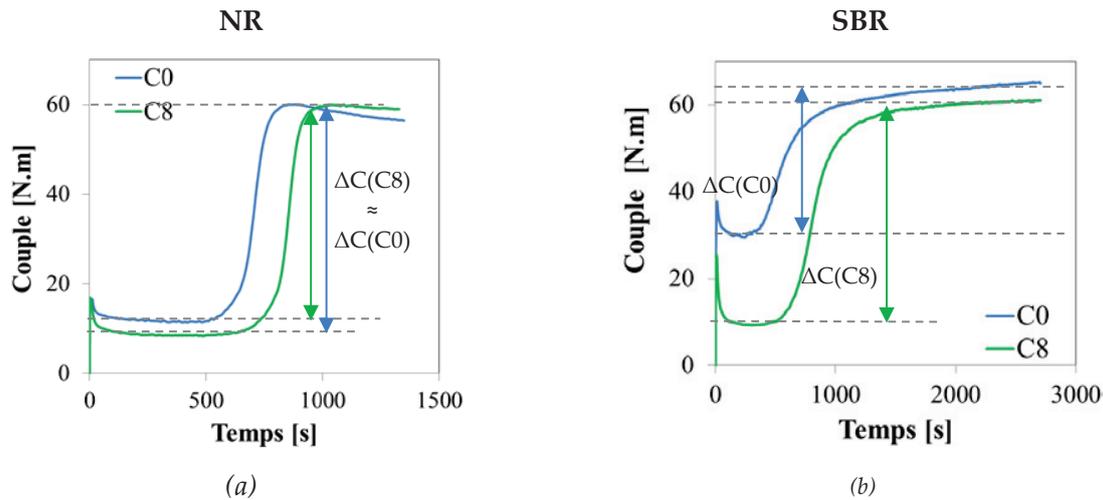


Figure V-29. Influence du traitement de surface (C0/C8) sur l'évolution du couple en fonction d'une sollicitation oscillante, dans le NR ( $T_{test}=150^{\circ}C$ ) (a) ou le SBR ( $T_{test}=160^{\circ}C$ ) (b.) Systèmes NR/SBR 40phr Z1165 C0/C8 OP

#### 1.4.2. Bilan de l'ajout de C8 sur les propriétés viscoélastiques

Les résultats étant difficiles à exploiter à l'état réticulé, nous revenons sur les résultats à l'état cru, pour les matrices NR et SBR. On remarque que la **chute de module par ajout de C8** (en comparaison au C0), est du **même ordre de grandeur dans le NR que dans le SBR**. Pourtant, le bénéfice de l'ajout de C8 sur l'amélioration de la dispersion est moindre dans le NR, en comparaison au SBR.

Dans les systèmes SBR avec de la silice traitée par un agent de recouvrement, Ramier [25] justifie la diminution du  $G'_0$  par rapport à la silice C0 par une diminution du taux d'élastomère lié. Remarquons que cette mesure ne prend pas en compte l'état de dispersion, pouvant influencer la quantité de polymère immobilisé à la surface de la silice.

**Une autre explication que l'influence de l'amélioration de la dispersion peut être proposée. Le recouvrement de la silice par un agent de surface pourrait limiter les phénomènes d'adsorption/désorption des chaînes de polymère en surface de la silice et donc la formation d'une couche de polymère modifiée par les interactions avec la surface de la silice [26].**

Par la **diminution de l'épaisseur de polymère immobilisé à la surface de la charge**, la formation **d'un réseau charge-polymère pourrait être plus difficile** : la percolation des couches de polymère immobilisé notamment pourrait être moins favorisée, entraînant une **diminution du renforcement** (Figure V-30.)

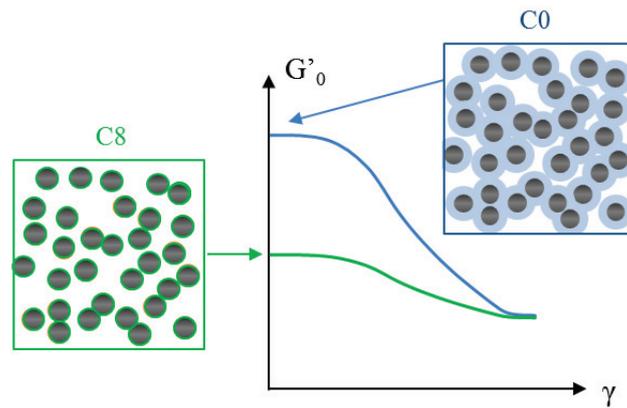


Figure V-30. Influence du recouvrement de la silice sur le renforcement par l'hypothèse d'une diminution de l'épaisseur de polymère immobilisé à la surface et de la percolation

La diminution de l'épaisseur de couche immobilisée en surface pourrait également participer à la diminution du module de la matrice selon l'approche  $E' = E'_0(1 + 2.5\Phi)$  avec  $E'_0 = E_0^{bulk} + E_0^{polymère\ modifié}$ .

A plusieurs reprises, nous avons vu que la réponse viscoélastique à l'état réticulé pourrait être sensible à l'état de réticulation de matrice notamment.

Nous reprenons donc les conclusions en fondu :

L'utilisation d'un agent de recouvrement permet de moduler la dispersion par rapport à la silice C0 : les propriétés viscoélastiques sont en accord avec le changement de dispersion (diminution du  $G'$  si amélioration de la dispersion), comme mis en évidence au paragraphe 1.1.

La différence de nature des interactions charges-matrice pourrait entrer en jeu dans le renforcement. L'utilisation d'un agent de surface pourrait limiter les phénomènes d'adsorption/désorption de la chaîne de polymère en surface de la silice : la formation d'une couche de polymère immobilisée et la création d'un réseau polymère charge participant au renforcement du matériau seraient alors limités.

En résumé, la diminution du renforcement par l'ajout de C8 dans les matrices NR et SBR pourrait donc provenir des diminutions :

- du nombre de contact charge-charge, par amélioration de la dispersion,
- de la quantité de volume occlus participant à l'augmentation du taux de charge effectif, par amélioration de la dispersion
- de la quantité de polymère immobilisée à la surface de la charge conduisant notamment à la diminution la possibilité de créer un réseau charge-polymère.

Dans le cas de l'ENR C0/C8, on semble retrouver l'effet de compétition entre les contributions du réseau charge-charge et polymère occlus, minimisées par l'amélioration de la dispersion et celle du réseau charge-polymère, exacerbée par l'utilisation de la silice C0. Le renforcement est plus important dans l'ENR C8 que dans l'ENR C0 (prédominance du rôle du réseau charge-charge et du volume occlus face à la diminution du réseau charge-polymère.)

## 2. Propriétés mécaniques en traction

### 2.1. Influence de la densité de réticulation

L'influence de la densité de réticulation (correspondant à  $S=0.5/1.5/2.5\text{phr}$ ) sur les propriétés en traction est présentée Figure V-31 sur des systèmes NR 55phr Z1165 TESPT (série B.) L'augmentation de la densité de réticulation entraîne une augmentation de la contrainte vraie (Figure V-31 (a.)) Concernant les propriétés ultimes, la densité de réticulation joue un rôle important sur la contrainte et la déformation à la rupture. Il semble exister un optimum de densité de réticulation, correspond environ à  $S=1.5\text{phr}$ , qui permette d'atteindre les meilleures propriétés ultimes, comme cela avait été mis en évidence par Vieyres [27] (influence de la réticulation sur l'enveloppe de rupture.)

Le module sécant vrai  $M_{vrai}$  est défini par (V-2) :

$$M_{vrai} = \frac{\sigma_{vraie}}{\varepsilon} \quad (V-2)$$

avec  $\sigma_{vraie} = \sigma(\varepsilon + 1)$

L'indice de renfort IR est utilisé dans l'industrie du pneu pour décrire l'évolution du module en fonction de la déformation. Il est défini comme :

$$IR = \frac{M_{vrai,300}}{M_{vrai,min}} \quad (V-3)$$

Concernant les courbes de modules sécants vrais  $M_{vrai}=f(\varepsilon)$  (Figure V-31 (b)) : le  $M_{vrai}$  minimum est décalé vers les plus fortes contraintes. Ce module sécant minimum est associé à des déformations de plus en plus petites avec l'augmentation de la réticulation ( $\varepsilon(M_{vrai,min}) \in [35 ; 70\%]$ .) Certains auteurs estiment qu'il correspondrait à l'extensibilité limite des chaînes les plus courtes du réseau [28]. Pour des déformations supérieures à 100%, les différentes courbes sont presque parallèles (Indices de renfort IR proches, Tableau V-1.)

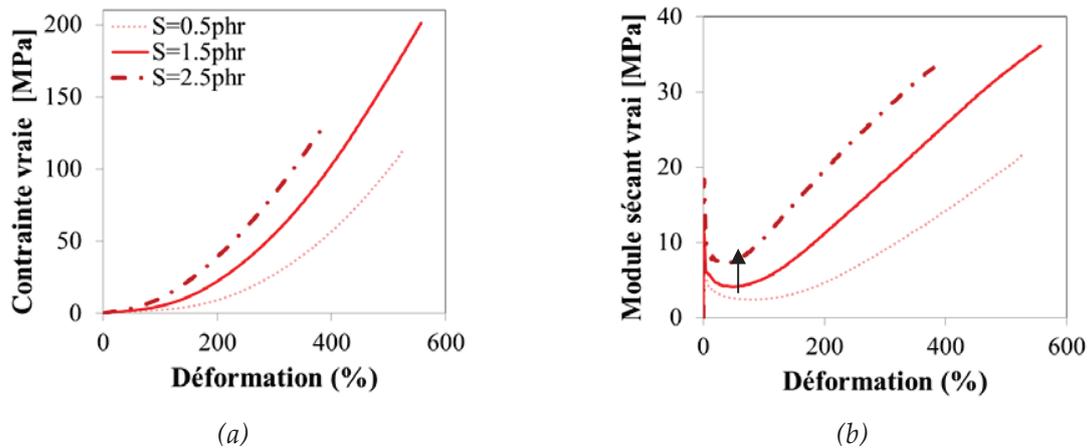


Figure V-31. Influence de la densité de réticulation ( $S=0.5/1.5/2.5\text{phr}$ ) sur l'évolution de la contrainte vraie (a) et du module sécant vrai (b) en fonction de la déformation. Systèmes NR 55phr Z1165 TESPT

Tableau V-1. Influence du taux de Soufre [phr] sur l'indice de renfort IR

S [phr]	0.5	1.5	2.5
IR	3.8	4.4	3.8

## 2.2. Influence du taux de charge

L'influence du taux de charge (20, 40, 60, 80phr) est étudiée sur les mélanges SBR silice Z1085-C8 (série A) en comparaison à la matrice pure. L'évolution de la contrainte vraie ou du module sécant vrai en fonction de la déformation est représentée respectivement Figure V-32 (a) et (b.) L'ajout de charges permet d'améliorer les propriétés en renfort, par l'augmentation de la contrainte vraie (et du module sécant vrai) par rapport à la matrice pure. La contrainte à la rupture est également fortement améliorée, quant à la déformation à la rupture, son évolution est non monotone avec le taux de charge. La lecture des courbes de module sécant vrai  $M_{vrai}$  en fonction de la déformation apporte des informations complémentaires : l'évolution du module sécant vrai présente un minimum entre 40% et 100% de déformation et se décale avec le taux de charges vers de plus petites valeurs de déformation. Enfin, on observe un changement de pente en fonction du taux de charge.

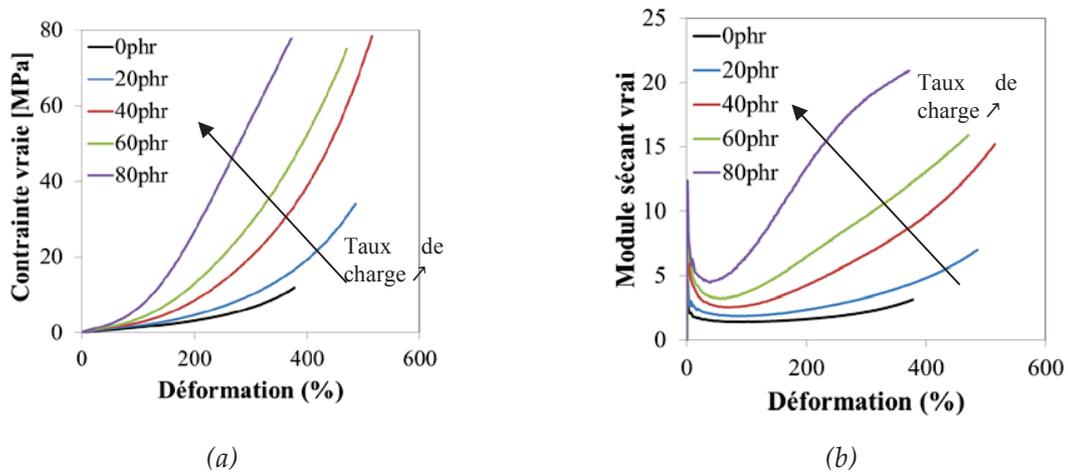


Figure V-32. Influence du taux de charge sur : la contrainte vraie (a) et le module sécant vrai (b) en fonction de la déformation. Systèmes SBR 0, 20, 40, 60, 80phr Z1085 C8 OP

L'augmentation du taux de charge conduit à une augmentation de l'indice de renfort (Tableau V-2.)

Tableau V-2. Influence du taux de charge sur l'indice de renfort IR ( $M_{300}/M_{vrai\ min.}$ ) Systèmes SBR 40Z1085 C8 OP

Taux de charge [phr]	0	20	40	60	80
IR <sub>vrai</sub>	1.5	1.8	2.6	3	4.2

La représentation du module sécant vrai en fonction de la déformation ainsi que de l'indice de renfort permet de distinguer les contributions :

- Du réseau élastomérique mis en évidence par l'étude de la variation de la densité de réticulation, décalant les modules vers de plus fortes valeurs,
- Du réseau de charge, conduisant à une augmentation de l'indice de renfort.

Nous utiliserons donc par la suite cette représentation.

### 2.3. Influence de l'état de dispersion à iso formulation : comparaison des échantillons obtenus par OP et MB

#### 2.3.1. Comportement en traction

L'influence de la dispersion sur les propriétés en traction est étudiée sur les formulations ENR 40phr Z1085 C8 OP/MB. Le passage par la voie MB permet d'obtenir des modules sécants vrais bien supérieurs à la voie OP : alors que le module à  $\epsilon=100\%$  est équivalent, la pente de la courbe est plus élevée pour le MB (Tableau V-3), conduisant à une contrainte à la rupture plus élevée pour le MB (Figure V-33.)

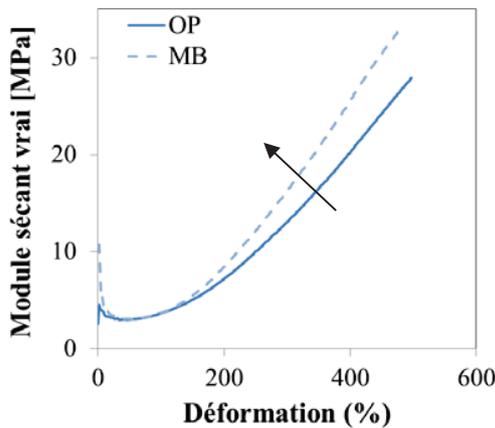


Figure V-33. Influence de l'intensité de cisaillement (voie OP ou MB) sur l'évolution du module sécant vrai en fonction de la déformation. Systèmes ENR 40Z1085 C8 OP/MB

Tableau V-3. Influence du procédé (OP ou MB) sur l'indice de renfort IR

Procédé	OP	MB
IR	4.4	5.4

Seule la dispersion ayant changé entre les deux matériaux, on montre ici la possibilité d'améliorer les propriétés en traction sans jouer sur la formulation.

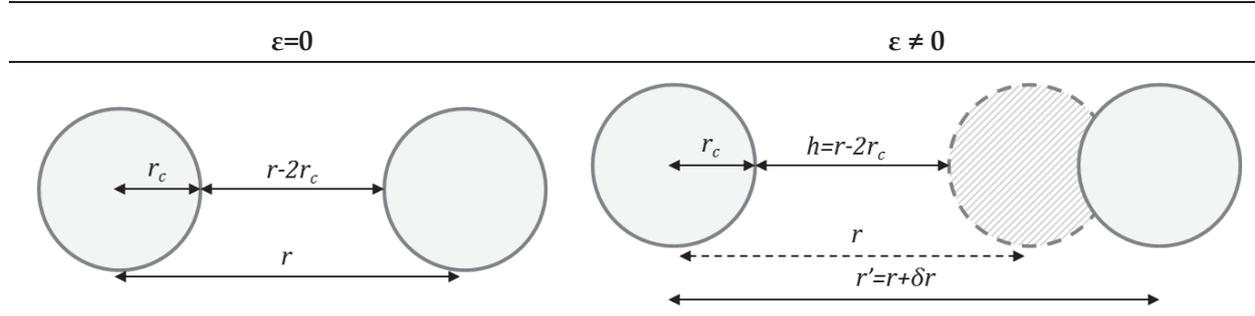
### 2.3.2. Discussion

#### 2.3.2.1. Amplification des déformations

De manière générale, l'introduction de charges entraîne une modification de l'allure des courbes de traction. Cela se traduit notamment par le durcissement des matériaux chargés qui apparaît plus tôt en termes de déformation. Cet effet est attribué à **l'amplification locale des déformations** qui diminue le seuil de déformation macroscopique à partir duquel on atteint l'extensibilité limite des chaînes.

Nous avons vu que la mauvaise dispersion de nos échantillons consiste en des objets non rompus emprisonnant du polymère. Lors d'une sollicitation en traction, ces groupes d'agglomérats et le polymère à l'intérieur ne participent donc pas à la déformation puisque le polymère n'est pas déformé à l'intérieur : **en moyenne les distances entre charges où se trouvent du polymère contribuant au renfort sont donc plus grandes, l'effet d'amplification des déformations est donc diminué, comme expliqué par le schéma ci-dessous (Tableau V-4.)**

Tableau V-4. Représentation schématique de l'amplification des déformations entre deux charges rigides



La déformation macroscopique est :

$$\varepsilon = \frac{r' - r}{r} = \frac{\delta r}{r} \quad (V-4)$$

Quant à la déformation effective  $\varepsilon_{ampli}$ , tenant compte de la présence de deux charges rigides, elle peut être définie comme :

$$\varepsilon_{ampli} = \frac{(r' - 2r_c) - (r - 2r_c)}{r - 2r_c}$$

$$\varepsilon_{ampli} = \frac{\delta r}{h} \quad (V-5)$$

Le facteur d'amplification défini par (V-6) est d'autant plus important que la distance initiale  $h=r-2r_c$  (distances bords à bords entre charges) est petite.

$$\frac{\varepsilon_{ampli}}{\varepsilon} = \frac{r}{h} \quad (V-6)$$

Dans un milieu hétérogène, des zones où la déformation est très peu amplifiée coexistent avec des zones à forte amplification de déformation. Il est donc difficile d'avoir une vision globale du comportement du matériau. Mais, par une **répartition spatiale homogène des charges** dans l'espace, **l'effet d'extensibilité limite des chaînes pourrait être beaucoup moins progressif et ne serait pas retardé par la présence de grandes distances entre charges, comme il pourrait exister dans le cas d'une distribution inhomogène des charges** (Figure V-34.)

Ceci pourrait donc expliquer les modules sécants vrais plus importants dans le cas des MB que des OP.

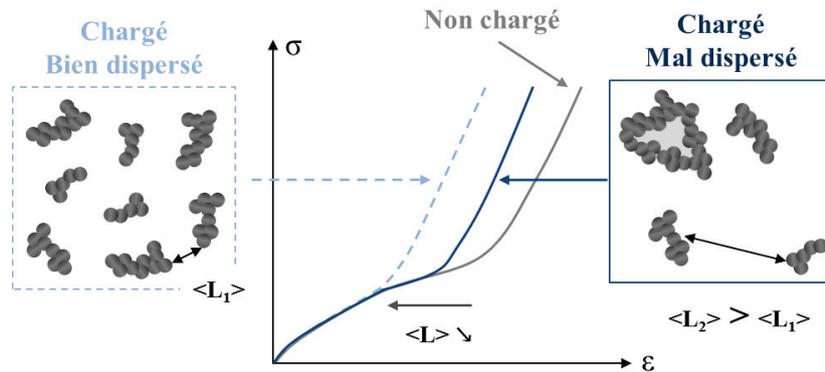


Figure V-34. Schématisation de l'effet de la dispersion sur les courbes contraintes-déformation, dû à l'amplification des contraintes.  $\langle L \rangle$  est la distance moyenne entre charges

### 2.3.2.2. Réorganisation des charges sous traction

Un autre effet à prendre en compte dans le renfort des élastomères est l'effet de gêne stérique des charges : sous l'effet de la traction, plusieurs études mettent en évidence une rotation et orientation des agrégats non connectés, selon la direction de traction [17, 29].

On semble également observer l'effet de l'alignement des charges dans nos systèmes par observation MEB sous étirement (Figure V-35.)

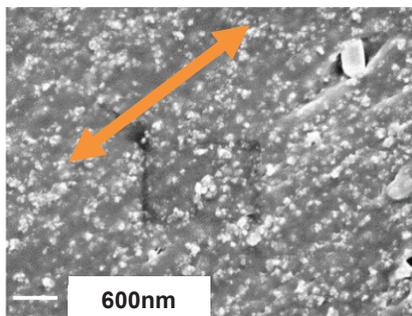


Figure V-35. Observation sous étirement d'un système NR 55phr silice-TESPT en MEB

Dans le cas d'une mauvaise dispersion, l'effet de « gêne des charges » pourrait être retardé à cause de certaines grandes distances entre charges (Figure V-34), comme déjà abordé auparavant. Au contraire, en cas de bonne dispersion, qui s'accompagne d'une meilleure homogénéité du matériau, il se pourrait que l'effet de « gêne des charges » soit moins progressif que dans le cas d'un matériau mal dispersé, d'où l'augmentation du module plus important au-delà de  $\epsilon=100\%$ .

## 2.4. Influence de la surface spécifique de la silice

L'influence de la surface spécifique de la silice sur la dispersion a été étudiée en comparant les silices Z1085Gr ( $80\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) et Z1165MP ( $160\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) dans des mélanges SBR 40phr Silice-C0. L'augmentation de la surface spécifique entraîne une amélioration des propriétés en traction ( $M_{\text{vrai}}$ , contrainte à la rupture, IR légèrement supérieurs (Figure V-36 et Tableau V-5.))

L'amélioration de la dispersion et la plus grande quantité de surface de contact avec le polymère vont dans le sens de l'augmentation des  $M_{vrai}$  et de la pente de la courbe.

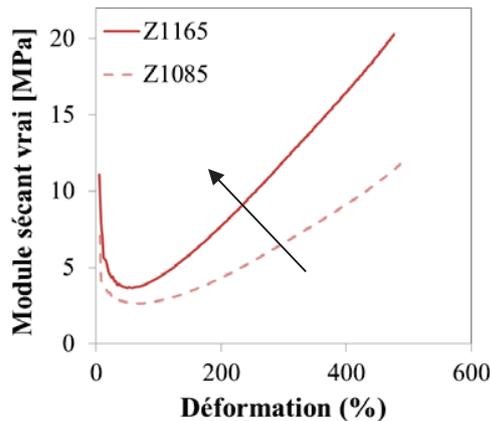


Figure V-36. Influence de la surface spécifique de la silice (Z1085 et Z1165) sur l'évolution du module sécant vrai en fonction de la déformation. Systèmes SBR 40phr silice-C0 OP

Tableau V-5. Influence de la surface spécifique de la silice (Z1085 ou Z1165) sur l'indice de renfort IR

Silice	Z1085	Z1165
IR	2.5	3.3

## 2.5. Influence de l'interface charge-matrice

### 2.5.1. Bénéfice de l'amélioration de la dispersion par MasterBatch selon les agents de surface

Les propriétés en traction des systèmes SBR 40phr Z1165 C8/TESPT OP/MB sont maintenant présentées. Le traitement de la silice par le TESPT permet d'améliorer sensiblement les propriétés en traction, en comparaison du C8 (Figure V-37 et Tableau V-6.) Cet effet, déjà observé dans la littérature [26, 27] est attribué la présence de liaisons covalentes silice-matrice grâce au couplage et donc à un meilleur transfert de contraintes.

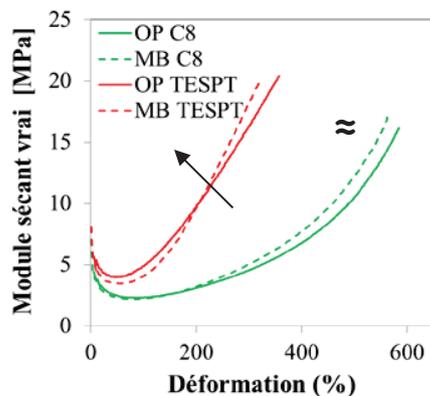


Figure V-37. Influence du procédé MB sur les propriétés en traction, selon l'interface charge-matrice (C8 ou TESPT.) Systèmes SBR 40Z1165 C8/TESPT OP/MB

Tableau V-6. Influence de l'ajout de C8 et du TESPT en MB sur l'IR

Interface Silice-matrice	C8	TESPT
OP	2.0	4.0
MB	2.2	5.3

**Enfin, l'amélioration de la dispersion via la voie MB permet l'amélioration des propriétés en traction pour le C8 et le TESPT. Cette amélioration est moindre dans le cas du C8 : nous attribuons cet effet à l'absence de liaisons fortes silice-matrice contrairement au TESPT.**

Remarque : le module sécant vrai à  $\epsilon=100\%$  ( $M_{100}$ ) des mélanges TESPT OP et MB est supérieur à celui des mélanges C8 OP/MB, signe d'une éventuelle sur-réticulation, comme nous le soulignons dans l'Annexe 3 du chapitre, concernant les propriétés viscoélastiques des mélanges TESPT.

### 2.5.2. Matrice polaire ENR

L'influence du traitement de surface par un agent de recouvrement (C8) par rapport à la silice C0 sur les propriétés en traction est d'abord étudiée dans la matrice polaire ENR (systèmes ENR 40phr Z1085 C0/C8 OP.) L'ajout de C8 entraîne une diminution du module sécant vrai en fonction de la déformation et de l'indice de renfort (Figure V-38 et Tableau V-7.)

Deux mécanismes, allant dans le sens de l'amélioration des modules pourraient entrer en jeu mais sont difficilement discernables :

- Une meilleure dispersion en présence de C0, par rapport au C8,
- Une diminution des interactions fortes silice-matrice avec l'utilisation du C8.

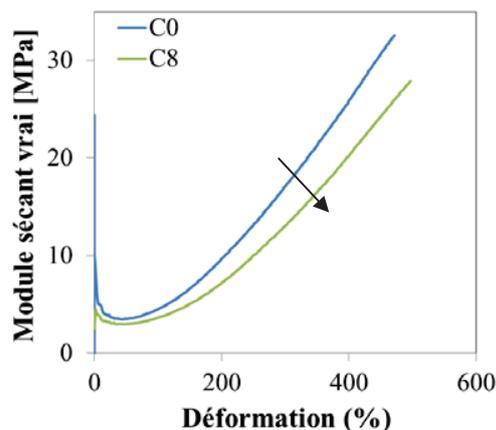


Figure V-38. Influence de la silice-C8 par rapport au C0 sur l'évolution du module sécant vrai en fonction de la déformation. Systèmes ENR 40phr silice-C0/C8 OP

Tableau V-7. Influence de l'ajout de C8 sur l'IR dans la matrice ENR

Interface	C0	C8
Silice-matrice		
IR	5.4	4.4

### 2.5.3. Matrices apolaires : NR et SBR

L'influence du traitement de la silice par un agent de recouvrement (C8) ou un agent de couplage (TESPT) est maintenant discutée dans les matrices NR (Figure V-39 (a)) et SBR (Figure V-39 (b.)) Les indices de renfort sont présentés Tableau V-8.

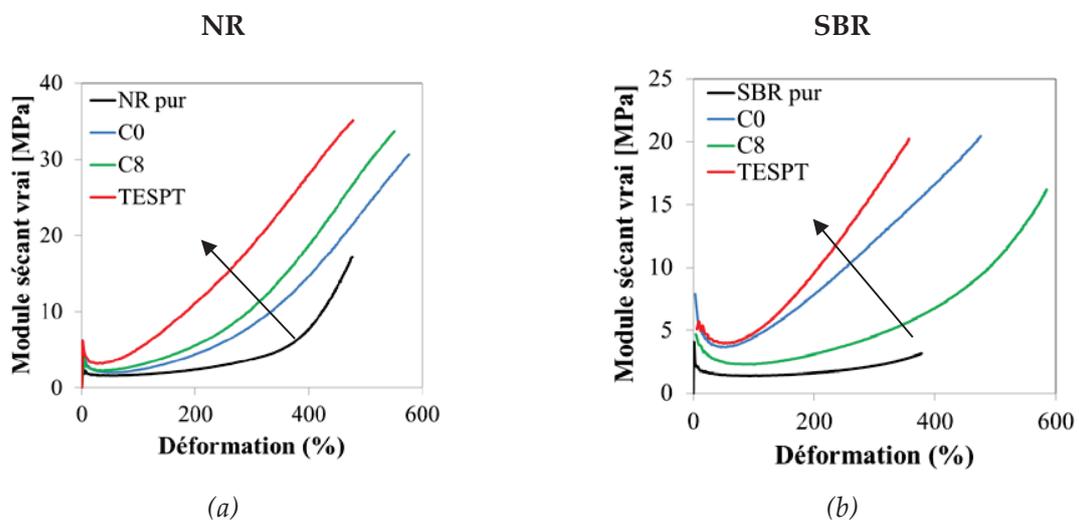


Figure V-39. Influence du C8 ou du TESPT sur l'évolution du module sécant vrai en fonction de la déformation dans les matrices (a) NR et (b) SBR. Systèmes NR ou SBR 40Z1165 C0/C8/TESPT OP

Tableau V-8. Influence de l'ajout de C8 et du TESPT sur l'IR dans les matrices NR et SBR

Interface	NR	SBR
Silice-matrice		
C0	4.0	3.3
C8	4.6	1.9
TESPT	5.8	4.0

Dans le NR, le traitement de la silice par du C8 et du TESPT avait permis de légèrement améliorer la dispersion par rapport au C0. On constate ici que l'ajout de C8 permet d'augmenter les modules en traction, par rapport au C0. A priori, on ne peut pas expliquer l'amélioration des modules avec le C8 par un changement d'interactions charges-matrice. Cette amélioration des

modules entre le C8 par rapport au C0 est moindre en comparaison à l'ajout de TESPT. Nous attribuons cette différence de comportement à la présence de liaisons covalentes silice-matrice avec le TESPT. En effet, il a été montré que des interfaces covalentes charges-matrices pourraient également retarder l'apparition de la décohésion [26], qui n'est pas observée dans les systèmes silice-TESPT contrairement aux systèmes silice-C8 (Figure V-40) [30, 31] : la mauvaise transmission des contraintes entre les charges et la matrice est probablement la cause de la chute de module en présence de C8, par comparaison au TESPT

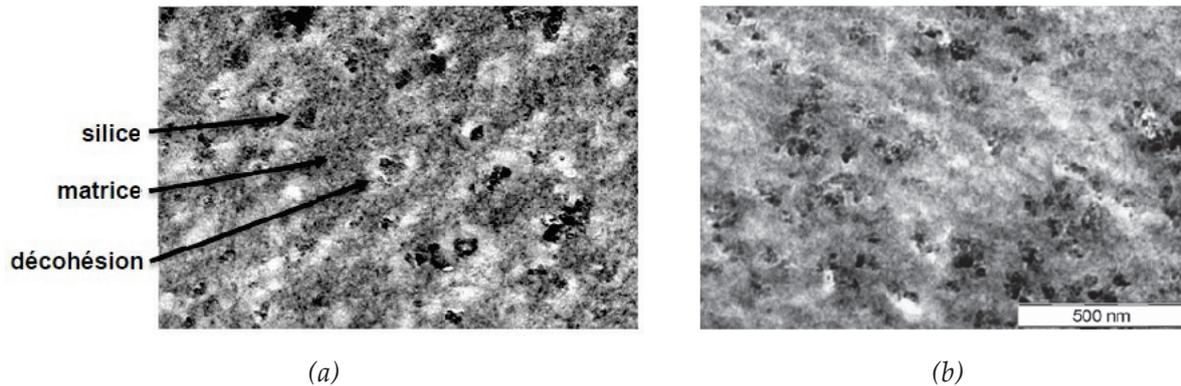


Figure V-40. Observation en MET de la décohésion à l'interface silice-matrice après gonflement et marquage dans les systèmes NR 55phr Z1165 C8 (a) et NR 55phr Z1165 TESPT

**Dans le SBR**, le traitement de la silice par du C8 avait permis d'améliorer sensiblement la dispersion, par notamment une diminution nette du nombre d'agglomérats. **En présence de C8, les modules sécants vrais chutent littéralement par rapport au C0 et le comportement se rapproche du SBR pur.** Cet effet a déjà été observé dans la littérature [26]. L'effet de l'ajout de C8 sur les modules est donc inverse à celui observé dans le NR. De plus, on ne retrouve pas le bénéfice de l'amélioration de la dispersion par ajout de C8.

Lors du Chapitre IV, nous avons évoqué les groupements répartis le long d'une même chaîne de SBR pouvant ponter les agrégats de silice (Figure V-41.) **Bien que non covalentes, ces nombreuses interactions réparties le long des chaînes pourraient améliorer la transmission des contraintes charges-matrice ou limiter la décohésion à l'interface.** Ces effets seraient perdus par le recouvrement de la silice par du C8.

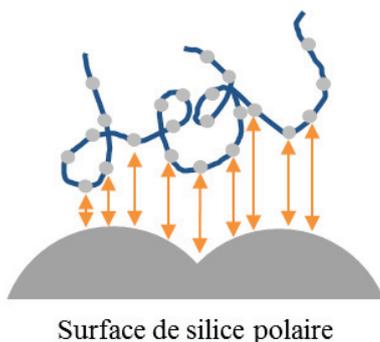


Figure V-41. Schématisation de la répartition des interactions charges-matrices le long d'une chaîne de SBR

Enfin, on retrouve le bénéfice du TESPT dans le SBR, toujours attribué à la présence de liaisons covalentes silice-matrice, et ce, malgré la présence d'agglomérats. Dans la mesure où ces derniers sont infiltrés par la matrice, leur présence ne semble pas nuire au comportement aux grandes déformations.

**Remarque :** le module sécant vrai minimum ( $M_{\min}$ ) est légèrement supérieur pour le TESPT que pour le C0 et C8 dans le cas du NR, ce qui pourrait aller dans le sens d'une éventuelle sur-réticulation déjà évoquée dans le paragraphe 1.4.1. Pour le SBR, une sur-réticulation de la matrice pour les mélanges C8 et TESPT avait également été discutée précédemment, en revanche, elle ne présente pas de signature sur la valeur du  $M_{\min}$ : le TESPT et C0 présentent le même module à cette déformation-là.

## Conclusion du chapitre

### Bilan des propriétés viscoélastiques

On mesure à l'état fondu (non réticulé) un renforcement que l'on peut qualifier d'effet géométrique lié à la répartition spatiale des charges. Ce renforcement est attribué :

- au réseau de charge (contact charge-charge),
- à la présence de volume occlus dans les structures de charges, augmentant le taux de charge effectif.

A l'état réticulé, ce renforcement est comparable à celui de l'état fondu aux petites déformations.

Ce renforcement dépend de l'état de dispersion des charges, les effets de contact charge-charge et de volume occlus dépendent notamment de ce paramètre. A iso formulation, l'amélioration de la dispersion permet de diminuer le module  $G'$ . En outre, on perd l'excès de renfort par rapport au modèle de Guth et Gold avec la déformation.

Il semblerait également exister un réseau « charge-polymère » grâce à l'existence et la percolation des zones de polymère modifié autour de la charge.

La quantité de polymère modifié est a priori affectée par le nombre et la taille de particules et les interactions charges-matrice. L'effet du polymère modifié sur le renforcement sera d'autant plus marqué que sa quantité est importante (via notamment la surface spécifique) et distances entre charges plus petites. L'amélioration du renfort par le réseau charge-polymère modifié est alors en compétition avec la moindre percolation du réseau charge-charge et du volume occlus avec l'amélioration de la dispersion. Le recouvrement de la silice pourrait entraîner la réduction de l'épaisseur de polymère modifié autour de la charge et ainsi limiter la création du réseau charge-polymère.

Le renforcement est du même ordre de grandeur à l'état cru ou réticulé. L'essentiel du renfort à l'état réticulé, loin de  $T_g$  ( $T=40^\circ\text{C} \approx T_g+ 80^\circ\text{C}$ ) semble donc être donné par le renforcement géométrique. Plus proche de  $T_g$ , l'augmentation du renforcement laisse supposer l'existence d'une autre contribution.

### **Bilan des propriétés en traction**

L'amélioration de la dispersion entraîne une augmentation des modules en traction. C'est donc l'effet inverse que celui observé dans le domaine linéaire. Cette amélioration est particulièrement marquée dans le cas de liaisons fortes silice-matrice (matrice ENR, SBR ou NR avec silice-TESPT.)

On voit donc ici la nécessité de transmettre les contraintes entre la charge et la matrice pour que l'amélioration de la dispersion soit bénéfique au comportement aux grandes déformations. Notons tout de même que la présence de nombreuses interactions, même faibles, entre la silice et la matrice pourraient contribuer au renforcement aux grandes déformations (cas SBR silice C0.)

Nous attribuons l'amélioration des propriétés en traction avec la qualité de la dispersion par des effets d'amplification des déformations et un effet de « gêne stérique » des charges plus marqués avec une bonne dispersion.

## Références bibliographiques

- [1] Kraus, G., *Reinforcement of elastomers by carbon black*. Rubber Chemistry and Technology, 1978. **51**(2): p. 297-321.
- [2] Quemada, D., *Rheological modelling of complex fluids. I. The concept of effective volume fraction revisited*. The European Physical Journal - Applied Physics, 1998. **1**(1): p. 119-127.
- [3] Wang, M.J., *Effect of polymer-filler interaction and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates*. Rubber Chemistry and Technology, 1998. **71**(3): p. 520-589.
- [4] Oberdisse, J., *Aggregation of colloidal nanoparticles in polymer matrices*. Soft Matter, 2006. **2**(1): p. 29-36.
- [5] Jouault, N., et al., *Well-Dispersed Fractal Aggregates as Filler in Polymer-Silica Nanocomposites: Long-Range Effects in Rheology*. Macromolecules, 2009. **42**: p. 2031-2040.
- [6] Moll, J.F., et al., *Mechanical Reinforcement in Polymer Melts Filled with Polymer Grafted Nanoparticles*. Macromolecules, 2011. **44**(18): p. 7473-7477.
- [7] Jouault, N., et al., *Multiscale characterization of filler dispersion and origins of mechanical reinforcement in model nanocomposites*. Polymer, 2012. **53**(3): p. 761-775.
- [8] Mujtaba, A., et al., *Mechanical Properties and Cross-Link Density of Styrene-Butadiene Model Composites Containing Fillers with Bimodal Particle Size Distribution*. Macromolecules, 2012. **45**(16): p. 6504-6515.
- [9] Wahba, L., et al., *A novel non-aqueous sol-gel route for the in situ synthesis of high loaded silica-rubber nanocomposites*. Soft matter, 2014. **10**(13): p. 2234-2244.
- [10] Chevigny, C., et al., *Tuning the mechanical properties in model nanocomposites: Influence of the polymer-filler interfacial interactions*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2011. **49**(11): p. 781-791.
- [11] Valentín, J.L., et al., *Novel Experimental Approach To Evaluate Filler-Elastomer Interactions*. Macromolecules, 2009. **43**(1): p. 334-346.
- [12] Akcora, P., et al., *Segmental Dynamics in PMMA-Grafted Nanoparticle Composites*. Macromolecules, 2010. **43**(19): p. 8275-8281.
- [13] Akcora, P., et al., *"Gel-like" Mechanical Reinforcement in Polymer Nanocomposite Melts*. Macromolecules, 2009. **43**(2): p. 1003-1010.
- [14] Sternstein, S.S. and A.-J. Zhu, *Reinforcement Mechanism of Nanofilled Polymer Melts As Elucidated by Nonlinear Viscoelastic Behavior*. Macromolecules, 2002. **35**(19): p. 7262-7273.
- [15] Berriot, J., et al., *Evidence for the shift of the glass transition near the particles in silice-filled elastomers*. Macromolecules, 2002. **35**(26): p. 9756-9762.
- [16] Berriot, J., et al., *Gradient of glass transition temperature in filled elastomers*. EPL (Europhysics Letters), 2003. **64**(1): p. 50.

- [17] Jouault, N., et al., *Nanoparticles reorganizations in polymer nanocomposites under large deformation*. *Polymer*, 2014. **55**(10): p. 2523-2534.
- [18] Thomin, J.D., P. Keblinski, and S.K. Kumar, *Network effects on the nonlinear rheology of polymer nanocomposites*. *Macromolecules*, 2008. **41**(16): p. 5988-5991.
- [19] Bouty, A., et al., *Nanofiller Structure and Reinforcement in Model Silica/Rubber Composites: A Quantitative Correlation Driven by Interfacial Agents*. *Macromolecules*, 2014
- [20] Funt, J.M., *Dynamic Testing and Reinforcement of Rubber*. *Rubber Chemistry and Technology*, 1988. **61**(5): p. 842-865.
- [21] Shi, P., *Linear and non linear mechanical properties of miscible polymer blends near glass transition*, Thèse de Doctorat, Paris: Université Pierre et Marie Curie, 2013, 186 pp.
- [22] Clément, F., L. Bokobza, and L. Monnerie, *Investigation of the Payne Effect and its Temperature Dependence on Silica-Filled Polydimethylsiloxane Networks. Part I: Experimental Results*. *Rubber Chemistry and Technology*, 2005. **78**(2): p. 211-231.
- [23] Stöckelhuber, K.W., et al., *Impact of Filler Surface Modification on Large Scale Mechanics of Styrene Butadiene/Silica Rubber Composites*. *Macromolecules*, 2011. **44**(11): p. 4366-4381.
- [24] Gauthier, C., et al., *Analysis of the non-linear viscoelastic behaviour of silica filled styrene butadiene rubber*. *Polymer*, 2004. **45**(8): p. 2761-2771.
- [25] Ramier, J., et al., *Payne effect in silica-filled styrene-butadiene rubber: Influence of surface treatment*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2007. **45**(3): p. 286-298.
- [26] Ramier, J., *Comportement mécanique d'élastomères chargés, influence de l'adhésion charge-polymère, influence de la morphologie*, Thèse de doctorat Lyon: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004, 272 pp.
- [27] Vieyres, A., *Influence of filler/polymer interface on reinforcement, strain induced crystallization and tear resistance in reinforced natural rubber* Thèse de Doctorat, Lyon: Université Claude Bernard - Lyon I, 2012, 283 pp.
- [28] Kucherskii, A.M., *New characteristic of tensile stress-strain properties in rubbers*. *Polymer Testing*, 2003. **22**(5): p. 503-507.
- [29] Lapra, A., *Caractérisation moléculaire et propriétés mécaniques des réseaux élastomères SBR renforcés par la silice*, Thèse de Doctorat, Paris: UPMC Paris, 1999, 334 pp.
- [30] Ladouce-Stelandre, L., et al., *Dynamic mechanical properties of precipitated silica filled rubber: Influence of morphology and coupling agent*. *Rubber chemistry and technology*, 2003. **76**(1): p. 145-159.
- [31] Grau, P., *Etude de la structuration de mélanges d'élastomères chargés silice ; impact sur leurs propriétés dissipatives et de renfort*, Thèse de Doctorat, Lyon: Université Claude Bernard - Lyon I, 2014, 236 pp.

[32] Reuvekamp, L.A.E.M., et al., *Effect of mixing conditions : reaction of TESPT silane coupling agent during mixing with silica filler and tire rubber*. KGK-Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 2002. 55(1-2): p. 41-47.

## Annexe 1 du Chapitre V : Influence de la densité de réticulation sur les propriétés viscoélastiques

Une étude sur l'influence de la réticulation sur des systèmes NR 55phr Z1165 TESPT (série B) a été menée, où l'on fait varier la densité de réticulation par le taux de Soufre (S=0.5/1.5/2.5phr.) Elle nous montre que **l'augmentation de la réticulation n'influence pas l'amplitude de l'effet Payne** (Figure V-42) : **l'amplitude de l'effet Payne semble liée au réseau de charge et interactions charges-matrice uniquement, que l'on suppose équivalentes entre les matériaux.** L'augmentation de la densité de réticulation entraîne une augmentation du module  $G'$  plutôt compatible avec la théorie de l'élasticité caoutchoutique ( $G \propto \nu kT$ ) :  $\frac{G'_0(S=2.5phr)}{G'_0(S=1.5phr)} \approx \frac{\nu(S=2.5phr)}{\nu(S=1.5phr)}$

On remarque que l'augmentation du taux de Soufre et CBS entraîne une augmentation du couple en rhéologie R100S. L'augmentation de la quantité d'agent de vulcanisation engendre une hausse du couple maximal (final)  $C_{max}$ , et on visualise ici directement l'incidence de la densité de réticulation notée XL (mesurée par ailleurs en RMN du proton, Tableau V-9) avec le  $\Delta C = C_{max} - C_{min}$ . De plus, on note que la présence de CBS (accélérateur de vulcanisation) redresse la pente lors du saut de couple : la réaction de vulcanisation proprement dite est plus rapide.

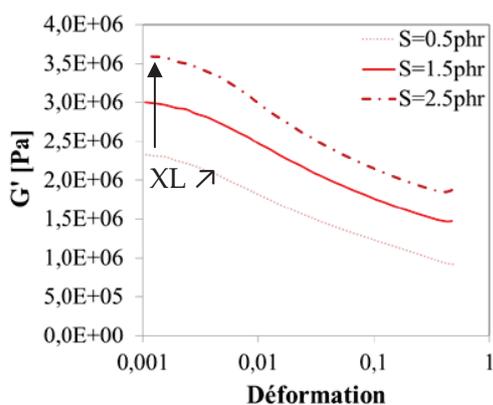


Figure V-42. Influence de la densité de réticulation (S=0.5/1.5/2.5phr) sur l'effet Payne (60°C.) Systèmes NR 55phr Silice-TESPT (avec XL la densité de réticulation)

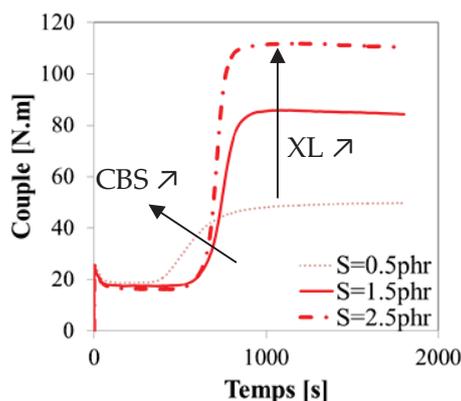


Figure V-43. Influence de la quantité de S et CBS introduite (S=0.5, 1.5, 2.5phr) sur l'évolution du couple à 150°C en fonction d'une sollicitation oscillante (R100S.) NR 55phr Z1165 TESPT

Tableau V-9. Densité de réticulation  $\nu$  mesurée en RMN du proton bas champ pour les échantillons NR 55phr Z1165 TESPT  $T_{tombée}=173^\circ\text{C}$

	$\nu$ [mol.g <sup>-1</sup> ] (x10 <sup>4</sup> )		
	S=0.5phr	S=1.5phr	S=2.5phr
TESPT $T_{tombée}=173^\circ\text{C}$	1,1	1,9	2,5

## Annexe 2 du Chapitre V : Influence de la porosité de la silice : Silice conventionnelle Z185Gr vs silice HDS Z1165MP sur les propriétés viscoélastiques et mécaniques

### 1. Propriétés viscoélastiques

Le bénéfice de l'utilisation de la silice HDS Z1165MP par rapport à une silice conventionnelle Z185Gr sur les propriétés de dispersion a été vu dans les systèmes SBR, 40phr Silice-*TESPT*, dans le Chapitre IV. Les propriétés viscoélastiques des crus à 100°C et réticulés à 40°C sont maintenant présentées Figure V-44 (a) et (b.)

#### Etat cru

L'utilisation de la Z1165MP conduit à un plus faible module  $G'_0$  par rapport à la Z185. Ceci est en accord avec les résultats précédents : la surface spécifique de charge étant proche, on peut donc noter ici à nouveau la diminution du module  $G'_0$  avec l'amélioration de la dispersion. En revanche, les différences s'amenuisent à l'état réticulé, à 40°C. L'hypothèse d'une sur-réticulation du matériau Z1165MP, pouvant conduire à un décalage du module  $G'$  vers de plus fortes valeurs (Annexe 1) est validé par les mesures en rhéologie R100S. Partant d'un couple  $C_{\min}$  plus bas, le mélange Z1165 atteint un  $C_{\max}$  équivalent au mélange Z185 et donc un  $\Delta C$  plus important, signe d'une plus importante réticulation, comme nous avons pu le voir dans le paragraphe 0.

#### Etat réticulé

Alors que les résultats sur les mélanges crus mettaient en évidence de manière claire le rôle de la dispersion et du réseau de charge sur le module  $G'_0$ , le comportement à l'état réticulé (Figure V-44 (b);  $G'_0$  proches) suggère l'importance de la matrice (réticulation) et des interactions charges-matrice sur le renfort des élastomères, en plus du réseau de charge.

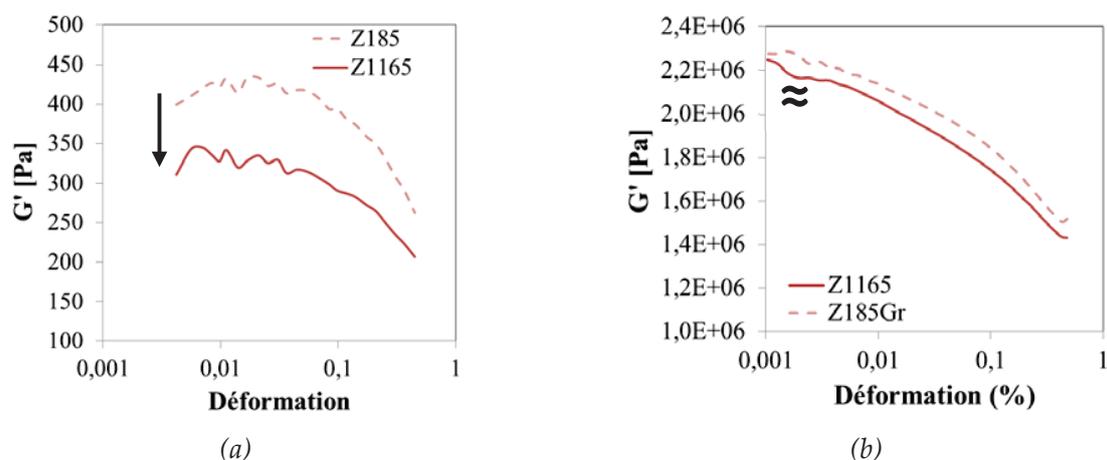


Figure V-44. Influence du type de silice (conventionnelle Z185Gr vs HDS Z1165) sur l'évolution du module élastique  $G'$  en fonction de la déformation (10Hz.) (a) mélanges crus,  $T=100^\circ\text{C}$ , (b) mélanges réticulés,  $T=40^\circ\text{C}$ . Systèmes SBR 40phr silice-TESPT

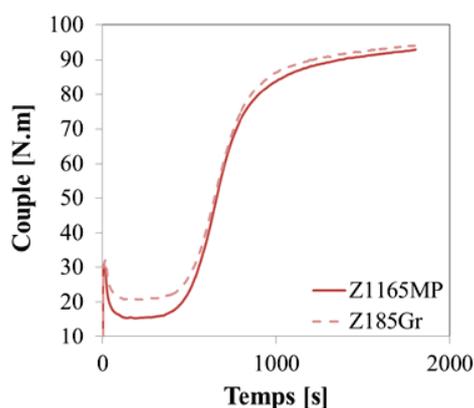


Figure V-45. Influence du type de silice (conventionnelle Z185Gr vs HDS Z1165MP) sur l'évolution du couple à  $160^\circ\text{C}$  en fonction d'une sollicitation oscillante. Systèmes SBR 40phr Silice-TESPT

## 2. Propriétés mécaniques

Malgré des modules sécants relativement proches, l'utilisation de la Z1165 permet de fortement améliorer les propriétés ultimes (contraintes et déformation à la rupture) par rapport à la Z185 (Figure V-46.) La Z185 présentant énormément d'agglomérats, on peut se demander dans quelle mesure ces derniers ne sont pas responsables des faibles performances en propriétés ultimes. Le module sécant minimum de la Z185 étant légèrement supérieur à celui de la Z1165, ceci mène également à un IR de la Z1165 supérieur à la Z185 (Tableau V-10.) Les données présentées au paragraphe précédent semblent montrer une sur-réticulation de la Z1165 par rapport à la Z185 et nous avons vu l'augmentation du module sécant minimum avec la réticulation précédemment (2.1.) Ici, l'éventuelle variation de densité de réticulation entre les deux silices ne se traduit par sur le module sécant minimum.

Les surfaces spécifiques de ces deux silices étant proches, il est raisonnable d'avancer que l'on voit ici l'effet direct de la dispersion sur les propriétés en traction, ce qui nous permet également de confirmer les conclusions vues précédemment.

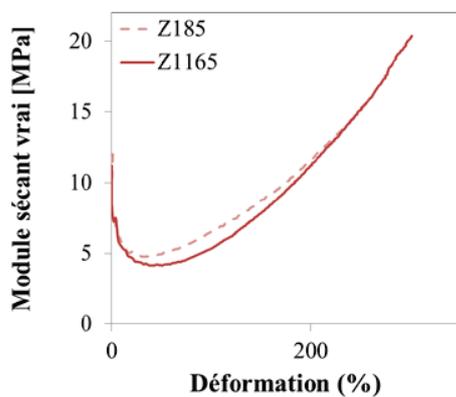


Figure V-46. Influence de la porosité de la silice (silice conventionnelle Z185 et silice HDS Z1165) sur l'évolution du module sécant vrai en fonction de la déformation. Systèmes SBR 40phr silice-TESPT OP

Tableau V-10. Influence de la porosité de la silice (Z185 ou Z1165) sur l'indice de renfort IR

Silice	Z185	Z1165
IR	3.3	4.1

## Annexe 3 du Chapitre V : Influence de l'ajout d'un agent de couplage sur les propriétés viscoélastiques

Les systèmes étudiés dans le paragraphe précédent sont maintenant comparés à une formulation avec de la silice traitée TESPT (comparaison des systèmes NR/SBR 40phr Z1165 C0/C8/TESPT.)

**Etat cru** (Figure V-47)

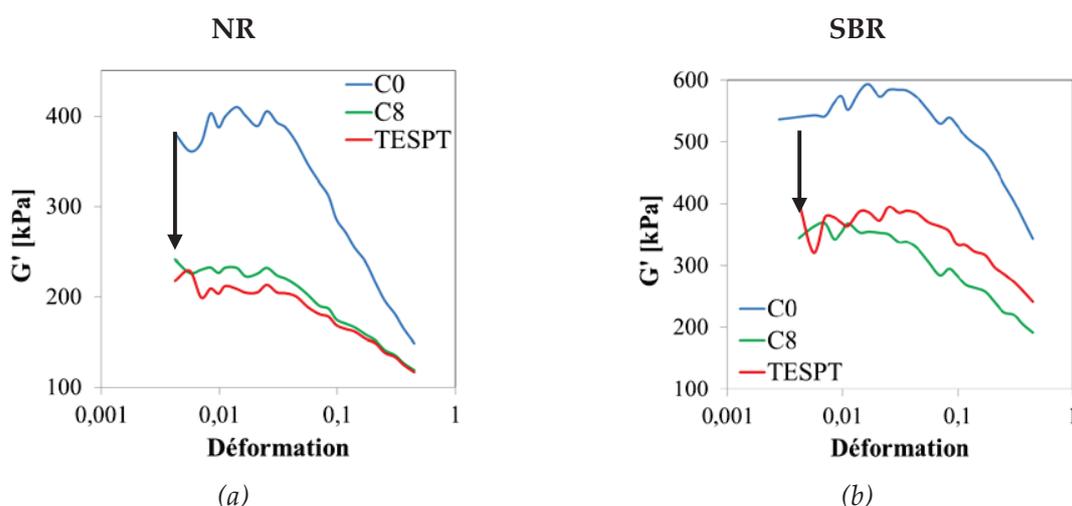


Figure V-47. Influence de l'ajout de C8 et TESPT par rapport au C0 sur l'évolution du module élastique  $G'$  en fonction de la déformation (10Hz.) Mélanges crus,  $T_{test}=100^{\circ}\text{C}$ . Systèmes (a) NR et (b) SBR 40phr Z1165 C0/C8/TESPT OP

Dans les deux matrices, l'ajout de TESPT permet de diminuer le  $G'_0$  par rapport au C0 et on observe  $G'_0(\text{C8}) \approx G'_0(\text{TESPT})$ .

Dans le NR, ceci est cohérent avec l'amélioration de la dispersion observée avec le TESPT par rapport au C0.

En revanche, le résultat dans le SBR est étonnant : nous avons vu dans le Chapitre IV une détérioration de la dispersion par ajout de TESPT, pourtant, nous observons une diminution du  $G'_0$  par rapport au système C0 (proche en dispersion) et un  $G'_0$  proche du système C8. A nouveau, nous pouvons nous demander dans quelle mesure interviennent les interactions charges-matrice, d'autant plus que nous avons supposé un début de couplage charge-matrice dans les systèmes SBR silice-TESPT.

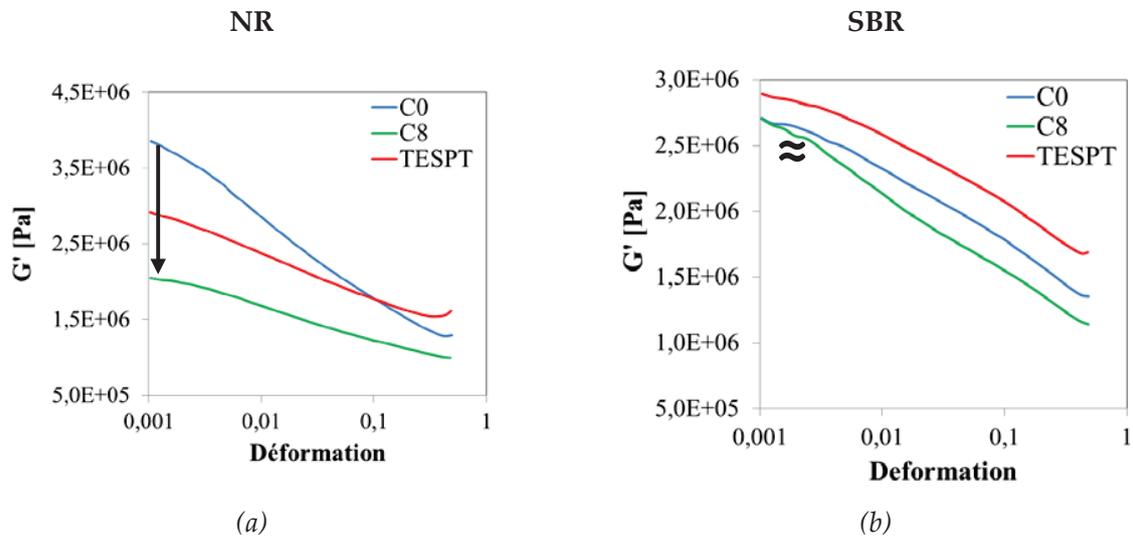
**Etat réticulé (Figure V-48)**


Figure V-48. Influence de l'ajout de C8 et TESPT par rapport au C0 sur l'évolution du module élastique  $G'$  en fonction de la déformation (10Hz.) **Mélanges réticulés**,  $T_{\text{test}}=40^{\circ}\text{C}$ . Systèmes (a) NR et (b) SBR 40phr Z1165 C0/C8/TESPT OP

Dans le NR, le traitement de la silice par le TESPT permet de diminuer le  $G'_0$  et donc l'amplitude de l'effet Payne par rapport au C0. L'amplitude de l'effet Payne est proche entre le C8 et le TESPT, marqueur à nouveau d'une dispersion proche. En revanche, les modules du TESPT sont décalés vers les plus fortes valeurs par rapport au C8. Les valeurs de couple de la Figure V-49 et les résultats observés Annexe 1 concernant l'influence de la réticulation sur l'effet Payne laissent penser à une sur-réticulation du mélange TESPT par rapport au mélange C8 : le TESPT pourrait agir comme un donneur de Soufre à des températures proches de  $150^{\circ}\text{C}$  [32] (température vue pendant le mélangeage.) Cette hypothèse semble être confirmée par l'observation des courbes de rhéologie à  $150^{\circ}\text{C}$ , où le  $\Delta C$  du TESPT est supérieur à celui du C8 ( $C_{\text{min}}$  équivalents mais  $C_{\text{max}}(\text{TESPT}) > C_{\text{max}}(\text{C8})$ .)

On retrouve cet effet dans le SBR : l'amplitude de l'effet Payne est proche quelles que soient les interfaces (C0/C8/TESPT) et les modules du TESPT sont décalés vers de plus fortes valeurs : à nouveau une réticulation plus importante du mélange TESPT (confirmé par les courbes de rhéologie à  $160^{\circ}\text{C}$ , Figure V-49, où  $\Delta C(\text{TESPT}) > \Delta C(\text{C8})$ ) pourrait être à l'origine de ce résultat.

Quelles que soient les matrices, le module à  $\varepsilon=50\%$  des matériaux TESPT est supérieur à celui des matériaux C0 et C8 : à ce niveau de déformation intermédiaire, ce n'est plus le réseau de charge qui entre en jeu dans le renforcement mécanique : afin que **le renfort soit effectif, des liaisons fortes sont nécessaires entre la charge et la matrice, ce qui est le cas avec les liaisons covalentes entre le TESPT et la matrice.**

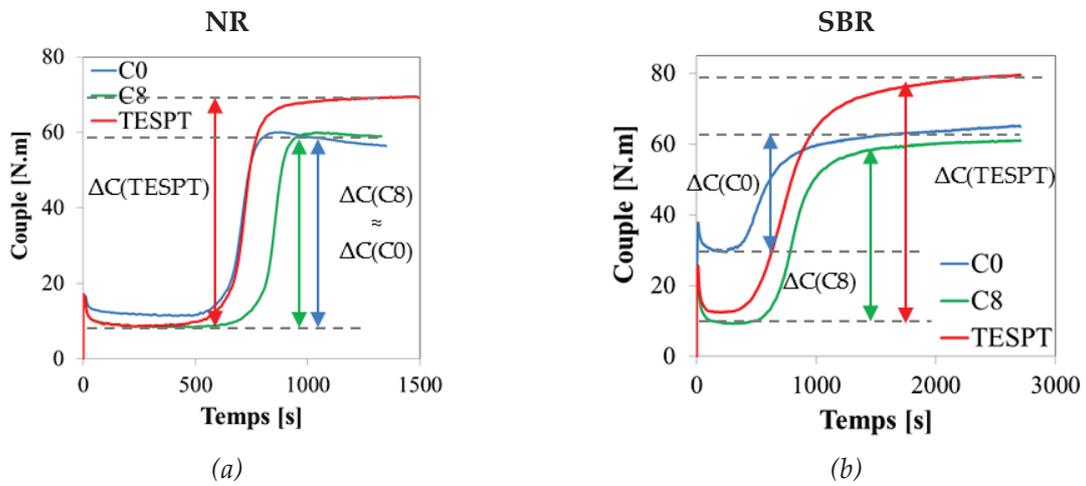


Figure V-49. Influence du traitement de surface (C0/C8/TESPT) sur l'évolution du couple en fonction d'une sollicitation oscillante, dans le NR ( $T_{test}=150^\circ\text{C}$ ) (a) ou le SBR ( $T_{test}=160^\circ\text{C}$ ) (b.) Systèmes NR/SBR 40phr Z1165 C0/C8/TESPT OP

## Chapitre VI.

### **Illustration de l'influence de la dispersion de la silice sur les propriétés ultimes : propagation de fissure en fatigue et usure**

---

L'objectif de cette partie est d'apporter une illustration de l'influence de la dispersion sur les propriétés de propagation de fissure en fatigue et d'usure par frottement, deux propriétés d'application pour les pneumatiques. Il s'agira également de faire le lien avec les comportements viscoélastiques et en traction des matériaux étudiés.

Ces deux propriétés, bien particulières, pourraient mériter des études complètes en soi : afin de ne pas surcharger le Chapitre II de bibliographie générale, nous avons fait le choix d'introduire les notions nécessaires à la lecture des résultats dans ce chapitre.

---

## Table des matières

Chapitre VI.....	171
1. Propagation de fissure en fatigue dans le caoutchouc naturel chargé .....	174
1.1. Etat de l'art.....	174
1.1.1. Approche énergétique .....	174
1.1.1.1. Energie de déchirure.....	174
1.1.1.2. Mécanique de la rupture appliquée aux élastomères .....	174
1.1.1.3. Mesure de l'énergie de déchirure : le taux de restitution d'énergie élastique .....	174
1.1.2. Calcul du taux de restitution d'énergie élastique $G$ .....	175
1.1.3. Différents régimes de propagation de fissure en fatigue .....	176
1.1.4. Facteurs influençant la propagation de fissure en fatigue .....	178
1.1.4.1. Formulation des échantillons et le comportement intrinsèque des matériaux .....	178
1.1.4.2. Conditions expérimentales .....	180
1.2. Etude expérimentale.....	180
1.2.1. Taux de charge.....	180
1.2.1.1. Présentation des courbes $v=f(G)$ .....	180
1.2.1.2. Comportement en propagation de fissure en fatigue .....	182
1.2.2. Influence de l'état de dispersion .....	184
1.2.2.1. Propriétés viscoélastiques et mécaniques des matériaux.....	184
1.2.2.2. Comportement en propagation de fissure en fatigue .....	185
1.2.3. Influence des autres paramètres matériaux .....	186
1.2.3.1. Densité de réticulation.....	186
1.2.3.2. Interactions charge-matrice .....	191
1.3. Bilan .....	194
2. Usure.....	195
2.1. Etat de l'art.....	195
2.1.1. Frottement des élastomères .....	195
2.1.2. Décomposition du frottement des élastomères [39].....	196
2.1.2.1. Adhésion .....	196
2.1.2.2. Déformation .....	197

2.1.3.	Facteurs influençant l'usure des élastomères [41] .....	197
2.1.4.	Principaux faciès d'usure des élastomères .....	198
2.1.4.1.	Rides.....	198
2.1.4.2.	Rouleaux.....	199
2.2.	Etude expérimentale : influence de la dispersion sur l'usure.....	199
2.2.1.	Changement de la dispersion par le procédé : One Pot vs Masterbatch.....	199
2.2.1.1.	Etat de dispersion, propriétés viscoélastiques et mécaniques .....	199
2.2.1.2.	Comportement en usure .....	201
2.2.1.3.	Faciès d'usure .....	201
2.2.2.	Changement de la dispersion par la température de tombée.....	202
2.3.	Bilan de mesures d'usure .....	203
	Conclusion du chapitre .....	204
	Références bibliographiques.....	205

## 1. Propagation de fissure en fatigue dans le caoutchouc naturel chargé

L'influence des paramètres matériaux (dispersion, taux de charge, réticulation, interface charge-matrice) sur la propagation de fissure en fatigue dans le caoutchouc naturel est étudiée. Dans un premier temps, les principales étapes de compréhension de propagation de fissure dans les matériaux sont expliquées avant d'aborder les résultats.

### 1.1. Etat de l'art

L'étude de la déchirure ou de la résistance à la propagation de fissure en fatigue consiste à estimer le taux d'énergie nécessaire à la propagation de fissure. Il est important dans un premier temps de distinguer les notions d'énergie de déchirure et de taux de restitution d'énergie élastique.

#### 1.1.1. Approche énergétique

##### 1.1.1.1. Energie de déchirure

Dans les années 1920, Griffith [1] a développé le concept original d'énergie de rupture en travaillant sur la fracture de matériaux fragiles : une approche énergétique l'amène à affirmer que **la réduction d'énergie lors de la déformation d'un corps contenant une fissure était égale à l'augmentation de l'énergie de surface lorsque la fissure se propage**. Il montre que les ruptures en fatigue intervenant à des niveaux très inférieurs à la contrainte de rupture du matériau mesurée en traction étaient dues à la présence de microfissures. Ces microfissures génèrent en effet de fortes concentrations de contraintes.

L'énergie de déchirure  $\Gamma_0$  représente l'énergie nécessaire à la création de deux surfaces d'énergie libre  $\gamma$  par unité de surface (VI-1) :

$$\Gamma_0 = 2\gamma \quad (VI-1)$$

##### 1.1.1.2. Mécanique de la rupture appliquée aux élastomères

Rivlin et Thomas [2] sont les premiers à aborder la problématique de la propagation de fissure dans les élastomères. Maugis [3] puis Persson [4] suggèrent que **l'énergie de déchirure  $\Gamma$  est la somme d'un terme nécessaire à la rupture des chaînes,  $\Gamma_0$ , et d'un terme traduisant les phénomènes dissipatifs**, dépendant de la température  $T$  et de la vitesse de propagation de la fissure  $v$  (VI-2.)

$$\Gamma = \Gamma_0(1 + \Phi(T, v)) \quad (VI-2)$$

##### 1.1.1.3. Mesure de l'énergie de déchirure : le taux de restitution d'énergie élastique

###### Définition

Irwin [5] reprend la théorie développée par Griffith et l'étend à une fissure arbitraire : il est le premier à introduire le concept de **taux de restitution d'énergie élastique  $G$** . Il correspond à la quantité d'énergie élastique stockée dans l'éprouvette et restituée pendant la création d'une

fissure, par unité de surface. **La diminution de l'énergie stockée quand l'entaille avance** (à longueur totale fixée) **est la force motrice de la propagation de l'entaille.**

$$G = -\frac{1}{e} \frac{\partial U}{\partial c} \Big|_u \quad (\text{VI-3})$$

$U$  : énergie élastique

$e$  : épaisseur de l'échantillon

$c$  : longueur de la fissure

$u$  : déplacement

Le taux de restitution d'énergie élastique dépend de la géométrie et des conditions de tests.

### 1.1.2. Calcul du taux de restitution d'énergie élastique $G$

La géométrie pure shear utilisée dans notre étude (Figure VI-1), permet d'estimer le taux de restitution d'énergie élastique moyennant quelques approximations, détaillées ci-dessous.

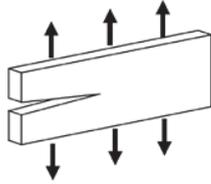


Figure VI-1. Schéma de la géométrie pure shear

On considère une éprouvette de longueur  $L_0$ , de hauteur **au repos**  $h$  et d'épaisseur  $e$ , avec  $h \ll L$  et entaillée sur une longueur  $l$ .

L'énergie élastique emmagasinée par le matériau est (Figure VI-2) :

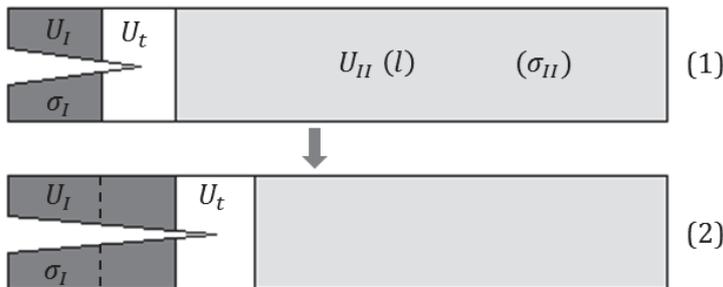


Figure VI-2. Représentation schématique des différentes contributions de l'énergie élastique emmagasinée par le matériau lors de l'avancée de la fissure

$$\begin{aligned} U_{\text{él}}(l) &= U_I + U_t + U_{II}(l) \\ U_{\text{él}}(l) &= U_I + U_t + he(L_0 - l)W(\sigma_{II}) \\ U_{\text{él}}(l + dl) &= he(L_0 - l - dl)W(\sigma_{II}) + U_t + U_I \\ \Delta U_{\text{él}} &= U_{\text{él}}(l) - U_{\text{él}}(l + dl) \\ \Delta U_{\text{él}} &= \mathbf{W}(\sigma_{II}) \mathbf{he} \mathbf{dl} \end{aligned} \quad (\text{VI-4})$$

$W(\sigma_i)$  : densité d'énergie élastique stockée au niveau de la contrainte  $\sigma_i$

$U_t$  : énergie stockée dans la zone déformée, autour du fond d'entaille

On considère que l'éprouvette est entièrement relaxée dans la zone I, donc  $\sigma_I = 0$  et  $U_I = 0$ . On ne connaît pas la valeur de  $U_t$  mais on considère que cette énergie est la même entre les états (1)

et (2.) A partir de la relation (VI-5), la différence d'énergie entre ces deux états où la fissure a progressé de  $dc$  s'exprime alors simplement :

$$G = hW(\sigma_{II}) \quad (VI-5)$$

La densité d'énergie  $W$  est calculée simplement à partir des courbes de contrainte-déformation lors d'un cycle : nous choisissons de la calculer à partir de **l'aire totale en dessous de la courbe de charge stabilisée [2]**.

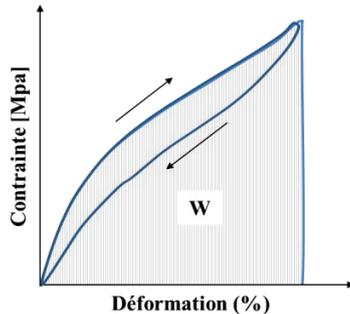


Figure VI-3. Schéma du calcul de la densité d'énergie élastique à partir des courbes contrainte-déformation

### 1.1.3. Différents régimes de propagation de fissure en fatigue

La rupture des matériaux par fatigue est le résultat d'une sollicitation répétitive à une déformation inférieure à celle qui peut conduire à la rupture brutale du matériau sous une sollicitation statique.

La rupture par fatigue peut être décomposée en plusieurs étapes :

- **l'amorçage de la fissure**, à partir d'un défaut ou d'une inhomogénéité, qui sont des sites de concentration de contraintes,
- **la propagation de fissure**,
- **la rupture finale**.

Notre étude se concentre sur la **dynamique de propagation de fissure en fatigue une fois celle-ci amorcée**. Elle reflète le caractère intrinsèque du matériau à résister à la propagation de fissure par fatigue.

Le taux de restitution d'énergie élastique est un concept développé dans le cadre d'un chargement statique, mais est souvent appliqué aux chargements cycliques. Bien que  $G$  varie au cours d'un cycle, **la vitesse de propagation de la fissure est principalement déterminée par le  $G$  atteint au maximum d'un cycle [6]**.

Lake et Lindley [7] ont mis en évidence 4 régimes de propagation de fissure en fonction de  $G$ , dans le cas des caoutchoucs :

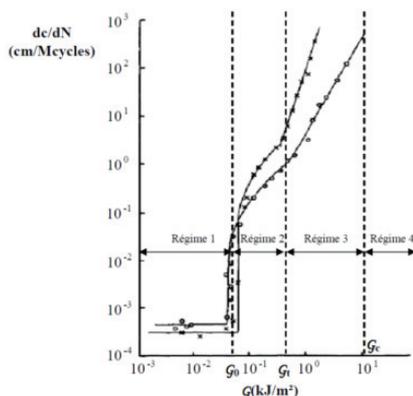


Figure VI-4. Différents régimes de propagation de fissure en fatigue dans des caoutchoucs non chargés (SBR : x, NR : o) [7]

### Régime 1 : $G \leq G_0$

Propagation de la fissure à vitesse constante  $v_0$ , indépendante du chargement mécanique (attaque environnementale, notamment attribuée à l'ozone [8].)

$$\frac{dc}{dN} = v_0 \quad (\text{VI-6})$$

### Régime 2 : $G_0 \leq G \leq G_t$

Propagation linéaire de la fissure en fonction de  $G$ .

$$\frac{dc}{dN} = A(G - G_0) + v_0 \quad (\text{VI-7})$$

$A$ : propriété du matériau

### Régime 3 : $G_t \leq G \leq G_c$

La vitesse de propagation de propagation de la fissure devient une loi de puissance (Loi de Paris) de  $G$ .

$$\frac{dc}{dN} = BG^\alpha \quad (\text{VI-8})$$

$B$  et  $\alpha$  : associés aux propriétés du matériau

$\alpha = 2$  pour le NR non chargé

(de l'ordre de 4 pour le SBR (non cristallisable))

### Régime 4 : $G > G_c$

Propagation de fissure catastrophique.

$$\frac{dc}{dN} = v_c \leq v_{\text{élastique}} \quad (\text{VI-9})$$

$v_c$  proche de la vitesse des ondes élastiques du caoutchouc ( $50 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Ces régimes sont également observés dans les élastomères chargés [8].

#### 1.1.4. Facteurs influençant la propagation de fissure en fatigue

Les paramètres influençant la propagation de fissure en fatigue sont la formulation des échantillons et les conditions expérimentales de test [9]. Ces deux points sont étroitement liés puisque la sensibilité aux conditions expérimentales va dépendre de la formulation du matériau, comme cela sera souligné dans les paragraphes suivants.

##### 1.1.4.1. Formulation des échantillons et le comportement intrinsèque des matériaux

###### Cristallisation sous contrainte de la matrice

La cristallisation éventuelle de la matrice est à prendre en première considération. La première différence est qu'en chargement statique d'un échantillon pré-fissuré, on peut observer une croissance de fissure stable pour un élastomère non cristallisable alors que les élastomères cristallisables n'auront pas de propagation de fissure détectable jusqu'à un certain niveau de contrainte, au-delà duquel la propagation est catastrophique [10, 11].

Grâce au caractère cristallisable du NR sous contrainte, la zone en pointe de fissure de ce matériau peut cristalliser [12]. En présence de charges, une diminution du seuil en déformation de cristallisation est observée à cause de l'amplification locale des déformations et de la concentration de contraintes [4].

###### Charge

Le renforcement des élastomères par les charges est complexe et implique plusieurs caractéristiques de cette dernière. Parmi elles, on peut citer : le taux de charge, la surface spécifique de la charge, la cohésion entre la charge et la matrice, la taille et la dispersion des agglomérats.

De nombreuses études de propagation de fissure par fatigue portent sur des élastomères chargés CB [13-16]. L'effet des charges sur la propagation de fissure met en jeu différents phénomènes [9] :

- **Augmentation de la rigidité et de l'hystérèse** du matériau (dissipation),
- **Déviation et branchement de la fissure**, responsable de la rugosité de surface de rupture, reflet d'un chemin de fissuration non rectiligne.
- L'agglomération des charges induit une **augmentation de la taille des défauts**, favorable à l'amorçage des fissures.

La déviation de fissure est étudiée notamment par Bennani [17] pour des systèmes NR-silice et Saintier pour des systèmes NR-CB [18]. Saintier et al. (NR-CB) observent des fissures secondaires seulement dans le cas d'un rapport de charge  $R = \frac{F_{min}}{F_{max}}$  élevé et attribuent ce phénomène à une conséquence du cumul de cristallisation : dans le cas d'un faible rapport de charge ( $R$  proche de 0), le retour à charge nulle effacerait l'anisotropie. Dans le **cas du NR renforcé silice, Bennani observe des bifurcations quel que soit le rapport de charge appliqué.**

L'observation par MEB de la pointe de fissure met en évidence la présence de fibrilles créant ainsi deux fissures secondaires et ainsi de suite (Figure VI-5.)

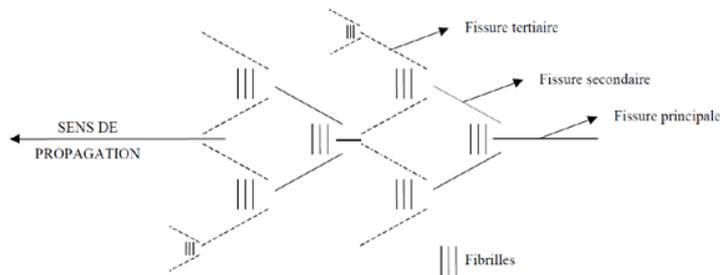


Figure VI-5. Mécanisme de propagation de fissure selon Bennani [17]

La plupart des interprétations se basent sur des explications microscopiques des phénomènes (présence de fibrilles, zones cristallines...) alors que les vitesses mesurées sont des vitesses macroscopiques : les mécanismes mis en jeu lors de la propagation de fissure en fatigue sont encore sujets à discussion dans la littérature car le lien entre les deux échelles n'est peut-être pas si évident à faire. Néanmoins, Medalia [14] évoque **l'intérêt du branchement dans les tests de déchirure pour prévenir de la rupture catastrophique.**

Auer [16] montre l'existence d'un optimum de taux de charge de CB sur la résistance à la propagation de fissure. Les charges peuvent soit favoriser la dissipation et le branchement de fissure, soit augmenter la taille des défauts au-delà de l'optimum et cet effet prédominera sur les bénéfices d'ajout de charges.

Enfin, Medalia [14] montre l'importance de la cohésion charge-matrice dans la propagation de fissure par fatigue pour que le renfort par les charges soit efficace. La décohésion à l'interface charge-matrice pourrait favoriser la propagation de fissure en fatigue.

Dizon [15] montre une amélioration de la durée de vie en fatigue par un mélangeage en deux phases, en comparaison avec une seule phase. Le lien direct entre l'état de dispersion n'est par contre pas très souvent montré, en particulier dans le cas de la silice. Certaines études mettent en évidence une amélioration des propriétés de déchirure [19] ou de fatigue [20] avec l'amélioration de la dispersion de la charge. Cependant, le contrôle de la dispersion se fait souvent par changement de la formulation et notamment l'utilisation ou non d'agent de couplage [21], pouvant affecter le comportement mécanique du nano-composite en plus de leur dispersion [22].

### Taux de réticulation

L'augmentation du taux de réticulation induit une augmentation de la rigidité du matériau et une diminution de l'hystérèse lors des cycles de fatigue [23]. Il existe donc un optimum de taux de réticulation afin que le matériau soit assez rigide grâce aux nœuds de réticulation suffisamment nombreux, mais qu'il dissipe tout de même [9] (diminution de l'hystérèse pas trop importante.)

### 1.1.4.2. Conditions expérimentales

La **sollicitation mécanique** appliquée à l'échantillon et les **conditions environnementales** de test sont les paramètres pouvant influencer la propagation de fissure en fatigue.

Parmi eux, on peut noter l'influence du **ratio**  $R = \frac{F_{min}}{F_{max}}$  [9, 10, 24, 25] ainsi que l'effet de la **température** et de la **fréquence de sollicitation** [26], qui ont des effets néfastes sur la propagation de fissure en fatigue.

De plus, il faut prendre en compte l'auto-échauffement du matériau, important à hautes vitesses, qui dégrade l'élastomère et retarde également la cristallisation sous contrainte. Pour des systèmes NR avec 20%<sub>vol</sub> de charge environ (CB ou Silice), Munoz [27] a montré que l'éprouvette d'un élastomère chargé pouvait localement atteindre 40°C à 1Hz et jusqu'à 60°C à 10Hz pour un test réalisé à 25°C.

## 1.2. Etude expérimentale

Les matériaux testés en fatigue sont issus de la **série B** des matériaux (Chapitre III – 1.5.2.) : l'étude porte sur des matériaux à matrice NR uniquement.

### 1.2.1. Taux de charge

L'influence du taux de charge est étudiée sur les matériaux NR chargés à 0, 25, 40, 55phr de silice Z1165-TESPT. Ils sont comparés au NR pur.

#### 1.2.1.1. Présentation des courbes $v=f(G)$

Pour chaque niveau de déformation (et donc de  $G$ ), nous avons accès à la vitesse de propagation instantanée au cours de l'étape de sollicitation. Nous présentons maintenant une courbe  $v=f(G)$ , avec  $v$  la vitesse de propagation de fissure en fonction du taux de restitution d'énergie élastique  $G$ , pour le matériau NR 55phr silice Z1165-TESPT (Figure VI-6.) Pour chaque taux de restitution d'énergie élastique, on représente la vitesse moyenne  $v_{moy}$ , la moyenne des vitesses supérieures (inférieures) à la vitesse moyenne :  $v_{max}$  et  $v_{min}$ .

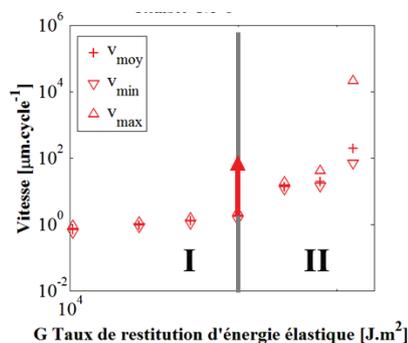


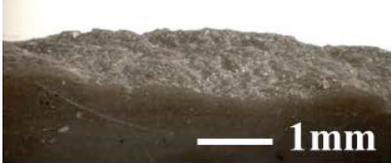
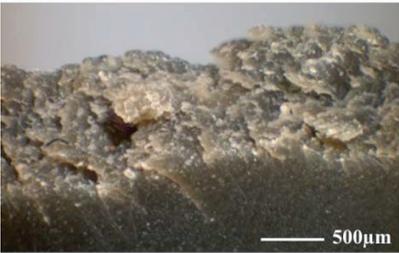
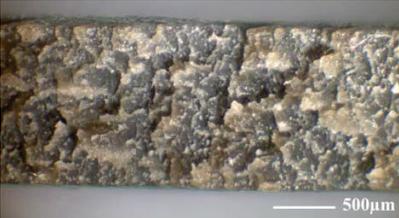
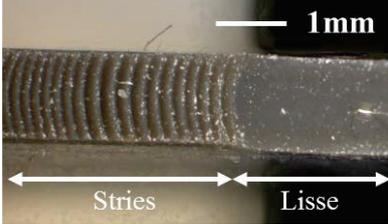
Figure VI-6. Evolution de la vitesse minimale ( $\emptyset$ ), moyenne (+) et maximale ( $\Delta$ ) en fonction du taux de restitution d'énergie élastique. La zone I correspond au régime stable, la zone II au régime catastrophique. Système NR 55phr TESPT

Nous **définissons deux régimes**, à partir de l'observation des faciès de rupture (Tableau VI-1) : le régime I où les faciès de rupture sont **rugueux**, signe d'une **propagation de fissure stable** et le régime II où coexistent des zones rugueuses et des zones striées (Figure VI-7.) On peut

également observer des zones complètement lisses. Ce régime II plus rapide, qualifié d'instable, peut conduire à la rupture catastrophique.

On note également la nécessité d'avoir des charges pour obtenir des faciès rugueux et striés. Ces différents faciès avaient déjà été observés par Munoz [27] notamment.

Tableau VI-1. Observation au microscope des faciès de rupture par fatigue

	Régime I	Régime II
NR pur (S=1.5phr)		
NR chargé 55phr silice- TESPT (S=1.5phr)		
		

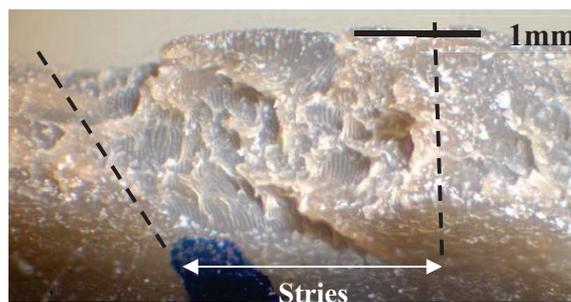


Figure VI-7. Zoom du faciès de rupture pour le matériau NR 55phr Z1165 TESPT S=1.5phr ( $\epsilon=90\%$ )

La Figure VI-8 montre l'influence du niveau de déformation ( $\epsilon=60/90/120\%$ ) sur les vitesses instantanées, pour le matériau NR 55phr Z1165 TESPT (S=1.5phr.) Pour  $\epsilon=60\%$ , la vitesse instantanée fluctue de quelques pourcents par rapport à la vitesse moyenne. Lors de la dernière étape ( $\epsilon=120\%$ ), la vitesse instantanée peut varier sur plusieurs ordres de grandeur au cours d'une même étape (Figure VI-8 (b.)) Les faciès lisses observés précédemment (Tableau VI-1) correspondent aux vitesses de l'ordre de  $10^4 \mu\text{m}\cdot\text{cycle}^{-1}$ .

Pour  $\varepsilon=90\%$ , nous remarquons que **les épisodes conduisant à des zones striées**, dont les vitesses semblent plutôt être de l'ordre de 6 à  $8 \cdot 10^2 \mu\text{m}\cdot\text{cycle}^{-1}$  (d'après les vitesses instantanées détectées à  $\varepsilon=120\%$ ) **ne sont pas détectés par notre dispositif et apparaissent à des vitesses relativement proches du régime stable** : la vitesse moyenne détectée au cours de cette étape est de l'ordre de  $2 \cdot 10^1 \mu\text{m}\cdot\text{cycle}^{-1}$ .

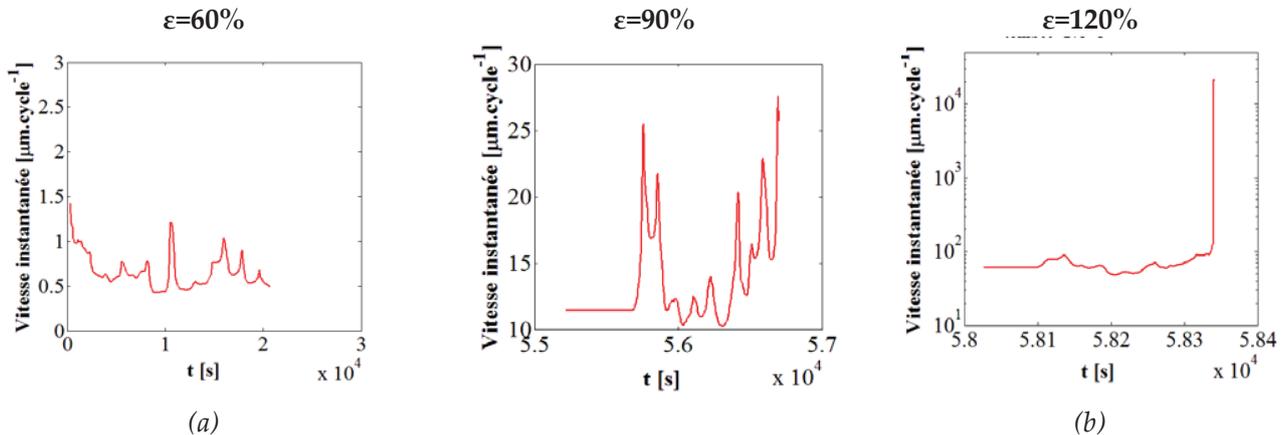


Figure VI-8. Influence de la déformation de sollicitation sur la vitesse instantanée, pendant une étape. (a) : 2<sup>nd</sup>e étape ( $\varepsilon=60\%$ ), (b) : 5<sup>e</sup> étape ( $\varepsilon=90\%$ ), (c) : dernière étape ( $\varepsilon=120\%$ )

Le seuil de propagation catastrophique de la fissure est relié aux propriétés ultimes du matériau mais ces dernières sont fortement dispersées, comme l'a remarqué Vieyres en statique [28]. Etant donné qu'une étude statistique aurait été nécessaire mais n'a pas pu être réalisée, **nous nous cantonnerons par la suite à l'étude des résultats dans le régime de propagation stable, correspondant à des faciès de rupture rugueux. Les vitesses varient peu au cours d'une étape, nous représenterons les vitesses moyennes seulement.** La flèche sur la Figure VI-6 matérialise le  $G$  au-delà duquel la propagation peut être considérée comme instable, c'est-à-dire lorsque le régime des stries apparaît, même de manière temporaire.

### 1.2.1.2. Comportement en propagation de fissure en fatigue

L'influence du taux de charge sur la propagation de fissure en fatigue est étudiée sur les formulations NR pur (0phr) et chargées à 25, 40, 55phr de Z1165-TEPT (Figure VI-10.) Le comportement de ces matériaux en première traction (jusqu'à la rupture) et lors des cycles de fatigue ( $\varepsilon=50\%$ ) est présenté Figure VI-9 (a) et (b.) L'encart dans la Figure VI-9 (a) est un zoom du comportement en première traction, jusqu'à  $\varepsilon=60\%$ . L'ajout de charge permet d'améliorer le comportement en traction à des déformations intermédiaires (visible sur le début des courbes de première traction et les cycles de fatigue.) En revanche, l'influence des charges sur le comportement aux grandes déformations est plus délicate : **l'augmentation du taux de charge permet une amélioration de la déformation à la rupture  $\varepsilon_r$  mais on remarque une contrainte à la rupture  $\sigma_r$  équivalente entre les différents matériaux chargés et un croisement des courbes.** On retrouve le même classement des matériaux en première traction jusqu'aux déformations intermédiaires ( $\sim 100\%$ ) et lors de la réponse mécanique sous sollicitation cyclique (Figure VI-9 (b.))

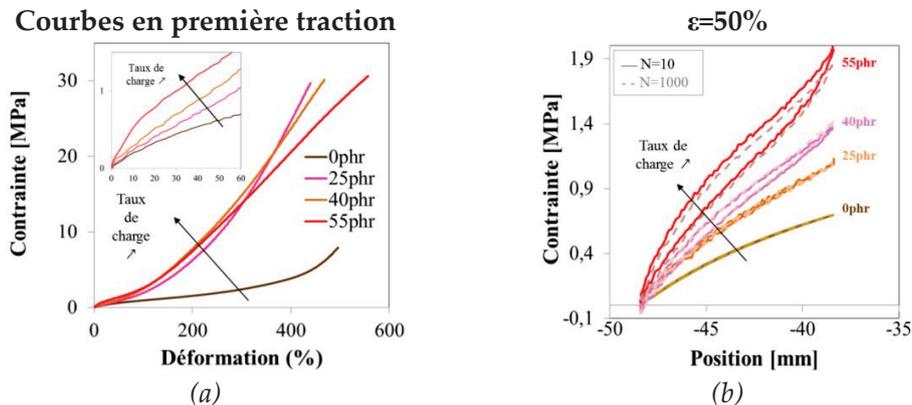


Figure VI-9. Influence du taux de charge (0, 25, 40, 55phr) sur les courbes de première traction (a) et sur l'allure des cycles lors des tests en fatigue (1Hz) à  $\epsilon=50\%$  de déformation (b.)  
Systèmes NR 0, 25, 40, 55phr Z1165-TESPT ( $S=1.5phr$ )

Une étude de répétabilité a été effectuée sur un autre matériau : le NR 55phr Z1165 C8,  $S=1.5phr$  (Série B – Chapitre III.) Cette étude montre une importante dispersion des résultats même si nous travaillons dans le régime stable. Ceci nous donne une idée de la barre d'erreur à appliquer à nos résultats, afin de pouvoir comparer les matériaux. Par la suite, nous comparerons systématiquement nos données à cette étude de répétabilité, afin de valider les éventuelles différences observées.

Comme attendu [29], **l'ajout de charge permet de décaler les courbes  $v=f(G)$  vers de plus fortes valeurs de  $G$**  (Figure VI-10 (a.)) La valeur du seuil d'apparition du régime instable est multipliée par 5 dès l'ajout de 25phr de charge. En revanche, on remarque **peu d'effet du taux de charge (25, 40, 55phr) sur la propagation de fissure** : les courbes de 40phr et 55phr sont presque confondues et dans la barre d'erreur estimée par l'étude de la répétabilité sur l'échantillon C8. Seul l'échantillon chargé à 25phr présente des vitesses de propagation plus élevées à  $G$  fixé, pour  $G > 8.10^3 \text{ J.m}^{-2}$ . La représentation  $v=f(\epsilon)$  ne nous permet pas de mieux discriminer les matériaux. Pour  $\epsilon=30\%$ , le NR pur et les mélanges chargés à 25 et 40phr ont la même vitesse de propagation (Figure VI-10 (b.)) Les différences sont plus visibles dans la représentation  $v=f(\sigma)$  (Figure VI-10 (c.))

**Le comportement aux grandes déformations en traction est peut-être le plus représentatif du comportement en pointe de fissure.** En effet, l'amplification des déformations en pointe de fissure permet d'atteindre localement des déformations de plus de 300% [28]. Notons que l'on parle ici d'amplification des déformations à **l'échelle mésoscopique**, due à la **concentration des contraintes en pointe de fissure** (à bien différencier de l'amplification des déformations à l'échelle microscopique, c'est-à-dire entre les charges.) On note qu'en première traction, le NR pur présente une déformation à la rupture proche des matériaux chargés, tendance qu'on ne retrouve pas sur le seuil d'apparition de propagation catastrophique. L'absence de répétabilité ne nous permet également pas d'avancer d'hypothèse quant à l'influence de la contrainte et de la déformation à la rupture sur l'apparition du seuil de propagation instable.

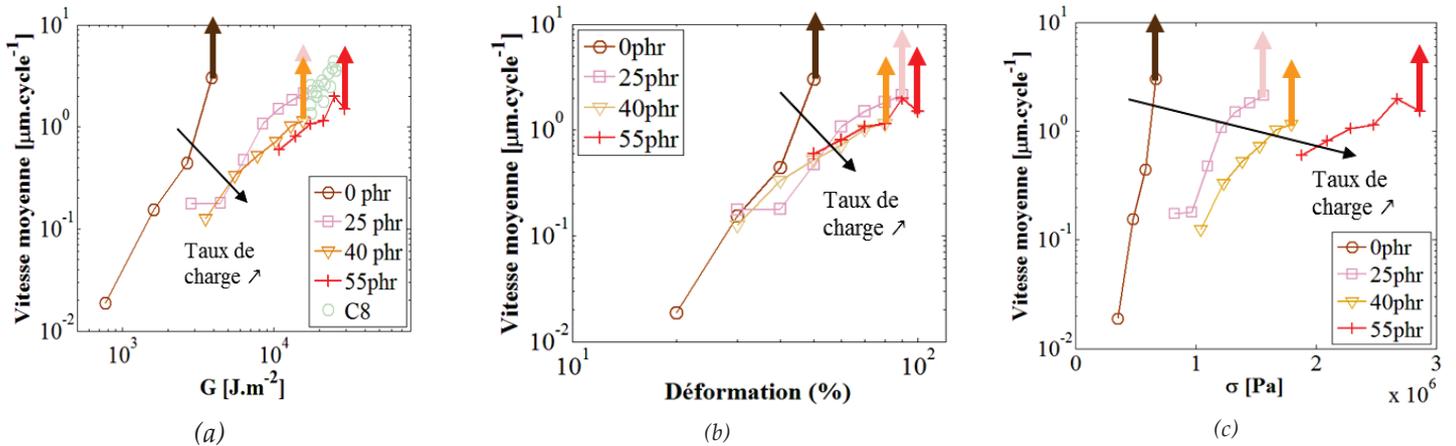


Figure VI-10. Influence du taux de charge sur la propagation stable de fissure en fatigue sur :  $v=f(G)$  (a),  $v=f(\epsilon)$  (b),  $v=f(\sigma)$  (c.)  
Systèmes NR 0, 25, 40, 55phr Z1165 TESPT ( $S=1.5\text{phr}$ )

**Enfin, on retiendra le comportement proche en propagation de fissure pour les différents taux de charges, notamment par la représentation  $v=f(G)$ .**

### 1.2.2. Influence de l'état de dispersion

Dans le Chapitre V, nous avons vu une forte influence de la dispersion sur les propriétés viscoélastiques et en traction. Il s'agit maintenant d'étudier l'influence de la dispersion sur les propriétés de propagation en fissure.

#### 1.2.2.1. Propriétés viscoélastiques et mécaniques des matériaux

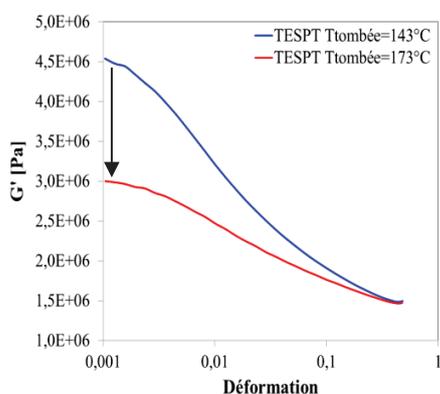
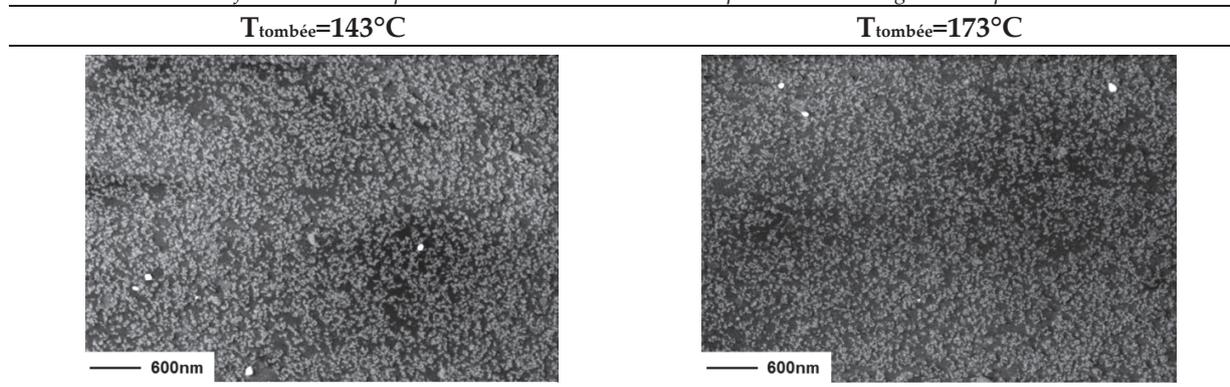
Deux matériaux ont été mis en œuvre : NR chargé à 55phr de silice Z1165 traitée par du TESPT (agent de couplage),  $S=1.5\text{phr}$ , à deux températures de tombée différentes :  $T_{\text{tombée}}=143^\circ\text{C}$  et  $T_{\text{tombée}}=173^\circ\text{C}$ . Pour cela, la vitesse des rotors a été augmentée, induisant un plus fort auto-échauffement. Les caractéristiques (dispersion, viscoélastiques, mécaniques) sont présentées Tableau VI-2 et Figure VI-11.

L'augmentation de la température de mélange entraîne une diminution de l'amplitude de l'effet Payne (diminution du module linéaire  $G'$ ) ainsi qu'une amélioration du module aux grandes déformations. On note également une diminution de la déformation à la rupture avec l'augmentation de la  $T_{\text{tombée}}$ , pour une contrainte à la rupture équivalente entre les matériaux. On retrouve le même classement des matériaux en première traction et lors de la réponse mécanique sous sollicitation cyclique (Figure VI-12.)

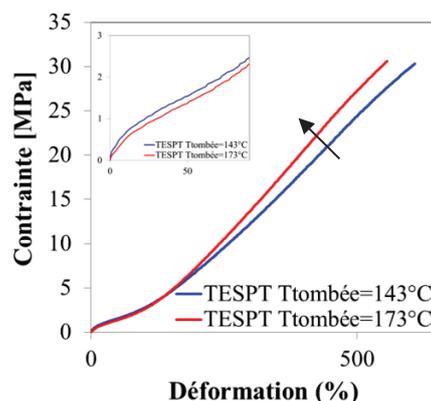
**Cette évolution des propriétés est le marqueur d'une amélioration de la dispersion, peu visible lors de l'observation des états de dispersion en MEB (Tableau VI-2.)** Dans le Chapitre IV, nous avons vu que la dispersion était de bonne qualité dans le NR (absence d'agglomérats quel que soit le traitement de surface de la silice), de plus, le chargement des matériaux à 55phr entraîne intrinsèquement une bonne dispersion, qui plus est difficile à quantifier et observer à

cause de la concentration importante en charges. Ceci explique les différences peu flagrantes entre les deux matériaux sur les images MEB.

Tableau VI-2. Influence de la température de tombée sur la micro-dispersion des mélanges NR 55phr Z1165 TESPT



(a)



(b)

Figure VI-11. Influence de la température de tombée sur l'effet Payne (a) et la traction (b)

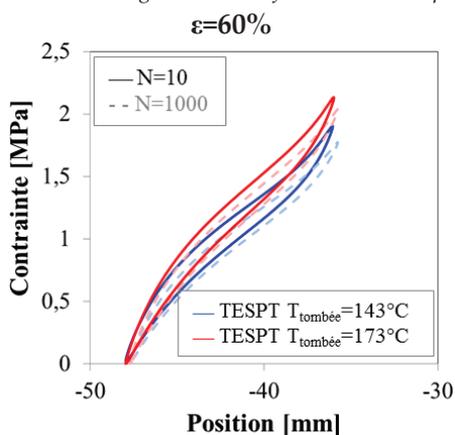


Figure VI-12. Influence de la température de tombée sur les cycles de traction au  $N=10^{\circ}$  et  $N=1000^{\circ}$  cycle de sollicitation ( $\epsilon=60\%$ .) Systèmes NR 55phr silice TESPT ( $S=1.5\text{phr}$ ),  $T_{\text{tombée}}=143/173^{\circ}\text{C}$

### 1.2.2.2. Comportement en propagation de fissure en fatigue

La Figure VI-13 présente l'influence de la température de tombée sur la propagation de fissure en fatigue.

Les éventuelles différences de vitesses de propagation dans la représentation  $v=f(G)$  ne sont pas très marquées par rapport à l'étude de répétabilité indiquant la barre d'erreur à considérer. Pourtant, les matériaux affichaient des différences de comportement viscoélastique, en première traction (Figure VI-11) et lors des cycles de fatigue (ici  $\varepsilon=60\%$ ) (Figure VI-12.) Une étude statistique serait nécessaire pour décrire les éventuelles différences fines, entre les matériaux et confirmer une éventuelle propagation plus rapide du matériau  $T_{\text{tombée}}=143^{\circ}\text{C}$  par rapport au matériau  $T_{\text{tombée}}=173^{\circ}\text{C}$ . On remarque également une forte variabilité dans l'apparition du seuil de propagation instable de fissure en fonction des tests, en termes de  $G$ ,  $\varepsilon$  ou  $\sigma$  et même au sein d'une courbe de fatigue (par exemple, avant dernier point de la courbe notée (1) supérieur au dernier point.)

Les représentations  $v=f(\varepsilon)$  ou  $v=f(\sigma)$  ne nous permettent pas non plus de discriminer les matériaux. L'absence de répétabilité face aux comportements proches des matériaux ne nous permet pas d'affirmer si l'apparition du seuil de propagation de fissure catastrophique est pilotée par la contrainte ou la déformation ni de relier le comportement en fatigue aux propriétés ultimes des matériaux.

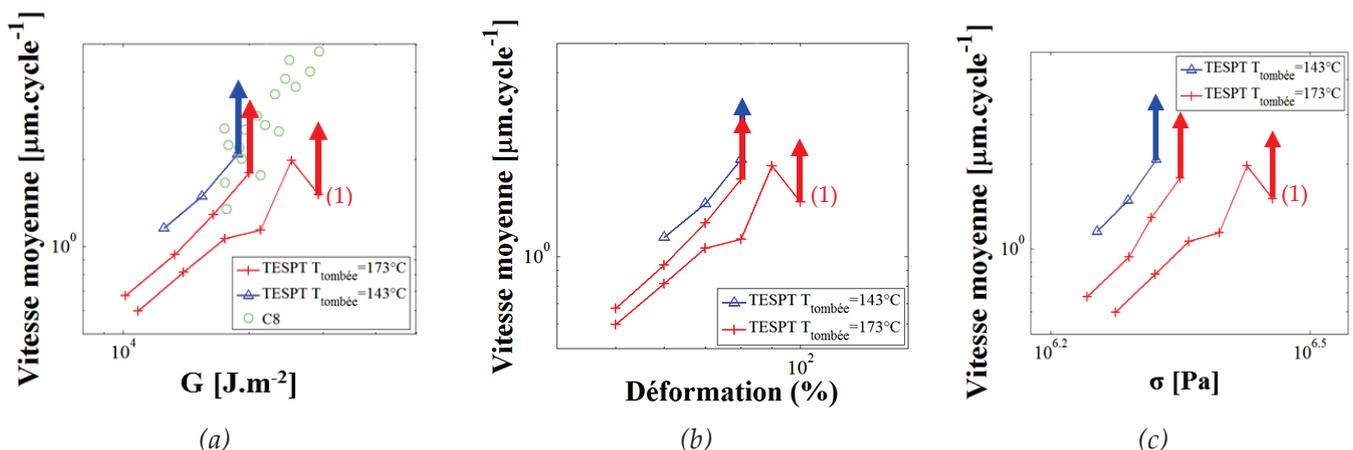


Figure VI-13. Influence de la température de tombée sur : (a) :  $v=f(G)$ , (b) :  $v=f(\varepsilon)$ , (c) :  $v=f(\sigma)$ . Systèmes NR 55phr silice TESPT ( $S=1.5\text{phr}$ ),  $T_{\text{tombée}}=143/173^{\circ}\text{C}$

L'influence de l'amélioration de la dispersion sur les propriétés en fatigue est faible. Les écarts de dispersion étant relativement faibles, ce résultat est donc cohérent avec les faibles différences de dynamiques de propagation de fissure selon le taux de charge, observées dans le paragraphe précédent.

### 1.2.3. Influence des autres paramètres matériaux

#### 1.2.3.1. Densité de réticulation

##### Comportement en propagation de fissure en fatigue

Trois taux de Soufre ont été testées pour étudier l'influence de ce paramètre sur la fatigue :  $S=0.5$ , 1.5 et 2.5 phr, sur des matériaux chargés silice- $\text{TESPT}$  et  $\text{CB}$ . Pour rappel (Chapitre III – 1.5.2), le

rapport CBS sur Soufre reste constant ( $[CBS]/[S]=1.3$ .) La densité de réticulation de ces échantillons a été caractérisée en RMN du proton (Tableau VI-3.)

Tableau VI-3. Densité de réticulation mesurée en RMN du proton bas champ ( $\nu$ ) et masse moléculaire points de réticulation ( $M_c$ ) pour les échantillons NR 55phr Z1165 TESPT  $T_{\text{tombée}}=173^\circ\text{C}$  ou 50phr CB

$\nu$ [mol.g <sup>-1</sup> ] ( $\times 10^4$ )			
	S=0.5phr	S=1.5phr	S=2.5phr
TESPT $T_{\text{tombée}}=173^\circ\text{C}$	1,1	1,9	2,5
CB	1,1	2	2,6
$M_c$ [g.mol <sup>-1</sup> ]			
TESPT $T_{\text{tombée}}=173^\circ\text{C}$	4471	2643,5	1878
CB	4413,5	2496,9	1905,5

L'augmentation de la densité de réticulation permet l'augmentation des modules en traction (Figure VI-14). La contrainte et la déformation à la rupture dépendent fortement de la réticulation : il semble exister un optimum de densité de réticulation ( $S=1.5\text{phr}$  ici), permettant d'obtenir de meilleures déformations et contraintes à la rupture. On retrouve le même classement des matériaux lors des cycles de fatigue (Figure VI-15.)

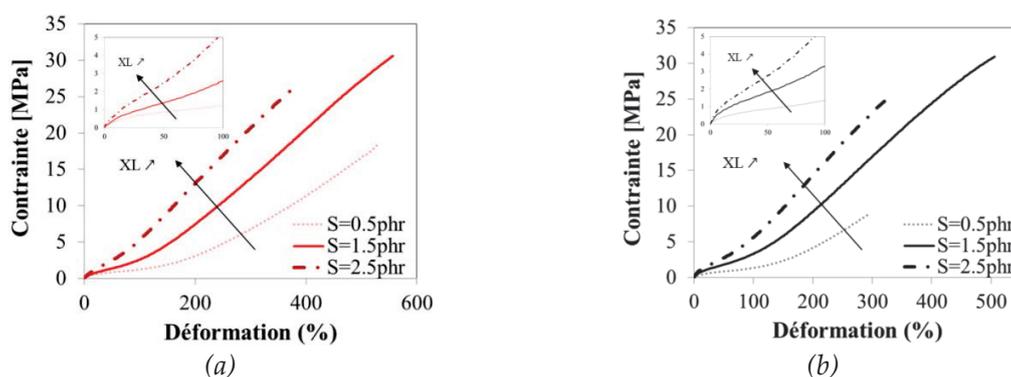


Figure VI-14. Influence de la réticulation ( $S=0.5/1.5/2.5\text{phr}$ ) sur les courbes de premières tractions. Systèmes NR 55phr Z1165 TESPT  $T_{\text{tombée}}=173^\circ\text{C}$  (a) et NR 50phr CB (b) ( $S=0.5/1.5/2.5\text{phr}$ )

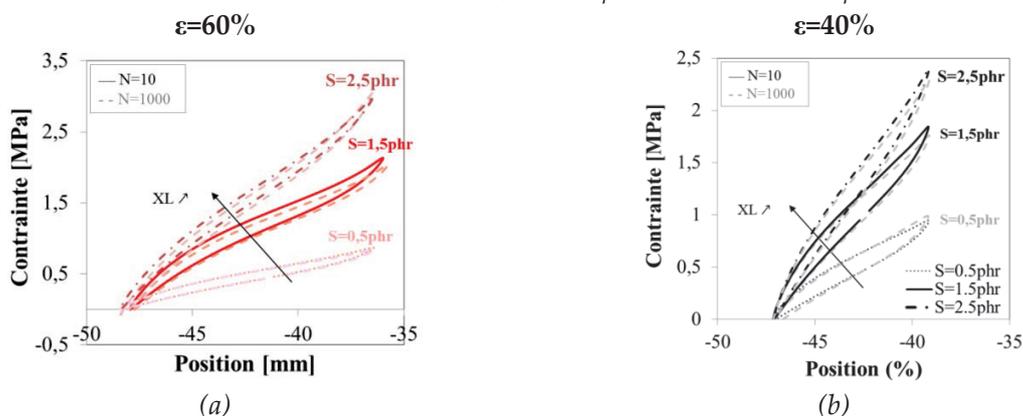


Figure VI-15. Influence de la densité de réticulation sur l'allure des cycles lors des tests en fatigue (1Hz) à  $\epsilon=60\%$  de déformation pour les matériaux Silice- TESPT (a) et CB (b.) Systèmes NR 55phr Z1165- TESPT ou NR 50phr CB ( $S=0.5/1.5/2.5\text{phr}$ .)

Concernant la **propagation de fissure des mélanges Silice-TESPT et CB** (Figure VI-16 (a) et Figure VI-17 (a)), **seuls les mélanges S=0.5p/hr se distinguent des autres réticulations**, par des vitesses jusqu'à 2 fois moins importantes (à  $G$  fixé.) L'apparition du seuil de propagation de fissure catastrophique semble apparaître plus tôt, en termes de  $G$ , pour le matériau sous-réticulé. La représentation  $v=f(\epsilon)$  conduit au même classement des matériaux (Figure VI-16 (b) et Figure VI-17 (b.)) Dans la représentation  $v=f(\sigma)$ , les matériaux sous-réticulés présentent clairement le plus faible seuil de rupture en termes de contrainte (Figure VI-16 (c) et Figure VI-17 (c.)) Si l'on compare les mélanges S=1.5p/hr et S=2.5p/hr, les différences sont faibles : on ne retrouve pas les différences observées en comportement en première traction ou de cycles de sollicitation sur le comportement en traction. Notre étude ne permet pas de mettre en évidence d'optimum de densité de réticulation, notamment sur l'apparition du seuil de propagation instable, comme cela a pu être mis en évidence dans la littérature pour la déchirure [28, 30].

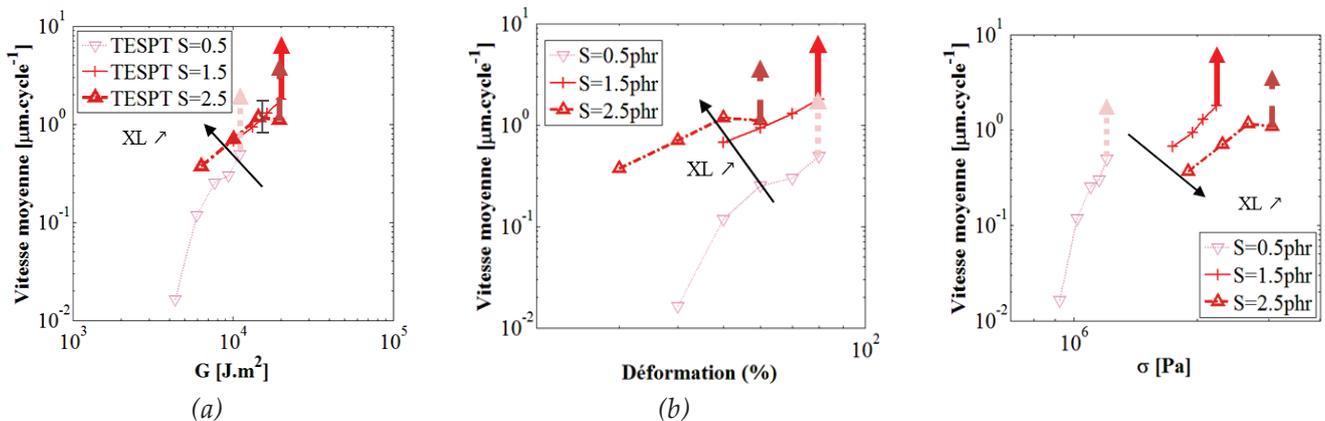


Figure VI-16. Influence de la densité de réticulation sur :  $v=f(G)$  (a),  $v=f(\epsilon)$  (b),  $v=f(\sigma)$  (c.) Systèmes NR 55p/hr Z1165 TESPT  $T_{\text{tombe}}=173^\circ\text{C}$  (S=0.5/1.5/2.5p/hr)

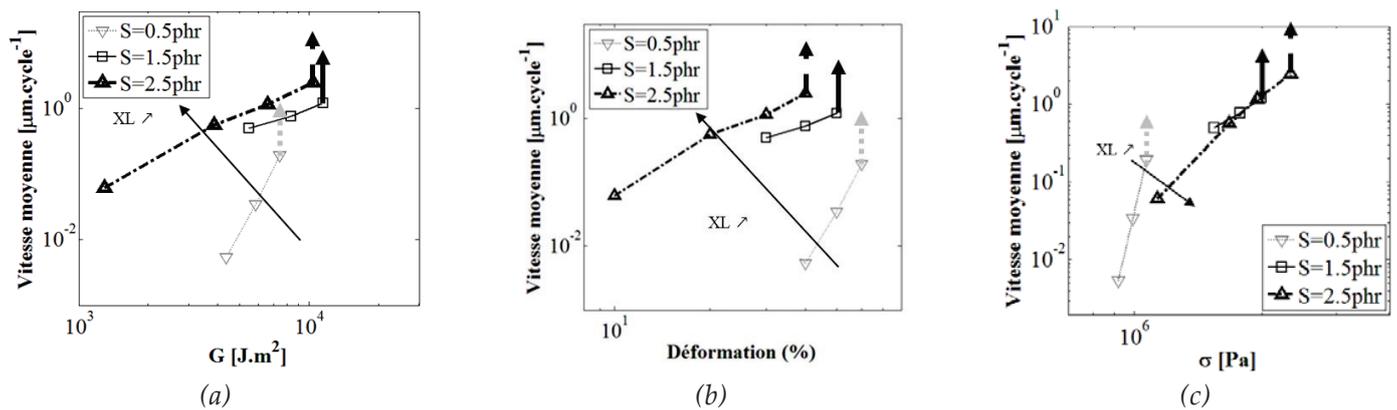


Figure VI-17. Influence de la densité de réticulation sur :  $v=f(G)$  (a),  $v=f(\epsilon)$  (b),  $v=f(\sigma)$  (c.) Systèmes NR 50p/hr CB (S=0.5/1.5/2.5p/hr)

### Discussion : influence de la densité de réticulation sur la propagation de fissure en fatigue

Le comportement sensiblement différent des matériaux sous réticulés ( $S=0.5\text{phr}$ ) nous amène à nous poser la question de la dissipation de ces matériaux.

Comme il a été évoqué dans le paragraphe 1.1.1.2, le taux de restitution d'énergie élastique contient la contribution d'un terme  $G_0$ , nécessaire à la rupture des chaînes et d'un terme traduisant les phénomènes dissipatifs, dépendant de la température  $T$  et de la vitesse de propagation de la fissure. Ainsi, il peut être intéressant d'estimer la dissipation du matériau afin de mieux comprendre les phénomènes. La dissipation du matériau peut provenir de deux sources :

- **La dissipation du bulk,**
- **La dissipation en pointe de fissure.** La rupture des chaînes et la dissipation viscoélastique du matériau dans la zone autour de la pointe de la fissure sont, selon Persson et al. [26], les deux origines de la dissipation du matériau en pointe de fissure. Dans nos matériaux NR **crystallisables**, il a été vu que cette source de dissipation était prédominante [31] et **la dissipation en pointe de fissure sera ainsi le principal effet à considérer.**

**La dissipation du « bulk »** peut être estimée grâce aux données de fatigue. En effet, l'aire entre la courbe de chargement et de déchargement sur les courbes de contrainte-déformation représente l'énergie dissipée par le matériau (hystérésis) (Figure VI-18.) Ces données nous donnent des informations sur le **comportement aux « moyennes déformations »** ( $\epsilon_{\text{macroscopique}} < 100\%$ ) : **on suppose que le comportement du bulk n'est pas encore affecté par la cristallisation sous contrainte.**

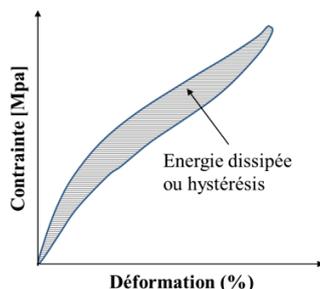


Figure VI-18. Schéma du calcul de l'énergie dissipée au cours d'un cycle de traction

La représentation de l'énergie dissipée  $W_{\text{dissipée}}$  en fonction de l'énergie élastique totale  $W_{\text{élastique}}$  (Figure VI-19) nous donne une idée de la part d'énergie disponible dans le bulk pour la rupture, selon la vision de Maugis (VI-2.) Pour un  $W_{\text{élastique}}$  donné, la part d'énergie dissipée  $W_{\text{dissipée}}$  pour un matériau sous-réticulé est supérieure aux deux autres densités de réticulation, en particulier dans le cas des mélanges TESPT. **La matrice des matériaux sous-réticulés se comporte différemment de celles des autres réticulations : leur comparaison avec les autres réticulations ( $S=1.5$  et  $2.5\text{phr}$ ) est donc délicate.** En outre, de Gennes [32] a traité le cas de la fracture d'un élastomère faiblement réticulé. Pour ce type de matériau, l'auteur considère que la dissipation n'est pas seulement localisée en fond de fissure mais diffuse en volume.

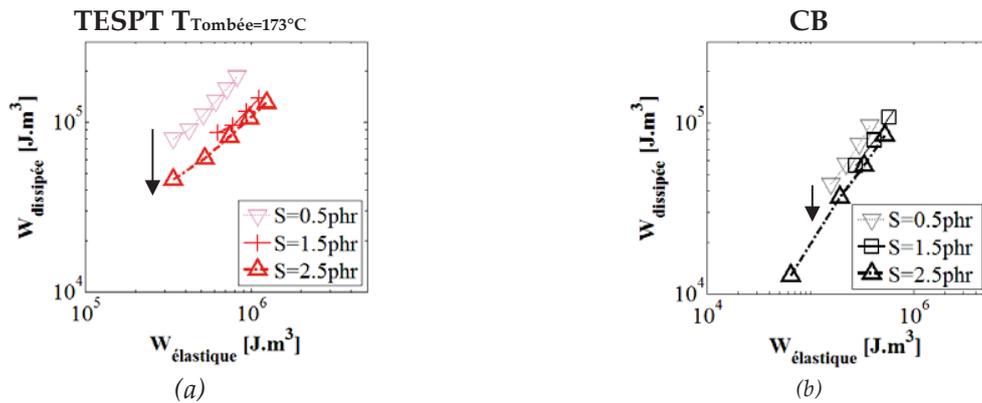


Figure VI-19. Energie dissipée  $W_{dissipée}$  en fonction de l'énergie élastique totale  $W_{élastique}$ . Influence du taux de réticulation pour les systèmes Z1165 TESPT ( $T_{tombée}=143^{\circ}\text{C}$ ) (a) et CB (b)

Afin d'estimer la dissipation du matériau en pointe de fissure et de se rapprocher des conditions dans cette zone, nous réalisons des cycles de fatigue à grandes déformations, à 1Hz. Pour cela, nous appliquons graduellement des cycles de déformations croissantes (500 cycles par niveau de déformation), afin que le matériau ait le temps de s'accommoder. Les déformations maximales vues par les matériaux comprises entre 125 et 400%. Au-delà de ces déformations, le matériau s'est rompu. L'influence de la réticulation sur l'évolution de l'énergie dissipée ( $W_{dissipée}$ ) en fonction de l'énergie élastique fournie ( $W_{élastique}$ ) est représentée Figure VI-20. A nouveau, pour une énergie élastique donnée, l'énergie dissipée aux grandes déformations est supérieure dans le cas des matériaux sous réticulés. Vieyres [28] a montré une augmentation du taux de cristallisation avec la densité de réticulation. En supposant que la cristallisation sous contrainte est une source importante de dissipation [31], on s'attendait à ce que  $W_{dissipée}(S=0.5\text{phr}) < W_{dissipée}(S=2.5\text{phr})$ .

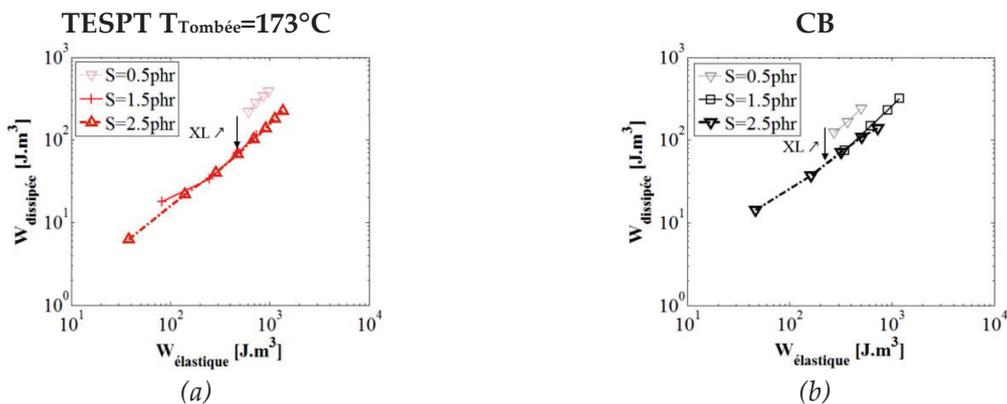


Figure VI-20. Energie dissipée  $W_{dissipée}$  en fonction de l'énergie élastique totale  $W_{élastique}$ . Influence du taux de réticulation pour les systèmes Z1165 TESPT ( $T_{tombée}=143^{\circ}\text{C}$ ) (a) et CB (b)

Trois densités de réticulation ont été testées sur les matériaux NR 55phr Silice-**TESPT** ou 50phr **CB**. La sur-réticulation ( $S=2.5\text{phr}$  en comparaison au taux de Soufre classique  $S=1.5\text{phr}$ ) a peu d'influence sur la dynamique de propagation de fissure en fatigue. Seul le matériau « sous-réticulé » ( $S=0.5\text{phr}$ ) présente de plus faibles vitesses de propagation de fissure en fatigue. L'étude sur la dissipation du matériau semble nous indiquer un comportement différent de la matrice, ce qui pourrait expliquer ce résultat.

### 1.2.3.2. Interactions charge-matrice

#### Comportement en propagation de fissure en fatigue

L'influence des interactions charges-matrice sur la propagation de fissure est abordée avec les matériaux chargés :

- **CB** : interactions physiques charge-matrice,
- **Silice-**TESPT**** : interactions covalentes charge-matrice,
- **Silice-**C8**** : faibles interactions charge-matrice

Le **comportement en première traction** de ces matériaux est rappelé Figure VI-21 : comme attendu, le renfort est meilleur avec le **CB** qu'avec la silice-**TESPT**. Le matériau **C8**, ne présentant pas d'interactions fortes charges-matrice, a le plus faible renfort mécanique, mais affiche une déformation à la rupture équivalente à celle du **TESPT**, pour une contrainte à la rupture plus faible. On garde le même classement des matériaux lors des cycles de fatigue (Figure VI-22.)

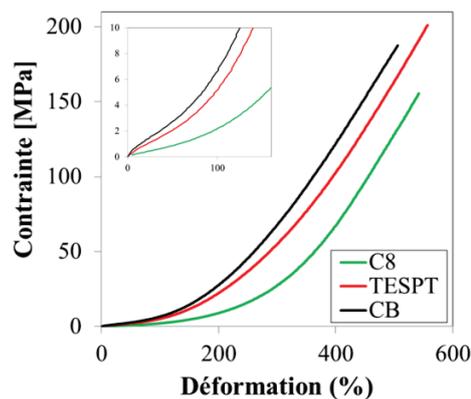


Figure VI-21. Influence de l'interface charge-matrice sur les courbes de premières tractions.  
Systèmes NR 55phr Z1165 TESPT  
 $T_{\text{tombeé}}=173^{\circ}\text{C}$  et C8 et NR 50phr CB,  $S=1.5\text{phr}$

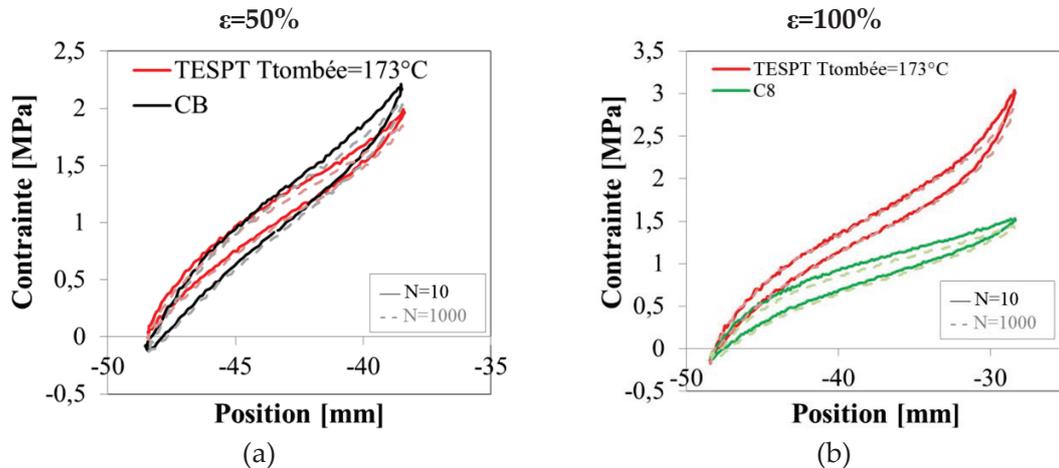


Figure VI-22. Influence de la densité de réticulation sur l'allure des cycles lors des tests en fatigue (1Hz) à  $\epsilon=50\%$  de déformation pour les matériaux Silice- TESPT vs CB (a) et à  $\epsilon=100\%$  pour les matériaux silice- TESPT et C8 (b.) Systèmes NR 55phr Z1165- TESPT/C8 ou NR 50phr CB ( $S=0.5/1.5/2.5\text{phr.}$ )

**En propagation de fissure** (Figure VI-23 (a)), comparons d'abord le CB à la silice- TESPT afin de se placer dans le cas d'interactions fortes charges-matrice (Figure VI-23 (a.)) Notre dispositif expérimental met en évidence une **faible influence de la nature de la charge** sur la propagation de fissure en fatigue. L'absence d'étude statistique ne nous permet pas de conclure sur l'apparition plus ou moins tôt, en termes de  $G$ , du seuil de propagation de fissure catastrophique. Malgré une absence d'interactions fortes charges-matrice, **le C8 présente des vitesses de propagation similaires à celles des mélanges aux interactions charges-matrice fortes** (CB et TESPT.)

La représentation  $v=f(\epsilon)$  (Figure VI-23 (b)) montre l'apparition de la rupture catastrophique du C8 à des déformations plus de deux fois plus importantes qu'avec le CB. **On retrouve le classement des matériaux obtenu par Vieyres [28] en déchirure (échantillons pré-fissurés) sur des matériaux similaires :  $\Gamma(C8) \gg \Gamma(\text{TESPT}) \geq \Gamma(\text{CB})$**  ( $\Gamma$ , énergie de déchirure). Le matériau silice- C8 présentait la plus grande déformation à la rupture finale pour une contrainte à la rupture équivalente. Alors que la représentation  $v=f(G)$  ne reflète pas cette propriété de déchirure, on peut faire l'analogie avec les propriétés en déchirure sur échantillons pré-entailés par la représentation  $v=f(\epsilon)$ . Enfin, la représentation  $v=f(\sigma)$  (Figure VI-23 (c)) met en évidence des vitesses de propagation beaucoup plus élevées pour le C8 que pour les autres matériaux, pour un  $\sigma$  donné.

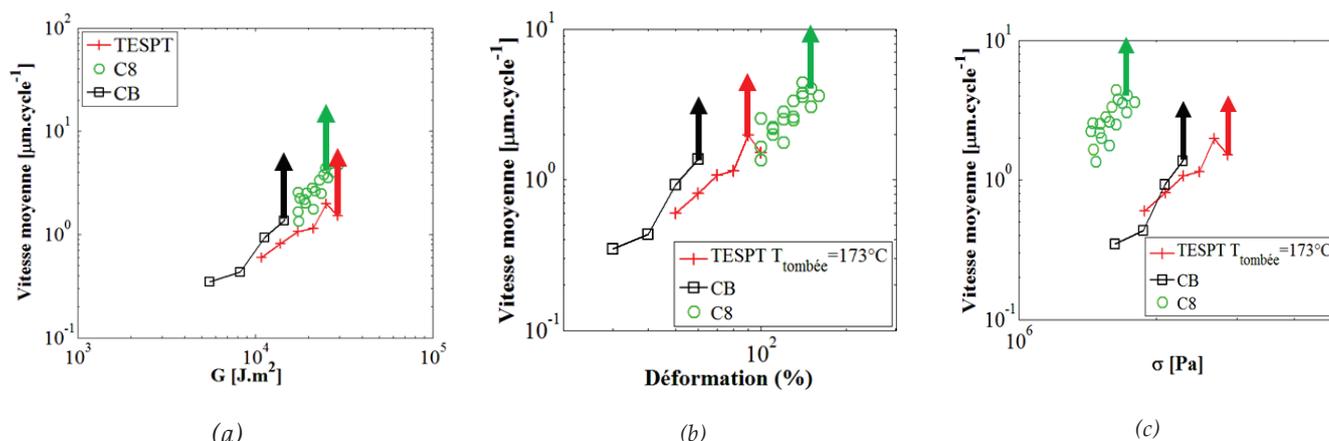


Figure VI-23. Influence l'interface charge-matrice sur la propagation stable de fissure en fatigue.  $v=f(G)$  (a) et  $v=f(\epsilon)$  (b.) Systèmes NR 55phr Silice-TESPT ou Silice-C8 et 50phr CB ( $S=1.5\text{phr}$ )

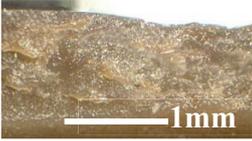
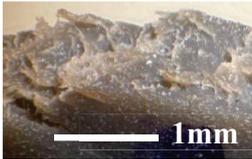
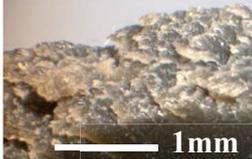
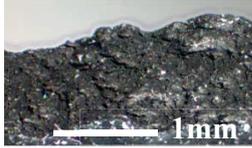
### Faciès de rupture

L'influence de l'interface charge/matrice sur le profil de rupture est maintenant abordée et comparée au cas du NR pur (Tableau VI-4.) On se place à même vitesse de propagation  $v \sim 1 \mu\text{m}\cdot\text{cycle}^{-1}$ , qui correspond pour tous les matériaux à un **régime stable de propagation de fissure**. Les élastomères chargés silice (C8 et TESPT) présentent de nombreuses fissures secondaires (taille comprise entre  $10 \mu\text{m}$  et supérieure à  $1 \text{mm}$ ) alors que ce n'est pas le cas dans les mélanges CB ni pour le NR pur. Ces fissures secondaires sont responsables de la forte rugosité des faciès de surface [33] (Figure VI-24.) Nous validons les observations faites par Bennani [17] et Saintier [18] qui observent respectivement la présence de fissures secondaires dans le NR chargé silice et leur absence avec du CB, pour un faible rapport  $R$ . Enfin, le mélange silice-C8 semble présenter plus de fissures secondaires et plus grandes que le mélange silice-TESPT.

Comme il a été évoqué au paragraphe 1.2.1.1, les matériaux Silice-C8 et silice-TESPT présentent, pour des vitesses macroscopiques de propagation apparemment stables, des zones striées, normalement caractéristiques d'un régime catastrophique. Au contraire, pour les mélanges CB, on passe directement d'un régime entièrement rugueux à un régime totalement strié. Cette observation souligne le fait que la vitesse de propagation mesurée par suivi optique de la pointe de fissure est la moyenne de zones avançant rapidement (régime instable) et d'autres de manière plus régulière, propageant la fissure principale ou les fissures secondaires. **A cause de la présence de ces fissures secondaires notamment, le suivi par caméra optique de la pointe de fissure ne nous permet pas d'accéder aux différents mécanismes locaux intervenant dans la propagation de fissure.**

## 1. Propagation de fissure en fatigue dans le caoutchouc naturel chargé

Tableau VI-4. Influence de l'interface charge/matrice (CB, Silice-C8 ou TESPT) sur le profil de rupture pour une vitesse de sollicitation donnée. Comparaison avec le NR pur. Systèmes NR 55phr silice- TESPT/C8 ou 50phr CB,  $S=1.5\text{phr}$

	NR pur ( $\epsilon=40\%$ )	Silice-C8 ( $\epsilon=100\%$ )	Silice- TESPT ( $\epsilon=70\%$ )	CB ( $\epsilon=40\%$ )
	$\nu \sim 1\mu\text{m}\cdot\text{cycle}^{-1}$			
Faciès				

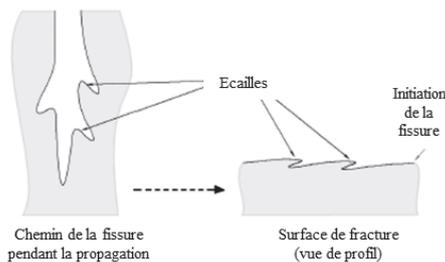


Figure VI-24. Origine de la rugosité (« écaillés ») du faciès de rupture (d'après [33].)

**Le type d'interface charge-matrice ne semble pas jouer sur la dynamique de propagation de fissure, en revanche, ce dernier semble permettre de décaler le seuil d'apparition de rupture instable vers de plus importantes déformations. Une explication possible de ce résultat serait la présence de nombreuses fissures secondaires, notamment dans le cas silice-C8.**

### 1.3. Bilan

L'influence des différents paramètres matériaux et procédé (dispersion, taux de charge, interface charge-matrice et réticulation) a été étudiée. Hormis pour les matériaux sous-réticulés qui présentent des vitesses de propagation beaucoup plus faibles que les réticulations, à  $G$  fixé, la représentation  $v=f(G)$  et notre test ne permettent pas de mettre en évidence de différences flagrantes de comportement entre les formulations. En revanche, représentation  $v=f(\epsilon)$  met en évidence la possibilité d'atteindre des déformations beaucoup plus élevées avec le C8 qu'avec les autres interfaces pour des dynamiques de propagation proches. Ce matériau présente des vitesses beaucoup plus élevées que les autres interfaces, pour une contrainte appliquée : la représentation  $v=f(G)$  combinant ces deux paramètres « nivelle » donc les différences. Pour les autres paramètres (dispersion, taux de charge), les différences restent faibles quelles que soient les représentations.

**Seuls les faciès de rupture semblent montrer une différence de mécanismes de propagation selon les interfaces.** Les faciès ont été observés à vitesse de propagation macroscopique (mesurable) fixée : on a parcouru donc la même distance dans le même temps, mais on a créé beaucoup plus d'endommagement (de surface) dans le cas des matériaux chargés silice, où les

fissures sont branchées. Les fissures secondaires ne participent pas à l'avancée générale du matériau mais seulement à l'endommagement de celui-ci, qui est donc plus important. La présence de ces fissures secondaires semblent également permettre la coexistence de périodes de propagation instables, sans pour autant que l'éprouvette toute entière ne tombe dans le régime de propagation instable, comme c'est le cas pour le matériau CB.

Enfin, les vitesses de propagation, plus faibles dans le cas des matériaux sous réticulés, semblent être dues à un comportement de la matrice totalement différent par rapport aux autres niveaux de réticulation, rendant difficile les comparaisons (cf étude sur la dissipation.)

## 2. Usure

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence de la dispersion sur les propriétés d'usure. Avant d'aborder les résultats, nous rappelons dans une première partie les notions nécessaires à la lecture de ces derniers.

### 2.1. Etat de l'art

Avant d'aborder les mécanismes d'usure spécifiques aux élastomères chargés, nous rappelons les propriétés et spécificités du frottement de ces matériaux, en lien avec les propriétés viscoélastiques de ces derniers.

#### 2.1.1. Frottement des élastomères

Pour qu'un élastomère chargé s'use par perte de matière, il a été montré la nécessité de glisser globalement (dérapages) ou localement [34]. Le pneu fléchit sous l'action de la charge : des forces de compression et d'élongation apparaissent au niveau de l'aire de contact. Les déformations étant empêchées par l'adhérence, des forces longitudinales et transversales apparaissent à l'interface [35] : c'est le cisaillement. Enfin, lors d'une dernière étape, le pain glisse sur la route : les forces de frottement et d'adhésion contribuent à la décélération du véhicule [36].

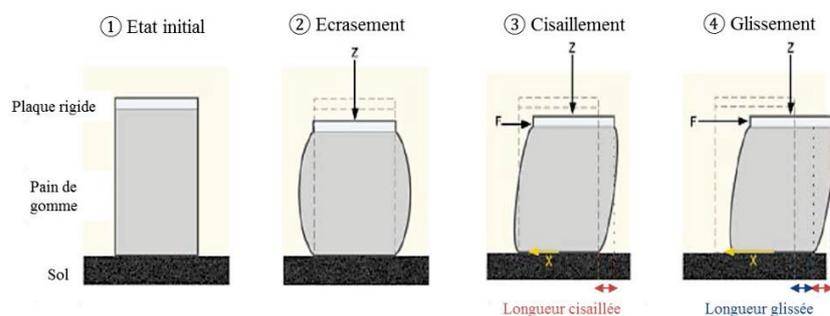


Figure VI-25 : déformation d'un pain de gomme au contact de la chaussée [36]

Le coefficient de frottement  $\mu$  entre deux solides est défini comme le rapport entre la force tangentielle  $F_T$  sur la force normale  $F_N$ , par la loi de Coulomb [37] :

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} \quad (\text{VI-10})$$

Le **frottement des élastomères est différent de celui des autres matériaux** en raison notamment de leur faible module et de leur forte dissipation d'énergie par frottement interne [38]. En particulier, ils n'obéissent pas aux lois de frottement des solides classiques :

- i. La force de frottement n'est pas proportionnelle à la force normale, elle dépend également des forces d'attraction moléculaires. Elles ont une influence en particulier aux faibles pressions de contact : c'est l'**adhésion**.
- ii. La force de frottement n'est pas indépendante de l'aire apparente de contact : elle dépend de l'aire réelle de contact, elle-même dépendante de la force normale. Or, étant donné le faible module des élastomères, l'aire réelle de contact est très proche de l'aire apparente (**déformation**.)
- iii. Le coefficient de frottement n'est pas indépendant de la vitesse de glissement, il est lié aux dissipations viscoélastiques, elles-mêmes dépendantes de la fréquence de sollicitation.

### 2.1.2. Décomposition du frottement des élastomères [39]

Le frottement des élastomères résulte donc de deux contributions principales : **l'adhésion** et **la déformation**. La Figure VI-26 [40] présente les composantes du frottement pour un caoutchouc glissant à une vitesse  $v_G$  et sous une charge  $F_N$  : on note que le terme d'adhésion est surfacique, à l'échelle moléculaire, alors que le terme d'hystérèse (déformation) est un phénomène volumique.

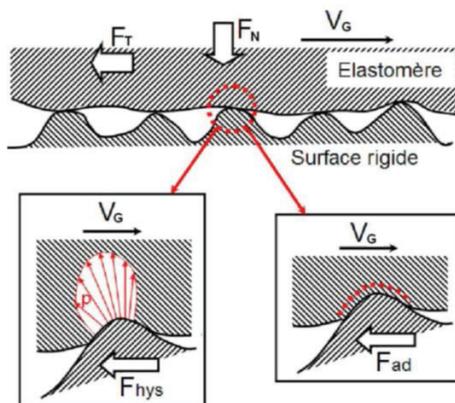


Figure VI-26 : Composantes principales du frottement des élastomères chargés réticulés, d'après [40]

#### 2.1.2.1. Adhésion

La force d'adhésion est la résultante des jonctions moléculaires momentanées entre deux surfaces. La force d'adhésion est donc liée :

- i. Au nombre de jonction possibles entre les surfaces,
- ii. A la surface réelle de contact,
- iii. A la force et au temps de vie des contacts.

A l'échelle moléculaire, l'adhésion peut être décrite comme suit : au cours du glissement, les chaînes à la surface du polymère se lient à des molécules de la face frottante, ces liaisons sont rompues suite au mouvement relatif des surfaces et se recréent à une certaine distance de leur position précédente. Le mécanisme responsable de la contribution adhésive est donc assimilable à un stick-slip moléculaire, dont la fréquence caractéristique est liée aux phénomènes de création et de rupture des liaisons : à ce titre, **le mécanisme d'adhésion est lié aux propriétés viscoélastiques du matériau.**

#### 2.1.2.2. Déformation

L'élastomère est déformé lors du passage sur des aspérités rigides : il subit un cycle de compression puis de relâchement à chaque passage. Cette déformation entraîne une dissipation d'énergie et donc une résistance au mouvement par hystérésis. La part de cette composante dans le frottement de l'élastomère est reliée aux propriétés viscoélastiques du matériau, l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la vitesse de glissement présente donc un maximum.

#### 2.1.3. Facteurs influençant l'usure des élastomères [41]

L'usure des élastomères dépend de trois principaux facteurs :

- i. Le **comportement mécanique du matériau**, qui dépend lui-même de la formulation,
- ii. Le **chargement mécanique** (force normale, vitesse de glissement, longueur glissée, surface de contact...),
- iii. Les **conditions environnementales** de test (température...)

Dans notre étude, seule l'influence des paramètres matériaux sera étudiée, les conditions environnementales et de chargement étant fixées.

Les propriétés en usure sont reliées au comportement mécanique du matériau. En particulier une augmentation certaine de la déformation à la rupture améliore la résistance à l'usure. Comme nous avons pu le voir, les propriétés mécaniques en traction dépendent du taux de charge, de l'état de dispersion, de l'interface charge-matrice et du taux de réticulation. D'après certaines données, l'usure est directement proportionnelle au module en traction et inversement proportionnel à la résistance à la rupture. En revanche, le lien avec la dureté est plus délicat. Même si la dureté est un moyen simple et rapide d'obtenir le module d'un matériau [42], changer ce paramètre consiste souvent à changer d'autres propriétés physico-mécaniques du matériau : l'ajout de charge et la réticulation vont fortement influencer la valeur de la dureté. On peut citer par exemple Moore [43], qui valide théoriquement aux élastomères la loi sur l'usure d'Archard [44], qui relie le taux d'usure à la dureté (VI-11.)

$$\begin{aligned} \text{Loi d'Archard : } K &\sim \frac{F_N}{H} \\ \text{Adaptation de Moore : } K &\sim \frac{F_N R}{G'} \end{aligned} \quad (\text{VI-11})$$

$K$  : taux d'usure

$F_N$  : force normale appliquée

$H$  : dureté

$R$  : rayon entre aspérités

$G'$  : module élastique en cisaillement

#### 2.1.4. Principaux faciès d'usure des élastomères

Les principaux faciès d'usure rencontrés dans les élastomères renforcés sont les **stries** (a), les **rides** (b), les **rouleaux** (c) et les **cratères** (d) [34].

Nous présentons par la suite plus en détails les faciès d'usure que nous rencontrerons : les **rides** et **rouleaux**.

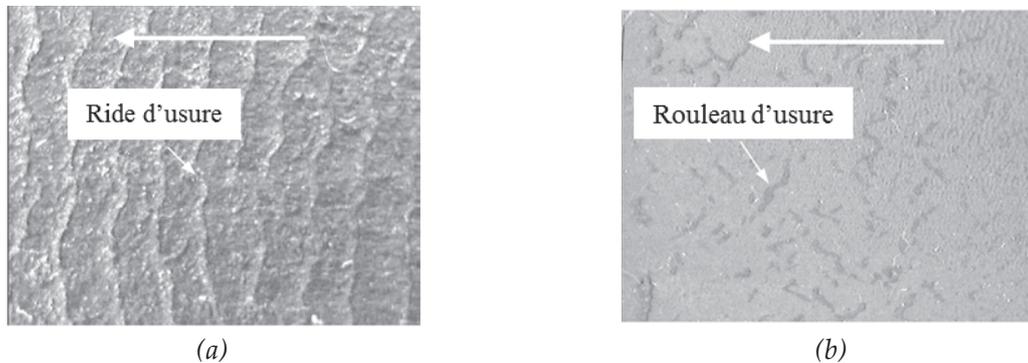


Figure VI-27. Principaux faciès d'usure des élastomères. La flèche indique le sens de glissement de la contre surface, pour l'élastomère fixe. Observations en microscopie optique en lumière blanche et incidence normale. Les rides (a) et rouleaux (b) ont des dimensions caractéristiques variant de la centaine de microns au millimètre ou plus, c'est pourquoi aucune échelle ne figure sur les images correspondantes. D'après [34]

##### 2.1.4.1. Rides

Les rides d'usure sont orientées perpendiculairement à la direction de glissement. Elles ont une forme en « toit d'usine », la partie la plus abrupte s'opposant au glissement. Les rides d'usure constituent l'essentiel des publications concernant le frottement des élastomères, la première étude a été réalisée par Schallamach [45]. Bhowmick et al. montrent [46] que les rides résultent de la coalescence de micro-arrachements locaux. Par la suite, Mouginot et al. proposent un mécanisme de formation des rides basé sur la fissuration du matériau [47, 48]. Enfin, Genin [49] propose plus tard un scénario d'évolution et d'auto-entretien des faciès d'usure avec rides : après l'apparition des rides, des languettes se créent en crête de rides et s'enroulent en rouleau jusqu'à une taille critique (diamètre entre 20 et 40 micromètres), puis le rouleau est arraché partiellement ou entièrement et laisse place à une ride de base qui pourra donner naissance à une nouvelle languette.

### 2.1.4.2. Rouleaux

Les rouleaux d'usure sont des débris très adhérents à la surface usée (troisième corps.) Reznikovskii [50] et Uchiyama [51] ont montré que les rouleaux se forment au-delà d'un seuil critique de pression de contact et de vitesse de glissement. Leur apparition est facilitée dans le cas de matériaux à dureté, élongation et contrainte à rupture basses.

## 2.2. Etude expérimentale : influence de la dispersion sur l'usure

Cette partie se focalise sur l'influence de la dispersion sur les propriétés en usure. Pour cela et comme il a été vu au Chapitre IV et au paragraphe 1.2.1, la dispersion a pu être modulée en changeant :

- **Le procédé** : passage par la voie MasterBatch (MB) comparée à la voie One Pot (OP.) On change la dispersion sans changer l'interface.
- **La température de mélangeage** pour des mélanges silice-TESPT. Une augmentation de la température conduit à une amélioration de la dispersion.

Concernant les propriétés, pour chacune des séries de mélanges, l'amélioration de la dispersion entraîne, comme attendu (Chapitre V) :

- Une **diminution de l'effet Payne** (par diminution notamment de  $G'_0$ ),
- Une **amélioration des propriétés mécaniques aux grandes déformations**,

### 2.2.1. Changement de la dispersion par le procédé : One Pot vs Masterbatch

Les mélanges ENR chargés 55phr silice Z1085-C8 OP ou MB (série A) sont étudiés dans cette partie.

#### 2.2.1.1. Etat de dispersion, propriétés viscoélastiques et mécaniques

Leur état de dispersion ainsi que leurs propriétés viscoélastiques et mécaniques sont rappelés dans le Tableau VI-5, le Tableau VI-6 et la Figure VI-29. Le MB présente un plus faible effet Payne, par diminution du  $G'_0$ . De plus, malgré des propriétés de traction proches, on note une **augmentation de la contrainte et de la déformation à la rupture et l'indice de renfort  $IR^1$  est un peu plus élevé ( $IR(OP)=4.8 - IR(MB)=5.3$ ).** En outre, l'amélioration de la dispersion entraîne une **diminution de la dureté Shore A** de plusieurs points. **La dureté Shore A semble être corrélée au module  $G'$  aux petites déformations, plus faible dans le cas du OP.**

---

<sup>1</sup>  $IR$  : indice de renfort, définit par  $M_{vrai,300}/M_{vrai, min}$  avec  $M_x$ : module sécant vrai à  $x\%$  de déformation ( $\sigma_{vrai}/\epsilon$ )

Tableau VI-5. Influence du procédé (OP ou MB) sur l'état de dispersion. Systèmes ENR 55phr Z1085 C8

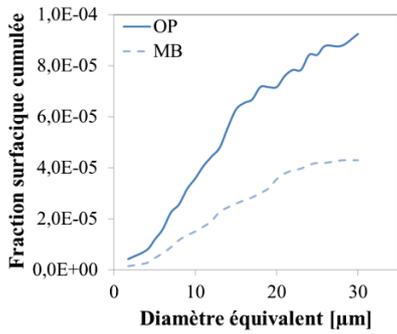
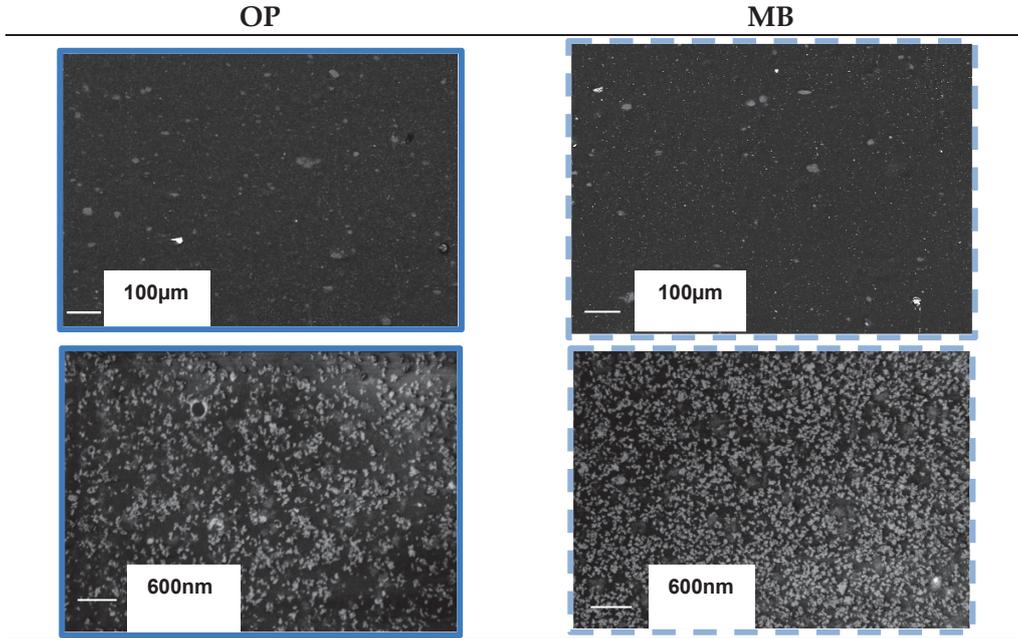
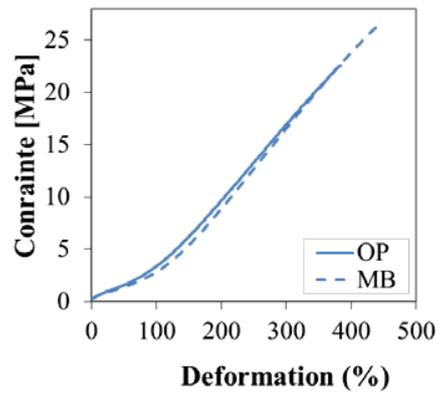
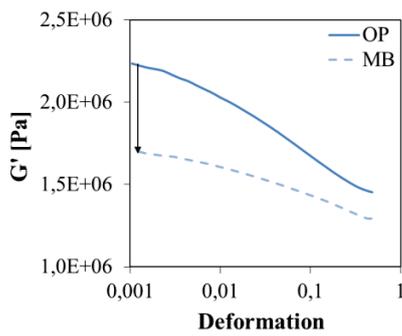


Figure VI-28. Influence du procédé OP ou MB sur la macrodispersion via la fraction surfacique cumulée. Système ENR 55phr Z1085 C8 OP ou MB



(a)

(b)

Figure VI-29. Influence de la dispersion sur l'effet Payne (a) et la traction (b.) Systèmes ENR 55phr Z1085 C8 OP ou MB

Tableau VI-6. Influence du procédé (OP ou MB) sur la dureté Shore A

OP	MB
60	56

### 2.2.1.2. Comportement en usure

Cinq échantillons ont été testés pour chaque formulation, afin de s'assurer de la reproductibilité de la mesure et évaluer la dispersion des résultats. **L'échantillon MB présente une plus faible perte de masse** que le mélange OP, tout en ayant un **coefficient de frottement  $\mu$  défini comme  $\mu = \frac{F_T}{F_N}$  légèrement supérieur** (Figure VI-30 (a) et (b)) et ce, **malgré une plus faible dureté**. Cette meilleure performance en usure pourrait être liée à l'amélioration des performances aux grandes déformations en traction. Enfin, contrairement aux prédictions de la loi phénoménologique d'Archard (VI-11), la dureté n'est pas le paramètre prédominant ici sur la résistance à l'usure par glissement.

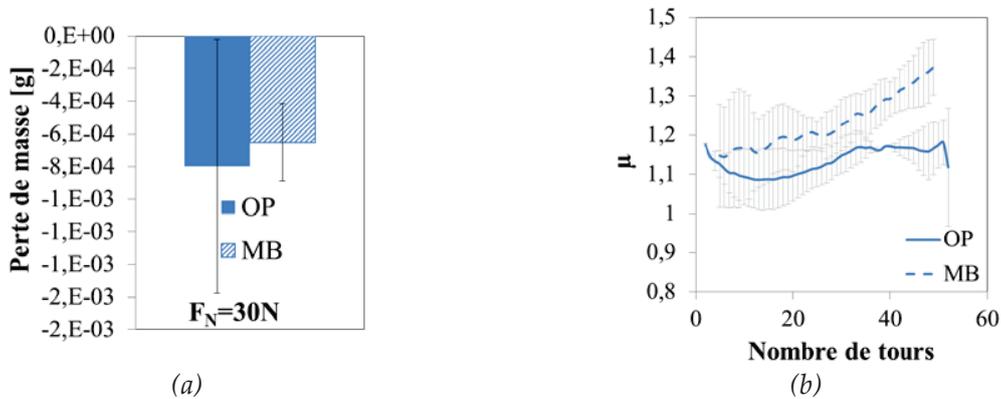


Figure VI-30. Influence de la dispersion sur la perte de masse(a) et le coefficient de frottement  $\mu = \frac{F_T}{F_N}$  (b). Systèmes ENR 55phr Z1085 C8 OP et MB

### 2.2.1.3. Faciès d'usure

Les faciès d'usure ont été observés post-mortem par microscopie numérique (Figure VI-31) : la présence de rides est observée. L'endommagement est sévère pour les deux matériaux mais notre étude ne nous permet de mettre en évidence de différence entre les deux faciès. Cependant, notre étude ne nous permet pas de différencier les faciès de rupture des deux mélanges.

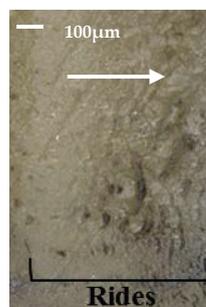


Figure VI-31. Faciès d'usure de l'ENR 55Z1085 C8 OP (30N). La flèche indique le sens de glissement

### 2.2.2. Changement de la dispersion par la température de tombée

Les mélanges NR 55phr Z1165 TESPT (2 températures de tombée) testés en propagation de fissure en fatigue dans le paragraphe 1.2.1 sont maintenant testés en usure (Figure VI-30.) Leurs propriétés ont été présentées Figure VI-11 et leur dureté Tableau VI-7.

L'amélioration de la dispersion, via la température de mélangeage, entraîne à nouveau une **diminution de la dureté**, associée à une baisse du module  $G'$  (Figure VI-11.) Notons que l'augmentation de la température n'a pas engendré de sur-réticulation (Tableau VI-7), comme on aurait pu le craindre. **Le mélange  $T_{\text{tombée}}=173^{\circ}\text{C}$  présente la plus faible perte de masse en usure.** Ceci est à nouveau associé à de plus importants modules en traction, pour une déformation donnée. On n'observe **pas de différence de coefficient de frottement  $\mu$  entre les deux matériaux.** A nouveau, la dureté n'est pas le paramètre d'ordre un sur le contrôle de la résistance à l'usure par glissement. Le faciès d'usure correspond toujours à des rides (Figure VI-32) et n'est pas différenciable entre les deux matériaux.

Tableau VI-7. Influence de la température de tombée sur la dureté Shore A et la densité de réticulation (mesurée en RMN du proton), pour les mélanges NR 55phr Z1165 TESPT

	$T_{\text{tombée}}=143^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{tombée}}=173^{\circ}\text{C}$
Dureté Shore A	66	63
Densité de réticulation $\nu$ ( $\times 10^4$ ) [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	1.891	1.896

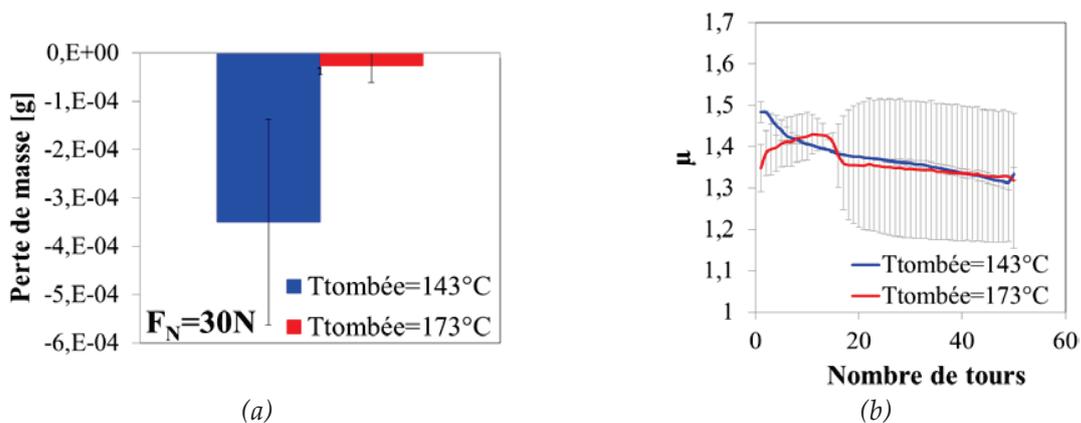


Figure VI-32. Influence de la température de tombée sur la perte de masse (a) et le coefficient de frottement  $\mu = \frac{F_r}{F_N}$  (b)

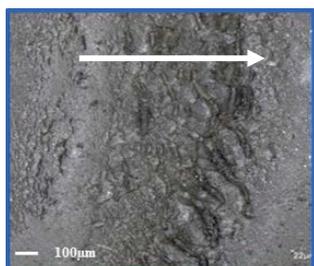


Figure VI-33. Faciès d'usure du NR 55phr Z1165-TESPT  
 $T_{\text{tombe}}=143^{\circ}\text{C}$  (30N). La flèche indique le sens de glissement.

### 2.3. Bilan de mesures d'usure

Les deux couples de matériaux testés confirment une tendance commune : l'amélioration de la dispersion, associée à de meilleures propriétés en traction, entraînent une diminution de l'usure, et ce, malgré une diminution de la dureté qui ne peut plus être considéré comme le paramètre prédisant le taux d'usure, si les différences de dureté restent faibles.

## Conclusion du chapitre

L'influence de la dispersion a été étudiée sur les propriétés de propagation de fissure en fatigue et usure par glissement.

### 1. Fatigue

Malgré des propriétés viscoélastiques et mécaniques bien différentes, nous n'avons pas pu mettre en évidence de comportement notablement distinct en fatigue avec notre dispositif expérimental entre les deux matériaux aux états de dispersion légèrement différents. Afin de mieux comprendre ce résultat, d'autres paramètres matériaux (taux de charge, nature de la charge, taux de réticulation) ont été testés. Hormis les matériaux sous réticulés qui se distinguent par une vitesse de propagation plus faible, les autres paramètres matériaux ne font varier que très peu la vitesse de propagation de fissure en fatigue. Notre dispositif expérimental ne nous permet pas de mettre en évidence d'écarts entre les matériaux. Seuls les faciès de rupture, différents selon les interfaces charges-matrice, semblent être le signe d'un comportement différent selon les matériaux, face à la propagation de fissure en fatigue. En particulier, la présence de branchements dans la fissure pourrait permettre de retarder l'apparition du seuil de propagation catastrophique de la fissure, permettant d'atteindre des déformations plus importantes (cas du C8.)

### 2. Usure

L'amélioration de la dispersion conduit à :

- Une diminution de la dureté du matériau, que nous associons à la diminution du module élastique  $G'$ ,
- Une amélioration des propriétés en traction
- Une amélioration de la résistance à l'usure.

Contrairement aux prédictions prévues par les lois phénoménologiques type loi d'Archard, la **dureté n'est pas le paramètre d'ordre un lorsque les différences de dureté sont relativement faibles.**

Le mécanisme d'amélioration de la résistance à l'usure mériterait d'être clarifié. Il pourrait provenir de l'amélioration des propriétés en traction mais avec nos deux couples de matériaux testés, le rôle de la contrainte ou de la déformation à la rupture n'a pas pu être déterminé.

Enfin, les propriétés ultimes de propagation de fissure en fatigue et d'usure ne présentent pas la même sensibilité à la variation de la dispersion : les mêmes formulations NR 55phr Z1165- TESPT, dont on a fait varier la dispersion via la température de tombée présentent des différences de comportement en usure mais pas (ou peu) détectables en propagation de fissure en fatigue.

## Références bibliographiques

- [1] Griffith, A.A., *The phenomena of rupture and flows in solids*. Philosophical Transaction of the Royal Society of London, Series A, 1921. **221**: p. 163-198.
- [2] Rivlin, R.S. and A.G. Thomas, *Rupture of rubber. I. Characteristic energy for tearing*. Journal of Polymer Science, 1953. **10**(3): p. 291-318.
- [3] Maugis, D., *Subcritical crack growth, surface energy, fracture toughness, stick-slip and embrittlement*. Journal of Materials Science, 1985. **20**(9): p. 3041-3073.
- [4] Persson, B.N.J., et al., *Crack Propagation in rubber-like materials*. Journal of Physics : Condensed Matter, 2005. **17**: p. 1071-1142.
- [5] Irwin, G.R., *Analysis of stresses and strain near the end of a crack traversing a plate*. Journal of Applied Mechanics, Transactions ASME, 1948. **24**: p. 361-364.
- [6] Thomas, A.G., *Rupture of rubber, 5 : Cut growth in natural rubber vulcanizates*. Journal of Polymer Science, 1958. **31**(123): p. 467-480.
- [7] Lake, G.J. and P.B. Lindley, *The mechanical fatigue limit for rubber*. Journal of Applied Polymer Science, 1965. **9**(4): p. 1233-1251.
- [8] Lake, G.J. and P.B. Lindley, *Ozone cracking, flex cracking and fatigue of rubber. Part II : technological aspects*. Rubber Journal, 1964. **146**(11): p. 30-79.
- [9] Mars, W. and A. Fatemi, *Factors that affect the fatigue life of rubber: a literature survey*. Rubber Chemistry and Technology, 2004. **77**(3): p. 391-412.
- [10] Lindley, P.B., *Relation between hysteresis and the dynamic crack growth resistance of natural rubber*. International Journal of Fracture, 1973. **9**(4): p. 449-462.
- [11] Lindley, P.B., *Non-Relaxing Crack Growth and Fatigue in a Non-Crystallizing Rubber*. Rubber Chemistry and Technology, 1974. **47**(5): p. 1253-1264.
- [12] Trabelsi, S., P.A. Albouy, and J. Rault, *Stress induced crystallization around a crack tip in natural rubber*. Macromolecules, 2002. **35**(27): p. 10054-10061.
- [13] Kraus, G., *Structure-concentration equivalence in carbon black reinforcement of elastomers. III. Application to tensile strength*. Journal of Applied Polymer Science, 1971. **15**(7): p. 1679-1685.
- [14] Medalia, A.I., *Effect of carbon black on ultimate properties of rubber vulcanizates*. Rubber Chemistry and Technology, 1987. **60**(1): p. 45-61.
- [15] Dizon, E.S., A.E. Hicks, and V.E. Chirico, *The effect of carbon black parameters on the fatigue life of filled rubber compounds*. Rubber Chemistry and Technology, 1974. **47**: p. 231-249.
- [16] Auer, E.E., K.W. Doak, and I.J. Schaffner, *Factors Affecting Laboratory Cut-Growth Resistance of Cold SBR Tread Stocks*. Rubber Chemistry and Technology, 1958. **31**(1): p. 185-201.
- [17] Bennani, A., *Elaboration, comportement et durée de vie en fatigue du caoutchouc naturel renforcé silice*, Thèse de doctorat, Paris: Ecole des Mines de Paris, 2006, 275 pp.

- [18] Saintier, N., G. Cailletaud, and R. Piques, *Cyclic loadings and crystallization of natural rubber: an explanation of fatigue crack propagation reinforcement under positive loading ratio*. *Materials Science and Engineering A*, 2011. **528**(3): p. 1078-1086.
- [19] Bhattacharya, M., M. Maiti, and A.K. Bhowmick, *Tailoring properties of styrene butadiene rubber nanocomposite by various nanofillers and their dispersion*. *Polymer Engineering & Science*, 2009. **49**(1): p. 81-98.
- [20] Menon, A.R.R., et al., *Fatigue resistance of silica-filled natural rubber vulcanizates: comparative study of the effect of phosphorylated cardanol prepolymer and a silane coupling agent*. *Polymer International*, 2005. **54**(4): p. 629-635.
- [21] Ansarifar, A., et al., *Reinforcing Effect of Silica and Silane Fillers on the Properties of Some Natural Rubber Vulcanizates*. *Rubber Chemistry and Technology*, 2003. **76**(5): p. 1290-1310.
- [22] Ramier, J., *Comportement mécanique d'élastomères chargés, influence de l'adhésion charge-polymère, influence de la morphologie*, Thèse de doctorat Lyon: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004, 272 pp.
- [23] Coran, A.Y., *Vulcanization*, in *The Science and Technology of Rubber*, J.E. Mark, Erman, B., Eirich, F.R. , Editor. 2005. p. 321.
- [24] Cadwell, S.M., et al., *Dynamic Fatigue Life of Rubber*. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 1940. **12**(1): p. 19-23.
- [25] Fielding, J.H., *Flex Life and Crystallization of Synthetic Rubber*. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1943. **35**(12): p. 1259-1261.
- [26] Young, D.G., *Fatigue crack propagation in elastomer compounds : effects of strain rate, temperature, strain level and oxidation*. *Rubber Chemistry and Technology*, 1986. **59**(5): p. 809-822.
- [27] Munoz-Mejia, L., *Etude expérimentale des mécanismes d'endommagement par fatigue dans les élastomères renforcés*, Thèse de doctorat, Lyon: Université Claude Bernard - Lyon I, 2011, 245 pp.
- [28] Vieyres, A., *Influence of filler/polymer interface on reinforcement, strain induced crystallization and tear resistance in reinforced natural rubber* Thèse de Doctorat, Lyon: Université Claude Bernard - Lyon I, 2012, 283 pp.
- [29] Mars, W.V. and A. Fatemi, *Factors that affect the fatigue life of rubber : a literature survey*. *Rubber Chemistry and Technology*, 2004. **77**(3): p. 391-412.
- [30] Donnet, J.-B., Custodero, E., *Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers*, in *The science and technology of rubber*, J.E. Mark, B. Erman, and F.R. Eirich, Editors. 2005. p. 367-400.
- [31] Gabrielle, B., *Etude du renforcement et de la résistance à la propagation d'entaille dans les élastomères renforcés*, Thèse de doctorat, Lyon: Université Claude Bernard - Lyon I, 2010, 219 pp.
- [32] de Gennes, P.-G., *Fracture d'un adhésif faiblement réticulé*, in *Simple Views on Condensed Matter*. p. 431-436.
- [33] Beurrot, S., *Cristallisation sous contrainte du caoutchouc naturel en fatigue et sous sollicitation multiaxiale*, Thèse de Doctorat: Ecole Centrale Nantes, 2012, 168 pp.

- [34] Petitet, G., *Contribution à la compréhension des mécanismes élémentaires d'usure douce des élastomères chargés réticulés*, Thèse de Doctorat, Lyon: Ecole Centrale Lyon, 2003, 172 pp.
- [35] Thirion, P., *Caractères spécifiques du frottement du caoutchouc sur les solides*. 1973, Institut Français du Caoutchouc.
- [36] Michelin, *Le pneu : l'adhérence*, ed. S.d.T. Michelin. 2001. 1-93.
- [37] Coulomb, C.A., *Essai sur une application des règles de maximis et minimis à quelques problèmes de statique relatifs à l'architecture*, in *Mémoires de Mathématiques et de Physique*. 1773: Paris, Académie des Sciences. p. 343-382.
- [38] Persson, B.N.J., *On the theory of rubber friction*. *Surface Science*, 1998. **401**: p. 445-454.
- [39] Moore, D.F., *Friction and wear in rubbers and tires*. *Wear*, 1980. **61**: p. 273-282.
- [40] Moore, D.F., *The friction and lubrication of elastomers*. 1972, G.B.
- [41] Bartenev, G.M., Lavrentev, V.V., *Friction and Wear of Polymer*. Tribology Series. 1981, Amsterdam, The Netherlands: Elsevier.
- [42] Noordermeer, J.W.M.D., W. M., *Silica-filled rubber compounds*, in *Rubber Technologist's Handbook II*, J.R. White, S.K. De, and K. Naskar, Editors. 2009. p. 59-98.
- [43] Moore, D.F., *Abrasive wear*, in *Fundamentals of Friction and Wear*, D.A. Rigney, Editor. 1980, American Society of Metals, Metals Park
- [44] Archard, J.F., *Contact and Rubbing of Flat Surfaces*. *Journal of Applied Physics*, 1953. **24**(8): p. 981-988.
- [45] Schallamach, A., *Abrasion pattern on rubber*. *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1952. **28**: p. 256-266.
- [46] Bhowmick, A.K., *Ridge formation during the abrasion of elastomers*. *Rubber Chemistry and Technology*, 1982. **55**(4): p. 1055-1062.
- [47] Mougnot, R., *Crack formation beneath sliding spherical punches*. *Journal of Materials Science*, 1987. **22**(3): p. 989-1000.
- [48] Mougnot, R. and D. Maugis, *Fracture indentation beneath flat and spherical punches*. *Journal of Materials Science*, 1985. **20**(12): p. 4354-4376.
- [49] Genin-Blanchard, E., *Etude des mécanismes élémentaires d'usure des élastomères chargés réticulés*, Thèse de doctorat: Ecole Centrale Lyon, 2006, 130 pp.
- [50] Reznikovskii, M. and G. Brodskii, *Feature of the mechanism of abrasion oh highly elastic materials*. *Abrasion of rubber*, 1967: p. 14-22.
- [51] Uchiyama, Y., *Wear of rubber through roll formation*. *International Polymer Science and Technology*, 1985. **12**(6): p. 51-62.



## **Conclusion générale et perspectives**

Dans le contexte industriel de l'utilisation des élastomères renforcés silice pour l'application bande de roulement de pneumatique, ce travail de thèse avait pour objectif d'étudier l'influence de l'état de dispersion de la silice sur les propriétés viscoélastiques et mécaniques des élastomères renforcés. Pour ce faire, le premier objectif a été **l'identification et l'étude des leviers influençant la dispersion de la silice dans les élastomères**. Grâce aux différents états de dispersion obtenus, **l'influence de l'état de dispersion sur les propriétés viscoélastiques et en traction a été étudiée**, tout en tenant compte des interactions charges-matrices.

La caractérisation des états de dispersion a été réalisée par Microscopie Electronique à Balayage. Elle nous a permis d'observer les états de macro-dispersion (présence d'agglomérats) et de micro-dispersion (échelle de l'agrégat.) Cette dernière échelle a été caractérisée grâce à une méthode de microscopie développée lors de précédents travaux au laboratoire. Bien que cette observation 2D de la micro-dispersion présente des avantages vis-à-vis des caractérisations 3D notamment, nous avons mis en évidence la nécessité d'être vigilants face à la représentation d'un échantillon 2D en 3D.

### **Leviers permettant la modulation de la dispersion de la silice dans les élastomères**

La dispersion de la silice dans une matrice pouvant être vue comme la compétition entre les forces hydrodynamiques et de mouillage appliquées au système et les forces de cohésion des objets, nous avons cherché à identifier les différents paramètres pouvant influencer ces forces et les avons fait varier un à un. La densité de liens à rompre intervenant dans les forces de cohésion, nous avons montré le lien direct entre la **diminution de la compacité de la charge et l'amélioration de l'état de dispersion**, en comparant des silices sphériques à l'arrangement compact (voire cristallin) et des silices industrielles fractales. Nous l'avons illustré également sur deux silices industrielles différentes (dans tous les cas en comparant des chimies de surface proches.) La taille des particules intervenant également dans le nombre de liens à rompre par unité de volume, deux surfaces spécifiques ont été testées : la silice de  $80\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  se disperse moins bien que la silice à  $160\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , malgré, a priori, une densité de liens à rompre plus faible. Cette différence dispersion est associée à des couples de mélangeage beaucoup plus élevés pour la silice  $160\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ : le taux de cisaillement effectif semble dépendre de la quantité d'interface charge-matrice et pourrait également être le paramètre dominant expliquant ce résultat.

Les forces hydrodynamiques dépendant de la **viscosité du milieu**, le procédé MasterBatch permet de jouer sur ce paramètre de manière indirecte : sans changer la formulation, on montre la possibilité d'améliorer les macro et micro-dispersions par rapport à la voie One Pot.

Le changement des **interactions charges-matrice** permet également de moduler la dispersion. Il ne persiste **aucun agglomérat dans le NR, contrairement au SBR et à l'ENR**, quel que soit le traitement de surface de la silice. Nous avons vu que le mouillage n'était pas

l'unique paramètre à prendre en compte, d'autant plus que ce dernier aura toujours lieu étant donné la bien plus importante énergie libre de la silice par rapport aux élastomères. Nous avons bâti une interprétation phénoménologique de nos résultats en nous basant sur les approches utilisées dans l'étude de la dispersion des nano-argiles dans les polymères. Des **interactions**, mêmes faibles, mais **réparties tout au long d'une chaîne**, comme dans le cas de l'ENR et du SBR, pourraient **gêner la dispersion de la silice**, « **pontant** » les **agrégats entre eux**, au sein d'un agglomérat. Au contraire, des **interactions plus localisées**, comme c'est le cas dans le NR avec ses quelques « clusters polaires » répartis dans son réseau pourraient ne pas gêner les mécanismes de dispersion. Le traitement de la silice par un agent de recouvrement améliore la dispersion dans les matrices NR et SBR. Cela pourrait être attribué à la diminution de l'énergie interfaciale entre la silice et la matrice qui faciliterait la dispersion lors du mélangeage et limiterait également la réagglomération. Cependant, le paramètre de mouillage n'étant pas suffisant pour expliquer la dispersion, **l'ajout de C8** dans le SBR pourrait permettre de **diminuer la densité d'interactions silice-matrice et limiter les mécanismes de pontage** des agrégats entre eux, selon l'hypothèse précédente. Dans le cas du **SBR**, **le couplage prématuré entre le TESPT et la matrice** lors du mélangeage pourrait également contribuer à **ponter les agrégats** entre eux au sein d'un agglomérat, expliquant la mauvaise dispersion obtenue et sa détérioration en comparaison avec l'utilisation du C8.

### **Influence de l'état de dispersion sur les propriétés viscoélastiques et mécaniques**

L'influence des états de dispersion sur les propriétés viscoélastiques et mécaniques des élastomères chargés a été étudiée. L'étude du renfort en fondu aux petites déformations (mélanges crus,  $T_{\text{test}}=100^{\circ}\text{C}$ ) a ensuite été comparée au renfort à l'état réticulé, à  $T_{\text{test}}=40^{\circ}\text{C}$ . On mesure à l'état fondu un renforcement que l'on peut qualifier de géométrique (réseau de charge ou influence du polymère occlus.) Les renforcements aux deux états de l'élastomère et aux deux températures étant du même ordre de grandeur, **la majorité du renforcement à l'état réticulé à 40°C semble être donné par ce renforcement géométrique**. Ce dernier est sensible à l'état de dispersion : une **amélioration de la dispersion, à iso-formulation permet de diminuer le module linéaire** de manière systématique. Le renforcement plus important avec la silice Z1165 en comparaison avec la Z1085 et ce malgré une meilleure dispersion de la Z1165 pourrait être dû à la contribution d'un **réseau charge-polymère** (polymère modifié par la présence de la charge.) Cet effet serait d'autant plus marqué que le nombre de particules et la distance entre charge serait petite ce qui pourrait permettre la percolation des zones de polymère modifié. Le renforcement à l'état réticulé semble notamment sensible à l'état de réticulation de la matrice, nous revenons sur les conclusions obtenues à l'état fondu. L'utilisation d'un agent de recouvrement C8 permet de moduler la dispersion par rapport à la silice C0 : les propriétés viscoélastiques sont en accord avec le changement de dispersion (diminution du  $G'$  si amélioration de la dispersion.) La **différence de nature des interactions charges-matrice pourrait entrer en jeu dans le renforcement**. L'utilisation d'un

**agent de surface pourrait limiter les phénomènes d'adsorption/désorption** de la chaîne de polymère en surface de la silice : la formation d'une couche de polymère immobilisée et la création d'un réseau polymère-charge participant au renforcement du matériau seraient alors limités. Avec l'amélioration de la dispersion, la **diminution du renforcement par réseau de charges-charges et volume occlus est en compétition avec l'augmentation du nombre de particules et la création d'un réseau charge-polymère**. Enfin, l'étude du renforcement en fonction de la température laisse également supposer une contribution autre que l'aspect géométrique dû à la répartition spatiale des charges dans le renforcement.

**L'amélioration de la dispersion permet une augmentation des modules en traction aux grandes déformations**. Nous attribuons ce phénomène à **l'effet d'amplification des déformations et à un effet de gêne stérique des charges**, qui pourraient être plus marqués et moins progressifs en cas de bonne dispersion, par l'absence de grandes distances entre charges. L'amélioration des modules avec la dispersion est d'autant plus prononcé que les liaisons silice-matrice sont fortes : cela est attribué à un meilleur transfert de contraintes à l'interface charges-matrice. A nouveau, la contribution des interactions charges-matrice face à la contribution de l'état de dispersion est difficile à quantifier.

### **Illustration de l'influence de l'état de dispersion sur deux propriétés applicatives pour les pneumatiques : la propagation de fissure en fatigue et l'usure.**

L'influence de la dispersion sur les propriétés de propagation de fissure en fatigue et usure a été étudiée. Les deux propriétés ultimes ne montrent pas la même sensibilité à l'état de dispersion de la silice. En propagation de fissure en fatigue, deux échantillons de caoutchouc naturel chargés silice, dont on a fait varier la dispersion ont été testés : les différences sont faibles, malgré des propriétés viscoélastiques et en traction bien différentes. Les autres paramètres matériaux testés (taux de charge, densité de réticulation, interfaces charges-matrice) présentent également peu de sensibilité à la dynamique de propagation de fissure : la variation de dispersion semble être un paramètre trop fin pour être mis en évidence par notre test, d'autant plus que la dynamique de propagation de fissure montre une faible dépendance vis-à-vis des autres paramètres matériaux testés. Nous pouvons tout de même remarquer que la nature de l'interface charge matrice n'a pas d'influence sur la dynamique de propagation de la fissure mais permet de décaler le seuil d'apparition de la rupture catastrophique vers de plus fortes valeurs de déformation. Cet effet pourrait être dû aux branchements de la fissure, plus nombreux dans le cas de la silice que pour le noir de carbone.

Dans un second temps, nous avons montré l'influence de la dispersion de la silice sur la résistance à l'usure. Deux couples de formulations de matériaux, dont on a fait varier la dispersion par le procédé de mise en œuvre (OP/MB et température de mélangeage), ont été testés. De manière systématique, le matériau avec la meilleure dispersion est celui qui est le plus résistant à l'usure, malgré une légèrement plus faible dureté. Contrairement à la

prédiction de la loi phénoménologique d'Archard, la dureté n'est pas le paramètre d'ordre un dans ce cas.

## Perspectives

L'étude des différents leviers permettant de moduler la **dispersion** a soulevé de nombreuses questions. De manière générale, le travail sur des systèmes modèles élastomères-silice sphérique permet de mieux contrôler les paramètres mis en jeu et offre des perspectives intéressantes. Le rôle de la surface spécifique lors de la dispersion de la silice, notamment sur le taux de cisaillement reste à clarifier. Il pourrait être intéressant de tester d'autres surfaces spécifiques et de s'assurer de leur caractère homothétique. L'étude des interactions charges-matrice sur la dispersion ouvre d'intéressantes perspectives, tant sur la compréhension des phénomènes de dispersion que d'un point de vue applicatif. L'utilisation d'élastomères fonctionnalisés en bouts de chaînes ainsi que la variation du taux de fonctionnalisation le long d'une chaîne (utilisation d'ENR ou de SBR plus ou moins fonctionnalisés) pourraient permettre d'avancer dans l'interprétation phénoménologique prenant en compte la densité de sites d'interactions. Via l'utilisation du procédé MasterBatch notamment, nous avons vu l'influence de la viscosité du milieu sur la dispersion. Le changement de la nature du polymère pouvant s'accompagner d'un changement de viscosité, il faudrait être particulièrement vigilant sur ce point. Toujours concernant l'influence de la densité charges-matrice sur la dispersion, l'utilisation d'un agent de couplage moins réactif que le TESPT ou au contraire un agent de couplage non soufré dans la matrice SBR pourraient apporter des clés de compréhension concernant le comportement du TESPT pendant le mélangeage et son impact négatif sur la dispersion. De la même manière, le cas du NR mérite d'être approfondi : l'utilisation de polyisoprène ou de caoutchouc naturels avec plusieurs taux de protéines pourrait nous apporter des éléments de compréhension quant au rôle des « clusters polaires » et des sites d'interactions localisés dont nous supposons l'influence sur la dispersion.

Nous avons vu que le **renforcement aux petites déformations** à 40°C semblait provenir principalement d'une contribution géométrique des charges mais nous n'avons pas exclu une autre contribution à plus faible température. Des mesures plus approfondies du comportement proche de Tg pourraient nous apporter des clés de compréhension vis-à-vis d'un éventuel changement d'état du polymère autour de la charge. L'étude des propriétés viscoélastiques et en **traction aux grandes déformations** a également soulevé la question des interactions charges-matrice : l'étude de l'endommagement après traction pourrait apporter des réponses, notamment entre les systèmes C0 et C8 dans le SBR. Enfin, en traction aux grandes déformations, nous avons notamment attribué les modules plus importants des systèmes MasterBatches à l'effet d'extensibilité limite des chaînes : l'étude de la conformation des chaînes sous traction pourrait nous apporter des informations intéressantes. De même, l'effet de réorganisation du réseau de charge pourrait également être suivi par des méthodes de diffusion des rayons X.

De manière générale, les mécanismes de propagation de fissure en fatigue et d'usure méritent d'être clarifiés, l'étude se voulant illustrative.

Concernant l'influence de la dispersion sur la propagation de fissure en fatigue, il serait tout d'abord intéressant de tester des systèmes dont les différences morphologiques sont plus flagrantes. Ces états pourraient être obtenus dans d'autres matrices que le NR. Si l'élastomère n'est pas cristallisable, l'étude des autres paramètres (taux de charge, interface charge-matrice, réticulation) sur la dynamique de propagation de fissure pourrait apporter d'autres information sur les mécanismes de fracturation. La compréhension des mécanismes de branchement de fissure semble également essentielle, puisque ces branchements pourraient être un levier permettant de retarder l'apparition de la rupture catastrophique. Ce travail pourrait être possible par un suivi local de la propagation de fissure.



---

## Résumé : Influence de la dispersion de la silice sur les propriétés viscoélastiques et mécaniques des élastomères renforcés

---

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de l'état de dispersion de la silice sur les propriétés viscoélastiques et mécaniques des élastomères chargés silice pour l'application pneumatique. En effet, il est montré qu'une grande partie de la résistance au roulement dépend de la dissipation d'énergie de l'élastomère chargé. De plus, les propriétés mécaniques pourraient intervenir dans les propriétés ultimes telles la propagation de fissure en fatigue et l'usure : l'étude de ces différentes propriétés est donc primordiale.

La première partie s'attèle donc à l'**identification des leviers pouvant moduler la dispersion de la silice dans les élastomères**. La dispersion pouvant être vue comme la compétition entre les forces de cohésion des charges et les forces appliquées au système pour les rompre, ces paramètres ont été étudiés de manière systématique. Enfin, l'influence des interactions silice-matrice est abordée (modification de l'état de surface de la silice, nature de l'élastomère) : le nombre d'interactions silice-élastomère par chaîne de polymère pourrait intervenir dans les mécanismes de dispersion.

Dans la seconde partie, **l'influence de ces différents états de dispersion sur les propriétés viscoélastiques et mécaniques est discutée**. L'amélioration de la dispersion à iso-formulation permet de diminuer le module élastique linéaire dans le domaine linéaire et entraîne une augmentation des modules aux grandes déformations en traction. Concernant l'étude des propriétés ultimes, notre dispositif expérimental n'a pas permis de mettre en évidence, sur les formulations testées, d'influence de la dispersion sur la dynamique de propagation de fissure en fatigue. En revanche, l'amélioration de la dispersion entraîne une amélioration de la résistance à l'usure et ce malgré une diminution de la dureté.

---

### Abstract: Impact of silica dispersion on viscoelastic and mechanical properties of filled elastomers

---

Filled elastomers are used in tread tires. It has been demonstrated that most of rolling resistance of tires is due to filled elastomer energy dissipation. In that way, understanding viscoelastic properties of these materials is a key point. Then, filled elastomer behavior at high deformations may be involved in ultimate properties of tire application such as fatigue crack propagation and wear. **The aim of this work is to study the impact of silica dispersion on viscoelastic and mechanical properties of filled elastomers.**

First, **levers impacting silica dispersion are evaluated**. Dispersion of fillers can be considered as a competition between fillers cohesion forces and applied forces to the system to break them, these parameters have been studied methodically. Finally, the impact of silica-matrix interactions is studied, changing silica surface treatments or elastomer natures. The quantity of interactions possible per polymer chain between the silica and the elastomer may play a role in silica dispersion.

Secondly, the impact of silica dispersion on viscoelastic and mechanical properties is discussed. It is shown that increasing silica dispersion leads to a decrease of linear elastic modulus and an increase of reinforcement in tensile at high deformations. Finally, regarding ultimate properties, our experimental device on the selected formulations has not shown any impact of silica dispersion on fatigue crack propagation. Nevertheless, we observe a better wear resistance with increasing dispersion, despite the lower materials hardness.