

Impact du couplage charges / matrice sur les propriétés rhéologiques de nanocomposites silice / élastomère: application aux défauts volumiques d'extrusion

Marie Yrieix

► To cite this version:

Marie Yrieix. Impact du couplage charges / matrice sur les propriétés rhéologiques de nanocomposites silice / élastomère : application aux défauts volumiques d'extrusion. Matériaux. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSES035 . tel-01516704

HAL Id: tel-01516704 https://theses.hal.science/tel-01516704

Submitted on 2 May 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de l'université Jean Monnet

Ecole Doctorale EDSIS 488 Sciences, Ingénierie, Santé

Spécialité de doctorat : Discipline : Chimie et Sciences des Matériaux

Soutenue publiquement le 04/10/2016, par : Marie Yrieix

Impact du couplage charges/matrice sur les propriétés rhéologiques de nanocomposites silice/élastomère – Application aux défauts volumiques d'extrusion

Devant le jury composé de :

Oberdisse, Julian	Directeur de Recherche, Laboratoire Charles Coulomb	Président
Peuvrel Disdier, Edith	Chargée de Recherche, Mines ParisTech CEMEF	Rapporteur
Sotta, Paul	Directeur de Recherche, LPMA	Rapporteur
Diani, Julie	Directrice de Recherche, ENSAM PIMM	Examinatrice
Valtier, Michel	Docteur, Michelin Centre de Technologie Europe	Examinateur
Majesté, Jean-Charles	Professeur, Université Jean Monnet	Directeur de thèse

Remerciements

Ces quelques mots pour remercier ceux qui ont pu rendre ce travail possible et ont su faire de ces 3 dernières années une si belle aventure.

Pour commencer, je tiens à remercier les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Merci à Edith Peuvrel Disdier et Paul Sotta, rapporteurs de cette thèse, ainsi qu'à Julie Diani, Julian Oberdisse et Michel Valtier, membres du jury.

Merci à Christian Carrot, directeur du laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères de Saint Etienne, pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse dans de bonnes conditions.

Bien évidemment, je remercie sincèrement Jean-Charles Majesté pour avoir dirigé cette thèse. Merci pour ton aide précieuse, ta disponibilité, ta confiance et surtout ton engouement sans faille face aux résultats obtenus qui a su parfois contrer mon léger « pessimisme de l'exigence ».

Merci également à l'ensemble des acteurs, passés ou présents, du projet ANR ACTIVEE pour leur implication dans cette étude : Ahmed Allal, Claire Baritaud, Hugo Doméjean, Guillaume Foyart, Makha Ndao, Marie Rebouad, Michel Valtier, Bruno Vergnes et Miren Jugo Viloria. Merci pour toutes les discussions et réunions, toujours effectuées dans la bonne humeur, qui ont su rendre ces années si enrichissantes. Par la même occasion, je remercie également l'ANR pour avoir financé ce projet.

Un grand merci à Fernande Da Cruz Boisson pour son aide technique en RMN liquide, son investissement dans la caractérisation de mes échantillons mais également sa persévérance face à la quantification difficile des très faibles signaux étudiés. Mes remerciements vont également à Chantal Lorentz et Pierre Alcouffe pour les caractérisations respectives en RMN solide et en microscopie électronique en transmission.

Impossible de ne pas également remercier tous les membres du laboratoire IMP pour leur aide à la bonne réalisation de cette thèse, de par leur soutien ou leur aide technique, mais surtout de par leur bonne humeur. Merci donc à Benoit, Carole, Caroline, Claude, Corinne, Cyril, Fred B, Fred P, Gilles, Marlène, Nathalie, Rachida, Yvan et merci tout particulièrement à Melinda pour m'avoir soutenue jusqu'au bout.

Merci à l'ensemble des doctorants, post doc et ATER qui savent rendre ce laboratoire si vivant et accueillant : Alessandro, Gérald, Hana, Julien, Kedafi, Sirine, Teddy et Xiang.

Je tiens à remercier plus particulièrement mes chers collègues et amis du bureau 9 ; Amine et Benjamin qui ont déjà soutenu et les prochains, Olivier et Xavier, ainsi que, plus récemment arrivée, Ilhem. Merci pour tous ces bons moments passés ensemble et pour la bonne ambiance de notre bureau où il faisait bon de passer ses journées !

Ces remerciements touchent bientôt à leur fin, mais ils ne seraient être complets sans un énorme merci à Alix, Dalila et Fanny. Merci pour cette nouvelle amitié difficile à résumer en quelques mots. Vous avez su m'encourager à avoir confiance en moi et avez rendu ces 3 années inoubliables. Merci Dalila, petit chef « perfection », pour ta douceur et ton écoute. Merci Alix, ma partenaire de footing,

pour ta contagieuse bonne humeur et merci Fanny pour ton soutien (surtout face à la complexité de la rhéo !) ainsi que pour m'avoir entrainée dans l'enrichissante aventure de l'école doctorale.

Pour finir, un grand merci à ma famille pour votre soutien, votre aide et tous les précieux conseils que vous m'avez donnés lors de ces 3 dernières années et, bien évidemment, toutes les précédentes qui ont su me mener jusque-là. Une dernière mention spéciale à ma talentueuse « designer », ma sœur, pour ses nombreux coups de pouce artistiques : Merci !

Abréviations et nomenclature

<u>Produits</u>

- BR Polybutadiène (Butadiene rubber)
- OCTEO Triéthoxy(octyl)silane
- SBR Copolymère de styrène et butadiène (styrene butadiene rubber)
- TCB 1,2,4-Trichlorobenzène
- TESPT Bis-(triéthoxysilylpropyl) tétrasulfure

Techniques expérimentales

ATG	Analyse thermogravimétrique
CPMAS	Cross Polarization Magic Angle Spinning
DOSY	Diffusion Ordered Spectroscopy
НМВС	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HPDEC	High Power Decoupling
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation
MAS	Rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning)
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique à transmission
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SAXS	Diffusion des rayons X aux petits angles (Small-angle X-ray scattering)
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique

Constantes

- C Constante
- N_A Nombre d'Avogadro (mol⁻¹)
- R Constante des gaz parfait (J.mol⁻¹.K⁻¹)

<u>Variables</u>

γ	Déformation (pour cisaillement)	G'	Module de conservation (Pa)
$\dot{\gamma}$ Taux de cisaillement (s ⁻¹)		G"	Module de perte (Pa)
σ	Contrainte (Pa)	I	Intégrale
3	Déformation (pour élongation)	J	Complaisance (Pa ⁻¹)
Ë	Vitesse élongationnelle (s ⁻¹)	k	Constante de vitesse de la réaction
			(S ⁻¹)
ρ	Masse volumique (g.cm ⁻³)	k°	Facteur pré-exponentiel de la
			constante de vitesse (s ⁻¹)
φ	Fraction	m	Masse (g)
υ	Fraction de silane greffé (ou taux	М	Masse molaire (kg/mol ou g/mol)
	de silane greffé) (%)		
Ψ	Proportion « d'objets »	Mw	Masse molaire moyenne en masse
			(kg/mol)
τ	Taux mesuré par ATG (g/g _{sio2})	N	Nombre d'entités
η	Viscosité newtonienne (Pa.s)	n	Quantité molaire (mol)
η_{E}	Viscosité élongationnelle (Pa.s)	Р	Paramètre d'équivalence temps-
			température
Δm	Perte de masse (g)	р	Probabilité
λ_n	Temps de relaxation moyen en	Q	Débit massique (g/min)
	nombre (s)		
λ_w	Temps de relaxation moyen en	r	Rayon (m ou nm)
	masse (s)		
Ct-1	Tenseur de Finger	SHI	Indice de Strain Hardening
d	Densité ou diamètre (nm)	S _{spé}	Surface spécifique (m ² /g)
Ea	Energie d'activation (J.mol ⁻¹)		

Indices

200/700	de 200 à 700 °C	max	Maximal
ag	Agrégat	NR	Non réagi
Bu	Unité butadiène	р	Particule de silice
CA	Cluster d'agrégats	ph	Physisorbé
g	Greffé (chimisorbé)	r	Rupture
H2O←OH	Molécules d'eau issues de la	SiO ₂ s	Silice sèche
	condensation des hydroxyles		
i	Initial		

Table des matières

Intr	oductio	n générale	19
Cha	pitre 1	: Bibliographie	23
1	. Gér	néralités sur les pneumatiques	23
	1.1	Architecture du pneumatique	23
	1.2	Les principaux matériaux constitutifs de la bande de roulement	24
	1.3	Elaboration d'un pneu et propriétés attendues	25
2	. Mé	langes pour bande de roulement à base de silice	26
	2.1	Propriétés des SBR et BR	26
	2.2	Propriétés et structure de la silice	28
	2.3	Rôle et propriétés des silanes	30
3	. Cou	plage silice/élastomère	32
	3.1	Greffage de la silice par un agent de couplage ou de recouvrement	32
	3.2	Réaction des chaînes élastomères avec la silice	39
4	. Con	nportement rhéologique et mécanique des élastomères chargés silice	45
	4.1	Contributions aux propriétés rhéologiques des nanocomposites	45
	4.2	Caractérisations des interactions charges/charges aux petites déformations	47
	4.3	Caractérisations des nanocomposites sous grandes déformations	49
5	. Déf	auts d'extrusion	52
	5.1	Définition et origine des « défauts d'extrusion »	52
	5.2	Caractérisation des défauts et paramètres influençant leur apparition	54
6	. Con	clusion	55
Cha	pitre 2	: Matériels et méthodes	57
1	. Con	nposants des mélanges	57
	1.1	Les élastomères	57
	1.2	La silice	57
	1.3	Les agents de couplage et de recouvrement	58
2	. For	mulations et mélanges	59
	2.1	Mélanges modèles préparés en laboratoire	59
	2.2	Mélanges industriels	63
3	. Car	actérisation de la structure	64
	3.1	Analyses thermogravimétriques	64
	3.2	Etude RMN	66

	3.3	Mesure du taux d'élastomère lié	67
	3.4	Microscopie électronique	71
4	. Cara	ctérisation des propriétés rhéologiques	72
	4.1	Rhéologie dynamique	72
	4.2	Fluage	74
	4.3	Mesures en élongation	74
5	. Etuc	le des défauts volumiques	75
Cha	pitre 3 :	Caractérisation de la structure	77
1	. Cara	ctérisation du silane pur	77
	1.1	Evaluation de la distribution en soufre	77
	1.2	Stabilité thermique du silane	80
2	. Mis	e en évidence des réactions présentes au sein des mélanges	80
	2.1	Caractérisation de la réaction silice/silane par RMN solide	80
	2.2	Etude des interactions élastomère/silane	85
	2.3	Caractérisation du greffage silane/élastomère	89
3	. Déte	ermination des taux de greffage	92
	3.1	Quantification du greffage par déconvolution	92
	3.2	Quantification du greffage après extraction du silane non greffé	93
	3.3	Modélisation de la cinétique de greffage	96
	3.4	Corrélation des taux de greffage aux conditions de mélangeage	98
4	. Expl	oitation des mesures de taux d'élastomère lié	102
	4.1	Comparaison des taux d'élastomère lié	102
	4.2	Mise en regard des résultats avec les taux de greffage	104
5	. Obs	ervations en microscopie électronique	106
6	. Con	clusion	109
Cha	pitre 4 :	Etude des propriétés rhéologiques des mélanges	111
1	Imp	act des agents de couplage ou de recouvrement	111
	1.1	Rhéologie dynamique	111
	1.2	Fluage	113
	1.3	Elongation	115
2	. Influ	ience de la température de tombée	117
	2.1	Rhéologie dynamique	117
	2.2	Fluage	117

2	2.3	Elongation	119
3.	Influ	ence de la vitesse de mélangeage	120
3	3.1	Rhéologie dynamique	121
3	3.2	Elongation	123
4.	Mod	lélisation de la compétition entre greffage et rupture	128
Z	1.1	Définitions et modèles considérés	128
Z	1.2	Détermination de la contribution thermique	131
Z	1.3	Détermination de la contribution de cisaillement	133
Z	1.4	Confrontation des contributions et détermination d'un « SHI théorique »	134
5.	Cond	clusion	137
Chapi	tre 5 :	Relation entre descripteurs rhéologiques et défauts volumiques	139
1.	Cara	ctérisation des défauts volumiques	139
2.	Com	paraison du bosselage aux descripteurs rhéologiques	142
2	2.1	Comparaison avec les spectres des temps de relaxation	142
2	2.2	Comparaison avec les descripteurs élongationnels	144
3.	Cond	clusion	146
Chapi	tre 6 :	Application de l'étude aux mélanges industriels	147
1.	Etud	le de la structure des mélanges industriels	147
1	l.1	Caractérisation des taux d'élastomère lié	147
1	L.2	Caractérisation des mélanges par RMN	148
2.	Cara	ctérisation des propriétés rhéologiques	150
2	2.1	Rhéologie dynamique	151
2	2.2	Elongation	151
3.	Eval	uation des défauts volumiques	153
4.	Cond	clusion	155
Concl	usion	générale	157
Référ	ences	bibliographiques	161

Table des Illustrations

Figures :

Figure 1 : Profilés des bandes de roulement extrudées avec défauts volumiques (gauche) et sans (droite)	19
Figure 2 : Représentation d'un pneumatique [2]	23
Figure 3 : Etapes de fabrication d'un pneu « tourisme » [2]	26
Figure 4 : Chaine de polybutadiène	27
Figure 5 : Structure chimique du SBR	27
Figure 6 : Evolution de la taille et de la morphologie de la silice [9]	28
Figure 7 : Groupements possibles en surface de la silice	29
Figure 8 : Structure modèle du TESPT	31
Figure 9 : Comparaison de la distribution en soufre du TESPT avant (■) et après 1 h à 140 °C (•)[22]	31
Figure 10 : Images MET de mélanges SBR /silice (35 pce) sans (a) et avec (b) TESPT [24]	32
Figure 11 : Observations MET des nanocomposites à 8,5 % vol de silice et %D3 de chaines SBR fonctionnalisée	es
[26]	33
Figure 12 : Modèle de représentation de la structure multi échelle de nanocomposites de silice [27]	34
Figure 13 : Réactions d'hydrolyse et de condensation d'un silane en surface de silices hydratées	35
Figure 14 : Réaction de condensation directe du TESPT sur un silanol [32]	35
Figure 15 : Pertes de masse pour une silice greffée par un agent de recouvrement (OCTEO) (a) et sa dérivée	
déconvoluée (b) [35]	37
Figure 16 : Structure schématique des configurations T et Q [39]	37
Figure 17 : Spectres RMN CP/MAS ²⁹ Si d'une silice non traitée (a) et d'une silice traitée avec du TESPT (b) [38]	38]
Figure 18 : Spectres IR obtenus pour le système silice hydratée/TESPT lors de l'augmentation de la températu	ıre
de 25 à 180 °C [32]	39
Figure 19 : Influence de la température de réaction sur la distribution et le nombre moyen de soufre (<sx>) de</sx>	es
chaines soufrées du TESPT en présence de squalène. Temps de réaction : 1 h [21]	40
Figure 20 : Efficacité de la réaction du TESPT (Si-69) et du TESPD avec le squalène en fonction de la	
température. Temps de Réaction : 1 h [21]	41
Figure 21 : Efficacité de la réaction du TESPT (Si-69) et du TESPD avec le squalène, en présence de ZnO/CBS et	t
de soufre, en fonction de la température. Temps de réaction : 1 h [21]	41
Figure 22 : Addition du 3-mercaptopropyltriméthoxysilane au polybutadiène [43]	42
Figure 23 : Greffage silice/élastomère pendant vulcanisation [44]	42
Figure 24 : Structure générale des molécules de bis(2-3-dimethyl-2-butene-1-yl) sulfure issues des réactions	
TME/soufre ou TME/TESPT [22]	44
Figure 25 : Variation des taux de cis et trans lors de la vulcanisation d'un polybutadiène à 433K [49]	45
Figure 26 : Contributions au module de cisaillement d'un mélange élastomère / noir de carbone (a) ou	
élastomère /silice (b) [52]	46
Figure 27 : Module de conservation G' en fonction de l'amplitude de déformation pour différents mélanges	
(A5 : SBR seul, A3 : SBR + silice + Dynasilan 3201, A6 : SBR + silice, A7 : SBR + silice + TESPT, A8 : SBR + silice +	
agent de recouvrement) [53]	47
Figure 28 : Modules de perte déterminés à 0,1 rad/s en fonction de la déformation pour un mélange SBR / sil	ice
(30 %m) et pour différents temps de mélangeage (de 2 à 25 min) [25]	48
Figure 29 : Modules de conservation et de perte déterminés pour un mélange SBR/silice (30 %m) malaxé à 13	30
°C pendant 2 à 50 min [25]	49
Figure 30 : Variation du module Ge (valeur du plateau de G' à basses fréquences) en fonction du temps de	
mélangeage pour un mélange SBR/silice (30 % m) [25]	49

Figure 31 : Courbes contraintes/déformation pour les mélanges SBR/silice/TESPT vulcanisé de 0 à 10 pce de	
TESPT [23]	50
Figure 32 : Influence de la température de tombée sur le module G' à grande déformation pour des mélanges	
silice/élastomère avec TESPT (♦) ou HTES (•) [54]5	51
Figure 33 : Variation de la viscosité élongationnelle d'un mélange PP/silicates sans (a) et avec compatibilisant	
(b) à différentes vitesses d'élongation (de 0,05 à 1 s ⁻¹) [56]	52
Figure 34 : Aspect d'un extrudât présentant un défaut de type « peau de requin » [62] 5	53
Figure 35 : Formation des défauts « peau de requin » en sortie de filière [61]	53
Figure 36 : Aspect d'extrudâts présentant des défauts de type « hélicoïdal » (a) et « chaotique » (b) [62] 5	53
Figure 37 : Courbes d'écoulement caractéristique d'un polymère linéaire (a) et d'un polymère ramifié (b) [62] 5	54
Figure 38 : Structure des molécules de TESPT (a) et d'OCTEO (b) 5	58
Figure 39 : Photographies de la chambre du mélangeur interne Rhéomix Haake 600 et des rotors contra-rotati	fs
5	59
Figure 40 : Schéma des différentes étapes pour l'élaboration d'un mélange6	50
Figure 41 : Variation de la masse de silice (initialement de 13.49 mg) lors d'une isotherme de 2h30 min à 200 °	С
suivie par une rampe en température jusqu'à 1100 °C 6	55
Figure 42 : Spectres Infrarouge de la silice pure et des résidus issus du mélange BR_20pce_ref_R155_50rpm	
solubilisé dans de l'acétate d'éthyle, du THF, du chloroforme, du toluène ou du TCB	58
Figure 43 : Modules de conservation et de perte du BR pur lors d'un balayage en temps à 100 °C (déformation	:
3 %, fréquence : 0,1 rad/s)	73
Figure 44 : Modules de conservation et de pertes du BR pur et du mélange BR_20pce_ref_R155_50rpm en	
fonction de la déformation (80 °C, 1 rad/s)	73
Figure 45 : Photographie du dispositif SER-HV	75
Figure 46 : Spectre ¹ H du TESPT pur (CDCl ₃ – 300 K). L'attribution des pics est reportée sur la représentation de	5
la molécule	78
Figure 47 : Déconvolution des triplets représentatifs des protons CH ₂ -S _x du TESPT pur	79
Figure 48 : Spectres RMN solide ²⁹ Si HPDEC (a) et CPMAS (b) du BR_20pce_sil_R170_50rpm (Groupements Q d	le
- 90 à - 120 ppm et groupements T autour de – 55 ppm) 8	31
Figure 49 : Spectres RMN solide (HPDEC) ²⁹ Si du TESPT pur (a) et de la silice de référence (b) 8	31
Figure 50 : Spectres RMN solide ²⁹ Si, HPDEC (a) et CPMAS (b) du BR_20pce_sil_R180_50rpm avec 15 pce de	
TESPT	32
Figure 51 : Spectre RMN solide ¹ H du BR_20pce_sil_R170_50rpm (zoom de 3 à 6 ppm) 8	32
Figure 52 : Spectre RMN liquide ¹ H du BR_20pce_sil_R170_50rpm (zoom de 3 à 6 ppm) 8	33
Figure 53 : Spectre ¹ H DOSY du mélange BR_sil15_R180_50rpm 8	35
Figure 54 : Spectres ¹ H du TESPT pur (a) et des mélanges BR_sil_R155_50rpm (b), BR_sil_R170_50rpm (c) et	
BR_sil_R180_50rpm (d) 8	37
Figure 55 : Distribution des aires de triplets des protons CH ₂ -S _x normalisées par l'aire du pic des protons CH ₂ -S	i,
en fonction de la température de tombée du mélange	37
Figure 56 : Spectres ¹ H des mélanges BR_sil_R180_50rpm (a) et BR_soufre_R180_50rpm (b) 8	38
Figure 57 : Spectres ¹³ C des mélanges BR_sil15_R180_50rpm (a) et BR_soufre_R180_50rpm(b) ainsi que du BF	R
pur (c). Les encadrés et flèches mettent en évidence les pics dus à la pré-réticulation. Les pics pointés par les	
flèches sont corrélés aux protons à 2,97 et 2,73 ppm 8	39
Figure 58 : Corrélation ¹ H/ ¹³ C HSQC (a) et HMBC (b) du mélange BR_sil15_R180_50rpm (les pointillés sont	
placés pour aider la lecture)	€1
Figure 59 : Attribution des signaux ¹ H et ¹³ C du TESPT greffé au chaine de BR via un pont monosulfure	€1
Figure 60 : Déconvolution du spectre ¹ H du mélange BR_sil_R180_50rpm	92

Figure 61 : Spectres ¹ H des mélanges BR_sil_R180_50rpm (a), BR_sil_R170_50rpm (b), BR_sil_R155_50rpm ((c),
après extraction du silane non greffé	94
Figure 62 : Spectre ¹ H du mélange SBR_sil_R180_50rpm après extraction du TESPT non greffé	95
Figure 63 : Modélisation cinétique du greffage du TESPT sur le BR (a) et sur le SBR (b) (les points ∎ et	
•représentent les taux de greffage expérimentaux tandis que les courbes correspondent au modèle cinétique	ue)
	97
Figure 64 : Courbes de mélangeage (T=f(t)) des mélanges BR/silice/silane tombés à 180, 170 ou 155 °C	99
Figure 65 : Courbes de mélangeage (T=f(t)) des mélanges BR/silice/silane tombés à 180 °C en fonction des	
vitesses de mélangeage (90, 50 et 10 rpm)	99
Figure 66 : Taux de greffage expérimentaux et courbes maitresses en fonction du paramètre d'équivalence	
temps-température	100
Figure 67 : Courbes de mélangeage (T=f(t)) des mélanges BR_20pce_sil_R180_50rpm et	
SBR_20pce_sil_R180_50rpm	102
Figure 68 : Observations MEB des mélanges BR_20pce_octeo_R155_50rpm (a), BR_20pce_sil_R155_50rpm	(b),
BR_20pce_sil_R180_10rpm (c), BR_20pce_sil_R180_90rpm (d) avec un grandissement de x 90	107
Figure 69 : Observations MET des mélanges BR_20pce_octeo_R155_50rpm (a), BR_20pce_sil_R155_50rpm	(b),
BR_20pce_sil_R180_10rpm (c), BR_20pce_sil_R180_50rpm (d) et BR_20pce_sil_R180_90rpm (e)	
(grandissement x 11500)	108
Figure 70 : Observation MET du mélange BR_20pce_sil_R155_50rpm (grandissement x 40000)	108
Figure 71 : Modules de conservation en fonction de la fréquence pour le BR pur et les mélanges	
BR_20pce_ref_R155_50rpm, BR_20pce_octeo_R155_50rpm et BR_20pce_sil_R155_50rpm (mesurés à 80 °C	C et
3 % de déformation)	112
Figure 72 : Complaisance de fluage en fonction du temps pour 3 échantillons du même mélange	
BR_20pce_octeo_R155_50rpm	114
Figure 73 : Complaisance de fluage en fonction du temps pour le BR pur et les mélanges	
BR_20pce_ref_R155_50rpm, BR_20pce_octeo_R155_50rpm et BR_20pce_sil_R155_50rpm	115
Figure 74 : Complaisance de fluage en fonction du temps pour le SBR pur et les mélanges	
SBR_20pce_ref_R155_50rpm, SBR_20pce_octeo_R155_50rpm et SBR_20pce_sil_R155_50rpm	115
Figure 75 : Viscosité élongationnelle en fonction du temps pour le BR pur et les mélanges	
BR_20pce_ref_R155_50rpm, BR_20pce_octeo_R155_50rpm et BR_20pce_sil_R155_50rpm	116
Figure 76 : Temps de relaxation moyens en nombre λ_n et en masse λ_w des mélanges à base BR en fonction c	Ju
taux de greffage du TESPT sur l'élastomère	117
Figure 77 : Complaisance de fluage pour le BR pur et les mélanges BR_20pce_sil_R155_50rpm,	
BR_20pce_sil_R170_50rpm et BR_20pce_sil_R180_50rpm	118
Figure 78 : Complaisance de fluage pour le BR pur et les mélanges BR_20pce_sil_R155_50rpm,	
BR_20pce_sil_R170_50rpm et BR_20pce_sil_R180_50rpm après gonflement dans du TCB	119
Figure 79 : Viscosité élongationnelle en fonction du temps pour le BR pur et les mélanges BR/silice/silane	
tombés à 155, 170 ou 180 °C	120
Figure 80 : Viscosité élongationnelle en fonction du temps pour le SBR pur et les mélanges SBR/silice/silane	
tombés à 160, 170 ou 180 °C	120
Figure 81 : Influence de la vitesse de mélangeage sur le paramètre d'équivalence temps-température pour l	es
mélanges à base de BR (a) ou SBR (b) tombés à 155, 160, 170 ou 180 °C	121
Figure 82 : Temps de relaxation moyens en nombre λ_n et en masse λ_w des mélanges à base BR en fonction o	Ju
taux de greffage du TESPT sur le BR et de la vitesse de mélangeage (0 à 90 rpm)	122
Figure 83 : Temps de relaxation moyens en nombre λ_n et en masse λ_w des mélanges à base SBR en fonction	du
taux de greffage du TESPT sur le SBR et de la vitesse de mélangeage (0 à 90 rpm)	123

Figure 84 : Comparaison de la viscosité élongationnelle du mélange BR_20pce_sil_R155_50rpm aux viscosités
3η ₀ (t) et η _{Lodge} (t) calculées à partir du spectre des temps de relaxation124
Figure 85 : Comparaison de la viscosité élongationnelle du mélange SBR_20pce_sil_R160_90rpm aux viscosités
$3\eta_0(t)$ et $\eta_{Lodge}(t)$ calculées à partir du spectre des temps de relaxation
Figure 86 : Contraintes à la rupture mesurées pour les mélanges à base de BR (a) et SBR (b) en fonction du taux
de greffage et de la vitesse de mélangeage
Figure 87 : SHI en fonction du taux de greffage pour des mélanges BR/silane préparés avec différentes vitesses
de mélangeage (0 à 90 rpm)
Figure 88 : SHI en fonction du taux de greffage pour des mélanges SBR/silane préparés avec différentes vitesses
de mélangeage (0 à 90 rpm)
Figure 89 : Schématisation d'un « objet » (silice/gomme liée) créé lors du mélangeage 129
Figure 90 : Schématisation des clusters d'agrégats au sein desquels les objets connectés se créent (renrésentés
nar les zones vertes)
Figure 91 : Exemples de percolations dans un réseau 2D (les croix représentent des sites connectés et les ronds
des sites vides/non connectés)
Figure 92 : Evolution de la proportion $y(n t)$ d'objets de taille n en fonction du taux de greffage
Figure 92 : Evolution de la proportion $\psi(n,t)$ d'objets de taille n'enfonction du taux de grenage
rigure 95. Evolution du nombre de connexions in par rapport au temps pour differentes valeurs initiales de $\Pi(0)$
$ = \frac{1}{4} $
Figure 94 : Comparaison des SHI experimentaux et « theoriques » ($C_s \phi_n + SHI_{OCTEO}$) pour les melanges a base
de BR
Figure 95 : Comparaison des SHI experimentaux et « théoriques » ($C_s * \phi_n + SHI_{OCTEO}$) pour les mélanges à base
de SBR
Figure 96 : Photographie du SBR pur extrudé sur la mini-extrudeuse à 80 °C et 60 rpm
Figure 97 : Ecarts types du bosselage en fonction des temps de relaxation moyens en nombre (a) et en masse
(b) des mélanges à base de BR143
Figure 98 : Ecarts types du bosselage en fonction des temps de relaxation moyens en nombre (a) et en masse
(b) des mélanges à base de SBR 143
Figure 99 : Ecarts types du bosselage en fonction des temps de relaxation moyens en nombre (a) et en masse
(b) des mélanges à base de BR et SBR 144
Figure 100 : Ecarts types du bosselage en fonction du SHI pour les mélanges élastomère/silice à base de BR (a)
et SBR (b)
Figure 101 : Ecarts types en fonction du SHI pour les mélanges à base de BR et de SBR 145
Figure 102 : Taux de greffage du mélange industriel SBR_sil_MI en fonction du paramètre d'équivalence P.
$Comparaison \ aux \ courbes \ maitresses \ \upsilon(P) \ déterminées \ pour \ les \ mélanges \ modèles \ à \ base \ de \ BR \ et \ de \ SBR \ . \ 149$
Figure 103 : Viscosités élongationnelles en fonction du temps pour les mélanges industriels 152
Figure 104 : Ecarts types du bosselage en fonction du débit d'extrusion mesurés pour les mélanges industriels.
La zone grisée met en évidence les écarts types étudiés dans la suite de cette partie
Figure 105 : Ecarts types du bosselage en fonction du SHI mesurés pour les mélanges industriels aux plus faibles
débits d'extrusion (entre 20 et 35 g/min) 154
Figure 106 : Ecarts types du bosselage en fonction des temps de relaxation moyen en nombre et en masse
mesurés pour les mélanges industriels aux plus faibles débits d'extrusion (entre 20 et 35 g/min) 154
Figure 107 : Schéma bilan des relations structure/propriétés rhéologiques et défauts volumiques mises en
évidence pour des mélanges élastomère/silice 160

Tableaux :

Tableau 1 : Propriétés des polybutadiènes en fonction du catalyseur utilisé [5, 6]	27
Tableau 2 : Caractéristiques des élastomères de styrène-butadiène synthétisés en émulsion (ESBR) ou en	
solution (SSBR) [5, 7]	28
Tableau 3 : Données physico-chimiques des BR et SBR utilisés	57
Tableau 4 : Données physico-chimiques de la silice	58
Tableau 5 : Données caractéristiques du TESPT et de l'OCTEO, fournies par Sigma-Aldrich	58
Tableau 6 : Masses de TESPT et d'OCTEO calculées pour le recouvrement total des silanols (6 à 8 OH/nm ²) pou	ır
20 pce de silice	61
Tableau 7 : Formulations à base de BR effectuées au mélangeur interne	62
Tableau 8 : Formulations à base de SBR effectuées au mélangeur interne	62
Tableau 9 : Formulations des mélanges élastomère/silane pour l'étude en RMN liquide	63
Tableau 10 : Les différents mélanges industriels étudiés 6	64
Tableau 11 : Conditions expérimentales des analyses RMN solide	66
Tableau 12 : Pourcentages des différents triplets déterminés par déconvolution du spectre ¹ H ou par mesures	
HPLC de Luginsland [21]	79
Tableau 13 : Taux de butadiène, de TESPT, d'éthanol et de fonctions éthoxy (totales) déterminés à partir des	
spectres ¹ H liquide et solide	84
Tableau 14 : Taux de greffage des mélanges élastomère/TESPT déterminés par déconvolution des spectres 1H	93
Tableau 15 : Taux de greffage des mélanges élastomère/TESPT déterminés après extraction du silane non	o.c
grene	30
rápetion de groffage du TESPT sur l'élastemère, neur les mélanges à base de PR et de SPR	1d 07
Teaction de grenage du TESPT sur l'élastomère, pour les mélanges à base de BR et de SBR	97 02
Tableau 17 : Taux d'élastomère lie mesuré sur les mélanges à base de SPD	72
Tableau 18 : Taux d'elastomère lle mésure sur les melanges à base de SBR	73
Tableau 19 : Taux de gremage sitane/elastomere determines à partir des analyses Rivin	J4
Tableau 20 : Nombre de chaines d'elastômere greffe par agregat de silice calcule pour les melanges à base de	05
BR et de SBR (20 pce de silice, 2,65 pce de LESPT)	72
Tableau 21 : Taux d'elastomère lle et temps de relaxation moyens en nombre et en masse pour le BR ou SBR	17
pur et les melanges de reference, avec OCTEO ou silane (mesures à 80° C et 3 % de deformation)	13
Tableau 22 : Constantes du modele rendant compte de la competition entre grenage et rupture des objets	а г
connectes pour les melanges a base de BR	35
Tableau 23 : Debits massiques de l'extrusion, écarts types et photographies des extrudats des melanges à base	e 40
ae SBR	40
Tableau 24 : Debits massiques de l'extrusion, écarts types et photographies des extrudats des melanges à base	9
ae BR	41
Tableau 25 : Taux d'elastomere lle mesures pour les melanges industriels	ŧδ
Tableau 26 : Temperatures de tombée, vitesses moyennes de melangeage pour T>140 °C et parametres	40
u equivalence temps-temperature des melanges industriels	+9 - 4
Tableau 27 : Temps de relaxation moyens en nombre (λ_n) et en masse (λ_w) pour les mélanges industriels 15	נ 1
Lablaau 28 : NHL déterminés neur les mélanges industriels	_ 7

Introduction générale

Le secteur des transports est très fortement dépendant des produits pétroliers et représente le premier émetteur de dioxyde de carbone en France. A l'échelle mondiale, l'IEA (International Energy Agency) estime en 2012, qu'en l'absence d'actions décisives, les émissions de gaz à effet de serre vont plus que doubler d'ici 2050. Face à cette situation critique, le développement de technologies innovantes est nécessaire afin de réduire la consommation énergétique. Dans ce but, la production de pneus à très basse résistance au roulement (grading A) trouve toute sa pertinence au regard de l'impact énergétique des pneus qui représente plus de 20 % de la consommation totale de carburant d'un véhicule. Michelin, un des leaders mondiaux du secteur du pneumatique, fut le premier manufacturier à développer le « pneu vert » en 1992, comprenant une bande de roulement composée d'élastomère et de silice. Cette nouvelle composition permet la réduction de la résistance au roulement, qui s'oppose à l'avancée du véhicule, tout en maintenant une bonne tenue de route et d'excellentes performances d'endurance.

Le développement des mélanges d'élastomère synthétique nanochargé de silice se heurte cependant à des problèmes de fabrication. Des défauts volumiques apparaissent sur les profilés lors de l'extrusion des mélanges, comme cela peut être observé en Figure 1. Ces instabilités volumiques ralentissent significativement l'industrialisation des bandes de roulement qui doivent alors être extrudées à faible vitesse pour éviter l'apparition de défauts. Afin de rester concurrentiel, dans un secteur en plein essor, il est donc primordial de diminuer sinon de supprimer ces contraintes de mise en œuvre qui freinent le développement de ces nouvelles technologies.



Figure 1 : Profilés des bandes de roulement extrudées avec défauts volumiques (gauche) et sans (droite)

Le projet ANR ACTIVEE « Analyse et Compréhension Transversale des Instabilités Volumiques des Elastomères nanochargés en procédé d'Extrusion », regroupe l'industriel Michelin et plusieurs partenaires académiques qui ont pour objectif de comprendre les causes d'apparition des défauts volumiques et de déterminer les liens entre la structure, les propriétés rhéologiques et les défauts volumiques créés lors de l'extrusion. Si de telles études ont déjà été menées dans le domaine des matériaux thermoplastiques, elles sont cependant quasi-inexistantes pour les élastomères chargés. Afin d'augmenter les connaissances sur l'origine des défauts observés et d'apporter des solutions relatives au procédé d'élaboration et à la conception de nouveaux matériaux, le projet étudie des matériaux « témoins » composés d'élastomère et de silice. Ces matériaux, dont la composition est

simplifiée, ont été réalisés à l'échelle laboratoire dans le cadre de cette thèse et à l'échelle semiindustrielle par le centre de recherche et de technologies de Michelin.

Le projet s'appuie sur les travaux de cette thèse mais également sur ceux du CEMEF, de l'IPREM et de Michelin. Ce dernier, détenteur du savoir-faire relatif à la fabrication des pneus, a élaboré et fourni les mélanges industriels étudiés. Sa contribution porte également sur la caractérisation des défauts volumiques dans des conditions industrielles. Le centre du CEMEF, de Mines ParisTech, s'intéresse quant à lui, aux conditions d'apparition des défauts en fonction du procédé d'extrusion. Cette étude a été menée sur les mélanges industriels réalisés par Michelin. Pour finir, l'institut de l'IPREM de l'université de Pau, est chargé de la modélisation des phénomènes à l'origine de l'apparition des défauts en regroupant l'ensemble des nouvelles connaissances acquises sur les mélanges élastomère/silice.

Cette thèse se concentre essentiellement à établir les relations structure/propriétés rhéologiques des nanocomposites élastomère/silice. La mise en évidence de ces relations est primordiale pour apporter des éléments de compréhension sur les causes d'apparition des défauts volumiques créés lors de l'extrusion des nanocomposites. Cette thèse porte principalement sur l'étude de mélanges modèles ne contenant qu'un élastomère, de la silice et un agent de couplage ou de recouvrement. Ces mélanges ont été réalisés au laboratoire IMP sur un mélangeur interne de petite dimension (70 cm³) permettant le contrôle des conditions de mélangeage. L'influence de ces conditions sur la structure et les propriétés rhéologiques a été étudiée grâce à l'élaboration d'une large de gamme de nanocomposites préparés à températures et vitesses de mélangeage variables. En fin de thèse, l'étude a été étendue, au-delà de l'ambition initiale, à la corrélation des relations structure/propriétés à l'apparition des défauts volumiques. Pour cela les mélanges modèles ont été extrudés chez Michelin et les défauts générés ont été mis en relation avec le comportement rhéologique déterminé pour chaque mélange.

L'ensemble de ce travail rapporté dans ce manuscrit s'organise en 6 chapitres.

Un premier chapitre bibliographique souligne les connaissances existantes sur les élastomères nanochargés relatives au couplage élastomère/silice et au comportement rhéologique de tels mélanges. Les propriétés des matériaux utilisés dans la composition des mélanges sont également présentées. Afin de mieux comprendre les défauts volumiques au cœur du projet ANR, une dernière partie s'intéresse aux défauts d'extrusion. Le chapitre 2 présente les différents mélanges élaborés et les méthodes de caractérisation de la structure, des propriétés rhéologiques et des défauts volumiques appliquées dans ce travail de thèse.

Les trois chapitres suivants s'intéressent successivement à la caractérisation de la structure, des propriétés rhéologiques et des défauts volumiques de ces mélanges. Ainsi, le chapitre 3 s'appuie sur des mesures de taux d'élastomère lié, des analyses RMN et des observations microscopiques pour caractériser les interactions élastomère/charges et la microstructure des mélanges. Le chapitre 4 présente les résultats obtenus par des caractérisations en viscoélasticité linéaire et en élongation. Ces résultats ont permis de proposer des descripteurs du comportement rhéologique des mélanges et de les relier à la structure précédemment caractérisée. Le chapitre 5 présente les défauts volumiques créés lors de l'extrusion des mélanges modèles sur une extrudeuse de laboratoire. Une première corrélation de ces défauts aux descripteurs rhéologiques y est décrite.

Pour finir, le dernier chapitre, initie l'application de l'étude, préalablement menée sur les mélanges modèles, aux mélanges industriels. La caractérisation de la structure et des propriétés rhéologiques des mélanges industriels a été réalisée en s'appuyant sur les méthodes de caractérisation mises en évidence sur les mélanges modèles. Ce chapitre 6 ouvre donc les perspectives de l'étude aux mélanges industriels plus complexes.

Chapitre 1 : Bibliographie

1. GENERALITES SUR LES PNEUMATIQUES

C'est à partir du milieu du 19^{ème} siècle que les premiers pneumatiques à base de caoutchouc ont été élaborés. En effet, en 1845, R.W. Thomson, invente un premier pneumatique gonflé à l'air, qui ne connait malheureusement aucun succès. Il faut attendre 1888 pour que l'invention du pneumatique gonflé connaisse un véritable essor grâce à J.B. Dunlop qui propose à son tour, un pneu gonflé à base de caoutchouc utilisé pour les roues des vélos. Le tube en caoutchouc était alors solidement collé à la jante et sa réparation en cas de crevaisons, très fréquentes à l'époque, nécessitait plusieurs heures de travail. En 1891, les frères Michelin déposent alors un brevet pour des pneumatiques démontables et équipent quelques années plus tard la première voiture attelée de pneumatiques. Au fil des années les pneus connaissent alors de nombreuses modifications afin d'améliorer leur adhérence, leur renforcement, le confort de leur utilisation ou encore leur impact environnemental. Aujourd'hui on compte plus de 200 matières premières entrant dans la préparation d'un pneumatique : des gommes, des renforts textiles et métalliques, ainsi que divers additifs [1, 2].

1.1 ARCHITECTURE DU PNEUMATIQUE



Figure 2 : Représentation d'un pneumatique [2]

Le pneumatique peut se décomposer en différentes parties (Figure 2), chacune devant répondre à un cahier des charges particulier :

- La bande de roulement : C'est elle qui assure le contact du pneu avec le sol. Elle est constituée d'un mélange de gommes, de charges renforçantes et d'autres additifs lui procurant une bonne résistance à l'abrasion et aux déchirures, ainsi qu'une bonne adhérence

sur différents sols. En 1992, Michelin a développé le premier pneu « vert » en remplaçant le noir de carbone utilisé dans la bande de roulement par des charges de silice. Cette innovation a permis la diminution de la résistance au roulement du pneumatique. Cette résistance, liée à la déformation du pneu, est l'une des forces qui s'oppose à l'avancement du véhicule. On considère qu'un cinquième du carburant pour un véhicule de tourisme est consommé par les pneus à cause de cette résistance au roulement [2]. Dans le contexte environnemental actuel de lutte contre le réchauffement climatique, sa réduction est donc un challenge important. La suite des travaux présentés dans cette thèse s'intéressera aux mélanges utilisés dans la bande de roulement.

- Les flancs: Ce sont les parties latérales du pneumatique, qui présentent une inertie mécanique réduite, une bonne résistance au choc et au frottement et doivent savoir se déformer de manière permanente.
- La carcasse : Ce sont les câbles métalliques et renforts textiles qui permettent le renforcement du pneu et limitent les déformations du pneu avec la vitesse. Aujourd'hui les carcasses dites « radiales » sont majoritairement utilisées dans les pneus. Ces carcasses sont composées d'une succession d'arceaux disposés chacun avec un angle de 90 °C par rapport au sens de roulement du pneu [1].

1.2 Les principaux materiaux constitutifs de la bande de roulement

Le pneu est majoritairement composé de gommes naturelle et synthétiques. Le caoutchouc naturel, obtenu par la transformation du latex issu de végétaux tels que l'hévéa, représente 40 % des gommes utilisées dans les pneus [2]. Il apporte de bonnes propriétés mécaniques et une bonne tenue aux basses températures. De nombreux élastomères synthétiques entrent également dans la composition du pneu tels que le polybutadiène (BR), le copolymère de styrène et de butadiène (SBR), le terpolymère d'éthylène-propylène-diène (EPDM) ou le copolymère de butadiène-acrylonitrile (NBR). Les caractéristiques et propriétés du polybutadiène et du SBR, qui sont essentiellement utilisés au sein de la bande de roulement du pneu, seront décrites dans la partie 2.1 de ce chapitre.

Des charges nanométriques, telles que le noir de carbone ou la silice, sont ajoutées à ces élastomères afin de renforcer le mélange. Ce renforcement peut être défini comme l'augmentation de la rigidité, du module, de l'énergie à la rupture ainsi que de la résistance au déchirement, à la traction, aux fissurations, à la fatigue et à l'abrasion [3]. L'impact de ces charges sur le renforcement du mélange dépend de plusieurs paramètres tels que la concentration, la taille ou les propriétés de surface de ces charges. Ces dernières apportent une bonne résistance à l'usure et au déchirement des mélanges. Le noir de carbone, utilisé industriellement dans les pneumatiques depuis 1915, est issu de la combustion ou de la décomposition thermique d'hydrocarbures. Représentant 25 à 30 % de la composition de la gomme, il est en grande partie responsable de la couleur du pneu [2]. Contrairement au noir de carbone, les charges de silice amorphe ne présentent pas d'affinité naturelle avec les chaines élastomères. Il est donc nécessaire lors de leur utilisation, d'ajouter un agent de couplage, tels que les silanes, pour lier les charges à la gomme. Les propriétés des charges de silices ainsi que celles des silanes seront développées dans les parties suivantes 2.2 et 2.3.

Des huiles ou plastifiants sont utilisés pour assurer une meilleure homogénéisation des mélanges et en faciliter la mise en œuvre en diminuant la viscosité du mélange. Ces huiles réduisent alors les coûts de production des mélanges par effet de dilution de la matrice élastomère.

Un agent de vulcanisation (ou de réticulation) est ajouté au mélange afin de créer des ponts chimiques entre les différentes chaines moléculaires et par conséquent apporter de l'élasticité au mélange. Le soufre, majoritairement utilisé à cet effet, permet de stopper l'écoulement du mélange par la création de ponts mono ou poly-sulfure entre les chaines d'élastomère. Un accélérateur de vulcanisation, tel que la diphénylguanidine, ainsi qu'un activateur de vulcanisation, tels que l'acide stéarique ou l'oxyde de zinc, permettent d'améliorer l'efficacité de cette réaction par l'augmentation de la cinétique de vulcanisation et en évitant la formation de cycles par les atomes de soufre [1].

Pour finir, des agents antioxydant et antiozonant peuvent être incorporés afin de limiter le vieillissement des mélanges et donc leur dégradation.

1.3 ELABORATION D'UN PNEU ET PROPRIETES ATTENDUES

Comme indiqué précédemment, un pneumatique doit posséder plusieurs propriétés telles qu'une bonne résistance à l'abrasion et au choc, de l'adhérence et une faible résistance au roulement. Pour répondre à ces attentes le choix des matériaux mais également les étapes d'élaboration sont essentiels. Une première étape consiste au mélange des différents constituants. Ce mélange s'effectue dans un « malaxeur géant » appelé mélangeur interne, dans lequel les différents ingrédients sont successivement introduits en commençant par l'élastomère. De nombreux paramètres, comme la température, la vitesse et la forme des rotors, ou encore les concentrations et les caractéristiques des ingrédients incorporés vont influencer la dispersion des constituants et jouer sur les propriétés obtenues. La dispersion des charges à une taille de quelques dizaines de nanomètres, ainsi que la distribution de ces dernières, sont dépendantes de cette étape de mélangeage [1, 4]. Une seconde étape de mélange a lieu sur un mélangeur à cylindres où les additifs pour la vulcanisation sont ajoutés à une température bien inférieure à celle du mélangeur interne afin d'éviter la vulcanisation prématurée du mélange. Cette réticulation a lieu à la fin de la chaine de fabrication du pneu ; une fois sa mise en forme effectuée [5]. Ces premières étapes de mélangeage permettent l'obtention de mélanges dits « crus » par opposition aux mélanges « vulcanisés ».

Une fois réalisés, les mélanges sont extrudés pour obtenir des profilés prêts à l'assemblage du pneu. C'est lors de cette étape, que des instabilités d'extrusion peuvent voir le jour, entrainant la perte de propriétés géométriques et mécaniques. Ces défauts d'extrusion, au cœur du projet ANR « ACTIVEE » dans lequel s'inscrit le présent travail, seront étudiés dans la partie 5.

Les différents profilés ainsi que les renforts textiles et métalliques sont ensuite assemblés sur un « tambour », cylindre rotatif dont les extrémités peuvent être rapprochées. La carcasse est rabattue aux extrémités autour des tringles qui permettent le maintien du pneu à la jante. L'assemblage permet l'obtention d'une ébauche de pneu, par la suite placée dans un moule pour sa cuisson. Cette étape permet la mise en forme finale du pneu ainsi que sa vulcanisation [1]. Les différentes étapes nécessaires à l'élaboration d'un pneu sont résumées en Figure 3.



Figure 3 : Etapes de fabrication d'un pneu « tourisme » [2]

2. MELANGES POUR BANDE DE ROULEMENT A BASE DE SILICE

2.1 PROPRIETES DES SBR ET BR

Le développement des caoutchoucs synthétiques s'impose au début du XXème siècle pour répondre à la pénurie de caoutchouc naturel engendrée par les périodes de guerre. Le polybutadiène fut l'un des premiers élastomères synthétiques élaboré en Allemagne via la polymérisation en solution du butadiène en présence de sodium, catalyseur de la réaction. Cet élastomère est alors industrialisé sous le nom de « Buna ». Il est alors suivi de peu par la production du copolymère de butadiènestyrène, appelé « Buna-S » [1].

Aujourd'hui, le polybutadiène peut être produit en solution à l'aide de différents catalyseurs de Ziegler-Natta tels que le néodyme (Nd), le cobalt (Co), le lithium (Li) et le titane (Ti) [6]. Le choix du catalyseur influence la structure et donc les propriétés de l'élastomère synthétisé. En effet, la polymérisation des molécules de butadiène peut mener à l'obtention de chaines de trans-1,4-polybutadiène, de cis-1,4-polybutadiène ou de 1,2-polybutadiène (Figure 4). Le taux des différents isomères dépend du catalyseur choisi comme le montre le Tableau 1.



Figure 4 : Chaine de polybutadiène

Catalyseur	Teneur en cis 1,4 (% ± 1 %)	Teneur en trans 1,4 (% ± 1 %)	Teneur en vinyl 1,2 (% ± 1 %)	Température de transition vitreuse (°C)
Néodyme	98	1	1	-109
Cobalt	96	2	2	-107
Titane	91-94	2-4	4	-105
Lithium	35	55	10	-93
Nickel	96-98	0-1	2-4	-107

Tableau 1 : Propriétés des polybutadiènes en fonction du catalyseur utilisé [5, 6]

Les polybutadiènes à forte teneur en cis-1,4 sont utilisés dans la fabrication des pneumatiques notamment en raison de leur faible température de transition vitreuse qui assure une bonne tenue du matériau aux basses températures, tandis que la structure de cet élastomère offre une bonne résistance à l'abrasion et une élasticité proche de celle du caoutchouc naturel.

Le copolymère styrène-butadiène, SBR, est majoritairement utilisé dans le domaine automobile pour l'élaboration des pneus et notamment ceux à résistance au roulement réduite [5]. Cet élastomère est synthétisé par polymérisation radicalaire en émulsion (ESBR) ou par polymérisation anionique en solution (SSBR), ce dernier mode de synthèse étant préféré pour l'élaboration des pneus. Il est composé d'unités styrène, généralement comprises entre 15 et 40 % selon l'élastomère, et d'unités butadiène réparties aléatoirement (Figure 5) [5]. La température de transition vitreuse du copolymère augmente avec le taux de styrène (Tableau 2).



Figure 5 : Structure chimique du SBR

	ESBR	SSBR	
Taux de styrène (%)	23-40	15-40	
Taux de vinyl (%)	15-20	7-55	
Température de transition	-50 à -20 °C		
vitreuse (°C)			

 Tableau 2 : Caractéristiques des élastomères de styrène-butadiène synthétisés en émulsion (ESBR) ou en solution (SSBR) [5, 7]

2.2 PROPRIETES ET STRUCTURE DE LA SILICE

2.2.1 Synthèse de la silice

La silice de précipitation, principalement utilisée dans le domaine des pneumatiques permet l'amélioration de la résistance à l'usure et la réduction de la résistance au roulement. Elle est préparée à partir des silicates, eux-mêmes obtenus à partir du sable. La réaction de précipitation des silicates par un acide et la réaction d'hydrolyse menant à la formation de l'acide silicique Si(OH)₄ sont présentées en Équation 1 [8].

 $Na_2SiO_3 + H_2SO_4 \rightarrow SiO_2 + H_2O + Na_2SO_4$ SiO_2 + 2H_2O \rightarrow Si(OH)₄ Équation 1

Les germes de silice sont alors formés par la polycondensation de l'acide silicique. Différentes étapes de croissance, d'agrégation et d'agglomération se succèdent ensuite (Figure 6). La croissance des germes de silice est pilotée par le pH du milieu qui impose la formation de particules élémentaires de petites tailles en milieu acide et de taille plus grande en milieu basique. Des liaisons siloxane, Si-O-Si, se créent par la suite entre les particules élémentaires, entrainant la formation d'agrégats. Ces agrégats ne peuvent pas être déstructurés par simple broyage ou dispersion en raison de la présence de liaisons chimiques fortes entre les particules. Les agrégats s'agencent par liaisons hydrogène ou de Van Der Waals, sous forme d'agglomérats. Ceux-ci peuvent être fractionnés lors du malaxage des composants en mélangeur interne. Pour obtenir un renforcement optimal du matériau, il est nécessaire de disperser les charges à l'échelle des agrégats.



Figure 6 : Evolution de la taille et de la morphologie de la silice [9]

2.2.2 Structure de la silice

La taille des particules, la surface spécifique ou encore la chimie de surface des charges sont des propriétés importantes influençant l'état de dispersion des charges et le renforcement des mélanges.

La surface spécifique permet de connaître l'aire de contact possible entre la charge et les chaines élastomère. Ainsi plus la surface spécifique de la silice sera élevée, plus les interactions élastomère/silice seront importantes et donc plus le renforcement sera conséquent. La surface spécifique est classiquement caractérisée par méthode BET ou CTAB, s'appuyant respectivement sur l'adsorption d'azote ou de bromure de cétylméthylammonium.

On retrouve deux types de groupements en surface de la silice : des ponts siloxane Si-O-Si et des silanols Si-OH. Dans la majorité des cas, les silanols participent à des réactions chimiques avec d'autres composés tels que les silanes. Néanmoins sous certaines conditions expérimentales les ponts siloxane peuvent également être réactifs.

Les silanols se présentent sous trois formes [10], aux réactivités distinctes, présentées en Figure 7 :

- des silanols isolés : fonction hydroxyle liée à un atome de silicium lui-même lié à 3 autres atomes d'oxygène ;
- des silanols géminés : deux fonctions hydroxyle liées à un même atome de silicium ;
- des silanols vicinaux (ou pontants) : silanols isolés qui de par la faible distance qui les sépare, interagissent ensemble via des liaisons hydrogène ;

Bien évidemment le taux des différents types de silanols et leur répartition en surface jouent sur la réactivité de la silice.



Figure 7 : Groupements possibles en surface de la silice

La concentration en hydroxyle dépend généralement de la nature de la silice étudiée. Elle peut être déterminée par différentes techniques ou calculs théoriques. On peut par exemple calculer le taux de silanols en considérant la surface spécifique et la distance moyenne entre deux atomes de silicium chacun lié à un silanol (distance de 5,0 Å) [11]. Des méthodes expérimentales permettent également la mesure du taux de silanols telles que la spectroscopie Infrarouge ou Raman ou bien le dosage des silanols en surface par des composés comme le trichlorure de bore, le diazométhane ou LiAlH₄ [12, 13]. Néanmoins, en raison de l'encombrement stérique engendré par le greffage de telles molécules, il n'est pas possible de doser une quantité de silanols supérieure à 2,5 OH/nm². Pour des quantités plus importantes, le taux d'hydroxyle en surface de la silice peut être déterminé par mesures thermogravimétriques (ATG) [14]. La condensation de 2 fonctions hydroxyle, avec l'augmentation de la température, entraine la libération d'une molécule d'eau et la formation d'un pont siloxane. Il est

alors possible de calculer la quantité de silanols à partir de la quantité d'eau libérée (Équation 2) [14]. Cette méthode soulève cependant la difficulté de bien séparer les phénomènes de déshydratation et de déshydroxylation qui conditionnent la quantité de OH mesurée [13]. Ainsi, on peut noter que les silices de précipitation présentent le plus grand nombre de silanols, généralement compris entre 7 et 10 OH/nm² [8, 15].

$$n_{OH} (mol) = 2 \times n_{H_2O} = \frac{2 \times \Delta m}{100 \times M_{H_2O}}$$
 Équation 2

Avec Δm la perte de masse mesurée (% m) et M_{H2O} la masse molaire de l'eau

A l'air ambiant et à l'équilibre, la surface de la silice est couverte de plusieurs couches d'eau adsorbée (physisorbée) et liées par liaisons hydrogène. L'obtention d'une surface de silice totalement déshydratée, par l'élimination de la couche d'eau physisorbée, nécessite alors un séchage à une température proche de 190/200 °C [10]. Au-delà de cette dernière température, les hydroxyles de surface commencent à se condenser entrainant la formation de liaisons siloxane et la libération de molécules d'eau. Zhuravlev [10] a proposé un modèle pour l'évolution de la surface de la silice en fonction de la température mettant ainsi en évidence différents paliers de température nécessaires aux étapes de déshydratation et déshydroxylation de la silice. Ce dernier phénomène se découpe en plusieurs étapes afin d'éliminer les différents types de silanols, en commençant par les silanols vicinaux [16]. L'ensemble des silanols est cependant totalement éliminé à partir de 1200 °C.

2.3 ROLE ET PROPRIETES DES SILANES

2.3.1 Définition et rôle des silanes

L'intérêt des silanes en tant qu'agent de couplage est apparu dans les années 1940 lors du renforcement des résines organiques par des fibres de verre [17]. Une nette amélioration de la tenue de ces composites, suite à l'ajout de silanes, a alors pu être observée. Depuis, les silanes ont suscité de plus en plus d'intérêt et leur domaine d'application est aujourd'hui très vaste.

Leur formule générale X-R'-Si-(OR)₃ leur permet de se fixer à la fois sur un substrat inorganique et sur un matériau organique [18]. En effet le groupement X de leur structure peut réagir avec une partie organique. Ce groupe peut être une fonction amine, vinyl, sulfure, etc. Les groupes « -OR » sont quant à eux des groupes hydrolysables alkoxy qui pourront se lier à un substrat inorganique.

Au sein des mélanges silice/élastomère, les silanes permettent le couplage des charges aux chaînes élastomère mais également l'amélioration de la dispersion des agrégats de silice. En effet, le greffage de silanes en surface de la silice entraine la suppression d'une partie des fonctions hydroxyle s'y trouvant. Or ces fonctions, de par les interactions hydrogène et de Van Der Vaals qu'elles induisent, sont responsables de la cohésion des charges (agglomérat). L'utilisation de silanes permet ainsi la

diminution de la polarité de la silice et diminue les interactions charges/charges qui s'opposent à la bonne dispersion de la silice.

2.3.2 Bis-(triéthoxysilylpropyl) tétrasulfure

Le bis-(triéthoxysilylpropyl) tétrasulfure, noté TESPT ou Si69, est le silane le plus communément utilisé dans la préparation des bandes de roulement et de façon plus générale dans les mélanges élastomères/silice [11, 19, 20]. Ce silane possède 6 fonctions éthoxy (CH₃CH₂O-) potentiellement réactives avec la surface de la silice et une chaine soufrée de 3,8 atomes de soufre en moyenne, réactive avec l'élastomère (Figure 8).



Figure 8 : Structure modèle du TESPT

Le TESPT est composé de plusieurs espèces polysulfure de longueur de chaîne soufrée S_x pouvant varier de 2 à 9 soufres selon le silane étudié. La distribution de ces différents polysulfures a été mesurée par HPLC dans les études de Luginsland [21] et de Debnath et al [22]. Ces derniers, ont également étudié la stabilité thermique du TESPT par HPLC. Après 1 h à 140 °C la distribution des différents polysulfures, comprenant de 2 à 9 soufres (S_2 à S_9), est modifiée (Figure 9). La proportion des chaines soufrées les plus longues (S_5 à S_9) diminue tandis que la proportion de chaines S_3 et S_4 augmente. Les chaînes disulfides semblent quant à elles non impactées par la température.

Au vu de la diminution du nombre des chaînes S_x plus longues et de la formation de chaines S_x plus courtes, les auteurs suggèrent la libération de soufre élémentaire lors de ce maintien à 140 °C. Le TESPT serait donc un donneur de soufre à température élevée.



Figure 9 : Comparaison de la distribution en soufre du TESPT avant (\bullet) et après 1 h à 140 °C (\bullet)[22]

3. COUPLAGE SILICE/ELASTOMERE

3.1 GREFFAGE DE LA SILICE PAR UN AGENT DE COUPLAGE OU DE RECOUVREMENT

Le greffage de la silice par des agents de couplage tels que les silanes a été largement étudié pour permettre le couplage des charges à une matrice organique et réduire les interactions entre particules de silice afin de favoriser une bonne dispersion et distribution des charges au sein de la matrice. L'ajout de silane permet ainsi l'amélioration du renforcement du mélange en favorisant les interactions charge/polymère et en réduisant les interactions charges/charges. Des agents de recouvrement tels que le triéthoxy(octyl)silane (OCTEO) peuvent également être ajoutés aux mélanges silice/élastomère. Ces agents assurent alors seulement la bonne dispersion des charges en se greffant sur ces dernières sans interagir avec les chaines de polymère. Cette partie a pour objectif de mettre en évidence l'influence des agents de recouvrement et de couplage sur le réseau de charges ainsi que de présenter les mécanismes de greffage de ces agents sur la silice et les méthodes de caractérisation d'un tel greffage.

3.1.1 Influence du TESPT ou de l'OCTEO sur la dispersion et la structure de la silice

Certains auteurs [19, 23, 24] ont réalisé des observations au microscope électronique à transmission (MET) de mélanges élastomère/silice/silane, permettant ainsi une appréciation qualitative de l'influence du silane sur l'état de dispersion des charges au sein de la matrice polymère (Figure 10). En se fixant sur la surface de la silice, le silane, tout comme les agents de recouvrement, diminue le caractère hydrophile de la silice et les interactions charges/charges. On peut alors observer une amélioration de la dispersion de la silice lors de l'ajout d'agent de couplage ou de recouvrement. L'état de dispersion peut également être évalué via l'étude des propriétés rhéologiques qui renseignent sur les interactions charges/charges et charges/matrice [25]. Ces propriétés rhéologiques seront plus amplement développées en partie 4.



Figure 10 : Images MET de mélanges SBR /silice (35 pce) sans (a) et avec (b) TESPT [24]

Baeza et al [26] ont également couplé des observations au MET avec des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) permettant ainsi l'analyse de la structure de la silice au sein de mélanges silice/OCTEO/SBR. La silice étudiée est une silice de précipitation « Zeosil 1165MP » de surface spécifique de 160 m²/g. Le SBR utilisé contient quant à lui un pourcentage de chaines « greffables » nommé %D3 sur la Figure 11. En effet une partie du SBR est fonctionnalisée en bout de chaine par un groupement Si-Me₂-OH pouvant se greffer en surface de la silice par hydrolyse/condensation. Les observations MET réalisées sur ces mélanges semblent montrer une dispersion plus importante de la silice avec l'augmentation du taux D3 de SBR fonctionnalisé (Figure 11). A 0 % de SBR fonctionnalisé les agrégats de silice s'organisent sous forme de larges branches fractales où la silice y est très dense et en contrepartie des zones de polymère pur se dégagent. Les branches se réduisent et se transforment ensuite en « îlots » de plus en plus petits et isolés à mesure que le taux de SBR greffé sur la silice augmente.



Figure 11 : Observations MET des nanocomposites à 8,5 % vol de silice et %D3 de chaines SBR fonctionnalisées [26]

Dans une étude complémentaire, Baeza et al [27], caractérisent des mélanges similaires à base de silice/OCTEO/SBR avec 50 % de chaines SBR fonctionnalisées et un taux volumique variable de silice. Ils proposent alors la représentation suivante de la structure de la silice et de l'agencement des

agrégats qui la composent (Figure 12). Les ordres de grandeur des particules de silice ($R_{Si} = 8,9$ nm), des agrégats ($R_{agg} = 35 - 40$ nm pour des fractions volumiques de silice de 8 à 21 %) et des branches fractales (150 nm d'épaisseur à quelques micromètres) ont été ainsi mis en évidence. Le nombre de particules moyen par agrégat < N_{agg} > est quant à lui d'environ 45 particules.



Figure 12 : Modèle de représentation de la structure multi échelle de nanocomposites de silice [27]

Des études MET/SAXS combinées ont également été menées par Bouty et al [28] sur des mélanges silice/SBR afin de mettre en évidence l'influence du choix de l'agent de couplage ou de recouvrement sur la structure de la silice. Des séries de mélanges comprenant de l'OCTEO ou du TESPT ont été préparées en mélangeur interne. Les auteurs observent que l'agent de couplage (TESPT) a tendance à entrainer la formation d'agrégats plus petits et denses que l'agent de recouvrement (OCTEO) qui tend à former des objets plus larges et ramifiés. Les distances inter-agrégats sont également plus faibles en présence de silane qu'en présence d'OCTEO. Ces différents résultats suggèrent que les liaisons covalentes créées entre la silice et le SBR en présence de silane limitent le processus d'agrégation tandis que l'agent de recouvrement tend à créer des interactions plus répulsives entrainant des agrégats moins denses et des distances inter-agrégats plus grandes.

3.1.2 Mécanismes et conditions expérimentales des réactions de greffage

Le greffage des silanes sur la silice peut être réalisé en phase gazeuse, par mélangeage à « sec » ou par voie solvant. La méthode d'incorporation du silane, sa concentration, sa nature ainsi que les conditions expérimentales appliquées vont influencer ce greffage. Un point important réside notamment dans la présence ou non d'eau en surface des charges de silice. Une silice hydratée permettra l'hydrolyse des molécules de silane. Ces molécules hydrolysées pourront ensuite se condenser sur les fonctions hydroxyle de la surface de la silice formant des ponts siloxane Si-O-Si (Figure 13). Ces réactions d'hydrolyse et de condensation des silanes sont fortement dépendantes de paramètres tels que le pH, la température, le taux d'humidité ou encore la nature du silane [11].



Figure 13 : Réactions d'hydrolyse et de condensation d'un silane en surface de silices hydratées

Plusieurs auteurs [29, 30], proposent un traitement préalable de la silice par le silane avant son incorporation à la gomme. Castellano et al [29], traitent ainsi la silice par immersion dans un mélange de dichlorométhane et de bis(triéthoxysilylpropyl)tétrasulfure (TESPT). Le solvant est par la suite évaporé et la silice est traitée thermiquement à 120 °C pour permettre la condensation des molécules de TESPT en surface de la silice. Park et al [30], utilisent un protocole similaire pour traiter la silice en utilisant comme solvant un mélange eau/méthanol (5 % /95 % massique). La silice est également séchée à 120 °C après son traitement. Fukuda et al [31], proposent quant à eux un mélange « à sec » de la silice et du TESPT au sein d'un mélangeur. Les charges traitées sont ensuite laissées 24 h à température ambiante avant d'être étuvées à 120 °C pendant 24 h. On peut constater que la température de 120 °C est mise en avant dans ces études comme température de la réaction de greffage silice/silane.

En absence d'eau et en phase gazeuse, Vilmin et al [32] observent, quant à eux, la condensation directe des molécules de TESPT (non hydrolysées) sur la surface de la silice lors du mélange à une température supérieure à 140 °C (Figure 14). Cette réaction de substitution nucléophile entraine la libération de molécules d'éthanol. D'autres auteurs recommandent également une température de greffage élevée d'un minimum de 130 °C pour Reuvekamp et al [33], ou comprise entre 145 et 160 °C en mélangeur interne pour Qu et al [23]. La réaction de greffage du TESPT sur la silice suit généralement une cinétique d'ordre 1 [11, 32]. Goerl et al [11] mesurent alors une énergie d'activation de 47 kJ/mol tandis que Vilmin et al [32] obtiennent une énergie d'activation de 77 kJ/mol.



Figure 14 : Réaction de condensation directe du TESPT sur un silanol [32]
Avec ou sans présence d'humidité, on peut noter l'existence de molécules de silane adsorbées sur les silanols de la silice par liaisons hydrogène à basse température. Les silanes peuvent également s'auto-condenser entre eux entrainant la formation d'oligomères. Cette réaction d'auto-condensation est cependant plus lente que la réaction de greffage du silane sur la silice [11].

Goerl et al [11] ont souligné la difficulté de greffer toutes les fonctions éthoxy du TESPT sur la surface d'une silice de précipitation. En effet, si on s'appuie sur une distance entre fonctions hydroxyle de 5 Å en surface de la silice, il parait impossible de greffer les 6 fonctions éthoxy du TESPT en considérant une longueur maximale de liaison Si-O de 1,72 Å. On peut supposer, en considérant ces distances, que 2 fonctions éthoxy (une de part et d'autre de la molécule de TESPT symétrique) peuvent réagir sur la silice. Ces valeurs restent cependant théoriques et d'autres auteurs suggèrent une réactivité plus importante du TESPT avec 4 éthoxy greffés sur les 6 [34].

3.1.3 Caractérisation et détermination du taux de greffage

Si le greffage de la silice par des molécules de silane est étudié depuis plusieurs années par analyses thermogravimétriques, spectroscopie infrarouge ou RMN solide, l'étude de ce greffage au sein d'un mélange élastomère, est beaucoup moins abordée dans la littérature. En effet, la détermination du taux de greffage de la silice par le silane dans un mélange, où des réactions avec la matrice ont lieu, s'avère être une mesure bien plus complexe.

Les silices traitées sont classiquement étudiées en analyse thermogravimétrique (ATG) afin d'obtenir un taux approximatif du silane en surface de la silice [31, 35, 36]. Ramier et al [35], étudient des silices greffées par un agent de recouvrement (OCTEO), en solution. Les mesures sont effectuées sous azote ou sous air, lors d'une rampe de température de 5 °C/min. La perte de masse et sa dérivée ont été déconvoluées afin de déterminer les différentes pertes de masse liées au greffage et à la condensation des liaisons hydroxyle (Figure 15). Néanmoins les dégradations s'effectuant dans des plages de température très rapprochées, la déconvolution est approximative, tout comme la mesure du taux de greffage qui en résulte. Les auteurs ont également étudié en analyse thermogravimétrique, des silices extraites d'un mélange silice/SBR/agent de recouvrement. Cependant, les mêmes problèmes de déconvolution se présentent ; la dégradation du SBR lié masque la dégradation due aux fonctions hydroxyle ou à l'agent de recouvrement. De plus, cette méthode de caractérisation ne donne pas d'indications relatives au recouvrement de la surface de silice. En effet en présence de silanes multifonctionnels, le recouvrement peut s'être effectué de manière « horizontale » en greffant une seule couche de silane sur la surface de la silice mais également de façon verticale par auto-condensation des silanes entre eux [14]. D'une manière similaire, des mesures d'analyse élémentaire [29] des éléments soufre, carbone et hydrogène ont été réalisées pour mesurer le taux de greffage silice/silane. Néanmoins, ces mesures se heurtent à des problèmes similaires à ceux de l'ATG quant à la détermination précise du taux de greffage ou du type de recouvrement observable.



Figure 15 : Pertes de masse pour une silice greffée par un agent de recouvrement (OCTEO) (a) et sa dérivée déconvoluée (b) [35]

Des mesures de RMN du solide CP/MAS (Cross Polarization / Magic Angle Spinning) du ²⁹Si ont été également réalisées par plusieurs auteurs afin de caractériser le greffage des silices par le silane [30, 37-39]. La RMN du silicium, en phase solide, permet de distinguer les différents groupements silanol et les liaisons siloxane en surface de la silice. Sae-oui et al [38] ont étudié l'influence du traitement d'une silice par du TESPT. Les spectres RMN sont présentés en Figure 17. On y observe 3 pics, Q⁴, Q³, et Q² représentatifs des atomes de silicium, respectivement, liés à 0, 1 et 2 fonctions –OH (Figure 16). On constate que le traitement de la silice par le silane, entraine la modification de ces pics ainsi que la création de nouveaux ; T¹, T², T³ représentatifs des atomes de silicium liés respectivement à 1, 2 ou 3 liaisons siloxane. L'intensité des pics Q³ et Q² diminue tandis que l'intensité du pic Q⁴ est plus élevée après le traitement (Figure 17). Ces variations ainsi que l'apparition des pics Tⁿsont dues au greffage des silanes sur les fonctions hydroxyle de la silice ; il y a donc eu formation de liaisons siloxane au détriment des fonctions silanol. Lee et al [39] mettent en évidence l'influence de la température de réaction sur le taux de greffage silice/silane par la mesure du ratio des intensités $(Q^2+Q^3)/Q^4$. Ce ratio diminue, de 2,85 à 2,37 lors de l'augmentation de la température de 80 °C à 120 °C. Comme présentée précédemment, la réaction de greffage est donc favorisée par l'augmentation de la température.



Figure 16 : Structure schématique des configurations T et Q [39]



Figure 17 : Spectres RMN CP/MAS ²⁹Si d'une silice non traitée (a) et d'une silice traitée avec du TESPT (b) [38]

La spectroscopie infrarouge est une technique de caractérisation utilisée par plusieurs auteurs afin de mettre en évidence l'existence du greffage silane/silice, et parfois également utilisée pour quantifier le taux de greffage [24, 32, 34, 40]. Vilmin et al [32] ont étudié les réactions entre les charges de silice et le TESPT en phase gazeuse, par spectroscopie IR operando permettant l'analyse de la surface des charges pendant la réaction de greffage. Les spectres IR du système silice/TESPT ont été déterminés lors d'une montée en température de 25 à 180 °C. La Figure 18 présente les spectres IR obtenus par soustraction des réponses silice traitée/silice pure aux différentes températures appliquées. Les spectres montrent des bandes caractéristiques des vibrations en élongation et en déformation des liaisons C-H entre 2978 et 2865 cm⁻¹ ainsi qu'entre 1453 et 1394 cm⁻¹. Ces bandes correspondent aux liaisons C-H des groupements CH₂ et CH₃ des molécules de silane. Avec l'augmentation de la température, l'intensité de ces bandes caractéristiques diminue. Vilmin et al [32] expliquent cette variation par la perte de groupements éthoxy via l'élimination de molécules d'éthanol libérée lors du greffage des silanes en surface de la silice. On peut également observer sur les spectres les bandes caractéristiques des fonctions hydroxyle des silanols à environ 3360 cm⁻¹ pour les silanols liés par liaisons hydrogène et à 3738 cm⁻¹ pour les silanols isolés. La diminution de la bande à 3360 cm⁻¹ et la valeur négative du pic à 3738 cm⁻¹ suggèrent la présence de silanes greffés. La libération d'éthanol au cours de la montée en température a également été relevée lors de cette étude.



Figure 18 : Spectres IR obtenus pour le système silice hydratée/TESPT lors de l'augmentation de la température de 25 à 180 °C [32]

Il est important de noter que la majorité des caractérisations présentées ont été effectuées sur des systèmes silice/silane et non sur les mélanges gomme/silice/silane, soulevant ainsi la difficulté de caractériser ce greffage au sein de systèmes complets. Les interactions entre les chaines élastomère et les silices traitées seront exposées dans la partie suivante.

3.2 REACTION DES CHAINES ELASTOMERES AVEC LA SILICE

Généralement, les chaines élastomère peuvent interagir de deux manières différentes avec les particules de silice : par physisorption via l'adsorption des chaines en surface des charges ou par chimisorption sur la surface fonctionnalisée de la silice via la réaction du groupe fonctionnel du silane avec les chaines élastomère. Ces réactions ont été étudiées par de nombreux auteurs via des mesures de taux d'élastomère lié ou des analyses en chromatographie en phase liquide (HPLC) développées dans cette partie.

3.2.1 Réaction de greffage silane polysulfure / élastomère

Les silanes de types « polysulfures » tels que le TESPT ou le TESPD (bis-(triéthoxysilylpropyl) disulfure) sont couramment utilisés dans les mélanges silice/élastomère afin de permettre le couplage chimique de ces deux constituants. La réaction entre le silane et l'élastomère s'effectue alors par

ouverture des ponts sulfure et réaction avec les doubles liaisons des élastomères. La température utilisée pour cette réaction est un élément important pour assurer un bon greffage. Ainsi au sein des mélanges pour pneumatiques il est souvent recommandé d'utiliser une température autour de 150 °C afin de permettre l'ouverture des liaisons S-S [24, 41]. Néanmoins certains auteurs [33] préconisent des températures supérieures à 160 °C afin de faire réagir les chaines soufrées des silanes avec l'élastomère. Ces températures sont en fait dépendantes des longueurs des chaines soufrées composant les silanes utilisés. Plus les chaines seront longues, plus les énergies de liaisons des ponts sulfures seront faibles et par conséquent les chaines soufrées seront réactives. Ainsi les trisulfures (RS-S₂R') possèdent par exemple une énergie comprise entre 218 et 232 kJ/mol tandis que les tétrasulfures (RS₂-S₂R') ont une énergie de liaisons entre 177 et 202 kJ/mol [20, 42]. Luginsland [21] s'est intéressé à la réactivité des chaines soufrées de deux silanes, le TESPT et le TESPD sur un oligomère : le squalène. Par des mesures de chromatographie HPLC, il a pu mettre en évidence les compositions précises des silanes étudiés et suivre l'évolution de cette composition lors de la réaction entre les silanes et le squalène. La Figure 19 met ainsi en évidence les variations de la distribution des longueurs de chaines S_x pour différentes températures de réaction. Cette expérience montre clairement que les chaines de longueurs supérieures ou égales à 4 soufres sont plus réactives. Cette réactivité est d'autant plus importante que la température est élevée, bien qu'elle semble tendre vers un plateau, comme cela peut être observé en Figure 20. La modification de la distribution des polysulfures est également expliquée par l'existence d'un phénomène de « préréticulation », similaire à de la vulcanisation, explicité dans la partie suivante.



Figure 19 : Influence de la température de réaction sur la distribution et le nombre moyen de soufre (<S_x>) des chaines soufrées du TESPT en présence de squalène. Temps de réaction : 1 h [21]



Figure 20 : Efficacité de la réaction du TESPT (Si-69) et du TESPD avec le squalène en fonction de la température. Temps de Réaction : 1 h [21]

Luginsland [21] a également montré que l'ajout de soufre, d'activateur et d'accélérateur tels que l'oxyde de zinc et le N-Cyclohexyl-2-benzothiazole sulfonamide (CBS), permettent une accélération et une amélioration de l'efficacité de la réaction silane/squalène (Figure 21 en comparaison avec la Figure 20). Le soufre élémentaire ajouté s'insère dans les chaines de polysulfure lorsqu'il se trouve en excès et aux températures supérieures à 120 °C. L'augmentation de la longueur des chaines soufrées du silane entraine ainsi une augmentation de la réactivité de ce dernier vis-à-vis de l'élastomère.



Figure 21 : Efficacité de la réaction du TESPT (Si-69) et du TESPD avec le squalène, en présence de ZnO/CBS et de soufre, en fonction de la température. Temps de réaction : 1 h [21]

Le mécanisme réactionnel exact impliqué dans le greffage du silane sur les chaines élastomères est à ce jour indéterminé. Bertora at al [43], proposent ainsi la réaction suivante en présence d'un initiateur radicalaire l'azoisobutyronitrile (AIBN) (Figure 22). Le silane forme alors un radical thiyl qui s'additionne à la double liaison du polybutadiène



Figure 22 : Addition du 3-mercaptopropyltriméthoxysilane au polybutadiène [43]

Hasse et al [44] se sont intéressés à des mélanges avec du SBR, du silane TESPT, de la silice mais également avec un accélérateur et du soufre élémentaire. Ils mettent ainsi en évidence la compétition entre la réaction de greffage du silane sur l'élastomère et la réaction de vulcanisation. Sans ajout de soufre les longues chaines soufrées du silane réagissent pour permettre le greffage silice/SBR, mais les chaines courtes comme les disulfures du TESPT ont besoin de l'addition de soufre et d'un accélérateur pour activer leur réaction. Ils proposent le schéma réactionnel suivant (Figure 23).



Figure 23 : Greffage silice/élastomère pendant vulcanisation [44]

L'évaluation du taux de greffage de l'élastomère sur les charges est couramment réalisée par des mesures de « taux d'élastomère lié » (« bound rubber »). L' « élastomère lié » correspond à la fraction massique d'élastomère fortement lié à la silice. Ces liaisons peuvent être de type chimique, cas du greffage via l'agent de couplage, ou physique par adsorption des chaînes sur la surface des charges. Ces mesures sont effectuées sur des mélanges non vulcanisés d'élastomère et de silice avec ou sans silane, par extraction du polymère non lié à l'aide d'un solvant. Les résultats obtenus sont fortement dépendants de la technique d'extraction appliquée qui varie d'une étude à l'autre. Si le toluène est très souvent utilisé pour l'extraction de SBR non lié [23, 45], le tétrahydrofurane, l'hexane ou le xylène sont également parfois utilisés [35, 45, 46]. Les temps et températures d'extraction ainsi que le nombre de lavages réalisés sont également des paramètres variables selon les études.

Ramier et al [35], ont mesuré le taux d'élastomère lié dans le cas d'un mélange silice/SBR/OCTEO. L'extraction est réalisée par centrifugation du mélange solubilisé dans du xylène. Le taux d'élastomère lié est ensuite déterminé par analyse thermogravimétrique via la différence de masse de l'échantillon avant et après calcination (Équation 3). D'autres auteurs [20,45][47] s'appuient quant à eux sur l'Équation 4 pour déterminer le taux d'élastomère lié.

$$Polymère \, li\acute{e} = \frac{m_{r\acute{e}sidu} - m_{charge}}{m_{charge}}$$
Équation 3

Avec *m*_{résidu} la masse après séchage (et avant ATG) et *m*_{charge} la masse de silice déterminée après calcination.

$$Taux \ d'élastomère \ lié = \frac{m_e - m_s}{m_P}$$
Équation 4

Avec m_e la masse de silice avec l'élastomère lié, m_s masse de silice dans l'échantillon et m_p la masse de polymère dans l'échantillon (ces deux derniers sont calculés par rapport à la formulation du mélange et la masse initiale de l'échantillon).

Ramier et al [35] ont montré que le taux d'élastomère lié diminue avec l'ajout d'un agent de recouvrement. Ce dernier induit en effet une diminution de l'interaction des charges avec la matrice élastomère. A partir d'un certain taux d'agent de recouvrement, le taux d'élastomère lié semble tout de même converger vers une valeur limite. En considérant un mélange à base de SBR et de silice (50 pce « pour cent gramme d'élastomère »), avec un rayon de giration des chaînes entre 30 et 40 nm, Ramier et al soulignent la possibilité d'avoir des chaînes adsorbées sur plusieurs particules. En effet, les valeurs des rayons de giration des chaînes de SBR sont proches des distances moyennes calculées entre particules de silice. L'épaisseur moyenne d'élastomère en surface de la silice est également estimée à 5 nm dans le cas de la silice seule et 2 nm pour une silice entièrement recouverte par l'agent de recouvrement. L'influence de la température d'extraction et du taux de charges a été étudiée par Choi et al [46]. Ils ont montré que le taux d'élastomère lié diminue avec l'augmentation de la température d'extraction. Ce phénomène n'a pas été mis en évidence par Ramier et al qui expliquent alors ce résultat par une ré-adsorption des chaînes lors de l'étape de centrifugation effectuée à température ambiante. L'augmentation du taux de silice induit quant à lui une augmentation du taux d'élastomère lié.

En résumé, les interactions entre les chaines élastomère et la silice ont été largement étudiées par des mesures de taux d'élastomères liés et des analyses HPLC. Ces interactions peuvent se faire par physisorption ou par chimisorption (en présence de silane) des chaines polymères en surface de la silice. Les silanes de type polysulfure sont les plus utilisés pour le couplage silice/élastomère en raison de la réactivité de leur chaine soufrée sur les doubles liaisons de l'élastomère. Bien que le mécanisme exact de ce greffage reste indéterminé, il permet le couplage des silices fonctionnalisées par ce silane aux chaines élastomères. Les réactions sont fortement dépendantes de la température qui les favorise et entraine également la libération de soufre dans le mélange lors de l'utilisation de silane polysulfure. Le soufre libéré induit alors des phénomènes de pré-réticulation décrits dans la partie suivante.

3.2.2 Réaction de pré-réticulation induite par le silane

Depuis quelques années, plusieurs auteurs ont montré l'existence de pré-réticulation dans les mélanges silice/élastomère lors de l'ajout de silane polysulfure. En effet, comme présenté dans la partie précédente, les silanes de type polysulfure tels que le TESPT, libèrent du soufre à haute température. Une réticulation des chaines élastomère peut alors s'effectuer via les atomes de soufre libres dans le mélange [22, 44, 47]. Cette réticulation a notamment été mise en évidence par des analyses en chromatographie HPLC par Debnath et al [22] qui ont comparé un mélange alcène / soufre avec un mélange alcène / TESPT. L'alcène étudié est le 2,3-dimethyl-2-butene (« TME »). La comparaison des temps de rétention similaires sur les chromatogrammes des 2 mélanges a permis de mettre en évidence la création de nouvelles molécules issues de la réticulation (Figure 24). Cette réaction de vulcanisation induite par le silane est fortement dépendante de la température et de l'élastomère utilisé. Ainsi pour éviter une réticulation d'un mélange SBR/BR, Reuvekamp et al [33] recommandent de travailler avec une température de tombée (température en fin de mélangeage) inférieure à 160 °C. Kaewsakul et al [47] soulignent quant à eux un début de réticulation dès 120°C pour les mélanges à base de caoutchouc naturel.



Figure 24 : Structure générale des molécules de bis(2-3-dimethyl-2-butene-1-yl) sulfure issues des réactions TME/soufre ou TME/TESPT [22]

Lors de la vulcanisation ou simplement en présence de polysulfure, l'isomérisation de la double liaison cis du cis-1,4-polybutadiène (94.6% de 1,4-cis) en double liaison trans a été observée par Bishop en 1961 [48]. Sous ces conditions le taux de doubles liaisons cis diminue tandis que le taux de doubles liaisons trans augmente. Ces variations ont également été remarquées dans l'étude de Garraza et al [49] (Figure 25). La vitesse d'isomérisation est dépendante de la température ; plus cette dernière augmente plus la vitesse est élevée. La forme trans a été déterminée comme la forme la plus stable thermodynamiquement [50].



Figure 25 : Variation des taux de cis et trans lors de la vulcanisation d'un polybutadiène à 433K [49]

4. COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE ET MECANIQUE DES ELASTOMERES CHARGES SILICE

Les élastomères grâce à leur caractère extensible remarquable se différencient radicalement des autres matériaux. En effet à température ambiante, les élastomères peuvent subir d'importants allongements (jusqu'à 7 fois leur taille de départ) avant de retrouver leur dimension initiale [51]. Les très longues chaines les composant et les faibles interactions entre ces chaines sont responsables de ces propriétés. Les enchevêtrements des chaines les unes avec les autres jouent alors le rôle de points d'ancrage entre lesquels les chaines agissent comme des ressorts. La température, l'ajout de charges plus ou moins liées au polymère ou encore la vulcanisation influencent fortement les propriétés rhéologiques et mécaniques des élastomères. Cette partie aura pour objectif de présenter les propriétés des nanocomposites gomme/silice, fortement dépendantes des interactions charges/charges et charges/matrice.

4.1 CONTRIBUTIONS AUX PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES NANOCOMPOSITES

La rhéologie, permettant l'étude de l'écoulement et de la déformation des matériaux sous l'effet de contrainte, apporte de nombreuses informations sur les propriétés et la structure des matériaux étudiés. Les modules (dynamique, de conservation, de perte) obtenus à partir des contraintes et des déformations ainsi que les viscosités peuvent alors être mesurés pour décrire les propriétés viscoélastiques du matériau. Dans le cas des élastomères chargés, le module dynamique mesuré dépend de plusieurs contributions : l'effet hydrodynamique des charges, le réseau élastomère possiblement réticulé, les interactions charges/charges et les interactions charges/élastomère (Figure 26) [52]. Ces trois derniers types d'interactions sont à l'origine du renforcement. La formation d'un

réseau de particules plus ou moins connectées via des interactions charges/charges ou charges/polymère entraine le renforcement du matériau. Ces deux classes d'interactions entrent généralement en compétition. En effet, l'affaiblissement du réseau de charges a tendance à favoriser les interactions entre les charges et le polymère tandis que réciproquement l'augmentation de l'affinité entre les charges limite les interactions de ces dernières avec le polymère.



Figure 26 : Contributions au module de cisaillement d'un mélange élastomère / noir de carbone (a) ou élastomère /silice (b) [52]

La sollicitation des nanocomposites à des déformations plus ou moins grandes permet d'obtenir des informations sur la structure et les propriétés rhéologiques de ces composites. L'étude du comportement viscoélastique des polymères se fait généralement en domaine linéaire, où un doublement de la contrainte induit un doublement de la déformation. Par conséquent les modules mesurés dans le domaine linéaire ne dépendent pas de l'amplitude de la déformation. Cependant l'étude du comportement viscoélastique dans le domaine linéaire impose généralement de travailler à de faibles déformations. Néanmoins les comportements rhéologiques des matériaux peuvent également être caractérisés sous de plus grandes déformations représentatives des situations de transformation des polymères. Ces études sont cependant plus rares en raison de la complexité des lois de comportement associées.

4.2 CARACTERISATIONS DES INTERACTIONS CHARGES/CHARGES AUX PETITES DEFORMATIONS

4.2.1 L'effet Payne

Les interactions charges/charges sont classiquement caractérisées par l'effet Payne [52, 53]. Cet effet se caractérise par un comportement non linéaire où le module de conservation diminue avec l'augmentation de la déformation pour une fréquence donnée. En effet en dessous d'une certaine déformation critique, le module est constant avec la déformation. A une déformation supérieure, une chute des modules est observée ; caractéristique de « l'effet Payne ». Cet effet est souvent attribué aux phénomènes d'agglomérations/désagglomérations du réseau de charges lors de l'augmentation de la déformation. Gauthier et al [53] ont étudié l'effet Payne pour différents mélanges à base de SBR (Figure 27). Ils observent ainsi une diminution de l'amplitude de l'effet Payne lors de l'ajout d'agents de recouvrement et de silanes. Cette diminution est également constatée par plusieurs auteurs [38, 52], qui l'expliquent par la réduction des interactions charges/charges en raison de la modification de l'état de surface des charges. Les interactions charges/élastomère sont favorisées par l'agent de couplage qui crée des liaisons covalentes entre les charges et les chaines élastomère.



Figure 27 : Module de conservation G' en fonction de l'amplitude de déformation pour différents mélanges (A5 : SBR seul, A3 : SBR + silice + Dynasilan 3201, A6 : SBR + silice, A7 : SBR + silice + TESPT, A8 : SBR + silice + agent de recouvrement) [53]

4.2.2 Etude de l'état de dispersion des charges

L'évolution de la dispersion et de la distribution des charges dans la matrice élastomère, directement liée aux interactions charges/charges, peut être suivie par l'étude des propriétés rhéologiques du mélange. Au cours du mélangeage, les agglomérats de silice se désagrègent afin de former des agrégats plus petits et répartis dans la matrice. Cette désagglomération a notamment été observée par Majesté et Vincent [25] en rhéologie non linéaire. L'évolution du module de perte G" en fonction de la déformation présente aux temps courts de mélangeage une « bosse » représentative des mécanismes de désagglomération et réorganisation de la silice (Figure 28). Avec l'augmentation du temps de mélangeage, la taille de la bosse tend à diminuer jusqu'à disparaitre au-delà de 7 minutes de mélangeage. Ce temps critique représente le temps nécessaire pour disperser la silice en éliminant un maximum d'agglomérats.



Figure 28 : Modules de perte déterminés à 0,1 rad/s en fonction de la déformation pour un mélange SBR / silice (30 %m) et pour différents temps de mélangeage (de 2 à 25 min) [25]

L'analyse des modules de conservation et de perte, respectivement représentatifs du comportement élastique et visqueux du matériau, apporte également des informations sur l'état de dispersion des charges. La présence d'un plateau secondaire a été observée sur ces deux modules à basses fréquences par Majesté et Vincent [25] en Figure 29. Ce plateau est caractéristique de la présence d'un réseau de charges. L'évolution du plateau, noté Ge, observable sur le module G' a été reportée en Figure 30. On remarque que la valeur du module Ge augmente jusqu'à 7 minutes de mélangeage avant de chuter et plafonner aux temps longs. Au début du malaxage, les charges sont dispersées au fur à mesure, entrainant l'augmentation du module Ge. A partir d'un temps critique de 7 minutes, identique au temps critique déterminé à partir des modules de pertes de la Figure 28, le module Ge chute. La dispersion des agglomérats a alors atteint son équilibre et la diminution du module Ge est par la suite due à l'adsorption de l'élastomère sur la silice. Comme cela a été confirmé par des mesures de taux d'élastomères lié, les interactions entre les charges et le SBR augmentent avec le temps de mélangeage.



Figure 29 : Modules de conservation et de perte déterminés pour un mélange SBR/silice (30 %m) malaxé à 130 °C pendant 2 à 50 min [25]



Figure 30 : Variation du module Ge (valeur du plateau de G' à basses fréquences) en fonction du temps de mélangeage pour un mélange SBR/silice (30 % m) [25]

4.3 CARACTERISATIONS DES NANOCOMPOSITES SOUS GRANDES DEFORMATIONS

4.3.1 Influence du silane et de la température de mélange

Comme décrit précédemment, les interactions gomme/charge sont fortement liées aux interactions charges/charges. La réduction des interactions entre les charges tend à favoriser les interactions avec la matrice polymère. Ces interactions sont majoritairement sollicitées et donc caractérisées aux grandes déformations. Des essais de traction uniaxiale sont pour cela couramment effectués sur les

mélanges gomme/charges (le plus souvent vulcanisés) [23, 31, 38]. Qu et al [23] ont ainsi mis en évidence l'influence du taux de silane sur le comportement de mélanges SBR/silice vulcanisés. La Figure 31 montre une augmentation de la contrainte à la rupture avec l'élévation du taux de TESPT qui entraine en contrepartie une diminution du taux d'élongation. Ce comportement peut être expliqué par l'augmentation des interactions silice/SBR mais également par l'augmentation de la densité de réticulation du mélange via la libération de soufre par le TESPT.



Figure 31 : Courbes contraintes/déformation pour les mélanges SBR/silice/TESPT vulcanisés de 0 à 10 pce de TESPT [23]

L'influence de la température de tombée a été étudiée par Brinke et al [54] sur des mélanges à base de SBR, BR et silice en présence de TESPT ou de HTES (bis(triéthoxysilyl)hexane). Ce dernier silane ne possède pas de soufre dans sa structure. L'évolution du module de conservation G' à 100 % de déformation en fonction de la température de tombée du mélange est présentée en Figure 32. Une forte augmentation de G' pour des températures supérieures à 150 °C est observable pour le mélange avec du TESPT. Cette augmentation peut être attribuée à la réaction entre le silane et les chaines élastomère, entrainant la création d'un réseau silice/TESPT/élastomère ainsi qu'une préréticulation du mélange. L'absence d'augmentation du module pour le mélange à base de HTES confirme ces conclusions en raison de l'impossibilité du silane de se lier aux chaines élastomère du fait qu'il ne possède pas de soufre. L'augmentation de G' est ainsi reliée aux réactions impliquant les atomes de soufre.



Figure 32 : Influence de la température de tombée sur le module G' à grande déformation pour des mélanges silice/élastomère avec TESPT (♦) ou HTES (•) [54]

4.3.2 Comportement en élongation uniaxiale

Lors de l'extrusion d'un mélange, la sollicitation de ce dernier en sortie de filière est essentiellement de type élongationnelle. Les mesures en élongation sur les polymères et plus précisément sur les nanocomposites présentent donc un intérêt certain. Différentes méthodes permettent l'obtention de ces mesures. Des rhéomètres mesurant la viscosité élongationnelle ont été développés sur la base des machines de traction. Ces rhéomètres assurent une vitesse d'élongation constante en s'appuyant sur le maintien d'une longueur d'échantillon testé constante ou en imposant une variation exponentielle de la vitesse de traction [55].

Bien que les études de nanocomposites à base d'élastomères en élongation soient assez rares, on peut cependant noter quelques informations générales relatives à leur comportement. Lee et al [56] ont étudié des mélanges à base de polypropylène (PP) et de charges de montmorillonite (silicate). Les auteurs ont montré l'influence de l'ajout d'un agent compatibilisant sur les propriétés élongationnelles à l'aide d'un rhéomètre de type Meissner, appliquant un taux d'élongation constant. L'incorporation d'anhydride maléique greffé au polypropylène au mélange polymère/charge entraine une modification de la viscosité élongationnelle et l'apparition d'un comportement rhéoépaississant (« strain hardening »). Ce comportement se caractérise par la forte augmentation de la viscosité aux grandes déformations (ou temps longs) observable sur la Figure 33. Il est dû à la création de ponts entre les charges et chaines polymère qui induit la création d'un réseau solide. Certains polymères purs peuvent montrer un comportement rhéoépaississant similaire, comme le cis-polybutadiène étudié par Bacchelli [57]. Dans ce cas, l'existence de très longues chaines branchées est à l'origine de ce comportement. L'ajout de charges entraine l'augmentation du caractère rhéoépaississant ; la viscosité élongationnelle augmente plus fortement avec la déformation. Ce phénomène a également été observé par Khadavalli et Rothstein [58].



Figure 33 : Variation de la viscosité élongationnelle d'un mélange PP/silicates sans (a) et avec compatibilisant (b) à différentes vitesses d'élongation (de 0,05 à 1 s⁻¹) [56]

5. DEFAUTS D'EXTRUSION

Lors de leur extrusion, les mélanges élastomère/silice, mais également plus généralement les polymères thermoplastiques ou les élastomères seuls, peuvent présenter des instabilités d'extrusion surfaciques ou volumiques. Ces différents défauts ont été amplement étudiés à partir des années 1960, principalement sur des polyéthylènes et des polystyrènes [59]. Ces défauts posent de nombreux problèmes et une non-conformité du produit après son extrusion. Afin de les limiter ou de les empêcher, il est nécessaire d'imposer un débit d'extrusion lent, non compatible avec les critères de productivité industrielle. Cette partie décrira brièvement les différents défauts d'extrusion, au cœur du projet ANR dans lequel s'inscrit cette thèse.

5.1 DEFINITION ET ORIGINE DES « DEFAUTS D'EXTRUSION »

Les défauts d'extrusion également appelés « défauts d'extrudât » se divisent en deux familles principales : les défauts surfaciques et les défauts volumiques qui comme leur nom l'indique sont localisés respectivement sur la surface et dans le volume entier du polymère. Les défauts de surface, sont généralement connus sous le nom de défauts de « peau de requin ». Ils apparaissent en surface du polymère lors de son extrusion sous forme de rayures périodiques et perpendiculaires à l'écoulement (Figure 34). Ils sont initiés en sortie de la filière sous l'effet de fortes contraintes élongationnelles dues à la réorganisation du profil de vitesse [60]. En effet en sortie de filière, le polymère passe d'un profil de vitesse d'écoulement parabolique de type Poiseuille à un profil de vitesse uniforme (Figure 35). En conséquence, les couches surfaciques subissent une forte accélération tandis que les couches centrales de l'extrudât se voient ralenties, entraînant un effet « peau de requin » [61].



Figure 34 : Aspect d'un extrudât présentant un défaut de type « peau de requin » [62]



Figure 35 : Formation des défauts « peau de requin » en sortie de filière [61]

Les défauts volumiques se présentent sous la forme de « défaut hélicoïdal » ou de « défaut chaotique » (Figure 36). Les premiers forment une hélice régulière, avec une variation de diamètre égale ou supérieure à 10 % [59, 60]. Les défauts chaotiques, parfois notés « gross melt fracture », sont quant à eux fortement distordus. Ces défauts se forment généralement en entrée de filière. Cependant, il n'a pas été mis en évidence de mécanisme précis à l'origine de la formation de ces défauts.



Figure 36 : Aspect d'extrudâts présentant des défauts de type « hélicoïdal » (a) et « chaotique » (b) [62]

Il existe également d'autres formes de défauts d'extrudât, telles que les défauts « bouchon » ou « oscillant », présentant une alternance de zones lisses et de peau de requin, ou parfois une combinaison de déformations de surface et de volume. Plusieurs types de défauts peuvent être observés en sortie de filière, sur un même matériau. La littérature a eu tendance à attribuer deux comportements différents face aux défauts pour les polymères « linéaires » et « ramifiés ». Les polyéthylènes linéaires, présentent généralement des défauts de surface à faible vitesse d'écoulement puis des défauts oscillants suivis de défauts volumiques lors de l'augmentation de la vitesse. Les polybutadiènes étudiés par Inn et al [63], ont un comportement similaire à celui d'un polyéthylène linéaire, avec l'apparition successive des défauts de surface, défaut bouchon puis défaut de volume avec l'augmentation du débit d'écoulement. Les polyéthylènes ramifiés ainsi que le polypropylène et le polystyrène, ont quant à eux davantage tendance à former directement des défauts volumiques à leur extrusion [59]. Cependant la classification selon « linéaire » ou « ramifié » est utilisée de manière abusive et ne se prête pas à tous les polymères.

5.2 CARACTERISATION DES DEFAUTS ET PARAMETRES INFLUENÇANT LEUR APPARITION

La rhéométrie capillaire est la technique la plus couramment utilisée pour caractériser les défauts d'extrusion [60-62]. Elle permet la détermination des courbes d'écoulement et l'observation directe des défauts en sortie de filière. Les courbes d'écoulement présentent la pression à l'entrée du capillaire ou la contrainte à la paroi en fonction du débit ou du taux de cisaillement apparent. Elles mettent alors en évidence les différents régimes d'écoulement associés aux types de défauts observables sur le matériau extrudé en sortie de filière. Si on reprend la classification précédente, les polymères linéaires ont tendance à générer des courbes d'écoulement discontinues où deux branches stables sont séparées par une zone instable tandis que les polymères ramifiés présentent une courbe d'écoulement continue (Figure 37).



Figure 37 : Courbes d'écoulement caractéristique d'un polymère linéaire (a) et d'un polymère ramifié (b) [62]

Si aucun mécanisme d'initiation des défauts volumiques n'est bien défini, on suppose que ces défauts trouvent leur origine en entrée du capillaire et sont la conséquence d'une déstabilisation de l'écoulement [62]. De nombreux paramètres influencent leur apparition telles que la nature du polymère (masse molaire, branchements, élasticité...), la géométrie de la filière (forme, longueur,

angle d'entrée...), ainsi que les conditions d'extrusion (température, vitesse...). Cependant, la littérature regroupe de nombreuses observations divergentes quant à l'influence de ces paramètres. On peut néanmoins en tirer quelques observations et tendances générales. On note par exemple qu'une augmentation de la viscosité ou du caractère « élastique » du polymère tend à diminuer le débit critique d'apparition du défaut [59]. De plus, une augmentation du caractère « branché » ou « enchevêtré » du polymère entraîne le plus souvent un déclenchement plus précoce du défaut [59]. L'ajout de charge peut aussi influencer l'apparition des défauts. Portal et al [60] ont notamment observé qu'après l'ajout de noir de carbone, le défaut volumique avait tendance à se déclencher pour une plus grande contrainte de cisaillement.

6. CONCLUSION

Le pneu possède une structure complexe regroupant un grand nombre de matériaux. La bande de roulement est ainsi constituée de plusieurs élastomères, charges et divers additifs nécessaires à l'obtention d'un mélange qui répond aux différents critères d'adhérence, de résistance à l'usure, à l'abrasion ou au roulement attendus pour une performance optimale du pneu. La compréhension de l'interaction entre les différents composants est primordiale pour permettre d'atteindre les propriétés recherchées. Depuis quelques années, le noir de carbone est remplacé par des charges de silices permettant la diminution de la résistance au roulement recherchée pour réduire la consommation de carburant et son impact environnemental. De nombreuses études ont donc été menées sur des mélanges élastomères/silice pour mieux comprendre et caractériser leur structure et leurs propriétés.

L'ajout de silice aux élastomères a entrainé l'utilisation d'agents de couplage tels que les silanes. En effet, les charges de silice, hydrophiles et polaires, n'ont pas d'affinité avec les chaines élastomère telles que le polybutadiène ou le copolymère de styrène-butadiène. Il est donc nécessaire d'ajouter au mélange un silane qui peut se lier à la surface de la silice et également se greffer aux doubles liaisons des élastomères. Le greffage des silanes sur la silice se fait par condensation des fonctions éthoxy préalablement ou non hydrolysées, sur les fonctions silanol de la silice. Ces réactions ont été largement décrites dans la littérature. Cependant la quantification d'un tel greffage au sein d'un mélange avec un élastomère est une mesure complexe et peu abordée qui fera l'objet d'une partie de ce travail de thèse. Le TESPT, possédant 6 fonctions éthoxy potentiellement réactives avec la surface de la silice et une chaine d'environ 4 soufres est devenu le silane le plus étudié et utilisé dans les mélanges élastomère/silice pour pneumatique. L'incorporation de silane permet la réduction des interactions charges/charges et ainsi une meilleure distribution et dispersion des agrégats de silice nécessaire à un renforcement optimal du mélange. Ce phénomène a été observé par de nombreux auteurs via des analyses microscopiques en MET, MEB ou SAXS mais également par des caractérisations rhéologiques.

Le silane permet également le couplage des chaines élastomère sur la silice. Cette réaction de greffage est fortement dépendante de la température de mélangeage. Ainsi une température d'au moins 140 °C est recommandée pour permettre l'ouverture des ponts soufrés du silane et leur

greffage sur les doubles liaisons de l'élastomère. Cependant cette forte température peut également entrainer la libération de soufre dans le mélange, qui engendrera une pré-réticulation du mélange, potentiellement dommageable à la mise en forme du mélange. De nombreux paramètres tels que les conditions de mélangeage (temps, température, vitesse...) ou la nature des composants influencent le couplage gomme/charge et la dispersion de silice. Le contrôle de ces paramètres est alors nécessaire pour l'obtention de la structure et des propriétés souhaitées.

Les défauts volumiques qui peuvent apparaitre lors de l'extrusion de tels mélanges sont reliés aux propriétés élastiques et élongationnelles des mélanges. Ces propriétés sont majoritairement caractérisées dans la littérature par des mesures rhéologiques en viscoélasticité linéaire et beaucoup plus rarement en domaine non linéaire par des mesures élongationnelles. Les défauts d'extrusion sont fortement dépendants de la structure moléculaire. Il est donc nécessaire de bien connaitre cette structure et les propriétés rhéologiques des mélanges pour espérer comprendre l'origine des défauts et pouvoir les supprimer.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Ce chapitre présente les différents matériaux utilisés pour l'élaboration de mélanges modèles, simplifiés, et sujets à présenter des défauts volumiques lors de leur extrusion. L'élaboration de ces mélanges au laboratoire IMP ainsi que les méthodes de caractérisation de la structure, des propriétés rhéologiques et des défauts volumiques seront ensuite décrites dans ce chapitre. L'étude de ces mélanges de laboratoire a pour objectif une meilleure compréhension de la structure et de la rhéologie de mélanges industriels. Ces derniers élaborés à l'échelle pilote au centre de recherche de Michelin seront donc également présentés dans ce chapitre.

1. COMPOSANTS DES MELANGES

1.1 LES ELASTOMERES

Deux élastomères, fournis par Michelin, ont été utilisés dans cette étude : un polybutadiène (BR) et un copolymère de styrène et butadiène (SBR). Le BR est un polymère de type branché, synthétisé selon le brevet WO 2007045417 par procédé de Ziegler-Natta à l'aide d'un catalyseur au néodyme. Il est composé à 98,8 % d'unité 1,4 cis. Le SBR est quant à lui un polymère linéaire, couplé à de l'étain et composé de 27 % de styrène, 17,5 % de 1,2-butadiène, 22 % de 1,4-cis-butadiène et 33,5 % de 1,4trans-butadiène. Les informations relatives aux caractéristiques physico-chimiques de ces élastomères sont répertoriées dans le Tableau 3.

	BR	SBR
Masse molaire moyenne en poids M _w	504 8	2/12
(kg/mol) déterminée par SEC	504,8	243
Indice de polymolécularité	3,22	1,85
Densité	0,9	0,94
Température de transition vitreuse (°C)	-108	- 48

Tableau 3 : Données physico-chimiques des BR et SBR utilisés

1.2 LA SILICE

Les mélanges ont été élaborés à partir d'une silice de précipitation référencée Zeosil MP1165 de Rhodia et fournie par Michelin. Cette silice, classiquement utilisée dans les mélanges pour

pneumatiques, fait l'objet de nombreuses études [26-28]. La surface spécifique et la densité de la silice sont présentées dans le Tableau 4.

	Silice référence Michelin
Surface spécifique m ² /g	150-160
Densité	2,06

Tableau 4 : Données physico-chimiques de la silice

1.3 Les agents de couplage et de recouvrement

Le bis-(triéthoxysilylpropyl) tétrasulfure, noté par la suite « TESPT » ou par convention « silane », a été utilisé en tant qu'agent de couplage (cf chapitre 1 §2.3.2). Le triéthoxy(octyl)silane, noté par la suite uniquement « OCTEO », a quant à lui été utilisé en tant qu'agent de recouvrement. Ces agents ont été achetés chez Sigma-Aldrich et leurs structures respectives sont rappelées en Figure 38. Le TESPT et l'OCTEO réagissent sur la silice par hydrolyse/condensation des fonctions éthoxy CH₃-CH₂-O, respectivement au nombre de 6 pour le TESPT et de 3 pour l'OCTEO. Les données relatives au TESPT et à l'OCTEO fournies par Sigma-Aldrich sont présentées dans le Tableau 5.



Figure 38 : Structure des molécules de TESPT (a) et d'OCTEO (b)

			· · ·	
Tableau 5 : Données caractéri	stiques du TESPT	et de l'OCTEO,	tournies par Sigma-	-Aldrich

	TESPT	OCTEO
Masse molaire (g/mol)	538,95	276,5
Masse volumique (g/cm ³)	1,08	0,88

2. FORMULATIONS ET MELANGES

2.1 MELANGES MODELES PREPARES EN LABORATOIRE

2.1.1 Elaboration des mélanges

Les mélanges modèles composés d'élastomère (SBR ou BR), de silice et d'un agent (OCTEO ou TESPT) ont été élaborés au laboratoire IMP. Ils ont été réalisés en mélangeur interne Rhéomix Haake 600 de Thermo Fisher Scientific (Figure 39). Au sein de la chambre du mélangeur (70 cm³), des pales de type « roller rotor » contra-rotatives assurent un mélange optimal lorsque la chambre est remplie à un taux de 70 %.



Figure 39 : Photographies de la chambre du mélangeur interne Rhéomix Haake 600 et des rotors contra-rotatifs

La température de la chambre ainsi que la vitesse de rotation des pales sont contrôlées afin d'élaborer les différents mélanges et d'observer l'influence de ces paramètres sur la structure et les propriétés rhéologiques de ces mélanges.

La Figure 40 schématise les différentes étapes du mélange. L'élastomère, préalablement découpé en petits « barreaux », est incorporé en premier dans la chambre du mélangeur à 100 °C et avec une vitesse de rotation des pales de 30 rpm. L'ajout d'une première moitié de la silice est ensuite effectué avant l'augmentation de la vitesse de mélangeage à 50 rpm. L'ajout de la 2^{ème} moitié de la silice a alors lieu à cette dernière vitesse. Ces premières étapes d'incorporation des composants s'effectuent en 1 à 2 minutes et la chambre est ensuite fermée jusqu'à la fin du mélange par un piston. Le silane ou l'OCTEO, lorsqu'ils sont introduits, sont déposés sur la silice juste avant son incorporation au mélange. Au bout de 380 s, la température de la chambre et/ou la vitesse de mélangeage sont modifiées afin d'atteindre la température dite de « tombée » (température en fin de mélange) souhaitée. Les mélanges sont ensuite stoppés au bout de 800 s.



Figure 40 : Schéma des différentes étapes pour l'élaboration d'un mélange

2.1.2 Formulations réalisées

Différentes formulations ont été élaborées à base de BR ou de SBR, de silice et de silane ou d'OCTEO. Le choix de l'agent de couplage/recouvrement, la température en fin de mélangeage, dite « température de tombée » ainsi que la vitesse de mélangeage sont autant de paramètres étudiés. Les mélanges ont été réalisés à 20 pce de silice (pce = « pour cent grammes d'élastomère »). La température de la chambre et la vitesse de rotation des pales ont été fixées à différentes valeurs (T₁ et V₁) pour étudier l'influence de ces paramètres sur la structure et les propriétés des mélanges réalisés. Comme précisé précédemment la température de la chambre et la vitesse sont ajustées à 380 s pour obtenir la température de tombée souhaitée.

Les taux de silane ou d'OCTEO à ajouter ont été théoriquement calculés pour obtenir un recouvrement total de la surface de la silice. Ce calcul s'appuie donc sur plusieurs hypothèses formulées en début de thèse et sur des données relatives aux propriétés de la silice exposée dans la partie précédente :

- Surface accessible calculée à partir de la surface spécifique de la silice (150 m²/g)
- Nombre de silanols en surface de la silice compris entre 6 et 8 OH par nm²
- Réactivité des fonctions éthoxy: 4 ou 6 fonctions pour le TESPT et 2 ou 3 fonctions pour l'OCTEO

Pour 20 pce de silice, on obtient les masses de silane ou d'OCTEO données dans le Tableau 6.

		Masse de TESPT (pce)	
	6 OH/nm²	7 OH/nm ²	8 OH/nm ²
6 éthoxy réactifs	2,65	3,09	3,54
4 éthoxy réactifs	3,98	4,64	5,30
		Masse d'OCTEO (pce)	
	6 OH/nm²	7 OH/nm²	8 OH/nm ²
3 éthoxy réactifs	2,75	3,21	3,67
2 éthoxy réactifs	4,13	4,81	5,50

Tableau 6 : Masses de TESPT et d'OCTEO calculées pour le recouvrement total des silanols (6 à 8 OH/nm²) pour 20 pce de silice

Ces calculs sont basés sur l'hypothèse d'une grande surface accessible et sur la possibilité de greffer tous les silanols malgré leur proximité ou l'encombrement stérique des molécules d'OCTEO et de TESPT. Or ces hypothèses étant fortement improbables, les masses présentées dans ce tableau sont les maximales possibles. Par conséquent, nous avons choisi pour l'élaboration des mélanges les masses de silane et d'OCTEO théoriques les plus faibles. Ce choix a été fait afin d'éviter un trop large excès de silane ou d'OCTEO dans les mélanges et afin de se rapprocher au plus près des quantités de ces agents introduites dans les mélanges dits « industriels » (2,25 pce de TESPT et 1,56 pce d'OCTEO). Ainsi pour les mélanges à 20 pce de silice, 2,65 pce de TESPT ou 2,75 pce d'OCTEO sont utilisés.

L'ensemble des mélanges étudiés dans cette thèse sont répertoriés dans les Tableau 7, Tableau 8 et Tableau 9, présentant respectivement les mélanges à base de BR, de SBR et les mélanges sans silice. La nomenclature du mélange s'effectue de la manière suivante :

« Abréviation de l'élastomère_Taux de silice_Additif (sil = silane ou OCTEO)_R*température de tombée_Vitesse de mélangeage »

Ainsi le mélange « BR_20pce_sil_R180_50rpm » est un mélange comprenant du BR, 20 pce de silice, 2,65 pce de silane, stoppé à une température de 180 °C et mélangé à partir de 380 s avec une vitesse de 50 rpm (V₁ =50 rpm, cf Figure 40). Lorsque le taux de silane a été augmenté, notamment pour les essais RMN, le taux est précisé juste après l'abréviation « sil ». Des mélanges avec 15 pce de silane ont notamment été préparés. Sans précision dans la nomenclature, le taux de silane est de 2,65 pce.

Nom du mélange	Silane ou OCTEO	Température de	Vitesse de
		tombée (°C)	mélangeage V1 (rpm)
BR_20pce_ref_R155_50rpm	/	155	50
BR_20pce_octeo_R155_50rpm	OCTEO	155	50
BR_20pce_octeo_R180_50rpm	OCTEO	180	50
BR_20pce_sil_R155_0rpm	Silane	155	0
BR_20pce_sil_R155_50rpm	Silane	155	50
BR_20pce_sil_R155_90rpm	Silane	155	90
BR_20pce_sil_R170_0rpm	Silane	170	0
BR_20pce_sil_R170_50rpm	Silane	170	50
BR_20pce_sil_R170_90rpm	Silane	170	90
BR_20pce_sil_R180_0rpm	Silane	180	0
BR_20pce_sil_R180_10rpm	Silane	180	10
BR_20pce_sil_R180_50rpm	Silane	180	50
BR_20pce_sil_R180_90rpm	Silane	180	90
BR_20pce_sil15_R180_50rpm	Silane (15 pce)	180	50

Tableau 7 : Formulations à base de BR effectuées au mélangeur interne

Tableau 8 : Formulations à base de SBR effectuées au mélangeur interne

Nom du mélange	Silane ou OCTEO	Température de tombée (°C)	Vitesse de mélangeage V1 (rpm)
SBR_20pce_ref_R160_50rpm	/	160	50
SBR_20pce_octeo_R160_50rpm	OCTEO	160	50
SBR_20pce_octeo_R180_50rpm	OCTEO	180	50
SBR_20pce_sil_R160_0rpm	Silane	160	0
SBR_20pce_sil_R160_50rpm	Silane	160	50
SBR_20pce_sil_R160_90rpm	Silane	160	90
SBR_20pce_sil_R170_0rpm	Silane	170	0
SBR_20pce_sil_R170_50rpm	Silane	170	50
SBR_20pce_sil_R170_90rpm	Silane	170	90
SBR_20pce_sil_R180_0rpm	Silane	180	0
SBR_20pce_sil_R180_10rpm	Silane	180	10
SBR_20pce_sil_R180_50rpm	Silane	180	50
SBR_20pce_sil_R180_90rpm	Silane	180	90
SBR_20pce_sil15_R180_50rpm	Silane (15 pce)	180	50

Des mélanges sans silice ont également été réalisés pour les études RMN. Ces mélanges ont suivi les mêmes étapes de mélangeage présentées précédemment et seule l'absence d'incorporation de silice diffère. Ces mélanges sont présentés dans le Tableau 9.

Nom du mélange	Elastomère	Taux de silane	Température de	Vitesse de
		(pce)	tombée (°C)	mélangeage (rpm)
BR_sil_R155_50rpm	BR	2,65	155	50
BR_sil_R170_50rpm	BR	2,65	170	50
BR_sil_R180_50rpm	BR	2,65	180	50
BR_sil15_R180_50rpm	BR	15	180	50
BR_sil_R180_0rpm	BR	2,65	180	0
BR_sil_R180_90rpm	BR	2,65	180	90
SBR_sil_R155_50rpm	SBR	2,65	155	50
SBR_sil_R170_50rpm	SBR	2,65	170	50
SBR_sil_R180_50rpm	SBR	2,65	180	50

Tableau 9 : Formulations des mélanges élastomère/silane pour l'étude en RMN liquide

2.2 MELANGES INDUSTRIELS

2.2.1 Elaboration des mélanges

Des mélanges fournis par Michelin et réalisés à l'échelle pilote en mélangeur interne semi-industriel, d'une capacité de 50 kg, ont été étudiés dans ce projet. Ces mélanges ont été préparés à partir des produits initiaux (BR ou SBR, silice et silane ou OCTEO) auxquels un activateur de vulcanisation la diphénylguanidine (DPG) et un agent anti-oxydant, la N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-pphenylenediamine, (6PPD) ont été ajoutés. Les étapes de mélangeage sont similaires aux étapes précédentes. Les composants sont successivement ajoutés dans le mélangeur interne initialement régulé à 60 °C. Contrairement au mélangeur de laboratoire, le mélangeur pilote ne permet pas autant de contrôle des paramètres de mélangeage. Seule la vitesse des rotors peut être pilotée à l'échelle industrielle. Par conséquent les marches de mélangeage sont difficilement applicables à l'identique pour chaque mélange réalisé. En effet, l'auto-échauffement du mélange sera différent selon le type d'élastomère utilisé, le taux de charge ajoutée ou la présence de silane ou d'OCTEO. Différentes données caractéristiques du mélangeage tels que le temps de mélange, la température de tombée ainsi que le temps et la vitesse moyenne de mélange à partir de 140 °C ont été reportées dans le Tableau 10 et présentées dans le paragraphe suivant.

Une fois réalisés, ces mélanges sont passés plusieurs fois sur des outils à cylindre afin de refroidir, d'homogénéiser le matériau et de former des plaques de la dimension souhaitée.

2.2.2 Formulations réalisées

Les différents mélanges industriels étudiés sont présentés dans le Tableau 10. Contrairement aux mélanges modèles précédents, les mélanges ont été élaborés avec 2,25 pce de TESPT ou 1,56 pce d'OCTEO pour un taux de 20 pce de silice. Les mélanges à 50 pce de silice ont quant à eux été préparés avec 4,5 pce de TESPT ou 3,9 pce d'OCTEO. Le dernier mélange du tableau a été préparé sans silice mais avec un taux de silane de 2,25 pce.

Nom du mélange	Taux de silice (pce)	Temps total de mélange	Température de tombée (°C)	Temps pour T > 140 °C	Vitesse moyenne T > 140 °C (rpm)
SBR_20pce_octeo_MI	20	440	163	124	18,9
SBR_20pce_sil_MI	20	494	164	135	19,8
SBR_50pce_octeo_MI	50	414	164	152	15,6
SBR_50pce_sil_MI	50	375	163	73	22,1
BR_20pce_octeo_MI	20	527	164	171	22,6
BR_20pce_sil_MI	20	566	163	118	28,9
SBR_sil_MI	0	463	164	194	18

Tableau 10 : Les différents mélanges industriels étudiés

3. CARACTERISATION DE LA STRUCTURE

3.1 ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES

Des analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur un appareil METTLER Toledo TGA/DSC1 star^e System, sous atmosphère d'azote. Ces analyses permettent la mesure de la variation de masse d'un échantillon lors d'une rampe en température. Ces mesures ont été réalisées sur la silice pure et sur des résidus de mélanges issus des mesures de taux d'élastomère lié. Ces dernières mesures seront plus amplement détaillées dans la suite de ce chapitre (cf §3.3.1.2).

La silice pure a été caractérisée par ATG entre 25 et 1100 °C (limite haute d'utilisation de l'appareil). Comme mentionné dans le chapitre 1 §2.2.2, la silice contient une certaine quantité d'eau physisorbée qui peut être éliminée jusqu'à 200 °C. Au-delà de cette température les fonctions hydroxyles de la silice se condensent et s'éliminent sous forme d'eau. Ces réactions de condensation se poursuivent jusqu'à une température de 1200 °C, nécessaire à l'élimination de l'ensemble des silanols dont les silanols internes plus compliqués à éliminer. Afin de mettre en évidence le taux d'eau physisorbée et les quantités de fonctions hydroxyle, une isotherme et une rampe en température ont été réalisées sur des échantillons de silice pure. L'isotherme a été effectuée à 200 °C afin d'éliminer l'eau physisorbée. Plusieurs temps de maintien de l'isotherme ont été testés pour atteindre un état d'équilibre satisfaisant, correspondant à une élimination maximale de l'eau physisorbée. Une isotherme de 2h30 a donc été réalisée sur la silice pure, suivie par une rampe en température à 5 °C/min. La courbe représentant la perte de masse en fonction de la température et du temps pour un échantillon de silice pure est présentée en Figure 41.

La perte de masse entre 200 et 700 °C due à la déshydroxylation de la surface de la silice a permis la détermination du nombre de fonctions hydroxyle accessibles par nm² de silice (Équation 5 et Équation 6). Un nombre de 11 OH par nm² a été ainsi calculé (pour une surface spécifique de 150 m²/g). Cette valeur est un peu élevée pour une silice de précipitation qui contient classiquement autour de 8 OH par nm². Outre le choix de la méthode de caractérisation qui peut expliquer les

variations des taux de OH par nm², la différence observée peut être due à la difficulté d'obtenir une surface parfaitement sèche en ATG malgré l'isotherme de 2h30 à 200 °C. L'existence de quelques molécules d'eau toujours physisorbées sur la silice au début de la rampe en température pourrait induire une surestimation de la perte de masse due aux hydroxyles, entre 200 et 700 °C, et par conséquent une surestimation du taux de OH/nm². Au-delà de 700 °C des silanols continuent de se condenser. Cependant, ces silanols majoritairement internes, sont considérés comme non accessibles aux agents de couplage ou de recouvrement qui ne pourraient donc pas s'y greffer.

$$\begin{split} N_{OH/nm^2} &= \frac{2 \times \tau_{H2O \leftarrow OH} \times N_A}{M_{H2O} \times S_{sp\acute{e}}} & \text{Équation 5} \\ \text{Avec } \tau_{H2O \leftarrow OH} &= \frac{\Delta m_{200/700}}{m_{SiO2s}} & \text{Équation 6} \end{split}$$

Avec N_{OH/nm^2} le nombre de fonctions OH par nm², N_A le nombre d'Avogadro, $S_{sp\acute{e}}$ la surface spécifique de la silice, $\Delta m_{200/700}$ la perte de masse mesurée en ATG entre 200 et 700°C et m_{SiO2s} la masse de silice sèche.



Figure 41 : Variation de la masse de silice (initialement de 13,49 mg) lors d'une isotherme de 2h30 min à 200 °C suivie par une rampe en température jusqu'à 1100 °C

3.2 ETUDE RMN

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique non destructive permettant l'analyse de la structure des composés étudiés. Des mesures ont été effectuées en phase solide et en phase liquide selon les paramètres décrits dans les deux sous-parties suivantes.

3.2.1 RMN solide

Les analyses en RMN solide ont été effectuées au Service de Résonance Magnétique Nucléaire Solide de l'IRCELYON par Chantal Lorentz. Ces analyses ont été réalisées sur un spectromètre AVANCE III 500WB. Les caractérisations RMN du silicium ²⁹Si et du proton ¹H ont été réalisées par technique MAS (Magic Angle Spinning). Cette technique consiste à mettre en rotation l'échantillon, très rapidement, autour d'un axe incliné à 54,7° par rapport au champ magnétique. Cette inclinaison à « l'angle magique » permet l'élimination d'une majorité des interactions magnétiques telles que le couplage dipolaire ou l'anisotropie de déplacement chimique responsable de l'élargissement des signaux. Les spectres ²⁹Si ont été acquis en HPDEC (High Power Decoupling) ou CP (Cross Polarization). Cette dernière technique consiste à estimer le signal d'un noyau peu sensible comme le silicium par l'intermédiaire du signal d'un noyau voisin sensible tel que le proton. Cette polarisation croisée permet donc une augmentation de la sensibilité mais également la réduction des temps d'acquisition car le temps de relaxation du proton est beaucoup plus court que celui du silicium. Cependant, cette technique n'est pas quantitative. Au contraire, les mesures HPDEC s'appuient sur une polarisation directe des noyaux de silicium, sans passer par le proton. Cette technique peut donc être quantitative. Les paramètres expérimentaux utilisés pour ces caractérisations sont présentés dans le Tableau 11.

ble H-F/X kHz
kHz
MHz
S
=π/2
pm
ne (1,63 1)

3.2.2 RMN liquide du ¹H, ¹³C et DOSY

Spectres ¹H et ¹³C

Les mesures RMN liquide ont été réalisées sur les spectromètres Bruker Avance III 400 et Avance II 400 (400 MHz pour l'observation ¹H et 100,6 MHz pour l'observation ¹³C). Les spectromètres sont respectivement équipés d'une sonde BBFO+ de 5 mm pour les spectres 1D-¹H et 2D g-COSY et d'une sonde sélective ¹H/¹³C de 10 mm pour les spectres 1D-¹³C ainsi que pour les corrélations 2D g-HMBC and g-HSQC. Une expérience de corrélation 2D a pour but de prouver l'existence d'une interaction (par couplage scalaire ou dipolaire) entre deux noyaux de même nature ou de nature différente. Dans l'expérience de type HSQC les taches de corrélation observées relient le déplacement chimique d'un proton à celui du carbone qui le porte. Il s'agit donc de corrélations générées par le couplage scalaire ¹J_{1H-13C}. Dans l'expérience de type HMBC les corrélations observées correspondent aux couplages scalaires allant de ²J_{1H-13C} à ⁴J_{1H-13C}, les corrélations directes (¹J) étant supprimées par la séquence d'impulsions. L'expérience COSY met en évidence le couplage scalaire entre protons portés par des carbones voisins.

Les échantillons sont préparés dans du chloroforme deutéré (CDCl₃) et l'acquisition des signaux a été réalisée à 300 K. Les mélanges ont été solubilisés à hauteur de 10 mg/ml pour les acquisitions en proton et autour de 70 mg/ml pour les acquisitions en carbone. Les spectres ¹H ont été enregistrés avec 1024 à 2048 scans tandis que les spectres ¹³C ont été obtenus avec un minimum de 14000 scans. Les déplacements chimiques des spectres ¹H et ¹³C ont été calibrés par rapport au tétramethylsilane ($\delta_{1H} = 0$ ppm et $\delta_{13C} = 0$ ppm) utilisé comme référence.

L'attribution des pics des spectres ¹H et ¹³C a été réalisée en s'appuyant sur la bibliographie et les expériences RMN 2D.

Spectres RMN DOSY

La spectroscopie RMN DOSY permet de tracer des cartes à deux dimensions qui corrèlent les déplacements chimiques (spectre ¹H classique dans une dimension) aux coefficients d'autodiffusions (seconde dimension) des espèces présentes en solution.

Les mesures de RMN DOSY ont été effectuées sur le spectromètre Bruker Avance III 400 équipé d'une sonde BBFO+ de 5 mm avec une bobine de gradient-z. Les coefficients de diffusion ont été mesurés avec une séquence d'écho de spin doublement stimulée intégrant des gradients bipolaires. Les gradients ont été incrémentés de 0,96 G.cm⁻¹ à 47,19 G.cm⁻¹ en 40 pas selon une rampe exponentielle. 128 scans ont été acquis avec 16384 points pour échantillonner la FID. Une durée d'impulsion de gradient $\delta/2$ de 4 ms a été utilisée avec un délai de diffusion Δ de 300 ms. Le logiciel DOSYm a été utilisé pour l'exploitation des données de diffusion.

3.3 MESURE DU TAUX D'ELASTOMERE LIE

Des mesures de taux d'élastomère lié, classiquement utilisées pour caractériser les interactions gomme/charge, ont été réalisées sur certains des mélanges modèles ainsi que sur les mélanges

industriels. Ces mesures permettent de déterminer une quantité d'élastomère fortement lié à la charge par physisorption ou chimisorption grâce à un agent de couplage. Pour cela un solvant du polymère est utilisé pour solubiliser et extraire un maximum d'élastomère. La fraction massique d'élastomère restant lié à la silice après l'utilisation du solvant est alors considérée comme le « taux d'élastomère lié ».

3.3.1 Taux d'élastomère lié des mélanges modèles

3.3.1.1 Protocole d'extraction du polymère non lié

Plusieurs solvants ont été préalablement testés pour extraire l'élastomère non lié d'un mélange BR_20pce_ref_R155_50rpm afin de trouver un solvant qui extrait un maximum d'élastomère physisorbé. Le choix de ce solvant permet de réduire l'erreur sur la mesure du taux d'élastomère chimisorbé. Des échantillons de 100 mg du mélange ont été mis en solution dans 5 solvants différents : le chloroforme, l'acétate d'éthyle, le toluène, le tétrahydrofurane (THF) et le trichlorobenzène (TCB). Pendant 2 semaines, les échantillons sont restés en solution et les solvants ont été renouvelés deux fois pendant cette période. Après séchage, les extraits résiduels du mélange ont été analysés en spectroscopie Infrarouge (mode ATR). Des spectres IR présentés en Figure 42 ont été réalisés sur la silice pure et les résidus issus de la solubilisation d'un mélange BR/silice dans 5 solvants différents. Les pics représentatifs des fonctions siloxane et des liaisons C-H de l'élastomère peuvent notamment être observés sur ces spectres. On constate que le pic des C-H est le moins intense pour le résidu issu de la solubilisation dans le TCB dont la réponse infrarouge est par conséquent très proche de celle de la silice pure. Au vu de ces résultats, un maximum de polymère est extrait avec le TCB qui est donc choisi comme solvant pour la suite des mesures.



Figure 42 : Spectres Infrarouge de la silice pure et des résidus issus du mélange BR_20pce_ref_R155_50rpm solubilisé dans de l'acétate d'éthyle, du THF, du chloroforme, du toluène ou du TCB

Le protocole finalement retenu pour la mesure du taux d'élastomère lié est le suivant :

- Mise en solution de 200 mg de mélange dans 18 ml de TCB dans un tube pour centrifugeuse
- Mise sous agitation du mélange pendant 7 jours
- Pendant cette période, réalisation de 2 « lavages » permettant de renouveler le solvant (après 48 h et 96 h). Centrifugation avant chaque lavage.
- Séchage 48 h sous vide à 65 °C
- Caractérisation du résidu sec en Analyse Thermogravimétrique

3.3.1.2 Calcul des taux d'élastomère lié par analyse thermogravimétrique

Les taux d'élastomère lié ont été déterminés par analyse thermogravimétrique; technique expérimentale présentée dans la partie précédente 3.1 de ce chapitre. Les résidus caractérisés en ATG ont suivi une isotherme de 30 min à 195 °C, nécessaire pour éliminer l'eau physisorbée et le solvant résiduel. Une rampe en température est ensuite réalisée à 5 °C/min jusqu'à 800 °C. Le taux d'élastomère lié a été déterminé à partir des pertes de masse entre 200 et 700 °C. Dans cette gamme de température, il y a dégradation simultanée de l'élastomère, du silane ou de l'OCTEO s'ils sont présents dans le mélange, et des fonctions hydroxyles résiduelles de la silice. En raison de cette simultanéité des dégradations des composants, les mélanges sont étudiés les uns après les autres en commençant par les mélanges références ne comprenant qu'un élastomère et de la silice.

Etude des mélanges élastomère/silice :

Dans le cas d'un mélange de référence (élastomère + silice), il est possible de déterminer un taux d'élastomère lié physiquement à la silice en considérant l'Équation 7 et l'Équation 8. La perte de masse due aux fonctions OH peut être exprimée en fonction du taux d'eau issue de la condensation des OH entre eux (déshydroxylation) par masse de silice sèche : $\tau_{H2O \leftarrow OH}$. Ce taux a été déterminé à partir de l'analyse ATG de la silice pure présentée au début de ce chapitre dans la partie 1.2. On peut alors calculer la masse de polybutadiène physisorbé $m_{BR_{ph}}$ dans l'échantillon étudié. En divisant par la masse de silice sèche, le taux de BR physisorbé par gramme de silice $m_{BR_{ph}/g_{SiO2s}}$, représentant le « taux d'élastomère lié », peut être déterminé.

$$\Delta m_{200/700} = m_{BR_{ph}} + m_{OH} = m_{BR_{ph}} + \tau_{H20 \leftarrow OH} \times m_{SiO2s}$$
 Equation 7

Avec
$$m_{SiO2s} = \frac{m_{700}}{1 - \tau_{H2O \leftarrow OH}}$$
 Équation 8

Et avec m_{700} la masse de l'échantillon à 700 °C.

Etude des mélanges élastomère/silice/OCTEO :

En présence d'OCTEO, la perte de masse entre 200 et 700 °C comprend, comme dans le cas précédent la masse de BR physisorbée mais également la perte des molécules d'OCTEO greffées à la

silice tandis que la perte des OH ne correspond plus qu'à la fraction n'ayant pas réagi avec l'OCTEO (Équation 9). Pour rappel, les molécules d'OCTEO non greffées ne sont plus présentes dans le résidu étudié en ATG car elles ont été éliminées avec le départ du solvant TCB dans lequel elles se sont solubilisées. La perte de masse due à l'OCTEO greffé est quant à elle directement liée à la perte de masse des fonctions hydroxyle de la silice. En effet, lorsque l'OCTEO se greffe à la silice, ces fonctions éthoxy se condensent sur les silanols de la silice entrainant la disparition de ces dernières fonctions. Si on considère « x » fonctions éthoxy réactives par molécule d'OCTEO, la perte de masse d'OCTEO peut être reliée à la masse de fonctions hydroxyle non réagies par l'Équation 10. Le taux d'élastomère lié peut alors être calculé d'après l'Équation 11. Néanmoins la masse d'OCTEO greffé n'étant pas connue, on pose deux hypothèses limites pour calculer le taux d'élastomère physisorbé : la totalité de l'OCTEO introduit s'est greffé ou au contraire 0 % de l'OCTEO introduit a réagi.

$$\Delta m_{200/700} = m_{BR_{ph}} + m_{OCTEO} + m_{H2O \leftarrow OH_{NR}}$$
Équation 9

$$m_{H20\leftarrow OH_{NR}} = m_{H20\leftarrow OH_i} - \frac{x}{2} \times \frac{M_{H2O}}{M_{OCTEO}} m_{OCTEO}$$
Équation 10

Avec $m_{H2O \leftarrow OH_{NR}}$ la masse d'eau mesurée issue de la déhydroxylation des OH non réagis avec l'OCTEO et $m_{H2O \leftarrow OH_i}$ la masse d'eau issue de la déhydroxylation des OH initialement présents en surface de la silice

$$m_{BR_{ph}} = \Delta m_{200/700} - m_{OCTEO} \left(1 - \frac{x}{2} \frac{M_{H2O}}{M_{OCTEO}} \right) - \tau_{H20\leftarrow OH} \times m_{SiO2s}$$
Équation 11

Etude des mélanges élastomère/silice/silane :

Les calculs de taux d'élastomère lié pour les mélanges contenant du silane sont similaires à ceux des mélanges à base d'OCTEO. Si on considère un nombre de x fonctions éthoxy réactives par silane, il est alors possible d'établir la relation suivante (Équation 12) entre la masse du silane et celle des fonctions hydroxyle non réagies. Par la suite les valeurs de taux d'élastomère lié présentées ont été calculées en prenant x égal à 1 (hypothèse issue des analyses RMN menées dans le chapitre 3 suivant). De même, pour les mélanges à base d'OCTEO, les valeurs des taux d'élastomères données dans le chapitre suivant ont été calculées en considérant une fonction éthoxy réactive par OCTEO (x=1).

$$m_{BR} = \Delta m_{200/700} - m_{TESPT} \left(1 - \frac{x}{2} \frac{M_{H2O}}{M_{TESPT}} \right) - \tau_{H2O \leftarrow OH} \times m_{SiO2S}$$
 Équation 12

Comme précédemment, la masse de silane greffé n'étant pas connue, deux hypothèses limites sont utilisées pour déterminer le taux d'élastomère lié : 100 % ou 0 % du silane introduit est greffé à la silice. Dans le cas des mélanges avec du silane, l'élastomère lié peut être de deux natures : physisorbé ou chimisorbé sur la silice. La quantité d'élastomère greffé chimiquement via le silane en

surface de la silice (m_{BRg}) peut alors être mesurée par soustraction du taux d'élastomère physisorbé au taux d'élastomère lié total (Équation 13). Le taux d'élastomère physisorbé est alors hypothétiquement choisi comme égal au taux d'élastomère lié mesuré pour un mélange avec de l'OCTEO.

$$m_{BR_g} = m_{BR} - m_{BR_{ph}}$$
 Équation 13

3.3.2 Taux d'élastomère lié des mélanges industriels

Les taux d'élastomère lié des mélanges industriels ont été mesurés par le centre de recherche de Michelin selon un protocole expérimental propre à l'entreprise. L'extraction de l'élastomère non lié a été effectuée avec du toluène sur les mélanges directement en sortie de mélangeur interne. Les taux d'élastomère lié donnés dans le dernier chapitre représentent la fraction de mélange qui n'a pas été extraite par le solvant. Ils ont été calculés suivant l'Équation 14 et s'expriment en pourcentage.

Taux d'élastomère lié =
$$(100 - \phi_{soluble} - \phi_{siO2}) \times \frac{m_T}{100}$$
 Équation 14

Avec $\phi_{soluble}$ la fraction soluble déterminée à partir de la différence des pesées des échantillons initiaux et après extraction du polymère et séchage, ϕ_{siO2} la fraction de silice insoluble par nature et m_T la masse totale de la formule

3.4 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Des observations en microscopie électronique à balayage et à transmission ont été effectuées sur des mélanges à base de BR. Le microscope électronique à balayage utilisé est un MEB de table Hirox SH 4000. Les échantillons ont été préalablement cryo-fracturés puis métallisés afin d'éviter l'accumulation des charges en surface de l'échantillon. Ces derniers ont été observés sous une tension de 10 kV. Les clichés présentés ont été réalisés à partir des électrons rétrodiffusés (BSE). Ces électrons proviennent des électrons du faisceau qui ont réagi de façon quasi-élastique avec les atomes de l'échantillon. Ils sont donc sensibles au numéro atomique des atomes et peuvent apporter une information sur la composition chimique de la surface.

Les observations au microscope électronique à transmission ont quant à elles été réalisées sur un microscope PHILIPS CM120 par Pierre Alcouffe du Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomatériaux - Ingénierie des Matériaux Polymères. Les échantillons ont été observés à 120 kV sous plusieurs grandissements allant de 2650 à 40000. Ils ont été préalablement découpés à l'aide d'un ultra-microtome LEICA à une température de -155 °C. Cette température a été choisie, bien en
dessous de la température de transition vitreuse, pour durcir et figer le mélange. Les découpes ont permis l'obtention de lamelles fines d'environ 80 nm d'épaisseur.

4. CARACTERISATION DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES

Le comportement viscoélastique des mélanges est étudié par des mesures en rhéologie dynamique, en fluage et en élongation. Ces mesures ont toutes été réalisées sur un rhéomètre Anton Paar MCR301.

4.1 RHEOLOGIE DYNAMIQUE

L'Anton Paar MCR301 est initialement un rhéomètre à contrainte imposée. Il a cependant été également utilisé en mode « déformation imposée » où une déformation sinusoidale de faible amplitude est appliquée et la contrainte résultante mesurée. Les tests ont été effectués sur des géométries de type plan-plan avec des plateaux de 8 mm diamètre. Cette faible taille de plateau a permis l'étude des mélanges directement en sortie du mélangeur interne, évitant ainsi des étapes de mise en forme par pressage ou calandrage qui pourraient induire des modifications de structures et de propriétés. Les échantillons ont été placés entre les plateaux et l'entrefer ajusté entre 0,5 et 0,8 mm. Ils sont ensuite maintenus dix minutes dans cet entrefer pour permettre la mise en température de l'échantillon et la stabilisation de la force normale avant le début du test.

Des balayages en temps, réalisés à 100 °C et 3 % de déformation imposée ont permis de tester la stabilité des mélanges à ces températures pendant une durée de 2 h. La Figure 43 montre les modules G' et G'' du BR pur lors du balayage en temps. Les modules restant constants pendant ce balayage, l'ensemble de mesures rhéologiques présentées par la suite a été effectué à 100 °C ou 80 °C.

Des balayages en déformation ont également été réalisés sur les mélanges à 80 °C et 1 rad/s, entre 0,1 et 150 % de déformation. Ces balayages ont permis de déterminer le domaine linéaire dont la limite est observée par la diminution des modules de conservation G' et de perte G''. Ce domaine est dépendant de la fréquence dont la diminution entraine une augmentation de l'étendue du domaine. Les mesures de balayage en déformation ont ainsi permis la détermination de la valeur de la déformation à appliquer pour les mesures en balayage en fréquences afin de rester dans le domaine linéaire. Au vu des résultats présentés en Figure 44, les balayages en fréquences ont été par la suite effectués à 3 % de déformation. Ces mesures ont été réalisées sur les échantillons à 80 °C ou 100 °C de 0,01 à 100 rad/s.



Figure 43 : Modules de conservation et de perte du BR pur lors d'un balayage en temps à 100 °C (déformation : 3 %, fréquence : 0,1 rad/s)



Figure 44 : Modules de conservation et de pertes du BR pur et du mélange BR_20pce_ref_R155_50rpm en fonction de la déformation (80 °C, 1 rad/s)

Le comportement viscoélastique peut être représenté à partir de modèles élémentaires caractéristiques des lois de comportement simples :

- Loi de Hooke (comportement purement élastique) représentée par l'analogie mécanique d'un ressort de raideur G
- Loi de Newton (comportement purement visqueux) représentée par l'analogie mécanique d'un amortisseur de viscosité η

L'association de ces éléments mécaniques de base permet l'établissement de modèles décrivant les comportements observés, tels que ceux de Maxwell généralisé caractérisé par les (G_i , λ_i) ou de Kelvin-Voigt généralisé caractérisé par les (J_i , Λ_i). L'ensemble des valeurs (G_i , λ_i) et (J_i , Λ_i) représente respectivement les spectres des temps de relaxation et de retardation du matériau. Le spectre des temps de relaxation a été déterminé à partir des modules G' et G'' mesurés lors des balayages en fréquences. Pour cela, un logiciel développé au laboratoire a été utilisé pour l'extraction des spectres de temps de relaxation. Les temps de relaxation moyens en nombre (λ_n) et en masse (λ_w) ont été calculés à partir des Équation 15 et Équation 16.

$\lambda_n = \frac{\sum G_i \lambda_i}{\sum G_i}$	Équation 15
$\lambda_{w} = \frac{\sum G_{i} \lambda_{i}^{2}}{\sum G_{i} \lambda_{i}}$	Équation 16

4.2 FLUAGE

Lors des essais de fluage, une contrainte en cisaillement fixe est appliquée au matériau tandis que la déformation qui en résulte est mesurée. La complaisance de fluage, correspondant au rapport entre la déformation et la contrainte imposée, soit l'inverse d'une rigidité, est calculée au cours du test. Les mesures de fluage permettent notamment l'obtention des valeurs de viscosité aux temps longs, plus difficiles à obtenir en balayage en fréquences.

Des balayages en contraintes des mélanges entre 1 et 8000 Pa ont mis en évidence la stabilité des modules dans cette gamme de contraintes imposées. Les mesures de fluage, effectuées sur les mélanges en sortie de mélangeur interne ont alors été réalisées à 1000 Pa et 100 °C pendant 1200 s.

Afin de déplacer le spectre des temps de retardation et ainsi de pouvoir étudier le comportement des mélanges à des temps plus longs, certains échantillons ont été gonflés dans du trichlorobenzène (TCB). Les échantillons sont imprégnés à hauteur de 85 % volumique de TCB pendant 10 jours. Une fois gonflés, les échantillons sont placés entre des plateaux de 8 mm striés et des mesures de fluage sont effectuées à 25 °C et 50 Pa. L'air comprimé utilisé pour la convection du four est coupé afin d'éviter l'élimination du TCB lors du test.

Les barres d'erreurs ajoutées aux données de fluage et de manière plus générale à l'ensemble des données rhéologiques, ont été déterminées à partir des écarts types des séries de données. Il a été choisi de représenter les barres d'erreurs avec une longueur totale de 2 écarts types (moyenne ± un écart type).

4.3 MESURES EN ELONGATION

Ces mesures ont également été réalisées sur le rhéomètre Anton Paar à l'aide du module SER-HV. Ce module est composé de deux cylindres rotatifs sur lesquels un échantillon rectangulaire est fixé

(Figure 45). La mise en forme de l'échantillon sous presse a été nécessaire pour obtenir un barreau d'environ 0,7 mm d'épaisseur, 2 cm de long et 1 cm de large. Ces échantillons ont donc été découpés à partir d'une plaque de mélange réalisée sous presse à 100 °C pendant 45 min. En sortie de la presse, les plaques ont été maintenues sous un poids pendant 1 semaine pour permettre la relaxation du matériau.

Une fois positionné sur les cylindres, l'échantillon est mis en température pendant 2 min avant le lancement du test. Les cylindres entrent alors en mouvement, en rotation inversée, entrainant l'étirement uniforme de l'échantillon. Les essais d'élongation ont été réalisés à 100 °C avec une vitesse d'élongation constante de 0,5 s⁻¹, proche des taux d'élongation imposés en entrée de filière lors de l'extrusion des mélanges.



Figure 45 : Photographie du dispositif SER-HV

5. ETUDE DES DEFAUTS VOLUMIQUES

Si cette thèse est essentiellement centrée sur la compréhension des liens entre structure et comportement rhéologique, le lien de causalité avec l'apparition des défauts volumiques a été abordé en fin de thèse. Les défauts volumiques générés lors de l'extrusion des mélanges modèles et industriels ont été caractérisés par profilométrie.

Les mélanges modèles réalisés au laboratoire ont été extrudés sur une petite extrudeuse nécessitant entre 50 et 100 g de matériau. Cette extrudeuse possède une vis de type Archimède utilisée à vitesse constante de 60 rpm et le four de l'extrudeuse est régulé à 80 °C.

Les mélanges industriels réalisés en plus grande quantité ont pu être extrudés sur une extrudeuse semi-industrielle instrumentée (MINEX). Ces mélanges ont été extrudés suivant une large gamme de conditions (température, type de vis, vitesse d'extrusion...). Cependant cette thèse n'étant pas axée

sur l'influence des conditions d'extrusion, seuls les résultats obtenus à 80 °C avec une vis de type Archimède monofilet seront présentés.

Des extrudâts plats sont obtenus pour l'ensemble des mélanges modèles et industriels extrudés. L'aspect de ces extrudâts est évalué directement en sortie d'extrudeuse par profilométrie. Un capteur laser mesurant les fluctuations d'épaisseur sur une longueur d'extrudât de 50 cm a été utilisé. L'écart type résultant de la variation de l'épaisseur sur cette dimension d'échantillon a été relevé. La valeur de l'écart type indique alors le niveau de bosselage des échantillons. La limite haute d'acceptabilité des défauts se situe pour un écart type de 0,12 mm.

Chapitre 3 : Caractérisation de la structure

La bibliographie a montré l'importance de la structure des mélanges sur les propriétés des matériaux obtenus. Il a été également remarqué que les conditions de mélangeage avaient un impact direct sur la dispersion de la silice et le couplage gomme/charge. L'objectif de ce chapitre est de caractériser la structure des mélanges modèles réalisés au laboratoire IMP et de mettre en évidence l'influence de la température et de la vitesse de mélangeage sur la microstructure et les réactions de couplage gomme/charges. Comme précisé dans le chapitre 1, la caractérisation du greffage du silane sur la silice et l'élastomère est complexe notamment en raison des faibles quantités de silane introduit par rapport à l'élastomère. Afin de mettre en évidence le greffage du silane, des analyses RMN ont été réalisées en phase solide et liquide. Des mesures de taux d'élastomère lié et des observations aux microscopes électroniques ont également été effectuées pour évaluer les taux d'élastomères physisorbé et chimisorbé sur la silice et caractériser les microstructures des mélanges.

1. CARACTERISATION DU SILANE PUR

La bibliographie a mis en évidence l'existence de plusieurs espèces polysulfure au sein du silane TESPT. La caractérisation du silane utilisé dans cette étude est donc importante afin d'évaluer la distribution des entités polysulfure au sein du silane et leur possible évolution avec la température de mélangeage.

1.1 EVALUATION DE LA DISTRIBUTION EN SOUFRE

Le silane (TESPT) a été caractérisé en RMN liquide ¹H afin d'évaluer la distribution en soufre des chaines soufrées S_x (Figure 46). L'observation de ce spectre, notamment entre 2,6 et 3,1 ppm, montre l'existence de plusieurs espèces silanes, différant de par leur longueur de chaine soufrée. Dans cette gamme de déplacements chimiques, correspondant aux protons CH₂-S_x, chaque triplet observé correspond à une espèce polysulfure. En effet, la variation de la longueur de chaine soufrée, induit une différence d'environnement chimique des protons étudiés qui ont alors des fréquences de résonance différentes et sont caractérisés sur le spectre par la présence de plusieurs triplets. Chaque triplet contient 3 pics répondant à un ratio 1:2:1. Au vu de ces considérations, il est possible de déconvoluer le spectre du TESPT pur dans la gamme de déplacements chimiques des protons CH₂-S_x.

Pour cela une fonction « triplet » a été créée à partir de l'association de 3 fonctions lorentziennes répondant au même ratio 1 :2 :1. La fonction « triplet » a ensuite été ajustée sur chaque signal des CH_2 - S_x par variation de son aire et de sa position.

La déconvolution du spectre entre 2,6 et 3,2 ppm est présentée en Figure 47. Elle met ainsi en évidence la présence de 5 triplets correspondant à 5 polysulfures différents et permet la détermination des proportions de chaque espèce.



Figure 46 : Spectre ¹H du TESPT pur (CDCl₃ – 300 K). L'attribution des pics est reportée sur la représentation de la molécule.



Figure 47 : Déconvolution des triplets représentatifs des protons CH₂-S_X du TESPT pur

Le Tableau 12 présente les aires des différents triplets déterminées par la déconvolution du spectre ¹H. La distribution des triplets du TESPT étudié est similaire à la distribution observée par Luginsland [21] via des mesures en HPLC. Ainsi chaque triplet a pu être assigné à une espèce polysulfure avec une chaine soufrée comprenant 2 à 6 atomes de soufre. Les faibles différences sur les proportions de chaque polysulfure entre notre méthode de déconvolution et les mesures HPLC de Luginsland peuvent être attribuées à de petites fluctuations de composition du TESPT étudié et aux incertitudes et limitations des méthodes d'analyses respectives.

Triplet	% mesurés par RMN	% mesurés par HPLC [21]	Longueur de chaine S _x attribuée
T2	21	16,9	S ₂
Т3	29	30,1	S ₃
Τ4	25	24	S ₄
T5	16	15,4	S ₅
Т6	9	7,7	S ₆
		5,9	S _X >S ₆

Tableau 12 : Pourcentages des différents triplets déterminés par déconvolution du spectre ¹H ou par mesures HPLC de Luginsland [21].

1.2 STABILITE THERMIQUE DU SILANE

La distribution des espèces polysulfure présentée précédemment a été déterminée à température ambiante. Cependant, les mélanges étudiés par la suite sont préparés avec des températures de tombée pouvant atteindre jusqu'à 180 °C. La stabilité thermique du TESPT a donc été étudiée à cette température extrême. Le silane a été chauffé 800 s à 180 °C puis très rapidement refroidi à température ambiante avant d'être analysé en RMN proton. Le spectre ¹H obtenu pour le silane chauffé ne montre aucune différence avec le spectre du silane de départ. La distribution des chaines soufrées ne semble donc pas être impactée par l'augmentation de la température. Ces observations s'opposent aux résultats obtenus par Debnath et al [22] et présentés dans le chapitre bibliographique. Ces auteurs avaient mis en évidence un réarrangement des chaines soufrées du TESPT après un maintien du silane 1 h à 140 °C. Une diminution de la concentration des longues chaines soufrées au profit d'une augmentation de la quantité de chaines soufrées de 3 à 4 soufres pouvait être relevée. Cependant il peut être noté que le TESPT étudié dans cette thèse contient initialement moins de chaines soufrées longues (Sx>4), que celui étudié par Debnath et al dont la distribution en soufre a été présentée dans le chapitre 1 en Figure 9. Cette observation pourrait expliquer la plus grande stabilité de notre silane et donc l'absence de modification de la distribution en soufre à haute température.

2. MISE EN EVIDENCE DES REACTIONS PRESENTES AU SEIN DES MELANGES

2.1 CARACTERISATION DE LA REACTION SILICE/SILANE PAR RMN SOLIDE

2.1.1 RMN du silicium

Un mélange à base de BR, silice et silane, le « BR_20pce_sil_R170_50rpm », a été analysé en RMN solide du silicium. Les spectres RMN obtenus en HPDEC et CPMAS (technique non quantitative) sont présentés en Figure 48. La comparaison de ces spectres aux spectres des produits de référence (Figure 49) montre la présence des groupements Q de la silice et plus subtilement l'existence de groupements T autour de -55 ppm sur le spectre CPMAS. Ces derniers groupements, Tⁿ, représentatifs des atomes de silicium liés à n liaisons siloxane, mettent en évidence l'existence du greffage du silane sur la silice et/ou la présence d'auto-condensation des silanes. L'évolution des groupements Q n'est quant à elle pas quantifiable sur ce spectre. L'absence de pic de silane à -46 ppm, sur le spectre du mélange, pourrait être en premier abord interprétée comme la conséquence du greffage du silane sur la silice, qui entraine la disparition des fonctions éthoxy. Cependant, la très faible quantité de silane présent dans le mélange (2,65 pce) pourrait également expliquer l'absence de pic significatif sur ce spectre. Le pic pourrait être caché dans le bruit du signal.



Figure 48 : Spectres RMN solide ²⁹Si HPDEC (a) et CPMAS (b) du BR_20pce_sil_R170_50rpm (Groupements Q de - 90 à - 120 ppm et groupements T autour de - 55 ppm)



Figure 49 : Spectres RMN solide (HPDEC)²⁹Si du TESPT pur (a) et de la silice de référence (b)

Un mélange plus concentré en silane (15 pce) et préparé avec une température de tombée plus importante (180 °C) a été étudié de façon similaire. Les spectres HPDEC et CPMAS pour ce mélange sont présentés en Figure 50. Un première analyse en HPDEC, technique quantitative, montre l'existence d'un pic à -46 ppm, représentatif du TESPT non réagi. L'intensité de ce pic s'explique par la présence du silane en large excès dans le mélange. Les groupements Q, difficilement dissociables sur le spectre ne permettent pas d'évaluer le taux de greffage du silane sur la silice. Pour finir, le spectre CPMAS, plus sensible, met en évidence la présence de groupements T autour de – 55 ppm. Ces derniers peuvent cependant être dus, comme précédemment, à un greffage du silane sur la silice et/ou à une auto-condensation des silanes entre eux. L'absence de pic du TESPT à -46 ppm sur le spectre CPMAS est due à des phénomènes dynamiques de relaxation trop rapide du silicium de ce composé.



Figure 50 : Spectres RMN solide ²⁹Si, HPDEC (a) et CPMAS (b) du BR_20pce_sil_R180_50rpm avec 15 pce de TESPT

2.1.2 RMN du proton

Des analyses en RMN solide du proton ont été effectuées sur le mélange BR_20pce_sil_R170_50rpm. Le spectre obtenu est reporté en Figure 51. Le pic à 3,5 ppm est représentatif des fonctions éthoxy présentes sur le silane mais également de l'éthanol résiduel. La présence d'éthanol résiduel dans le mélange, issu de l'hydrolyse/condensation des éthoxy, a été mise en évidence par RMN liquide ¹H du même mélange (Figure 52). Sur ce dernier spectre, les protons CH₂-O des fonctions éthoxy du silane et de l'éthanol sont caractérisés par deux pics distincts, respectivement à 3,72 et 3,83 ppm.



Figure 51 : Spectre RMN solide ¹H du BR_20pce_sil_R170_50rpm (zoom de 3 à 6 ppm)



Figure 52 : Spectre RMN liquide ¹H du BR_20pce_sil_R170_50rpm (zoom de 3 à 6 ppm)

L'intégration des pics des signaux obtenus en RMN liquide permet la détermination des taux de fonctions éthoxy, de TESPT, d'éthanol ou d'unités butadiène dans le mélange. Les quantités sont déterminées à partir des intégrales suivantes représentées sur la Figure 52 :

- I_0 à 3,72 ppm : protons CH₂-O des fonctions éthoxy de l'éthanol
- I1 à 3,83 ppm : protons CH2-O des fonctions éthoxy du TESPT
- I₂ à 4,95 ppm : protons CH₂= des unités butadiène 1,2-vinyl
- I_3 à 5,4 ppm : protons CH₂= des unités butadiène 1,4-cis et trans + proton CH= des unités butadiène 1,2-vinyl

Les équations utilisées pour le calcul des taux de TESPT, d'éthanol et de fonctions éthoxy ainsi que les résultats associés sont données dans le Tableau 13.

Le spectre RMN ¹H solide, présenté en Figure 51, peut être exploité de manière similaire via la détermination du taux d'éthoxy (Tableau 13). Ce spectre ne permet cependant pas la dissociation des unités butadiène 1,2 des unités 1,4. Le calcul des unités butadiène global est donc réalisé en considérant l'ensemble du massif de pics de 4,2 à 6 ppm. La quantité d'unité 1,2 étant cependant très faible par rapport à celle des unités 1,4, l'erreur générée par cette approximation de calcul est négligeable. En considérant l'intégrale (I) du pic à 3,5 ppm, on peut mesurer un taux de 1,44 mol d'éthoxy (appartenant au silane et à l'éthanol) pour 100 mol de butadiène. Cette quantité d'éthoxy est bien supérieure à celle que l'on peut déterminer à partir du spectre en RMN liquide (0,347 mol d'éthoxy en RMN liquide. En effet, lorsqu'une molécule de silane est greffée à la silice, les éthoxy à proximité du greffage n'ont généralement pas la mobilité suffisante pour permettre leur observation en RMN liquide. De même, la formation de grandes entités issues de l'auto-condensation des silanes entre eux pourrait entrainer une perte de mobilité similaire des éthoxy concernés et par conséquent

l'absence de leur observation en RMN liquide. Les limites de la caractérisation RMN en phase liquide pour les systèmes contenant de la silice sont ici mises en évidence avec une sous-estimation du taux réel d'éthoxy présents dans le mélange.

		Butadiène	TESPT	Ethanol	Fonctions éthoxy
iquide	Equation utilisée pour le calcul des quantités	$\frac{I_2}{2} + \frac{I_3 - \frac{I_2}{2}}{2}$	$\frac{l_1}{12}$	$\frac{I_0}{2}$	$\frac{I_0 + I_1}{2}$
RMN li	Quantité (mol) pour 100 mol d'unités butadiène	100	0,042	0,096	0,347
solide	Equation utilisée pour le calcul des quantités	$\frac{I_2 + I_3}{2}$	/	/	$\frac{l}{2}$
RMN se	Quantité (mol) pour 100 mol d'unités butadiène	100	/	/	1,435

Tableau 13 : Taux de butadiène, de TESPT, d'éthanol et de fonctions éthoxy (totales) déterminés à partir des spectres ¹H liquide et solide

La mise en relation du spectre ¹H solide avec le spectre obtenu en RMN liquide permet d'évaluer le greffage du silane sur la silice. En effet, on peut alors remonter au nombre de fonctions éthoxy du TESPT présentes dans le mélange. Par conséquent, l'existence de ces fonctions éthoxy en RMN indique qu'elles ne sont ni greffées à la surface de la silice ni auto-condensées. Comme expliqué précédemment, cette quantité de fonctions éthoxy est plus fidèlement mesurée via le spectre ¹H en RMN solide. Au taux total d'éthoxy mesuré en solide est soustraite la quantité d'éthanol calculée en RMN liquide pour obtenir un taux d'éthoxy du TESPT par mole de butadiène. On mesure ainsi 1,34 mol d'éthoxy appartenant au silane pour 100 mol de butadiène. Or théoriquement, si on considère les quantités de silane et de BR initialement introduites, on a dans le mélange 1,63 mol d'éthoxy disponible pour 100 mol de butadiène. Ces résultats montrent que 82 % des éthoxy n'ont pas réagi. Inversement, au maximum 18 % des éthoxy sont greffés sur la silice. Ces mesures n'indiquent pas le nombre de molécules de silane greffées sur la silice car la proportion de groupements éthoxy réactifs par molécules de TESPT reste inconnue. Néanmoins si on considère qu'un seul des groupements éthoxy (sur 6) réagit par molécule de TESPT, les proportions introduites conduisent théoriquement à un taux de 17 % d'éthoxy greffés. Cette valeur est très proche des 18 % d'éthoxy greffés calculés en RMN. Ainsi on peut faire l'hypothèse, si on envisage un greffage maximal du silane, que le TESPT se greffe sur la silice majoritairement via la condensation d'une seule fonction éthoxy.

Les mesures précédentes ont donc rapidement montré leurs limitations quant à l'étude des mélanges chargés. La très faible proportion du silane dans le mélange et sa réactivité restreinte rendent la mise en évidence et la quantification des réactions de greffage difficiles. Une

approximation du taux de greffage du silane sur la silice a cependant pu être faite. Afin de mieux étudier les interactions complémentaires entre le silane et le polymère, des mélanges sans silice ont été réalisés et sont caractérisés dans la partie suivante.

2.2 ETUDE DES INTERACTIONS ELASTOMERE/SILANE

2.2.1 Etude DOSY ¹H

Les réactions présentes entre le silane et les chaines élastomère ont été caractérisées à partir des mélanges sans silice étudiés en RMN liquide. Une analyse RMN ¹H DOSY a été réalisée sur un mélange à base de BR et de TESPT (15 pce) préparé avec une température de tombée de 180 °C : le BR_sil15_R180_50rpm (Figure 53). Pour rappel, le spectre DOSY met en regard le spectre proton du mélange et les coefficients de diffusion des différentes entités présentes. Le mélange a été concentré avec 15 pce de TESPT pour permettre une meilleure visibilité des réactions ayant lieu dans un mélange BR/silane.

Les deux coefficients de diffusion principaux mis en évidence sur le spectre DOSY en Figure 53 (représentés par des lignes pointillés) sont attribués au BR (D = $13 \mu m^2/s$) et aux molécules de silane non greffées (D = $708 \mu m^2/s$). Les signaux les plus intenses du TESPT, caractéristiques des protons méthylène et méthyle des groupes éthoxy respectivement à 3,8 et 1,2 ppm, présentent ces deux coefficients de diffusion. Par conséquent, une fraction de TESPT semble liée aux chaines polymères.



Figure 53 : Spectre ¹H DOSY du mélange BR_sil15_R180_50rpm

Deux signaux de plus faible intensité, alignés avec le coefficient de diffusion du BR peuvent être observés dans la zone des déplacements chimiques des protons CH₂-S_x (encadré sur la Figure 53). Ces signaux ne sont pas exactement alignés avec le triplet du CH₂-S₄ ou celui du CH₂-S₂. De plus, aucun signal n'est observé sous le triplet le plus intense des CH₂-S₃ du TESPT. Ces observations soutiennent le fait que ces signaux appartiennent à des protons, probablement voisins d'atomes de soufre mais impliqués dans de nouvelles structures. Ces pics à 2,97 et 2,72 ppm seront par la suite attribués à des réactions de pré-réticulation.

2.2.2 Influence de la température sur les réactions de greffage et de préréticulation

Les mélanges BR/TESPT préparés avec des températures de tombée de 155, 170 et 180 °C, ont été analysés en RMN ¹H. La Figure 54 compare les pics des protons CH₂-S_x de ces mélanges qui semblent ne présenter aucune variation de déplacements chimiques par rapport au spectre du TESPT pur. L'augmentation de la température de tombée induit néanmoins une modification de l'aire de triplets et l'émergence de nouveaux signaux larges à haute température. De plus, on peut noter que la concentration des entités silane de plus longues chaines soufrées diminue avec l'augmentation de la température allant jusqu'à entrainer la disparition de certains triplets à 180 °C. Pour quantifier cette évolution, les triplets des spectres présentés ont été déconvolués en appliquant la même méthode que celle décrite pour la déconvolution des triplets CH₂-S_x du TESPT pur. Pour chaque spectre, seuls les pics fins appartenant au TESPT libre ont été déconvolués. L'existence des pics plus larges superposés aux triplets étudiés a été prise en considération en les estimant au mieux à l'aide de fonctions gaussiennes. L'aire des triplets ainsi mesurée a été normalisée par l'aire du pic des CH₂-Si. Ces protons CH₂-Si ont été pris comme référence car ils sont théoriquement non impactés par le greffage du TESPT sur le BR. La distribution des aires des triplets normalisées est donnée sur le diagramme de la Figure 55.



Figure 54 : Spectres ¹H du TESPT pur (a) et des mélanges BR_sil_R155_50rpm (b), BR_sil_R170_50rpm (c) et BR_sil_R180_50rpm (d)



Figure 55 : Distribution des aires de triplets des protons CH₂-S_X normalisées par l'aire du pic des protons CH₂-Si, en fonction de la température de tombée du mélange

La Figure 55 montre que le taux de polysulfures composés de deux atomes de soufre « S_2 », reste constant avec l'augmentation de la température tandis que les taux d'espèces TESPT de plus longues chaines soufrées (S_4 à S_6) diminuent avec la température. Inversement, la quantité de polysulfures S_3

augmente avec l'élévation de la température. Ces variations peuvent s'expliquer par le greffage du silane sur les chaines de BR mais également par le phénomène de pré-réticulation. A haute température, les chaines de soufre du TESPT les plus longues tendent à libérer du soufre élémentaire qui peut alors réticuler les chaines élastomère.

Afin de mettre en évidence l'existence de réaction de pré-réticulation dans les mélanges BR/TESPT par la formation de ponts soufrés, un mélange de polybutadiène avec 3 pce de soufre a été élaboré dans les mêmes conditions expérimentales que les mélanges BR/TESPT. Le mélange « BR_soufre_R180_50rpm » a été préparé avec une température de tombée de 180 °C et caractérisé en RMN ¹H et ¹³C. Le spectre ¹H du mélange BR/soufre montre en Figure 56 deux signaux principaux à 2,97 et 2,73 ppm. Ces signaux, déjà mis en évidence sur le spectre 2D DOSY présenté dans la partie précédente, sont identifiables sur le spectre ¹H du mélange BR_sil_R180_50rpm. Ces pics se superposent donc aux triplets fins des protons des CH₂-S_x du TESPT libre.



Figure 56 : Spectres ¹H des mélanges BR_sil_R180_50rpm (a) et BR_soufre_R180_50rpm (b)

Les spectres ¹³C du BR pur et des mélanges BR_sil15_R180_50rpm et BR_soufre_R180_50rpm sont présentés en Figure 57. Les pics représentatifs de la pré-réticulation peuvent être observés pour les deux mélanges dans les gammes de déplacements chimiques 47-51 ppm, 34-38 ppm, 28-31 ppm et 41,5 ppm (encadrés et flèches sur la Figure 57). Certains auteurs [64-66], ayant étudié des polybutadiènes vulcanisés en RMN ¹³C solide, ont noté l'existence de pics à des déplacements chimiques équivalents. Le spectre HSQC du mélange BR_sil15_R180_50rpm, permettant la corrélation des spectres ¹H et ¹³C via un couplage scalaire en ¹J, a montré que les protons caractérisés par les signaux à 2,97 et 2,73 ppm sont portés par des carbones de type CH₂ et CH respectivement à 31 et 41,5 ppm (flèches sur la Figure 57). Ces signaux pourraient être attribués à des ponts monosuflure entre les chaines de BR.



Figure 57 : Spectres ¹³C des mélanges BR_sil15_R180_50rpm (a) et BR_soufre_R180_50rpm(b) ainsi que du BR pur (c). Les encadrés et flèches mettent en évidence les pics dus à la pré-réticulation. Les pics pointés par les flèches sont corrélés aux protons à 2,97 et 2,73 ppm.

Les spectres ¹H des mélanges à base de SBR ont été analysés de manière identique. La déconvolution des triplets des protons CH₂-S_x a mis en évidence une distribution des triplets similaire à celle observée en Figure 55 pour les mélanges avec du BR. Le taux de TESPT contenant les chaines soufrées les plus longues diminue avec l'augmentation de la température tandis que le taux de TESPT comprenant deux soufres (S₂) reste constant. En contrepartie la quantité de chaines polysulfure avec trois atomes de soufre croit avec l'augmentation de la température de tombée. Comme expliqué précédemment, ces variations peuvent être dues aux réactions de greffage et à la libération de soufre par les chaines soufrées les plus longues. Cependant contrairement aux mélanges avec du BR, les réactions de pré-réticulation du SBR n'ont pas été mises en évidence. Aucun pic représentatif de cette réaction n'a pu être observé sur les spectres ¹H ou ¹³C d'un mélange SBR_sil15_R180_50rpm. L'analyse ¹H d'un mélange SBR et soufre préparé avec une température de tombée de 180 °C, n'a montré aucun pic représentatif de la réticulation à 2,97 et 2,73 ppm (ou à tout autre déplacement chimique), comme cela avait été observé pour le BR. Cette dernière analyse suggère l'absence de réaction des soufres libérés dans le mélange ou du soufre ajouté dans les conditions expérimentales utilisées.

2.3 CARACTERISATION DU GREFFAGE SILANE/ELASTOMERE

L'étude DOSY précédemment présentée en Figure 53, montre clairement le greffage d'une fraction de TESPT aux chaines de BR. Outre les pics larges attribués à la pré-réticulation, des petits pics sont

observés à 2,56 et 2,5 ppm sur le spectre ¹H du BR_sil15_R180_50rpm. Ces déplacements chimiques sont très proches de ceux constatés par Schapman et al [67] lors de l'ajout d'un silane mercapto propyl triéthoxy à un polybutadiène de faible masse moléculaire. Ces signaux sont corrélés en HSQC à des nouveaux carbones à 33,4 et 45,3 ppm. Les protons à 2,5 ppm sont aussi corrélés à longue distance (g-HMBC) aux carbones à 23,6 ppm et 10,1 ppm supposés appartenir à la structure du TESPT (Figure 58) et au carbone CH à 45,3 ppm appartenant aux chaines de BR. L'existence même de cette dernière corrélation indique qu'une partie du TESPT est greffé sur les chaines de BR via une liaison monosulfure. L'attribution des signaux aux différents protons et carbones impliqués dans ce greffage via une liaison monosulfure est présentée en Figure 59. Le greffage via plusieurs soufres n'est pas à exclure. Cependant, pour de telles structures, on s'attend à obtenir des signaux ¹H larges et multiples, de faible intensité et probablement superposés aux signaux du TESPT libre. Leur mise en évidence est donc plus complexe.





Figure 58 : Corrélation ¹H/¹³C HSQC (a) et HMBC (b) du mélange BR_sil15_R180_50rpm (les pointillés sont placés pour aider la lecture)



Figure 59 : Attribution des signaux ¹H et ¹³C du TESPT greffé au chaine de BR via un pont monosulfure

3. DETERMINATION DES TAUX DE GREFFAGE

Les taux de greffage du TESPT sur les chaines élastomères ont été évalués à partir des spectres RMN ¹H liquide des mélanges sans silice. Cette partie présentera deux méthodes pour la quantification de ces taux. La première méthode est basée sur la déconvolution des triplets des CH₂-S_X, abordée précédemment. La seconde méthode s'appuie sur l'extraction du silane libre et le dosage des silanes greffés par intégration des spectres ¹H. La dernière sous-partie s'intéressera à la corrélation des taux de greffage avec les conditions expérimentales dans l'objectif d'étendre la quantification du greffage aux mélanges avec la silice.

3.1 QUANTIFICATION DU GREFFAGE PAR DECONVOLUTION

Une première méthode pour quantifier le greffage du silane sur le BR a été mise en place à partir de la déconvolution des spectres ¹H des mélanges BR/TESPT à 2,65 pce. A haute température, des pics larges, tels que les signaux issus de la pré-réticulation, s'additionnent aux triplets des CH_2 -S_X entre 2,6 et 3,1 ppm. La détermination d'un taux de greffage par intégration directe des signaux dans cette gamme de déplacements chimiques n'est alors pas possible. Chaque triplet fin des CH_2 -S_X, dont le déplacement chimique est identique à celui du spectre du TESPT pur, a été déconvolué comme expliqué précédemment. A 170 et 180 °C, des fonctions gaussiennes ont été ajoutées à la déconvolution à 2,97 et 2,72 ppm pour prendre en compte les signaux de la pré-réticulation. La déconvolution du spectre ¹H du mélange BR_sil_R180_50rpm est présentée en Figure 60.



Figure 60 : Déconvolution du spectre ¹H du mélange BR_sil_R180_50rpm

Le taux de greffage du silane sur le BR a été calculé à partir de la somme des aires des triplets des CH_2 - S_X normalisées par le pic des CH_2 -Si. L'ensemble de ces triplets fins déconvolués appartiennent aux molécules de silane non greffées sur le BR. Le taux de greffage (υ) peut donc être déterminé

selon l'Équation 17, par différence du silane introduit et du silane libre dans le mélange. La somme des aires des triplets déconvolués sur le spectre du TESPT pur atteint 93 % et non les 100 % de silane attendu. Un terme correctif de 0,93 a alors été introduit dans l'équation pour ajuster au mieux le taux de greffage. L'obtention de seulement 93 % du silane est due majoritairement à des incertitudes de déconvolution dans l'ajustement des fonctions lorentziennes sur le spectre expérimental mais également aux limitations de la mesure RMN. Au vu du spectre déconvolué présenté en Figure 60, le terme correctif est un terme minimum car plus la température de tombée du mélange augmente plus le spectre est compliqué à déconvoluer précisément en raison des pics parasites de la préréticulation et du silane greffé.

$$\upsilon (\%) = 1 - \frac{\sum Aires CH_2 S_X}{0.93 \times Aire CH_2 S_i}$$
 Équation 17

Les taux de greffage obtenus par cette méthode de déconvolution pour les mélanges à base de BR et de SBR sont donnés dans le Tableau 14. Les résultats montrent que l'augmentation de la température de tombée entraine une augmentation du taux de greffage. Cependant, les valeurs obtenues doivent être considérées avec précaution car les incertitudes induites par cette méthode sont relativement importantes en raison des très faibles quantités de greffage mesurées.

		Taux de greffage (% de silane greffé / silane introduit)
	BR_sil_R155_50rpm	2
BR	BR_sil_R170_50rpm	6
	BR_sil_R180_50rpm	12
	SBR_sil_R160_50rpm	3
SBR	SBR_sil_R170_50rpm	3
	SBR_sil_R180_50rpm	13

Tableau 14 : Taux de greffage des mélanges élastomère/TESPT déterminés par déconvolution des spectres ¹H

3.2 QUANTIFICATION DU GREFFAGE APRES EXTRACTION DU SILANE NON GREFFE

Une seconde méthode a été utilisée pour mesurer les taux de greffage du silane sur les chaines de BR. Le silane non greffé a été extrait des mélanges BR/TESPT après solubilisation des mélanges dans du chloroforme et précipitation par addition d'éthanol absolu. Le mélange précipité ne contient alors plus de TESPT libre qui s'est solubilisé dans le chloroforme. Ces mélanges ont ensuite été séchés en étuve sous vide à 30 °C pendant 48 h avant d'être analysés en RMN ¹H liquide. Les spectres des mélanges à base de BR tombés à 155, 170 et 180 °C, après extraction du TESPT non greffé, sont présentés en Figure 61. Sur ces spectres le pic des protons méthylène des groupes éthoxy est toujours présent à 3,8 ppm, mettant ainsi en évidence la présence de silane greffé. De plus l'extraction montre la disparition des triplets fins des CH₂-S_x, préalablement déconvolués, confirmant

l'appartenance de ces pics à du silane libre. Pour finir, les spectres mettent en évidence la présence des pics larges à 2,97 et 2,73 ppm, attribués à la pré-réticulation. L'intensité de ces derniers pics, tout comme l'intensité du pic des éthoxy augmente avec l'augmentation de la température. Les réactions de greffage du silane sur le BR et celles de la pré-réticulation des chaines élastomères sont donc favorisées par l'augmentation de la température. L'extraction du TESPT libre permet de mieux visualiser la multitude de signaux de faible intensité entre 2,4 et 3 ppm qui outre ceux attribués à la pré-réticulation sont très probablement dus au silane greffé via plusieurs soufres.



Figure 61 : Spectres ¹H des mélanges BR_sil_R180_50rpm (a), BR_sil_R170_50rpm (b), BR_sil_R155_50rpm (c), après extraction du silane non greffé

Sur chaque spectre ¹H des mélanges après extraction du silane libre, les quantités molaires d'éthoxy et de butadiène ont été calculées à partir des intégrales des pics des protons concernés, d'après les mêmes équations que celles présentées en partie 2.1.2 dans le Tableau 13. A partir de ces calculs un ratio TESPT/unités butadiène peut être déterminé. La comparaison de ce ratio avec le rapport théorique TESPT/butadiène initialement introduit dans le mélange permet la mesure d'un taux de greffage, v, égal à la fraction de TESPT greffé par rapport au TESPT initialement introduit (Équation 18).

$$\upsilon_{(m\acute{e}lange\ avec\ BR)}(\%) = \frac{I_1 \times n_{Bu_i}}{6 \times \left(\frac{I_2}{2} + I_3\right) \times n_{TESPT_i}}$$
Équation 18

Avec n_{Bu_i} et n_{TESPT_i} les quantités molaires respectives de butadiène et de TESPT initialement introduites dans le mélange. Pour rappel, l₁ est l'intégrale des protons méthylène des éthoxy (3,83 ppm), l₂ l'intégrale des unités butadiène 1,2 (à 4,95 ppm) et l₃ l'intégrale des unités butadiène 1,4 (à 5,4 ppm).

Dans le cas des mélanges avec du SBR, le calcul du taux de greffage est ajusté pour prendre en compte les fonctions styrène de l'élastomère. Les intégrales I₁, I₄ et I₅, respectivement représentatives des fonctions éthoxy du TESPT, des unités butadiène 1,2 et 1,4 et des fonctions styrène, sont indexées sur le spectre de la Figure 62. Le taux de greffage est déterminé à partir de ces intégrales selon l'Équation 19.



Figure 62 : Spectre ¹H du mélange SBR_sil_R180_50rpm après extraction du TESPT non greffé

$$\upsilon_{(m\acute{e}lange\ avec\ SBR)}(\%) = \frac{I_1 \times n_{SBR_i}}{12 \times \left(\frac{I_5}{5} + 0.447 \times I_4\right) \times n_{TESPT_i}}$$
Équation 19

Les pourcentages de silane greffé sur le BR sont reportés dans le Tableau 15. Ces taux sont relativement proches des taux de greffage déterminés par déconvolution. Cette méthode de quantification du taux de greffage apparait comme plus précise que celle basée sur la déconvolution des spectres. En effet, l'intégration des pics par le logiciel induit moins d'erreurs que la déconvolution manuelle des triplets qui peuvent être superposés à d'autres signaux comme ceux de la réticulation ou du greffage. Néanmoins l'intégration du pic des éthoxy résiduels apporte une petite incertitude à cause de la faible intensité du pic d'autant plus difficile à intégrer que le taux de greffage est faible. A cela s'additionne une incertitude due à une certaine inhomogénéité du mélange sur lequel les échantillons sont prélevés. Les valeurs de taux de greffage utilisés dans la suite de cette étude seront issues de cette méthode.

		Taux de greffage (% de silane greffé / silane introduit)
	BR_sil_R155_50rpm	3
BR	BR_sil_R170_50rpm	6
	BR_sil_R180_50rpm	12
	SBR_sil_R160_50rpm	4
SBR	SBR_sil_R170_50rpm	6
•	SBR_sil_R180_50rpm	8

Tableau 15 : Taux de greffage des mélanges élastomère/TESPT déterminés après extraction du silane non greffé

3.3 MODELISATION DE LA CINETIQUE DE GREFFAGE

L'évolution du greffage du TESPT sur les chaines élastomère au cours du mélange a été estimée par un modèle cinétique d'ordre 1 représentatif d'une réaction monomoléculaire. On considère dans ce modèle que les doubles liaisons de l'élastomère sur lesquelles le silane se greffe sont en large excès par rapport à la concentration du silane. Cet excès des doubles liaisons permet de considérer la dégénérescence de l'ordre de la réaction et donc de choisir une cinétique d'ordre 1. La vitesse de réaction peut alors s'exprimer en fonction de la concentration en TESPT réactif, [TESPT]réactif, et de la concentration en TESPT greffé, [TESPT]_g, selon l'Équation 20. Le développement de cette dernière équation en exprimant les concentrations en fonction des fractions de TESPT greffé et « greffable » permet l'obtention de l'équation différentielle donnée en Équation 21. La fraction de TESPT greffé « v » correspond à la concentration de silane greffé par rapport à la concentration de silane initialement introduit dans le mélange. Cette fraction peut être déterminée en fonction de la fraction de TESPT maximale potentiellement greffable « Umax » et de la constante de vitesse k qui varie avec la température selon une loi d'Arrhenius (Équation 22). La fraction v_{max} a été calculée à partir de la distribution en chaines soufrées du TESPT pur, présentée dans la partie 1.1. En effet, seules les chaines soufrées de 4 à 6 atomes de soufre sont considérées comme potentiellement réactives vis-àvis des doubles liaisons de l'élastomère. Cette fraction de chaines soufrées comportant de 4 à 6 atomes de soufres représente 50 % des molécules de TESPT. La fraction maximale v_{max} . représentative des molécules de TESPT qui peuvent se greffer, a donc été fixée à 50 %.

$$vitesse = k \times [TESPT]_{réactif} = \frac{d[TESPT]_g}{dt}$$
Équation 20
$$\frac{d\upsilon}{dt} + k(T) \times (\upsilon - \upsilon_{max}) = 0$$
Équation 21
$$k(T) = k^{\circ} \times e^{-\frac{E_a}{RT}}$$
Équation 22

Avec k° le facteur pré-exponentiel en s⁻¹, E_a l'énergie d'activation en J.mol⁻¹ et R la constante des gaz parfaits en J.mol⁻¹.K⁻¹

Lors du mélangeage, la température n'est cependant pas constante et augmente au cours du temps. La constante de vitesse *k*, dépendante de la température est donc également une fonction du temps. Sa valeur doit être calculée à chaque instant de la réaction. La solution de l'équation différentielle comprendra donc l'intégrale de la constante cinétique. Le taux de greffage, solution de l'équation différentielle, s'exprime donc selon l'Équation 23.

$$v(t) = v_{max} \left(1 - e^{-\int_0^t k(T)dt} \right)$$
 Équation 23

L'évolution de v(t) a été calculée à partir des courbes de mélangeage des mélanges élastomère/silane. Le temps initial (t=0) a été choisi comme le temps à partir duquel le mélange atteint 140 °C. Cette température a été choisie en s'appuyant sur l'étude bibliographique qui a mis en avant un début des réactions de greffage silane/élastomère pour des températures supérieures à 140 °C. Les courbes de v(t) ont été déterminées à l'aide des valeurs des taux de greffage déterminés en RMN. L'écart entre les valeurs de v en fin de mélange et les taux de greffage expérimentaux a été minimisé en optimisant les valeurs du coefficient k° et de l'énergie d'activation. La minimisation a ainsi permis la détermination de ces deux derniers paramètres dont les valeurs sont données dans le Tableau 16. Les fonctions v(t) déterminées sont présentées en Figure 63.



Figure 63 : Modélisation cinétique du greffage du TESPT sur le BR (a) et sur le SBR (b) (les points **e** et •représentent les taux de greffage expérimentaux tandis que les courbes correspondent au modèle cinétique)

Tableau 16 : Energies d'activation, facteurs pré-exponentiels et constantes de vitesse (pour 155 et 180 °C) a	de la
réaction de greffage du TESPT sur l'élastomère, pour les mélanges à base de BR et de SBR	

	Mélanges avec BR	Mélanges avec SBR
E _a (kJ.mol ⁻¹)	92	65
k° (s ⁻¹)	5,4*10 ⁷	2,7*10 ⁴
k pour 155 °C (s ⁻¹)	3,3*10 ⁻⁴	3,3*10 ⁻⁴
k pour 180 °C (s ⁻¹)	1,4*10 ⁻³	9,0*10 ⁻⁴

L'énergie d'activation représentant la barrière énergétique à franchir lors de la réaction est plus élevée pour les mélanges à base de BR que pour ceux à base de SBR. Il suffira donc d'une énergie plus faible pour que la réaction de greffage du silane ait lieu en présence de SBR. Ce résultat peut s'expliquer par la plus forte mobilité des chaines de SBR qui possèdent une masse molaire environ deux fois plus petite que celle du BR. Le SBR, plus mobile, aura donc tendance à réagir plus facilement.

Le facteur pré-exponentiel k° , correspondant à la probabilité de collisions des molécules réactives, est plus élevé pour les mélanges à base de BR. Cette différence peut s'expliquer par la proportion de doubles liaisons qui est plus importante dans le BR que dans le SBR. Les constantes de vitesse à 155 °C, calculées à partir des valeurs de k° et E_{a} , sont quasiment identiques à cette température. Cependant, avec l'augmentation de la température, les mélanges à base de BR montrent une cinétique plus rapide que ceux à base de SBR.

3.4 CORRELATION DES TAUX DE GREFFAGE AUX CONDITIONS DE MELANGEAGE

Les taux de greffage étant à présent déterminés pour les mélanges sans silice, on va s'intéresser à leur corrélation aux conditions d'élaboration afin de mettre en évidence une relation entre les taux de greffage et un paramètre représentatif de ces conditions. L'objectif est de déterminer une relation permettant de remonter au taux de greffage via la connaissance des conditions de mélangeage pour des mélanges avec silice.

Les taux de greffage mesurés ont été jusqu'à présent comparés aux températures de tombée des mélanges. En effet, lorsque les mélanges sont réalisés avec la même vitesse de mélangeage, comme les mélanges BR/TESPT préalablement étudiés, les courbes de mélangeage (T=f(t)) obtenues sont assez similaires et seule la température en fin de mélange varie (Figure 64). Néanmoins, le temps passé par le mélange au-dessus de 140 °C, température à partir de laquelle les réactions de greffage du silane sur le BR peuvent commencer, peut varier avec la température de consigne imposée au mélangeage. En effet, en augmentant la vitesse, l'auto-échauffement du mélange est favorisé et la température augmente alors plus rapidement. En jouant sur la vitesse des pales, l'énergie thermique apportée au système peut fortement changer d'un mélange à l'autre. L'observation des courbes de mélangeage montre que les mélanges tombés avec une température identique n'ont pas emmagasiné le même « apport thermique » lorsque la vitesse est différente (Figure 65).



Figure 64 : Courbes de mélangeage (T=f(t)) des mélanges BR/silice/silane tombés à 180, 170 ou 155 °C



Figure 65 : Courbes de mélangeage (T=f(t)) des mélanges BR/silice/silane tombés à 180 °C en fonction des vitesses de mélangeage (90, 50 et 10 rpm)

La comparaison des mélanges, et plus particulièrement des taux de greffage en fonction de la température de tombée, ne semble donc pas suffisamment pertinente. Un paramètre d'équivalence temps-température a donc été calculé pour chaque mélange afin de rendre compte de l'influence de la température et du temps sur le taux de greffage. Ce paramètre d'équivalence représente le logarithme d'un temps d'équivalence passé par le mélange à une température T_0 . Si on considère la variation d'une variable X suivant une cinétique d'ordre 1 avec une constante de vitesse suivant une loi d'Arrhenius, on peut déterminer un couple de valeur (T_0 , t_{eq}) pour lequel la variable sera égale à

X(T,t). Cette égalité s'exprime par les Équation 24 et Équation 25. Cette dernière peut également s'écrire sous la forme de l'Équation 26, qui fait ressortir un paramètre *P* défini comme le paramètre d'équivalence temps-température.

$$X(T_0, t_{eq}) = X(T, t)$$
 Équation 24

$$t_{eq} \times e^{\frac{-E_a}{RT_0}} = t \times e^{\frac{-Ea}{RT}}$$
 Équation 25

$$P = log(t_{eq}) = log(t) + \frac{E_a}{ln(10) \times R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)$$
 Équation 26

Avec *P* le paramètre d'équivalence temps-température, E_a l'énergie d'activation en J.mol⁻¹, *R* la constante des gaz parfaits en J.mol⁻¹.K⁻¹ et T_0 la température prise comme référence en K.

Le paramètre d'équivalence temps-température a été calculé, pour chaque mélange préparé sans silice, à l'aide des énergies d'activation déterminées dans le Tableau 16. Ce paramètre a été calculé pour une température T_0 de 140 °C, considérée comme la température du début des réactions de greffage. Il met ainsi en évidence un temps équivalent passé par le mélange à 140 °C pour atteindre l'état final de mélangeage observé. Les taux de greffage déterminés en RMN ont été tracés en fonction des paramètres d'équivalence en Figure 66. Les évolutions des taux de greffage suivent la loi cinétique exprimée en Équation 27 et issue du modèle cinétique présenté dans le §3.3 précédent.



Figure 66 : Taux de greffage expérimentaux et courbes maitresses en fonction du paramètre d'équivalence temps-température

$$v(\%) = v_{max}(1 - e^{-kt}) = v_{max}(1 - e^{-k10^{P}})$$
 Équation 27
Avec $k = k^{\circ} \times e^{-\frac{E_{a}}{R(140 + 273, 15)}}$ Équation 28

Avec k° le facteur pré-exponentiel déterminé pour les mélanges à base de BR et SBR (Tableau 16).

Sur la Figure 66, deux points supplémentaires ont été ajoutés aux mélanges à base de BR à P égal à 2,95 et 3,35. Ces points correspondent à des mélanges BR/TESPT élaborés à 90 et 0 rpm avec une température de tombée de 180 °C. Le taux de greffage de ces mélanges a été déterminé en RMN sur la base d'un seul échantillon pour chaque mélange. Leur taux de greffage présenté en Figure 66 ne correspond donc pas à une moyenne et la confiance en ce résultat est donc plus limitée. Cependant, on constate que ces points se placent relativement proche des courbes maitresses modélisant la relation entre le paramètre P et le taux de greffage. Cette observation suggère que ces mesures de taux de greffage sont correctes.

Le graphique de la Figure 66 met donc en évidence une relation entre le taux de greffage et le paramètre d'équivalence selon l'Équation 27. La constante cinétique k a été déterminée selon l'Équation 28 pour chaque élastomère à partir des données k° et E_a déterminées dans la partie précédente (Tableau 16). Les taux de greffage des mélanges avec silice seront par la suite interpolés à partir du graphique et de l'Équation 27.

Il faut cependant souligner que cette interpolation ne prend pas en compte le possible impact du greffage silane/silice sur le greffage silane/BR. En effet, une fois le silane greffé sur la silice, la réaction du silane sur les chaines élastomère est probablement moins favorisée. De plus, s'il a été montré en RMN solide qu'il est possible de greffer 100 % du silane en considérant une seule fonction ethoxy réactive, ce résultat reste cependant une possibilité et n'assure en rien le greffage total du silane. Néanmoins, tous les mélanges ont été préparés en suivant une première phase de mélangeage identique. Or il est considéré que le greffage du silane sur la silice se fait majoritairement lors de cette première étape. On peut donc supposer que l'ensemble des mélanges, préparés avec un élastomère donné, présente le même taux de greffage silane/silice et que, par conséquent, le greffage déterminant pour comparer ces mélanges est celui du silane sur l'élastomère. Cependant, il faut noter que la comparaison en termes de taux de greffage, entre les mélanges à base de BR ou de SBR est plus complexe. En effet, il s'avère que le SBR a tendance à montrer un auto-échauffement plus grand que le BR. Lors de la première phase de mélangeage, les mélanges avec du SBR voient donc leur température augmenter plus rapidement, comme cela peut être observé en Figure 67. Si la réaction silice/silane n'est pas totale dans les mélanges, on peut alors supposer que les taux de greffage seront plus importants dans les mélanges à base de SBR que dans ceux à base de BR.



Figure 67 : Courbes de mélangeage (T=f(t)) des mélanges BR_20pce_sil_R180_50rpm et SBR_20pce_sil_R180_50rpm

4. EXPLOITATION DES MESURES DE TAUX D'ELASTOMERE LIE

Les taux d'élastomère lié ont été mesurés afin de compléter l'étude des interactions gomme/charges des mélanges précédemment analysés ainsi que ceux à base d'OCTEO, non étudiés en RMN. En effet, les dernières analyses ont été majoritairement axées sur les réactions de greffage du silane sur l'élastomère. Or un tel greffage n'est pas présent dans les mélanges à base d'OCTEO. Néanmoins, des interactions gomme/charges ont lieu dans ces mélanges via la physisorption des chaines élastomère sur la silice. Cette physisorption, également observable dans les mélanges de référence, a donc été quantifiée dans cette partie.

4.1 COMPARAISON DES TAUX D'ELASTOMERE LIE

Les taux d'élastomère lié mesurés sur des mélanges à base de BR et SBR sont présentés dans les Tableau 17 et Tableau 18. Les valeurs données ont été choisies en considérant les hypothèses suivantes :

- 100 % de réaction OCTEO/silice ou TESPT/silice
- 1 groupe éthoxy réactif par molécule d'OCTEO
- 1 groupe éthoxy réactif par molécule de TESPT
- Pour les mélanges avec du TESPT, le taux d'élastomère physisorbé est supposé maximal et égal au taux d'élastomère lié mesuré dans le mélange avec OCTEO

Ces hypothèses s'appuient sur la bibliographie et les résultats RMN présentés dans la partie 2.1 précédente. Le taux d'élastomère greffé est obtenu par différence entre le taux d'élastomère lié total et le taux d'élastomère physisorbé.

	Taux d'élastomère lié total	Taux d'élastomère physisorbé	Taux d'élastomère greffé
	(g _{BR} / g _{SiO2})	(g_{BR} / g_{SiO2})	(g _{BR} / g _{SiO2})
BR_20pce_ref_R155_50rpm	0,19	0,19	0
BR_20pce_octeo_R155_50rpm	0,04	0,04	0
BR_20pce_sil_R155_50rpm	0,06	0,04	0,02
BR_20pce_sil_R170_50rpm	1,01	0,09*	0,92
BR_20pce_octeo_R180_50rpm	0,14	0,14	0
BR_20pce_sil_R180_50rpm	1,24	0,14	1,10

Tableau 17 : Taux d'élastomère lié mesuré sur les mélanges à base BR

*Taux d'élastomère physisorbé interpolé à partir des taux de BR physisorbé des mélanges avec OCTEO à 155 et 180 °C

Tableau 18 : Taux d'élastomère lié mesuré sur les méla	nges à base de SBR
--	--------------------

	Taux d'élastomère lié total	Taux d'élastomère physisorbé	Taux d'élastomère greffé
	(g _{sbr} / g _{sio2})	(g _{sbr} / g _{sio2})	(gsbr / gsio2)
SBR_20pce_ref_R160_50rpm	0,21	0,21	0
SBR_20pce_octeo_R160_50rpm	0,04	0,04	0
SBR_20pce_sil_R160_50rpm	1,05	0,04	1,01
SBR_20pce_octeo_R180_50rpm	0,07	0,07	0
SBR_20pce_sil_R180_50rpm	1,45	0,07	1,38

Les taux d'élastomère lié dans les mélanges de référence ou avec un agent de recouvrement sont globalement similaires pour le BR ou le SBR à 155/160 °C. L'incorporation d'OCTEO entraine une diminution du taux d'élastomère lié par rapport au mélange de référence (silice + élastomère). Cette diminution est due au greffage de l'OCTEO, supposé ici de 100 %, qui occupe alors les sites de physisorption de l'élastomère.

L'augmentation de la température de tombée à 180 °C ne s'accompagne pas d'une augmentation du taux d'élastomère physisorbé pour le SBR. En revanche, elle semble curieusement induire une augmentation de ce taux pour les mélanges avec du BR et de l'OCTEO. Pour ces mélanges, l'augmentation apparente du taux d'élastomère lié avec la température pourrait s'expliquer par une sous-estimation du taux à 155 °C. A cette température, on pourrait imaginer que le mélange à base de BR n'a pas atteint son état d'équilibre en raison de la plus faible mobilité des chaines de BR (en

comparaison avec le SBR). L'ensemble des chaines de BR concernées n'aurait alors pas eu le temps de se physisorber sur la silice, comme cela semble être le cas pour les mélanges à base de SBR dont les taux d'élastomère lié restent globalement constants avec la température.

L'ajout de silane au mélange entraine quant à lui, une augmentation du taux d'élastomère lié, en raison du greffage de l'élastomère en surface de la silice grâce aux chaines de soufre du TESPT. Plus la température de tombée augmente plus le taux d'élastomère lié croit pour les mélanges à base de silane. Ce phénomène s'explique par l'augmentation du taux de greffage du polymère avec la température comme cela a été quantifié par les mesures RMN précédentes.

4.2 MISE EN REGARD DES RESULTATS AVEC LES TAUX DE GREFFAGE

Les taux de greffage du TESPT sur l'élastomère, v, pour ces mélanges ont été déterminés à partir des paramètres d'équivalence temps-température et de l'Équation 27. Ils sont donnés dans le Tableau 19.

A la plus basse température, le mélange avec du SBR a un taux de TESPT greffé plus important que le mélange avec du BR résultant d'un apport thermique plus conséquent lors du mélangeage. Cependant, à 180 °C les taux de greffage calculés via la RMN sont très proches pour les mélanges avec du BR ou du SBR (Tableau 19). En raison des masses molaires, environ deux fois plus faibles pour le SBR par rapport au BR, on s'attendrait à obtenir un taux d'élastomère greffé plus faible dans le cas du SBR. Or le contraire est observé dans les Tableau 17 et Tableau 18. Ces résultats sont donc surprenants mais pourraient néanmoins se justifier par des différences d'affinités des élastomères avec le trichlorobenzène ou plus probablement par l'existence d'un taux de greffage silane/silice différent pour les deux élastomères. Cette dernière hypothèse avait été abordée dans la partie 3.4 précédente qui a souligné la capacité d'auto-échauffement plus importante du SBR. Cette dernière entraine une augmentation plus rapide de la température notamment au début du mélangeage et peut alors induire un taux de greffage silane/silice plus important pour les mélanges avec du SBR. Le taux de greffage silice/élastomère étant le produit du greffage silice/silane et silane/élastomère, une augmentation du premier type de greffage entraine une augmentation du greffage total.

	Taux de greffage v (%)
BR_20pce_sil_R155_50rpm	3,6
BR_20pce_sil_R180_50rpm	9,6
SBR_20pce_sil_R160_50rpm	5,5
SBR_20pce_sil_R180_50rpm	9,3

T = 1 = 1 = = = = =	40.	T	-I -			///		2				DA 444
iabieau	19:	Taux	ae	greffage	silane/	elastomere	aetermines	а	partir	aes	anaiyses	RIVIN

Le nombre de chaines de polymères greffées par agrégat de silice, $N_{BR_{g/ag}}$ ou $N_{SBR_{g/ag}}$, a été estimé à partir des taux d'élastomère lié et des données relatives à la silice issues de la littérature. Ce nombre de chaines est calculé selon l'Équation 29 et les résultats sont reportés dans le Tableau 20. Le nombre d'agrégats par gramme de silice, exprimé dans cette équation, est déterminé en s'appuyant sur les données extraites des mesures MET et SAXS de Baeza et al [27] pour un mélange à 8,4 % volumique de silice :

- le rayon moyen d'un agrégat de silice r_{ag} de 52 nm
- le nombre moyen de particules par agrégat de silice $N_{p/ag}$ de 51
- le rayon d'une particule élémentaire de silice r_p de 8,9 nm

$$N_{BR_{g/ag}} = \frac{n_{BR_{g/gSiO2s}} \times N_A}{N_{ag/gSiO2s}}$$
 Équation 29

Avec $n_{BR_{g/gSiO2s}}$ la quantité molaire de BR greffé par gramme de silice sèche et $N_{ag/gSiO2s}$ le nombre d'agrégats par gramme de silice sèche.

Le nombre d'agrégats par gramme de silice est estimé par l'Équation 30.

$$N_{ag_{/gSiO2s}} = \frac{1}{N_{p/ag} \times \rho_{SiO2} \times \frac{4}{3}\pi (r_p)^3}$$
 Équation 30

Avec ρ_{SiO2} la masse volumique de la silice

Tableau 20 : Nombre de chaines d'élastomère greffé par agrégat de silice calculé pour les mélanges à base de BR et de SBR (20 pce de silice, 2,65 pce de TESPT)

Température de tombée (°C)	$N_{BR_{g_{/ag}}}$	$N_{SBR_{g/ag}}$
155/160	6	773
170	342	/
180	405	1065

Le Tableau 20 précédent montre une différence notable entre les mélanges à base de BR et ceux à base de SBR. En effet pour ces derniers, jusqu'à 100 fois plus de chaines d'élastomère se greffent sur chaque agrégat. Comme relevé dans la partie précédente, si le SBR possède une masse molaire deux fois plus petite que le BR, cet écart n'est pas suffisant pour expliquer une telle différence sur le nombre de chaines greffées par agrégat, notamment vis-à-vis des taux de greffage TESPT/élastomère (Tableau 19). Ces résultats rejoignent les conclusions précédentes relatives aux possibles erreurs générées sur les taux de greffage silice/élastomère dont la méconnaissance précise empêche la comparaison entre les mélanges à base de BR et de SBR.

L'augmentation du nombre de chaines avec la température est moins marquée pour les mélanges avec du SBR que pour ceux avec du BR. Cette forte augmentation pour le BR est très probablement due à la présence de pré-réticulation, observée par RMN. Ce phénomène de pré-réticulation fausse alors les mesures de taux d'élastomère greffé. En effet le nombre de chaines greffées est surestimé car il prend en compte les chaines directement greffées sur la surface de la silice et d'autres chaines pontées aux précédentes. L'épaisseur moyenne d'élastomère greffé en surface des agrégats de silice, notée « *e* », peut être estimée à partir de l'Équation 31. Cette équation rend compte de l'épaisseur d'une boucle d'élastomère formée par la chaine polymère entre deux points de greffage. Ce calcul s'appuie sur les ratios des rayons de giration par rapport aux masses molaires issus des travaux de Fetters et al [68] et pris comme ordre de grandeur pour déterminer les rayons de giration du BR et du SBR.

$$e = 2 \times \sqrt{\frac{R_g^2}{M} \times M_{entre\ TESPT}}$$
Équation 31

Avec *e* l'épaisseur moyenne de la boucle d'élastomère en surface de l'agrégat, R_g^2 le rayon de giration, *M* la masse molaire de l'élastomère et $M_{entre TESPT}$ la masse molaire entre deux points de greffage.

L'Équation 31 a permis de mettre en évidence l'ordre de grandeur de la couche de polymère en surface des agrégats : de 3 nm pour le mélange BR_20pce_sil_R155_50rpm et autour de 15 ou 20 nm pour les autres mélanges étudiés. Ces ordres de grandeurs indiquent l'impossibilité de connecter des agrégats éloignés de plus d'une ou deux dizaines de nanomètre. Seuls les agrégats suffisamment proches pourront alors être connectés via les chaines élastomère greffées.

Il est important de rappeler que l'ensemble des résultats présentés dans cette partie 4 s'appuient sur plusieurs hypothèses et une technique d'extraction spécifique à cette étude qui permet une comparaison entre les mélanges réalisés avec un même élastomère mais pas la considération des résultats comme valeurs absolues. En effet, outre l'ensemble des hypothèses relatives au greffage du TESPT ou de l'OCTEO sur la silice, l'utilisation d'un autre solvant ou d'un nombre différent de lavages aurait pu induire des valeurs de taux d'élastomère différentes. Néanmoins cette étude a permis de comparer les interactions entre l'élastomère et la silice pour les différents mélanges étudiés. Elle a de plus permis d'estimer l'ordre de grandeur de la couche de polymère greffé en surface des agrégats qui donne une idée des distances nécessaires pour créer des connections fortes entre les agrégats.

5. OBSERVATIONS EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Des observations en microscopie électronique à balayage et en transmission ont permis la caractérisation de la microstructure des mélanges à base de BR et de silice. L'influence de la nature de l'agent ajouté (OCTEO ou TESPT), de la température de tombée et de la vitesse de mélangeage a été étudiée à partir de l'observation des cinq mélanges suivants :

- BR_20pce_octeo_R155_50rpm
- BR_20pce_sil_R155_50rpm
- BR_20pce_sil_R180_10rpm
- BR_20pce_sil_R180_50rpm
- BR_20pce_sil_R180_90rpm

Les clichés obtenus au MEB montrent l'existence d'agglomérats de silice ou de zones denses en silice allant de la dizaine à la centaine de μ m (Figure 68). Ces observations relèvent donc une certaine

inhomogénéité des mélanges, « macrodispersion », moins marquée sur ces clichés pour le mélange effectué à 90 rpm.



Figure 68 : Observations MEB des mélanges BR_20pce_octeo_R155_50rpm (a), BR_20pce_sil_R155_50rpm (b), BR_20pce_sil_R180_10rpm (c), BR_20pce_sil_R180_90rpm (d) avec un grandissement de x 90

L'analyse des échantillons au MET permet l'observation à un plus grand grandissement des mélanges et la caractérisation de la dispersion et de la distribution des charges. Sans analyse plus approfondie, les clichés des différents mélanges, présentés en Figure 69, montrent des microstructures similaires pour l'ensemble des mélanges. Le choix de l'agent de couplage ou de recouvrement ainsi que la vitesse et la température de mélangeage ne semblent donc pas être des paramètres discriminants quant à l'organisation des charges et leur dimension au sein du mélange. Les particules de silice s'organisent sous forme d'agrégats d'environ 50-100 nm (Figure 70). Des agglomérats, regroupant ces agrégats sont également observables sur les clichés.


Figure 69 : Observations MET des mélanges BR_20pce_octeo_R155_50rpm (a), BR_20pce_sil_R155_50rpm (b), BR_20pce_sil_R180_10rpm (c), BR_20pce_sil_R180_50rpm (d) et BR_20pce_sil_R180_90rpm (e) (grandissement x 11500)



Figure 70 : Observation MET du mélange BR_20pce_sil_R155_50rpm (grandissement x 40000)

Les observations des mélanges au MEB et au MET ont montré l'obtention de microstructures similaires à celles décrites dans le chapitre bibliographique. Des agglomérats pouvant aller jusqu'à la centaine de microns et des agrégats autour de 50 et 100 nm sont observables sur l'ensemble des mélanges étudiés. Les agrégats sont relativement bien distribués et des « branches » regroupant plusieurs agrégats alignés peuvent être observées.

La similitude des clichés MET obtenus pour les différents mélanges malgré des vitesses, des températures et une composition variable suggère que les différences de propriétés observées par la suite ne proviennent pas de la taille des objets ou de leur répartition. Les différences de propriétés semblent donc davantage résider dans les interactions entre les charges et la « chimie » du mélange.

6. CONCLUSION

La structure des mélanges à base d'élastomère, de silice et d'un agent de couplage (TESPT) ou de recouvrement (OCTEO) a été étudiée par spectroscopie RMN, par mesure de taux d'élastomère lié et par microscopie électronique. Ces techniques ont permis de caractériser la microstructure et de quantifier les réactions de greffage sous différentes conditions de température et de vitesse de mélangeage. Des mélanges modèles, réalisés en laboratoire, ont été plus intensivement caractérisés pour aider à la compréhension de la structure de mélanges industriels. Deux élastomères ont été étudiés : un polybutadiène (BR) et un copolymère de styrène et de butadiène (SBR).

Spectroscopie RMN :

Ces mesures réalisées en phase solide et liquide ont apporté de nombreux éléments de compréhension de la structure et ont permis la quantification des taux de greffage du silane au sein des mélanges. La RMN solide du proton a mis en évidence la faible réaction des fonctions éthoxy du silane sur la surface de la silice. Ce résultat a montré la possibilité de greffer la totalité du TESPT sur la silice via 1 fonction éthoxy (sur les 6 présentes par molécule de TESPT). La caractérisation du greffage en RMN solide est cependant vite limitée en raison de la très faible quantité de silane dans les systèmes chargés étudiés et de la résolution même de la RMN solide qui entraine une distribution large des pics.

L'étude des interactions entre le TESPT et l'élastomère a pu être réalisée à partir de mélanges sans silice. Ces mélanges élastomère/silane ont pu être caractérisés en RMN liquide du ¹H et du ¹³C. Ces caractérisations ont permis la mise en évidence de pré-réticulation dans les mélanges avec du BR mais aussi celle du greffage du silane sur les doubles liaisons de l'élastomère et sa quantification. Ce greffage est fortement dépendant de la température qui favorise les réactions des chaines soufrées du silane les plus longues sur les chaines élastomère. Sous l'action d'une vitesse de mélangeage plus élevée, l'auto-échauffement des mélanges est augmenté et l'énergie thermique apportée au mélange s'en trouve elle aussi augmentée. Afin de prendre en compte la contribution thermique réellement apportée au mélange lors de sa préparation, un paramètre d'équivalence temps-température a été défini pour chaque mélange. Ce paramètre correspond au logarithme du temps équivalent passé par le mélange à une température supérieure à 140 °C. L'évolution des taux de

greffage en fonction de ce paramètre a permis l'établissement de courbes maitresses pour les mélanges à base de BR ou de SBR. Ces courbes déterminées pour des mélanges sans silice, ont permis de déterminer les taux de greffage du TESPT sur l'élastomère pour les mélanges chargés. Il est cependant important de souligner que ces taux de greffage ne prennent pas en considération le greffage du silane sur la silice. Ce dernier peut être considéré comme équivalent pour chaque mélange réalisé avec un élastomère donné. Néanmoins, le taux de greffage silane/silice est probablement plus important pour les SBR que pour les BR en raison de la capacité d'auto-échauffement plus élevée du SBR.

Taux d'élastomère lié :

Ces mesures ont permis d'estimer les taux d'élastomère physisorbé ou greffé au sein des mélanges de référence, avec OCTEO ou TESPT. Elles se sont cependant confrontées aux difficultés de fiabilité de cette méthode de caractérisation qui s'appuie sur un grand nombre d'hypothèses plus ou moins vérifiées. Des taux d'élastomère lié plus élevés ont été obtenus pour les mélanges à base de SBR alors que la masse molaire de cet élastomère est plus petite que celle du BR et que les taux de greffage silane/élastomère sont plus faibles (RMN). Ces résultats sont, de prime abord, surprenants et suggèrent une possible surestimation du taux de greffage silice/elastomère pour les mélanges à base de SBR. Les mesures de taux d'élastomère lié ont également confirmé l'existence de pré-réticulation des chaines de BR à haute température qui perturbe les mesures obtenues (surestimation du taux d'élastomère greffé). Les mesures de taux d'élastomère lié ont cependant permis de déterminer un ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche de polymère greffé en surface des agrégats. Ainsi, seuls les agrégats suffisamment proches, d'une dizaine de nm de distance, peuvent se connecter entre eux.

Microscopie électronique :

Les observations en microscopie électronique ont montré des structures similaires à celles observées dans la littérature avec des agrégats autour de 50 et 100 nm et quelques agglomérats pouvant atteindre la centaine de microns. Les clichés MET obtenus n'ont pas montré de différences notables entre les mélanges étudiés. La vitesse, la température ou la composition en silane ou en OCTEO ne semble donc pas induire de différence de taille des objets ou de leur organisation.

Chapitre 4 : Etude des propriétés rhéologiques des mélanges

Le chapitre précédent a mis en évidence l'influence des conditions expérimentales du mélangeage sur la structure des mélanges. La caractérisation de la structure a ainsi souligné la forte dépendance des interactions gomme/charge à la température et la vitesse de mélangeage. L'ajout de silane ou d'OCTEO a également une forte influence sur ces interactions. Les propriétés rhéologiques directement liées à la structure et représentatives des différentes interactions au sein du mélange sont présentées dans ce chapitre. Des mesures en rhéologie dynamique, en fluage et en élongation ont mis en évidence le comportement rhéologique des mélangeage sur ce comportement. Des descripteurs issus de ces mesures ont alors pu être comparés aux taux de greffage déterminés dans le chapitre 3. Pour finir, ce chapitre présente un modèle, simulant les phénomènes de greffage et de rupture possibles dans un mélange avec silane et permettant la détermination du comportement rhéologique théorique en élongation.

1. IMPACT DES AGENTS DE COUPLAGE OU DE RECOUVREMENT

1.1 RHEOLOGIE DYNAMIQUE

La Figure 71 présente l'évolution du module de conservation, représentatif de la contribution élastique, mesurée en rhéologie dynamique linéaire (cf. chapitre 2, §4.1). Ces mesures ont été effectuées sur le BR pur et sur des mélanges BR/silice avec et sans OCTEO ou TESPT. Lors de l'incorporation de charges au polybutadiène, le module de conservation du mélange augmente et un début de plateau secondaire apparaît aux basses fréquences. Ce plateau, représentatif du nombre et de l'intensité des interactions entre agrégats, est lié à la formation d'un réseau de charges. L'ajout de silane à la silice entraine une légère diminution du module sans modification de l'allure générale de la courbe. En présence d'OCTEO, le module de conservation à hautes fréquences est identique à celui du mélange avec le silane. Vermant et al [69] ont montré que le comportement rhéologique à hautes fréquences pouvait être un indicateur de l'état de dispersion des charges. Dans notre cas, les modules des mélanges BR/silice sont très proches, soulignant un état de dispersion similaire, également constaté en microscopie électronique (chapitre 3 §.5).

Aux basses fréquences, le module du plateau est plus élevé pour le mélange de référence et diminue avec l'ajout de silane et d'OCTEO. Ces résultats peuvent s'expliquer par l'écrantage des interactions charges/charges. Lors de l'ajout d'un agent, les interactions entre les charges diminuent de par la présence des molécules de TESPT ou d'OCTEO greffées en surface des agrégats. La présence d'élastomère lié participe également à l'écrantage des charges. Néanmoins la physisorption de grandes molécules, telles que les chaines de BR dans le cas du mélange de référence, montre une cinétique plus lente que celle du greffage du TESPT ou de l'OCTEO. Le module au plateau à basses fréquences est donc plus élevé pour le mélange sans agent. Ce résultat avait également été observé par Majesté et Vincent [25].



Figure 71 : Modules de conservation en fonction de la fréquence pour le BR pur et les mélanges BR_20pce_ref_R155_50rpm, BR_20pce_octeo_R155_50rpm et BR_20pce_sil_R155_50rpm (mesurés à 80 °C et 3 % de déformation)

Les temps de relaxation moyens, déterminés à partir des modules de conservation et de perte, selon l'Équation 15 et l'Équation 16, sont donnés dans le Tableau 21. Ces temps augmentent avec la présence de charges. On peut noter, pour les mélanges avec du BR, que les temps de relaxation sont similaires pour le mélange de référence et le mélange avec du silane. Ces valeurs peuvent être directement corrélées aux taux d'élastomère lié, rappelés dans le Tableau 21. Le taux d'élastomère lié du mélange avec silane est plus faible que celui du mélange de référence. Cependant, les interactions au sein du mélange avec le silane sont plus fortes car de nature covalente.

Les temps de relaxation des mélanges à base de SBR peuvent également être reliés aux taux d'élastomère lié. Pour ces mélanges, le taux d'élastomère lié a été mesuré comme plus important dans le mélange avec du silane dans lequel l'élastomère est majoritairement lié à la silice par des liaisons fortes.

		Taux d'élastomère	λ_n (s)	λ _w (s)
		lié total (g/g _{sio2})		
BR	BR pur	/	9	278
	BR_20pce_ref_R155_50rpm	0,19	24	409
	BR_20pce_octeo_R155_50rpm	0,05	16	356
	BR_20pce_sil_R155_50rpm	0,07	26	437
SBR	SBR pur	/	4	167
	SBR_20pce_ref_R160_50rpm	0,21	9	229
	SBR_20pce_octeo_R160_50rpm	0,05	5	166
	SBR_20pce_sil_R160_50rpm	1,06	14	291

Tableau 21 : Taux d'élastomère lié et temps de relaxation moyens en nombre et en masse pour le BR ou SBR pur
et les mélanges de référence, avec OCTEO ou silane (mesurés à 80 °C et 3 % de déformation)

1.2 FLUAGE

Des mesures de fluage ont été réalisées sur les élastomères purs et les mélanges élastomère/silice avec et sans OCTEO ou TESPT. L'évolution de la complaisance de fluage, correspondant au rapport de la déformation sur la contrainte imposée a été étudiée pour différents mélanges. Ces mesures permettent de tester les échantillons aux temps longs et donc à des fréquences plus faibles que celles appliquées en rhéologie dynamique.

Les courbes de fluage présentées par la suite ont été normalisées pour se superposer aux temps courts. Cette correction a été effectuée pour mieux discriminer les différentes courbes et supprimer les problèmes de reproductibilité des mesures, rencontrés lors de l'étude de ces mélanges. En effet, un décalage des valeurs de complaisance pour un même mélange testé sous les mêmes conditions expérimentales a été détecté. Ce décalage est notamment observable sur la Figure 72 qui reporte la complaisance de fluage en fonction du temps pour le mélange BR_20pce_octeo_50rpm. Les décalages des courbes ont été attribués à une mauvaise mouillabilité de l'échantillon sur les plateaux du rhéomètre. Les plateaux utilisés étant de faible dimension (8 mm), une petite variation au niveau du remplissage de l'entrefer induit un décalage notable des complaisances mesurées. Outre ce décalage, des petites variations de la pente des courbes de fluage ont pu également être observées sur certains mélanges. Ces modifications de l'allure des courbes sont quant à elles attribuées à une possible inhomogénéité des mélanges et à l'existence de micro bulles d'air dans les échantillons testés. Afin de rendre compte de ces incertitudes sur les mesures, des barres d'erreurs ont été ajoutées sur les complaisances de fluage aux temps les plus longs.



Figure 72 : Complaisance de fluage en fonction du temps pour 3 échantillons du même mélange BR_20pce_octeo_R155_50rpm

La Figure 73 et la Figure 74 présentent les complaisances de fluage respectivement mesurées pour les mélanges à base de BR et de SBR. Ces complaisances augmentent avec le temps. La courbe représentative du fluage du BR pur présente une pente plus élevée que celle des mélanges : soulignant un fluage plus important du BR pur. La présence de silice ralentit le fluage du matériau. On observe que l'augmentation de la force des interactions gomme/charge induit également une diminution du fluage. La courbe du mélange BR_20pce_ref_R155_50rpm est très proche de celle du mélange avec du silane. Cette observation rejoint les précédentes conclusions sur les mesures en rhéologie dynamique. Elle s'explique par la présence dans le mélange de référence de longues chaines de BR fortement physisorbées sur la silice, quantifiées par les mesures de taux d'élastomère lié. Les interactions gomme/charge résultantes bien que de nature plus faible que celles issues du greffage chimique sont présentes en grand nombre dans ce mélange.

Dans le cas des mélanges à base de SBR, le comportement en fluage du mélange avec du silane se détache clairement des mesures de complaisance de l'élastomère pur et des autres mélanges. En présence de silane, les interactions charge/matrice sont plus importantes et entrainent donc un fluage plus faible. Le mélange de référence ou celui avec de l'OCTEO montre un fluage très proche de celui du SBR pur. On peut souligner que les chaines de SBR étant globalement beaucoup plus courtes que celles du BR, les mélanges avec du SBR auront tendance à plus fluer.



Figure 73 : Complaisance de fluage en fonction du temps pour le BR pur et les mélanges BR_20pce_ref_R155_50rpm, BR_20pce_octeo_R155_50rpm et BR_20pce_sil_R155_50rpm



Figure 74 : Complaisance de fluage en fonction du temps pour le SBR pur et les mélanges SBR_20pce_ref_R155_50rpm, SBR_20pce_octeo_R155_50rpm et SBR_20pce_sil_R155_50rpm

1.3 ELONGATION

Les mesures en élongation ont été effectuées suivant la méthode présentée dans le chapitre 2 (cf. §4.3). Ces mesures permettent l'étude des mélanges sous de fortes déformations, sollicitant des interactions gomme/charge non observables en rhéologie dynamique ou en fluage. Ces

caractérisations en élongation rendent compte de la quantité d'élasticité maximale pouvant être stockée dans les mélanges.

Les courbes présentées montrent l'évolution de la viscosité élongationnelle en fonction du temps. La vitesse élongationnnelle étant constante, cette évolution est équivalente à celle de la contrainte en fonction de la déformation.

L'influence du choix de l'agent de couplage ou de recouvrement sur la viscosité élongationnelle peut être observée en Figure 75. La comparaison des viscosités élongationnelles des différents mélanges aux temps les plus longs montre une évolution similaire à celles des complaisances de fluage ou des modules de conservation mesurés dans les parties précédentes. Aux temps courts, correspondant à de faibles déformations, les mélanges et les élastomères purs suivent un comportement viscoélastique linéaire. Dans le cas des mélanges, la viscosité augmente plus fortement avec le temps à partir d'une certaine déformation critique. Cette augmentation est caractéristique d'un comportement rhéoépaississant aussi appelé « strain hardening » en anglais. On constate sur la Figure 75, que le comportement du mélange avec le silane est le plus rhéoépaississant. Cette observation s'explique par la présence d'un réseau de charges et des interactions gomme/charges fortes en raison du greffage des chaines élastomères sur la silice grâce aux molécules de silane. Le mélange de référence, sans OCTEO ou silane, montre également un caractère rhéoépaississant, dû à l'existence de chaines élastomère fortement physisorbées sur la silice. Néanmoins ces interactions sont de nature plus faible que le greffage chimique. Ainsi, aux déformations les plus grandes, les chaines physisorbées peuvent se détacher de la silice, expliquant la viscosité mesurée.



Figure 75 : Viscosité élongationnelle en fonction du temps pour le BR pur et les mélanges BR_20pce_ref_R155_50rpm, BR_20pce_octeo_R155_50rpm et BR_20pce_sil_R155_50rpm

2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE TOMBEE

Comme précédemment, l'influence de la température de tombée a été étudiée à partir de mesures en rhéologie dynamique, fluage et élongation. Les mélanges étudiés ont tous été préparés avec une vitesse de 50 rpm.

2.1 RHEOLOGIE DYNAMIQUE

Les temps de relaxation moyens ont été déterminés pour des mélanges élastomère/silane préparés avec des températures de tombée de 155, 170 et 180 °C. Les taux de greffage de ces mélanges ont été calculés à partir des paramètres d'équivalence temps-température et de l'Équation 27 reliant ce paramètre au taux de greffage (cf. chapitre 3 §3.4). L'évolution des temps de relaxation moyens en fonction des taux de greffage est représentée en Figure 76. On constate que ces temps sont plus élevés pour les mélanges à base de BR que pour ceux à base de SBR. Cette différence peut s'expliquer par l'écart des masses moléculaires des polymères ; les chaines de BR étant plus longues, leur temps de relaxation est donc plus grand. Dans les deux cas, les temps de relaxation moyens augmentent avec l'augmentation du taux de greffage et donc la température de tombée. Plus cette dernière augmente, plus le greffage est important et entraine une modification locale de la dynamique moléculaire ; la structure créée aura par conséquent plus de difficultés à relaxer.



Figure 76 : Temps de relaxation moyens en nombre λ_n et en masse λ_w des mélanges à base BR en fonction du taux de greffage du TESPT sur l'élastomère

2.2 FLUAGE

Les complaisances de fluage ont été déterminées pour les mélanges à base de BR/silice/TESPT tombés à 155, 170 et 180 °C. Les courbes correspondantes sont présentées en Figure 77. On peut observer une diminution du fluage avec l'augmentation de la température de tombée qui induit une augmentation du taux de greffage et la présence de pré-réticulation. Ces deux phénomènes expliquent la diminution des valeurs de la complaisance avec la température. Les courbes observées

restent cependant dans la zone transitoire, loin de l'écoulement caractérisé par une pente de 1. Seules les relaxations intermédiaires sont donc visibles.



Figure 77 : Complaisance de fluage pour le BR pur et les mélanges BR_20pce_sil_R155_50rpm, BR_20pce_sil_R170_50rpm et BR_20pce_sil_R180_50rpm

Pour accéder aux mécanismes aux temps longs sans allonger le temps d'expérience, une des solutions est d'augmenter la température du test. Cependant, cette augmentation induirait une dégradation du mélange sans garantir l'observation des relaxations recherchées. Afin d'étudier le comportement des mélanges à des temps beaucoup plus longs, une seconde solution a donc été imaginée, consistant à gonfler les échantillons dans un solvant. Grâce à ce dernier, les temps de relaxation sont alors diminués et on peut observer le comportement viscoélastique du matériau à un temps de fluage plus long sans pour autant augmenter le temps d'expérience.

Les complaisances des échantillons gonflés dans du trichlorobenzène peuvent être observées en Figure 78. Aux temps longs, la courbe du mélange à 155 °C atteint une pente de 1 identique à la pente de la courbe du BR pur. Une telle pente est représentative de l'écoulement du matériau. La courbe du mélange à 180 °C tend vers un plateau caractéristique de la création d'un réseau élastique dû à un taux de greffage plus important et une réticulation du mélange. Le mélange à 170 °C montre quant à lui un comportement intermédiaire à ceux des mélanges à 155 °C et à 180 °C. L'allure de la courbe laisse supposer que le matériau s'écoulera à des temps un peu plus longs.



Figure 78 : Complaisance de fluage pour le BR pur et les mélanges BR_20pce_sil_R155_50rpm, BR_20pce_sil_R170_50rpm et BR_20pce_sil_R180_50rpm après gonflement dans du TCB

2.3 ELONGATION

Des mesures élongationnelles ont également été réalisées sur les élastomères purs et les mélanges avec silane tombés à 155, 170 ou 180 °C. Les courbes obtenues pour les mélanges de BR et de SBR sont respectivement présentées en Figure 79 et en Figure 80. On constate sur les graphiques présentés que l'augmentation de la viscosité est d'autant plus forte que la température de tombée du mélange est grande. Cette augmentation du caractère rhéoépaississant en fonction de la température s'explique par la formation d'un réseau de charges dont les interactions avec la matrice sont d'autant plus fortes que la température de tombée est élevée. Sous l'effet de la température, les réactions de greffage de l'élastomère sur la silice via le silane sont favorisées et entrainent la création d'un réseau pouvant stocker de l'élasticité. Aux temps les plus longs, les viscosités élongationnelles sont plus importantes pour les mélanges chargés à base BR que celles des mélanges avec du SBR pour lesquels le rhéoépaississement est moins important.



Figure 79 : Viscosité élongationnelle en fonction du temps pour le BR pur et les mélanges BR/silice/silane tombés à 155, 170 ou 180 °C



Figure 80 : Viscosité élongationnelle en fonction du temps pour le SBR pur et les mélanges SBR/silice/silane tombés à 160, 170 ou 180 °C

3. INFLUENCE DE LA VITESSE DE MELANGEAGE

Des mélanges préparés à différentes vitesses de mélangeage ont été étudiés dans cette partie. Cependant, comme exprimé dans le chapitre 3 précédent, il est compliqué de distinguer entièrement l'influence de la vitesse de mélangeage de celle de la température. En effet une augmentation de la vitesse entraine un accroissement de l'auto-échauffement du matériau et par conséquent une augmentation de la température du mélange. L'évolution du paramètre d'équivalence tempstempérature P, défini dans le chapitre 3 §3.4, en fonction de la vitesse de mélangeage témoigne de l'influence de la vitesse sur la température et par conséquent sur le taux de greffage (Figure 81).



Figure 81 : Influence de la vitesse de mélangeage sur le paramètre d'équivalence temps-température pour les mélanges à base de BR (a) ou SBR (b) tombés à 155, 160, 170 ou 180 °C

Afin de mettre en évidence l'impact de la vitesse de mélangeage, des descripteurs rhéologiques tels que les temps de relaxation moyens ou la contrainte à la rupture et le « *SHI* » qui sera présenté dans la partie suivante relative aux mesures élongationnelles, sont comparés aux taux de greffage, pour différentes vitesses de mélangeage.

3.1 RHEOLOGIE DYNAMIQUE

Dans la partie précédente (2.1) relative à l'influence de la température de tombée, il a été observé qu'une augmentation du taux de greffage (donc de la température) induit une augmentation des temps de relaxations moyens. Ces précédentes mesures avaient été réalisées sur les mélanges à 50 rpm. Les temps de relaxations moyens des mélanges effectués à 0, 10 ou 90 rpm ont été ajoutés aux précédents graphiques et sont observables en Figure 82.



Figure 82 : Temps de relaxation moyens en nombre λ_n et en masse λ_w des mélanges à base BR en fonction du taux de greffage du TESPT sur le BR et de la vitesse de mélangeage (0 à 90 rpm)

Dans le cas des mélanges à base de BR (Figure 82), l'augmentation des temps de relaxation avec le taux de greffage est toujours notable pour les mélanges effectués aux vitesses de 0 et 90 rpm. Néanmoins, cette augmentation semble diminuer avec la vitesse de mélangeage. Plus cette dernière est importante, moins les temps de relaxation semblent sensibles à l'augmentation du taux de greffage. Ce résultat tend à montrer l'existence de phénomènes de rupture des éléments « charges/gommes liées » crées par le greffage, lors de l'augmentation de la vitesse de mélangeage. Ces phénomènes seront plus amplement détaillés dans la suite de ce chapitre et modélisés dans la dernière partie.

Les temps de relaxation moyens mesurés pour les mélanges à base de SBR, préparés à 0, 10 et 90 rpm sont présentés en Figure 83. Comme observée précédemment, l'augmentation du taux de greffage entraine une augmentation des temps de relaxation. Cependant, aucune influence de la vitesse de mélange ne peut être relevée sur ces derniers graphiques. Contrairement aux mélanges à base de BR, l'augmentation de la vitesse ne semble pas induire de diminution des temps de relaxation moyens. Cette observation suggère l'absence de phénomènes de rupture dans les mélanges à base de SBR, dans la gamme de vitesse de mélangeage testée.



Figure 83 : Temps de relaxation moyens en nombre λ_n et en masse λ_w des mélanges à base SBR en fonction du taux de greffage du TESPT sur le SBR et de la vitesse de mélangeage (0 à 90 rpm)

3.2 ELONGATION

3.2.1 Descripteurs rhéologiques issus des mesures en élongation

Les contraintes et les déformations à la rupture, caractéristiques du mélange, peuvent être déterminées à partir des mesures élongationnelles. Néanmoins, ces dernières ont présenté des difficultés de reproductibilité, notamment vis-à-vis du temps à la rupture. L'existence d'amorces de rupture créées lors de la découpe de l'échantillon ou de petites bulles d'air dans l'échantillon peut entrainer une rupture précoce de l'échantillon et expliquer les problèmes de reproductibilité rencontrés. Ces derniers entrainent par conséquent certaines incertitudes sur les données moyennes des contraintes, des déformations et énergies à la rupture.

Afin de minimiser les incertitudes liées au temps de la rupture, un descripteur relatif a été défini comme le ratio de l'énergie dissipée par le mélange lors de la mesure élongationnelle par rapport à l'énergie qui serait dissipée par un mélange parfaitement réticulé. Pour cela, les courbes $\eta_{E}(t)$ ont été comparées au comportement linéaire $3\eta(t)$ et à la viscosité « maximale » déterminée à partir de l'équation constitutive de Lodge (Équation 32). Cette dernière équation permet de modéliser l'élasticité d'un réseau d'enchevêtrements fixes où chaque enchevêtrement est associé à une jonction physique. Sous l'action du mouvement brownien, les jonctions peuvent se détruire mais d'autres se reforment aussitôt de manière à avoir une densité d'interconnexions toujours constante. Ce modèle prédit une augmentation infinie de la viscosité avec la déformation et sera considéré comme le comportement élastique extrême que le système gomme/charge étudié peut atteindre. Ce comportement est modélisé par l'Équation 32, qui s'appuie sur la détermination du tenseur de Finger (Équation 33) et d'une fonction mémoire (Équation 34) calculée à partir du spectre des temps de relaxation.

$$\sigma_{Lodge}(t) = \int_{-\infty}^{t} m(t - t') \times C_t^{-1}(t') \times dt'$$
 Équation 32

Avec m(t-t') la fonction mémoire exprimée par l'Équation 33 et $C_t^{-1}(t')$ le tenseur de Finger explicité en Équation 34

$$m(t - t') = \sum_{i} \frac{G_{i}}{\lambda_{i}} e^{-(t - t')/\lambda_{i}}$$
Équation 33
$$C_{t}^{-1}(t') = \begin{bmatrix} e^{\left[-2\left(\varepsilon(t') - \varepsilon(t)\right)\right]} & 0 & 0\\ 0 & e^{\varepsilon(t') - \varepsilon(t)} & 0\\ 0 & 0 & e^{\varepsilon(t') - \varepsilon(t)} \end{bmatrix}$$
Équation 34

Avec (G_i, λ_i) le spectre des temps de relaxation et $\varepsilon(t)$ la déformation en élongation à un temps t

La viscosité élongationnelle du mélange BR_20pce_sil_R155_50rpm, comparée à la viscosité linéaire $3\eta(t)$ et à la viscosité calculée par le modèle de Lodge $\eta_{Lodge}(t)$ est présentée en Figure 84. La même comparaison a été effectuée sur le mélange SBR_20pce_sil_R160_90rpm en Figure 85. A partir de ces mesures de viscosité un « indice de strain hardening », noté par la suite « *SHI* », a été déterminé. Cet indice relatif, exprimé en Équation 35, est défini comme le rapport des intégrales $I_{E/lin}$ et $I_{Lodge/lin}$, représentées en Figure 84. Les valeurs $\eta_{E}(t)$ ont été préalablement recalées aux temps courts pour coller au comportement linéaire.



Figure 84 : Comparaison de la viscosité élongationnelle du mélange BR_20pce_sil_R155_50rpm aux viscosités $3\eta(t)$ et $\eta_{Lodge}(t)$ calculées à partir du spectre des temps de relaxation

$$SHI = \frac{I_{E/lin}}{I_{Lodge/lin}} = \frac{\int (\eta_E - 3\eta)dt}{\int (\eta_{Lodge} - 3\eta)dt} = \frac{\int (\sigma - \sigma_{lin})d\varepsilon}{\int (\sigma_{Lodge} - \sigma_{lin})d\varepsilon}$$
 Équation 35

Avec $I_{E/lin}$ et $I_{Lodge/lin}$ les intégrales représentées en Figure 84, σ_{lin} et σ_{Lodge} les contraintes linéaire et de Lodge ainsi que η_E , η et η_{Lodge} les viscosités respectives mesurées en élongation, linéaire et de Lodge.



Figure 85 : Comparaison de la viscosité élongationnelle du mélange SBR_20pce_sil_R160_90rpm aux viscosités $3\eta(t)$ et $\eta_{Lodge}(t)$ calculées à partir du spectre des temps de relaxation

Aux temps courts, équivalents à des petites déformations, la courbe $\eta_{E}(t)$ suit celle de $3\eta(t)$ représentative du domaine viscoélastique linéaire du mélange. A partir d'un certain temps (ou déformation), la viscosité élongationnelle s'écarte de la courbe $3\eta(t)$. L'augmentation de la viscosité élongationnelle telle que $\eta_{E}(t)$ soit supérieur à $3\eta(t)$ est caractéristique d'un comportement rhéoépaississant. Des valeurs de $\eta_{E}(t)$ inférieures à $3\eta(t)$ sont quant à elles caractéristiques d'un comportement rhéofluidifiant.

On constate que certains mélanges à base de SBR tels que le SBR_20pce_sil_R160_50rpm présenté en Figure 85, montrent un comportement rhéofluidifiant suivi par un comportement rhéoépaississant aux temps les plus longs. Cette évolution induit donc des valeurs de *SHI* réduites voir négatives. L'obtention de ces valeurs s'explique par le choix arbitraire des comportements modèles linéaire et de Lodge utilisés pour le calcul du *SHI*. Les mesures élongationnnelles auraient pu être comparées, par exemple, aux modèles de Doï Edwards ou de Maxwell convecté, rendant compte d'un comportement rhéofluidifiant. Les valeurs de *SHI* calculées par notre méthode offrent néanmoins des résultats satisfaisants et seront présentées par la suite pour l'ensemble des mélanges.

3.2.2 Corrélation des descripteurs élongationnels avec le taux de greffage

L'évolution des contraintes à la rupture pour des mélanges à base de BR préparés à différentes vitesses de mélangeage est présentée en Figure 86. Comme pour l'étude des temps de relaxation, on observe que l'augmentation du taux de greffage entraine une augmentation de la contrainte à la rupture. Cependant, les barres d'erreurs importantes présentes sur ces graphiques soulignent les difficultés de reproductibilité de mesure liées à la rupture de l'échantillon. Le *SHI*, descripteur relatif qui fait abstraction des incertitudes liées à la variabilité du temps de rupture de l'échantillon, a donc été préféré pour comparer les mélanges. L'évolution du *SHI*, pour les mélanges à base de BR, en fonction du taux de greffage pour différentes vitesses de mélangeage est observable en Figure 87. Ces résultats sont en accord avec les observations précédentes relatives à l'influence du taux de greffage sur l'élasticité du mélange. On peut relever que l'augmentation du *SHI* n'est pas identique pour les différentes vitesses. En effet, plus la vitesse de mélangeage augmente moins l'augmentation du descripteur est significative. A la vitesse maximale de 90 rpm, les valeurs de *SHI* restent constantes quel que soit le taux de greffage alors qu'à 0 rpm le taux de greffage a un fort impact sur le *SHI*.



Figure 86 : Contraintes à la rupture mesurées pour les mélanges à base de BR (a) et SBR (b) en fonction du taux de greffage et de la vitesse de mélangeage



Figure 87 : SHI en fonction du taux de greffage pour des mélanges BR/silane préparés avec différentes vitesses de mélangeage (0 à 90 rpm)

Les résultats obtenus pour les mélanges à base de BR confirment les premières observations réalisées en rhéologie dynamique, suggérant la présence de phénomènes de rupture des objets « charges/gommes liées » avec l'augmentation de la vitesse de mélangeage. Comme cela sera étudié dans la partie 4 suivante, la probabilité de rupture des objets au sein du mélange est supposée proportionnelle à la viscosité, à la vitesse de déformation ainsi qu'à la taille et la durée de vie des objets. En augmentant la vitesse, l'apport thermique est augmenté, favorisant le nombre d'objets créés et leur taille. Cela entraine une augmentation du caractère rhéoépaississant et par conséquent l'augmentation des descripteurs rhéologiques qui caractérisent ce comportement. Cependant la rupture des objets dépend également de la vitesse de mélangeage et de la taille des objets dont les augmentations induisent davantage de rupture. Il existe donc une compétition entre les réactions de greffage et le phénomène de rupture. Dans le cas des mélanges à base de BR, la vitesse de mélangeage et la rupture induite semblent avoir, au vu des résultats présentés, une influence significative sur les propriétés rhéologiques. Une modélisation de la compétition entre les phénomènes de rupture et de création des objets sera donc proposée dans le chapitre suivant.

L'évolution du *SHI* en fonction du taux de greffage et de la vitesse de mélangeage pour des mélanges à base de SBR peut être observée en Figure 88. Cette évolution est globalement assez proche de celle des mélanges à base de BR. Cependant, contrairement à ces derniers mélanges, l'augmentation du taux de greffage entraine, pour toutes les vitesses étudiées, une augmentation globalement similaire du SHI. Les mélanges à base de SBR ne semblent donc pas ou très peu être influencés par la vitesse de mélangeage et par les phénomènes de rupture précédemment suspectés. Comme précisé dans le paragraphe précédent, la probabilité de rupture des objets « charges/gommes liées » est d'autant plus importante que la viscosité du mélange et la taille des objets sont élevées. Or pour les mélanges à base de SBR, les viscosités sont plus faibles et les objets créés sont probablement plus petits en raison de la taille des chaines greffées plus courtes et de l'absence de pré-réticulation. La vitesse critique à partir de laquelle les phénomènes de rupture peuvent apparaître est donc supposée plus élevée pour les mélanges à base de SBR et n'a pas été observée avec les conditions expérimentales testées.



Figure 88 : SHI en fonction du taux de greffage pour des mélanges SBR/silane préparés avec différentes vitesses de mélangeage (0 à 90 rpm)

4. MODELISATION DE LA COMPETITION ENTRE GREFFAGE ET RUPTURE

Cette partie a pour objectif de modéliser les phénomènes de greffage et de rupture mis en évidence dans les parties expérimentales précédentes. L'influence de ces phénomènes sur le *SHI* est étudiée dans cette partie où l'évolution théorique de cet indice tentera d'être modélisée à partir des données de vitesse et de température du mélange.

4.1 **DEFINITIONS ET MODELES CONSIDERES**

Les chapitres précédents ont montré que l'augmentation de la température de mélangeage favorise les réactions de greffage du silane sur les chaines élastomère entrainant la création d'une structure connectée. Les agrégats de silice les plus proches se retrouvent connectés via les chaines élastomère qui peuvent se greffer à l'aide du silane sur plusieurs agrégats. On peut alors définir des « objets connectés », représentant des amas d'agrégats connectés par des chaines d'élastomère. Ces objets sont schématisés en Figure 89.



Figure 89 : Schématisation d'un « objet » (silice/gomme liée) créé lors du mélangeage

La formation de ces objets connectés, nécessite néanmoins une certaine proximité des agrégats pour permettre aux chaines élastomère de lier plusieurs agrégats entre eux. Précédemment, les mesures de taux d'élastomère lié, corrélées aux taux de greffage déterminés en RMN, ont montré que la couche de polymère greffé en surface de la silice était de l'ordre de la dizaine de nanomètres (cf chapitre 3 §.4.2). Les agrégats de silice, séparés d'une distance caractéristique équivalente, pourront donc se retrouver connectés les uns aux autres. Les observations en microscopie présentées dans le chapitre 3 §.5, suggèrent au vu de la présence de zones sans silice, l'existence d'une taille d'objet connecté maximale. Les connexions à l'origine de la formation des objets, se réalisent dans un cluster fini où les agrégats sont suffisamment proches pour avoir la possibilité de se connecter. Ces clusters, dont la dimension moyenne sera mise en évidence dans la partie 4.4 suivante, ont été schématisés sur la Figure 90. Lorsque des connexions s'effectuent au sein de ce cluster, leur proximité entraine la formation des objets connectés tels que définis ci-dessus.



Figure 90 : Schématisation des clusters d'agrégats au sein desquels les objets connectés se créent (représentés par les zones vertes)

Dans un tel mélange, schématisé par la Figure 90, la contrainte (ou la viscosité) peut s'exprimer en première approximation par une loi de mélange, explicitée par l'Équation 36. La contrainte résultante de la sollicitation élongationnelle du mélange dépend donc des contraintes des phases avec et sans clusters d'agrégats (CA). La contrainte dite « linéaire », σ_{lin} , de la phase dépourvue de clusters dépend du taux de charges (contrainte hydrodynamique) et des propriétés de l'élastomère. La contrainte résultante des clusters d'agrégats peut quant à elle s'exprimer à partir de celle d'un mélange avec OCTEO et d'une contrainte de Lodge portée par les objets connectés (Équation 37). Dans un mélange avec OCTEO, les clusters d'agrégats définis ci-dessus, existent également bien qu'aucune connexion ne peut être relevée au sein de ces clusters en raison de l'absence d'agent de couplage. Pour un mélange avec silane, la contrainte due aux clusters peut donc s'exprimer suivant deux contributions : celle du réseau de charges dont la dispersion et les interactions avec l'élastomère sont régies par le recouvrement des charges (OCTEO) et la contribution additionnelle du couplage élastomère/silice créée par le silane.

$$\sigma = (1 - \phi_{CA}) \times \sigma_{lin} + \phi_{CA} \times \sigma_{CA}$$
 Équation 36
$$\sigma_{CA} = \sigma_{OCTEO} + f(\phi_n) \times \sigma_{Lodge}$$
 Équation 37

Avec ϕ_{CA} la fraction volumique des clusters d'agrégats, σ_{lin} et σ_{CA} les contraintes portées respectivement par la phase élastomère et celle des clusters d'agrégats, σ_{OCTEO} contrainte mesurée pour un mélange avec OCTEO, σ_{Lodge} contrainte de type « Lodge » et f(ϕ_n) une fonction de la fraction d'objets connectés ($\lim_{\phi_n \to 0} f(\phi_n) = 0$).

Il est donc possible de relier le *SHI* d'un mélange avec silane au *SHI* d'un mélange avec OCTEO ainsi qu'à la fraction d'objets connectés créés lors du greffage du silane. Pour rappel, le *SHI*, mesuré expérimentalement représente le ratio de l'énergie dissipée par le mélange lors de la mesure élongationnelle par rapport à l'énergie qui serait dissipée par un mélange parfaitement réticulé de Lodge (Équation 38). Ces énergies ne sont autres que les intégrales des contraintes par rapport à la déformation subie. En s'appuyant sur la précédente expression de la contrainte (Équation 36 et Équation 37), le *SHI* expérimental peut donc s'exprimer selon l'Équation 40.

$$SHI = \frac{\int (\sigma - \sigma_{lin}) d\varepsilon}{\int (\sigma_{lodge} - \sigma_{lin}) d\varepsilon}$$
 Équation 38

$$SHI = \frac{\phi_{CA} \times \int \sigma_{lodge} d\varepsilon}{\int (\sigma_{lodge} - \sigma_{lin}) d\varepsilon} f(\phi_n) + \frac{\phi_{CA} \times \int (\sigma_{OCTEO} - \sigma_{lin}) d\varepsilon}{\int (\sigma_{lodge} - \sigma_{lin}) d\varepsilon}$$
 Équation 39

$$SHI = C \times f(\phi_n) + SHI_{OCTEO}$$
 Équation 40

Avec C une constante égale à $\frac{\phi_{CA} \times \int \sigma_{lodge} d\varepsilon}{\int (\sigma_{lodge} - \sigma_{lin}) d\varepsilon}$

L'influence de la température et du cisaillement lors du mélange sur la fraction d'objets connectés ϕ_n et donc sur le *SHI* théorique sera évaluée dans les parties suivantes.

4.2 DETERMINATION DE LA CONTRIBUTION THERMIQUE

Le greffage du silane sur les chaines élastomère, réaction thermiquement activée, est à l'origine de la création des objets connectés. La croissance de ces objets est donc liée au taux de greffage v(t) déterminé dans le chapitre 3 §3.3.

La probabilité p de créer un objet connecté est déterminée en s'appuyant sur les modèles de percolation. Dans un réseau à une dimension, la probabilité de créer un cluster de n connexions s'exprime classiquement suivant l'Équation 41 [70]. Cette probabilité est égale à celle de connecter n sites proches et d'avoir aux deux extrémités du cluster des sites vides. Si la détermination du nombre de sites vides est facilement quantifiable dans un réseau 1D, ce nombre s'avère beaucoup plus difficile à exprimer pour des réseaux de dimensions supérieures. En effet, le cluster formé par les n connexions peut alors avoir différentes géométries et donc générer un nombre de sites vides variable d'une géométrie à l'autre (animaux). Par exemple, un cluster de 4 connexions dans un réseau 2D peut se trouver sous plusieurs formes, comme cela peut être observé en Figure 91.

$$p = v^n \times (1 - v)^2$$
 Équation 41

Avec v la probabilité de faire une connexion, supposée ici égale au taux de greffage.

Figure 91 : Exemples de percolations dans un réseau 2D (les croix représentent des sites connectés et les ronds des sites vides/non connectés)

On considère donc dans ce modèle la création d'objets connectés de fraction volumique ϕ_V . Ainsi, la probabilité p d'avoir un objet de fraction volumique ϕ_V est égal à la probabilité de connecter dans cette fraction volumique et d'avoir une fraction $1-\phi_V$ non connectée. La probabilité p peut donc s'exprimer selon Équation 42.

$$p = v^{\phi_V} \times (1 - v)^{(1 - \phi_V)}$$
Équation 42

Il est possible de relier la fraction volumique des objets au nombre de connexions présentes au sein de l'objet. Pour cela, on fait l'hypothèse que les connexions étudiées se font dans un réseau fractal induisant la création d'un objet également fractal. Le rayon *r* de l'objet fractal créé peut alors être relié à la dimension fractale et au nombre de connexions selon l'Équation 43 [70]. Si l'on considère des objets sphériques, la fraction volumique peut être déterminée par l'Équation 44.

$$r = \beta \times n^{1/Df}$$
Équation 43
$$\phi_V = \frac{4}{3}\pi \alpha^3 n^{3/Df}$$
Équation 44

Avec *n* le nombre de connexions, *D_f* la dimension fractale (fixée ici à 2,2), β et α des constantes ($\alpha = \frac{\beta}{V_{max}^{1/3}}$; *V_{max}*, le volume maximal connectable)

Le nombre d'objets de fraction volumique ϕ_V comprenant *n* connexions est donc donné par l'Équation 45.

$$N_{max} \times p = N_{max} \times v^{\frac{4\pi}{3}\alpha^3 n^{3/Df}} \times (1-v)^{(1-\frac{4\pi}{3}\alpha^3 n^{3/Df})}$$
 Équation 45

Avec N_{max} le nombre maximum de connexions possibles

Il est alors possible de calculer la proportion d'objets de taille *n*, $\psi(n, v)$ égale au nombre d'objets de taille *n* divisé par la totalité des objets (Équation 46). L'évolution de cette proportion d'objets en fonction du taux de greffage est présentée en Figure 92. Elle a été calculée pour une constante α égale à 0,1165 (valeur déterminée dans la partie 4.4 suivante). On peut observer que l'augmentation du taux de greffage entraine une augmentation du nombre d'objets de plus grande taille.



Figure 92 : Evolution de la proportion $\psi(n,t)$ d'objets de taille n en fonction du taux de greffage

4.3 DETERMINATION DE LA CONTRIBUTION DE CISAILLEMENT

Au cours de l'élaboration du mélange, le cisaillement généré par le mélangeur interne a tendance à entrainer la rupture des objets les plus grands. La probabilité de casser un objet est égale au produit de la probabilité que cet objet soit cassable par celle qu'il ait la possibilité de se casser. La probabilité d'un objet d'être cassable p_c est liée à son énergie de cohésion donc au nombre de connexions dans l'objet. On émet l'hypothèse qu'il existe une taille critique de l'objet N_e telle qu'au-dessus de cette taille l'objet se rompt. La proportionnalité de la probabilité p_c avec la taille du cluster peut donc s'exprimer selon l'Équation 47. La probabilité p_p d'un objet d'avoir la possibilité de se casser est quant à elle liée à la déformation efficace γ subite par l'objet (Équation 48).

$p_c \propto (n - N_e)$	Équation 47
$p_p \propto \gamma$	Équation 48

La variation de la taille d'un objet de *n* connexions peut donc s'exprimer par l'Équation 50. Cette équation différentielle a pour solution l'Équation 51. Cette dernière exprime la décroissance au cours du temps de la taille des objets de *n* connexions. Elle représente donc la durée de vie de ces objets. L'évolution de *n* en fonction du temps est schématisée en Figure 93 pour une valeur de N_e fixée arbitrairement à 20. On constate sur ce graphique que l'augmentation du taux de cisaillement entraine une diminution plus rapide de la taille des objets.

$$dn \propto d(p_c \times p_p)$$
 Équation 49

$$dn = -C_r(n - N_e)d\gamma = -C_r(n - N_e)\dot{\gamma}dt$$
 Équation 50

$$\frac{n(t) - N_e}{n(0) - N_e} = \exp(-C_r \dot{\gamma} t)$$
 Équation 51

Avec C_r une constante

La constante de rupture C_r est liée au nombre de fois où l'échantillon passe dans la zone de fortes contraintes du mélangeur interne. Elle sera estimée dans le §.4.4 suivant.



Figure 93 : Evolution du nombre de connexions n par rapport au temps pour différentes valeurs initiales de n(0) et un taux de cisaillement de 25 ou 45 s⁻¹ (N_e fixé à 20 connexions et C_r à 0,01)

4.4 CONFRONTATION DES CONTRIBUTIONS ET DETERMINATION D'UN « SHI THEORIQUE »

La fraction d'objets de taille supérieure à N_e à l'instant t peut être déterminée à l'aide des considérations précédentes sur la contribution thermique et celle du cisaillement. Cette fraction, notée ϕ_n (t) peut être exprimée par l'Équation 52. Elle correspond à la somme de chaque objet créé de taille n pondérée par la durée de vie de ces objets. La première partie de l'équation fait intervenir $d\psi$, exprimée en Équation 46 et représentant la fraction de connexions créées grâce au greffage entre t' et t'+dt'. A cette fraction de connexions créées est associée une probabilité que ces connexions survivent au temps t. Cette dernière probabilité correspond à la loi de décroissance exprimée en Équation 51 et appliquée à t-t', c'est-à-dire au temps t considéré moins le temps t'auquel l'objet a été créé.

$$\phi_n(t) = \int_0^t d\phi_n(t') = \int_0^t d\psi(n > N_e, \upsilon(t')) \times \exp[-C_r \dot{\gamma}(t - t')]$$
 Équation 52

Il a été montré dans la partie précédente que le *SHI* dépend d'une fonction $f(\phi_n)$ de la fraction d'objets ϕ_n et du *SHI* d'un mélange avec OCTEO (cf Équation 40). En l'absence de connaissances plus précises sur la structure des clusters d'agrégats, la fonction $f(\phi_n)$ est, en première approximation, supposée proportionnelle à la fraction d'objets ϕ_n de taille supérieure à N_e . Le *SHI* peut donc s'exprimer suivant l'Équation 53. Il est ainsi possible de déterminer un *SHI* théorique à partir de cette dernière équation.

$$SHI = C_S \times \phi_n + SHI_{OCTEO}$$
 Équation 53

Avec C_s une constante.

Quatre constantes, $N_{e_r} \alpha_r C_r$ et C_s liées à la structure et aux conditions d'élaboration des mélanges, sont ainsi nécessaires pour modéliser l'évolution théorique du SHI. Ces constantes ont été déterminées par un algorithme de minimisation de Levenberg-Marquardt, ajustant le modèle théorique aux valeurs de SHI expérimentales. Les valeurs de ces constantes sont données dans le Tableau 22 tandis que la Figure 94 présente la superposition du modèle théorique aux données expérimentales des SHI des mélanges à base de BR. On peut constater que le modèle, estimant les SHI théoriques, suit de façon satisfaisante l'évolution des SHI expérimentaux mesurés sur les mélanges à base de silane. La variation du SHI en fonction du taux de greffage pour différentes températures est donc relativement bien prédite par le modèle développé. Aux taux de greffage les plus élevés, les points expérimentaux divergent un peu de la courbe théorique SHI=f(v). Ces points expérimentaux correspondent aux SHI des mélanges tombés à 180 °C. Or les analyses RMN réalisées sur ces mélanges, avaient montré la présence de réactions de pré-réticulation. Ces dernières, n'ont pas été prises en compte dans notre modèle qui s'appuie seulement sur le taux de greffage silane/élastomère. Les SHI expérimentaux sont donc plus élevés que les SHI théoriques déterminés pour le même taux de greffage. Le nombre de connexions est sous-estimé pour les mélanges tombés à 180 °C, ne considérant pas les connexions liées à la pré-réticulation. Les points expérimentaux correspondant à ces mélanges devraient donc se retrouver décalés à droite sur l'axe des abscisses.

	Pour mélanges avec BR	Pour mélanges avec SBR
Ne	29	29
α	0,1165	0,1165
Cr	6,48.10 ⁻⁵	6,48.10 ⁻⁵
Cs	5,16	1,5

Tableau 22 : Constantes du modèle rendant compte de la compétition entre greffage et rupture des objets connectés pour les mélanges à base de BR



Figure 94 : Comparaison des SHI expérimentaux et « théoriques » ($C_s^* \phi_n + SHI_{OCTEO}$) pour les mélanges à base de BR

La constante α a été définie précédemment comme le rapport d'une constante β sur le volume maximale connectable à la puissance 1/3 (Équation 43 et Équation 44). La constante β représente le rayon moyen des sphères unitaires qui composent l'objet connecté. Elle peut donc être considérée comme égale au rayon moyen d'un agrégat de silice, d'environ 50 nm. Ainsi un volume maximal de 430 nm³ peut être calculé à partir de la constante α estimée par le modèle. Ce volume correspond au volume moyen des clusters d'agrégats représentés en Figure 90, dans lesquels les connexions se font. Ces clusters ont donc un diamètre moyen de 530 nm, cohérent avec les observations réalisées au microscope électronique en transmission.

Dans le cas des mélanges à base de SBR, les *SHI* théoriques ont été estimés à partir des valeurs des constantes N_e , α et C_r identiques à celles des mélanges à base de BR. Seule la constante C_s , fonction de la fraction volumique des clusters d'agrégats et des objets connectés par rapport à l'ensemble du mélange, diffère de celle obtenue pour les mélanges à base de BR (Tableau 22). La comparaison des *SHI* théoriques avec les *SHI* mesurés expérimentalement est présentée en Figure 95. On observe que pour les taux de greffage les plus faibles, le modèle prédit correctement les valeurs obtenues expérimentalement. Cependant, aux plus forts taux de greffage, la corrélation n'est plus correcte. Les *SHI* mesurés expérimentalement sont plus élevés que ceux du modèle. Ces différences peuvent en partie s'expliquer par les incertitudes de mesures des *SHI* expérimentaux qui de par leur valeur faible sont plus difficiles à estimer précisément en raison de leur forte sensibilité aux mesures des intégrales l_{E/lin} et I_{Lodge/lin}.



Figure 95 : Comparaison des SHI expérimentaux et « théoriques » ($C_s^* \phi_n + SHI_{OCTEO}$) pour les mélanges à base de SBR

5. CONCLUSION

Les propriétés rhéologiques des mélanges à base de BR et de SBR ont été caractérisées par des mesures en viscoélasticité linéaire et en élongation. Ces différentes mesures ont montré l'influence de la composition du mélange (choix de l'élastomère et des agents de couplage ou de recouvrement) ainsi que l'impact des conditions de mélangeage (température et vitesse).

Influence de la composition du mélange :

L'étude des modules de conservation, des temps de relaxation ou en encore de la complaisance de fluage en fonction de la composition du mélange a montré des résultats concordants. Ces variables peuvent être reliées aux taux d'élastomère lié mesurés dans le chapitre 3. Les modules de conservation et les temps de relaxation sont d'autant plus élevés que le taux d'élastomère lié est important dans le mélange. Inversement, la complaisance de fluage diminue avec l'augmentation du taux d'élastomère lié. La nature des interactions entre l'élastomère et la silice joue également un rôle important dans l'évolution des variables rhéologiques. Les mélanges avec du silane, proposant des interactions gomme/charge fortes via le couplage covalent de ces deux entités, induisent un fluage plus faible, des temps de relaxation plus longs et un comportement rhéoépaississant plus prononcé. On peut également noter l'existence de temps de relaxation plus courts et de viscosités élongationnelles plus petites dans les mélanges à base de SBR par rapport au mélange avec du BR. Cette observation est directement corrélée à la masse moléculaire moyenne des élastomères : les chaines de SBR sont en moyenne plus courtes que celles du BR.

Influence des conditions de mélangeage :

Les mélanges à base de BR et de silane préparés avec une température de tombée de 155 à 180 °C ont été étudiés en fluage. Le gonflement des mélanges dans un solvant a permis une plus nette discrimination des comportements rhéologiques des mélanges en fonction de la température de tombée. Le mélange préparé à 155 °C s'écoule aux temps les plus longs tandis que la complaisance de fluage du mélange à 180 °C atteint un début de plateau aux temps longs. Ces résultats s'expliquent par la création de structures plus élastiques avec l'augmentation de la température. En effet à 180 °C, le greffage du silane sur le BR est plus important qu'à 155 °C et l'existence de préréticulation participe également à l'établissement d'objets pouvant stocker plus d'élasticité.

L'influence de la vitesse de mélangeage a été mise en évidence par les mesures en élongation. L'augmentation de la vitesse contribue à l'augmentation de la température et par conséquent à un taux de greffage silane/élastomère supérieur. Le comportement rhéoépaississant, caractérisé par un indicateur de « strain hardening », le *SHI* a donc été corrélé aux taux de greffage en fonction des différentes vitesses de mélangeage. Il a ainsi été mis en évidence pour les mélanges à base de BR, que le caractère rhéoépaississant est d'autant plus dépendant du taux de greffage que la vitesse de mélangeage est faible. En effet, à 0 rpm, l'augmentation du taux de greffage induit une forte augmentation du *SHI* alors qu'à 90 rpm le *SHI* reste constant quel que soit le taux de greffage. Ce résultat peut s'expliquer par les phénomènes de rupture engendrés par l'augmentation de la vitesse. Une forte rupture des objets « charges/gommes liées » entraine la diminution de la taille de ces objets à l'origine du caractère rhéoépaississant. L'influence de la vitesse sur les valeurs de *SHI* n'a pas été remarquée dans le cas de mélanges à base de SBR. Les viscosités intrinsèquement plus faibles pour ces mélanges, les taux de greffage légèrement moins important et l'absence de pré-réticulation peuvent expliquer l'insensibilité du *SHI* à la vitesse de mélangeage dans la plage de vitesse étudiée.

La compétition entre les phénomènes de greffage et de rupture a été modélisée en s'appuyant sur les théories de percolation. L'augmentation du taux de greffage entraine une augmentation du nombre de connexions entre les agrégats et donc de la taille des objets connectés. Inversement, l'augmentation de la vitesse induit la rupture des objets connectés les plus grands. La fraction d'objets de taille supérieure à une taille critique de rupture a donc été estimée en considérant le taux de greffage et le taux de cisaillement du mélange. Cette fraction peut être reliée au *SHI* qui rend compte du caractère rhéoépaississant lié au comportement de l'élastomère chargé ainsi qu'à la fraction volumique d'objets connectés créés en présence de silane. L'évolution théorique du *SHI* a donc été estimée à l'aide de ce modèle qui décrit le comportement rhéoépaississant d'un mélange en fonction de ces conditions de préparation (température et vitesse de mélangeage).

Chapitre 5 : Relation entre descripteurs rhéologiques et défauts volumiques

L'origine des défauts volumiques qui peuvent apparaitre lors de l'extrusion des élastomères chargés reste à définir. Pour cela, la connaissance de la structure et des propriétés rhéologiques des mélanges extrudés est importante. Ce chapitre tentera de relier les propriétés rhéologiques décrites dans le chapitre précédent aux défauts volumiques générés lors de l'extrusion de ces mélanges. Les descripteurs rhéologiques, eux même directement liés à la structure du mélange, ont donc été corrélés aux écarts types du bosselage décrits dans le chapitre 2 §.5 qui rendent compte des fluctuations d'épaisseur de l'extrudât en sortie de filière.

1. CARACTERISATION DES DEFAUTS VOLUMIQUES

Les mélanges modèles ont été extrudés sur une extrudeuse de laboratoire régulée à 80 °C (cf. chapitre 2 §.5) et leur aspect étudié par profilométrie en sortie d'extrudeuse. L'écart type déterminé est caractéristique du niveau de « bosselage » du mélange et représentatif de la gravité des défauts volumiques observés. La différence critique pour la comparaison des écarts types est de 0,027 mm. En dessous de cette valeur le niveau de bosselage de deux mélanges peut être considéré comme identique. Les écarts types représentatifs du bosselage obtenus pour chaque mélange extrudé sont donnés dans le Tableau 23 et le Tableau 24 respectivement associés aux mélanges avec SBR et BR. Ces tableaux regroupent également les débits massiques de l'extrusion et les photographies des extrudâts. Ces derniers mesurent classiquement autour de 2 cm de largeur et 0,5 cm d'épaisseur.

Les débits massiques des mélanges à base de SBR sont plus faibles que ceux des mélanges avec du BR. Cet écart a également été observé pour les mélanges industriels et semble être dû aux différences de propriétés rhéologiques des deux élastomères. On peut noter que l'alimentation de l'extrudeuse a été plus difficile avec les mélanges à base de SBR, ce qui peut également expliquer les plus faibles débits obtenus avec cet élastomère. L'ensemble de ces débits restent néanmoins faibles et proches. Leur influence sur l'écart type du bosselage est donc considérée comme négligeable.

Sur les photographies, on peut observer l'évolution de l'aspect de l'extrudât en sortie de filière. Les mélanges sans agents et ceux avec de l'OCTEO présentent les aspects les moins bosselés. Cette observation se reflète également dans les valeurs des écarts types. Dans le cas du SBR, les écarts types des mélanges de référence et ceux avec OCTEO sont considérés comme « acceptables » car inférieurs à la limite d'acceptabilité de l'extrudât, fixée à 0,12 mm. Les défauts observés sur ces

mélanges, notamment sur les côtés de l'extrudât, semblent être des défauts surfaciques ou dus à la décohésion du mélange et par conséquent ces défauts ne sont pas, à proprement parler, des défauts volumiques. L'ensemble des autres mélanges présente des écarts types supérieurs à la limite d'acceptabilité. Les photographies de ces mélanges confirment l'aspect bosselé des mélanges. On peut donc souligner qu'il existe un état bosselé « minimal » correspondant à celui des mélanges de référence ou avec OCTEO. L'ajout de silane au mélange entraine l'augmentation de ce niveau de bosselage « minimal ». Dans le cas des mélanges avec du BR, les mélanges de référence ou avec OCTEO montrent un écart type de bosselage supérieur à la limite d'acceptabilité. Il semble alors impossible d'obtenir un mélange avec silane non bosselé et cela, même en jouant sur les conditions de mélangeage.

	Débit massique (g/min)	Ecart type du bosselage (mm)	Photographie de l'extrudât
SBR_20pce_ref_R160_50rpm	5,5	0,11	
SBR_20pce_octeo_R160_50rpm	4,4	0,11	
SBR_20pce_sil_R160_50rpm	3,8	0,16	
SBR_20pce_sil_R170_50rpm	7,3	0,22	
SBR_20pce_sil_R180_10rpm	7	0,28	
SBR_20pce_sil_R180_50rpm	8	0,29	

Tableau 23 : Débits massiques de l'extrusion, écarts types et photographies des extrûdats des mélanges à base de SBR

	Débit massique (g/min)	Ecart type du bosselage (mm)	Photographie de l'extrudât
BR_20pce_ref_R155_50rpm	20,8	0,35	A MARINE A
BR_20pce_octeo_R155_50rpm	20,2	0,29	
BR_20pce_sil_R155_50rpm	25	0,46	
BR_20pce_sil_R155_90rpm	20	0,38	A STATE
BR_20pce_sil_R170_50rpm	22	0,54	a and
BR_20pce_sil_R180_10rpm	12	0,93	
BR_20pce_sil_R180_50rpm	15,7	0,66	
BR_20pce_sil_R180_90rpm	17	0,87	E State

Tableau 24 : Débits massiques de l'extrusion, écarts types et photographies des extrûdats des mélanges à base de BR

Ce test de caractérisation des défauts volumiques est cependant limité. Comme mentionné précédemment, la décohésion relevée sur certains mélanges mais également les défauts volumiques périodiques observables sur le SBR pur (Figure 96) entrainent une variation de l'épaisseur de l'extrudât prise en compte dans la mesure de l'écart type. Cependant, ces types de défauts ne correspondent pas aux défauts volumiques chaotiques dont l'étude est visée par le projet ANR ACTIVEE. S'il est plus difficile de faire abstraction de la décohésion, la périodicité du défaut volumique peut quant à elle être évaluée et soustraite des mesures d'écarts types afin de ne considérer que les défauts volumiques chaotiques. Pour cela, le signal peut être traité par transformée de Fourier afin d'éliminer les fréquences montrant une périodicité du signal. En résumé, il est parfois difficile de considérer les défauts purement volumiques qui peuvent être masqués par des défauts surfaciques ou perturbés par des phénomènes de décohésion ou de gonflement.



Figure 96 : Photographie du SBR pur extrudé sur la mini-extrudeuse à 80 °C et 60 rpm

2. COMPARAISON DU BOSSELAGE AUX DESCRIPTEURS RHEOLOGIQUES

Les descripteurs rhéologiques, issus des mesures en viscoélasticité linéaire et en élongation présentées dans le chapitre 4, ont été comparés dans cette partie aux écarts types de bosselage. Cette comparaison permet de rendre compte de l'influence du comportement rhéologique, luimême dépendant de la structure, sur la gravité des défauts générés.

2.1 COMPARAISON AVEC LES SPECTRES DES TEMPS DE RELAXATION

Les temps de relaxations moyens en nombre et en masse, mesurés par balayage en fréquence à 80 °C ont été comparés aux écarts types du bosselage présentés dans la partie précédente. Cette comparaison est présentée pour les mélanges à base de BR en Figure 97. On peut observer une augmentation des écarts types avec l'augmentation des temps de relaxation λ_n et λ_w . Cette augmentation est également observable pour les mélanges à base de SBR en Figure 98.



Figure 97 : Ecarts types du bosselage en fonction des temps de relaxation moyens en nombre (a) et en masse (b) des mélanges à base de BR



Figure 98 : Ecarts types du bosselage en fonction des temps de relaxation moyens en nombre (a) et en masse (b) des mélanges à base de SBR
La Figure 99 regroupe les résultats obtenus pour les mélanges à base de BR et de SBR. On peut y noter l'existence de courbes maitresses uniques qui corrèlent λ_n ou λ_w à l'écart type. Le bosselage semble donc directement lié à la relaxation du matériau et donc à sa structure moléculaire.



Figure 99 : Ecarts types du bosselage en fonction des temps de relaxation moyens en nombre (a) et en masse (b) des mélanges à base de BR et SBR

2.2 COMPARAISON AVEC LES DESCRIPTEURS ELONGATIONNELS

Les écarts types du bosselage ont également été comparés aux valeurs de *SHI*. Cette comparaison est présentée en Figure 100. On peut observer sur ces graphiques que l'écart type représentatif du bosselage croit avec l'augmentation du taux de greffage et du *SHI*. Plus le mélange est rhéoépaississant, plus le bosselage sera important. Des courbes de tendance ont été ajoutées aux graphiques afin de rendre compte de cette évolution. Seul un mélange, le BR_20pce_sil_R180_90rpm ne suit pas la courbe de tendance ajoutée pour les mélanges avec du BR. Au vu de la corrélation de l'ensemble des autres valeurs de *SHI* avec l'écart type, il est probable que la mesure de l'écart type de bosselage de ce mélange soit erronée. La photographie de l'extrudât de ce mélange tombé à 180 °C et mélangé à 90 rpm, montre une forte décohésion du mélange. L'extrudât semble périodiquement « déchiré » induisant des variations d'épaisseurs très grandes. Cet aspect est donc responsable de la mesure élevée de l'écart type de bosselage qui ne rend cependant pas vraiment compte de la sensibilité du mélange aux défauts volumiques de type chaotique.

La Figure 101 regroupe quant à elle l'ensemble des écarts types des mélanges BR et SBR en fonction du *SHI* (à l'exception du mélange BR_20pce_sil_R180_90rpm). On constate une évolution unique de l'écart type en fonction du SHI offrant une relation directe entre le bosselage et le *SHI*.



Figure 100 : Ecarts types du bosselage en fonction du SHI pour les mélanges élastomère/silice à base de BR (a) et SBR (b)



Figure 101 : Ecarts types en fonction du SHI pour les mélanges à base de BR et de SBR

3. CONCLUSION

La sensibilité des mélanges aux défauts volumiques créés lors de l'extrusion du mélange a été évaluée par la mesure de l'écart type de bosselage. Cette mesure rend compte des variations d'épaisseur de l'extrudât : un extrudât lisse aura par conséquent un écart type nul. Les mélanges à base d'OCTEO ou de référence présentent les écarts types de bosselage les plus faibles mais non nuls. L'ajout de silane aux mélanges chargés entraine l'augmentation des écarts types du bosselage. Malgré l'augmentation de la vitesse ou la réduction de la température de tombée, il est impossible de réduire le niveau de bosselage à un niveau inférieur à celui du mélange avec OCTEO. L'écart type du bosselage de ce dernier mélange peut donc être considéré comme le niveau de bosselage initial des mélanges élastomère/silice/silane. Ces observations rejoignent les résultats présentés dans le chapitre 4 §.4.4, où le SHI mesuré pour les mélanges avec silane a été relié au SHI du mélange avec OCTEO auquel la contribution du silane a été ajoutée (à savoir la création d'objets connectés participant au caractère rhéoépaississant). Dans le cas des mélanges à base de SBR, le bosselage est plus faible que pour les mélanges à base de BR. Les mélanges de référence et avec OCTEO sont d'ailleurs en dessous de la limite d'acceptabilité ; le niveau de bosselage de ces mélanges est donc négligeable pour le SBR. Dans le cas des mélanges avec du BR, le niveau de bosselage minimal est quant à lui déjà plus élevé que la limite d'acceptabilité.

La comparaison des écarts types aux descripteurs rhéologiques a mis en évidence qu'une augmentation de ces descripteurs entraine une augmentation du bosselage. Les temps de relaxation moyens en nombre et en masse ainsi que le *SHI* ont pu donc être corrélés aux écarts types du bosselage. Les données relatives aux mélanges à base de BR et de SBR ont pu être regroupées sur un graphique unique mettant en avant une relation unique entre le descripteur et l'écart type. Ces résultats suggèrent que pour un mélange au comportement rhéologique connu, un niveau de bosselage spécifique peut être attendu. Plus le mélange est rhéoépaississant et montrera des temps de relaxation longs, plus il présentera des défauts volumiques prononcés.

Chapitre 6 : Application de l'étude aux mélanges industriels

Les chapitres précédents ont permis d'établir les relations entre la structure, les propriétés rhéologiques et les défauts volumiques générés à l'extrusion des mélanges modèles. Cette étude a ainsi mis en évidence l'influence du comportement rhéologique sur le bosselage des mélanges extrudés. Ce dernier chapitre initie l'application de la précédente étude et les corrélations déduites, aux mélanges réalisés en industrie et présentés dans le chapitre 2, §.2.2. Les mélanges industriels sont cependant plus largement étudiés par les autres acteurs du projet ANR qui s'intéressent en outre à l'influence du procédé d'extrusion sur les défauts volumiques. Des premiers liens entre la structure, le comportement rhéologique et les défauts volumiques seront présentés dans ce chapitre.

1. ETUDE DE LA STRUCTURE DES MELANGES INDUSTRIELS

La caractérisation de la structure des mélanges industriels a été réalisée par des mesures de taux d'élastomère lié, effectuées au centre de recherche de Michelin et des analyses en RMN liquide du proton.

1.1 CARACTERISATION DES TAUX D'ELASTOMERE LIE

Les taux d'élastomère lié, mesurés sur les mélanges industriels selon un protocole de caractérisation spécifique à Michelin et défini dans le chapitre 2 §.3.3.2, sont donnés dans le Tableau 25. Contrairement aux mesures sur les mélanges modèles, ces taux représentent un pourcentage de mélange toujours présent après l'extraction des composants non liés à la silice. En raison des différences de protocoles de mesure des taux d'élastomère lié, ces taux ne sont pas comparables entre mélanges industriels et mélanges modèles.

On observe à partir du Tableau 25 que les mélanges avec OCTEO ont un taux d'élastomère lié nul ou négligeable. L'ajout de silane entraine l'augmentation du taux d'élastomère lié. On peut également souligner que les mélanges avec du silane montrent des taux d'élastomère lié identiques à 20 pce de silice. Le type d'élastomère ne semble donc pas avoir d'influence sur le taux d'élastomère lié au vu de la comparaison des mélanges SBR_20pce_sil_MI et BR_20pce_sil_MI.

	Taux d'élastomère lié (% ± 2%)
SBR_20pce_octeo_MI	0
SBR_20pce_sil_MI	15
SBR_50pce_octeo_MI	3
SBR_50pce_sil_MI	47
BR_20pce_octeo_MI	3
BR_20pce_sil_MI	16

Ces résultats sont donc globalement en accord avec les caractérisations réalisées sur les mélanges modèles élaborés au laboratoire. Pour les deux types de mélanges, on peut souligner que l'ajout de silane augmente les interactions gomme/charges et entraine donc l'augmentation des taux d'élastomère lié.

1.2 CARACTERISATION DES MELANGES PAR RMN

Les paramètres d'équivalence temps-température, rendant compte de l'histoire thermique du mélange ont été calculés pour chaque mélange industriel. Ils sont donnés dans le Tableau 26 qui regroupe également les températures de tombée et les vitesses moyennes de mélangeage pour des températures supérieures à 140 °C. On peut noter que les paramètres d'équivalence pour les mélanges SBR_20pce_sil_MI et BR_20pce_sil_MI sont identiques, induisant une histoire thermique similaire. Ce résultat rejoint l'équivalence des taux d'élastomère lié obtenue dans la partie précédente. La température de tombée de ces deux mélanges est également très proche. Seule la vitesse moyenne de mélangeage est un peu plus élevée pour le mélange à base de BR. L'égalité des paramètres d'équivalence peut alors s'expliquer par la présence d'un auto-échauffement plus important dans le mélange à base de SBR. Ce dernier nécessite donc une vitesse consigne de mélangeage plus faible pour atteindre une température identique à celle du mélange à base de BR.

Le Tableau 26 montre également que les mélanges industriels sont élaborés à des vitesses moyennes plus faibles que celles utilisées pour la réalisation des mélanges modèles. Les taux de cisaillement associés à ces vitesses sont plus petits que ceux utilisés pour les mélanges modèles. Les phénomènes de rupture au sein des mélanges industriels sont donc attendus comme plus faibles.

Nom du mélange	Température de tombée (°C)	Vitesse moyenne de mélangeage pour T>140 °C (rpm)	Paramètres d'équivalence P
SBR_20pce_octeo_MI	163	18,9	2,32
SBR_20pce_sil_MI	164	19,8	2,37
SBR_50pce_octeo_MI	164	15,6	2,54
SBR_50pce_sil_MI	163	22,1	2,21
BR_20pce_octeo_MI	164	22,6	2,45
BR_20pce_sil_MI	163	28,9	2,37

Tableau 26 : Températures de tombée, vitesses moyennes de mélangeage pour T>140 °C et paramètres d'équivalence temps-température des mélanges industriels

Afin de relier les paramètres d'équivalence *P* au taux de greffage du silane, un mélange SBR/TESPT, sans silice ou autre additif, a été préparé sur le mélangeur semi-industriel. Ce mélange a donc subi une marche de mélangeage similaire à celle des autres mélanges industriels. Le taux de greffage du TESPT sur le SBR a été mesuré à partir du spectre RMN ¹H du mélange après extraction du TESPT non greffé ; méthode présentée précédemment (chapitre 3, §.3.2). Un taux de 7 % de TESPT greffé a été obtenu pour ce mélange dont le paramètre d'équivalence temps-température a été calculé à 2,47. Ces données expérimentales ont été ajoutées en Figure 102 aux précédents résultats décrits dans le chapitre 3, §.3.4.



Figure 102 : Taux de greffage du mélange industriel SBR_sil_MI en fonction du paramètre d'équivalence P. Comparaison aux courbes maitresses v(P) déterminées pour les mélanges modèles à base de BR et de SBR

On peut constater en Figure 102 que le taux de greffage du mélange SBR_sil_MI ne se superpose pas aux courbes maitresses v(P) déterminées pour les mélanges modèles. Un taux de greffage de 7 % correspond, d'après le modèle cinétique établi à partir des mélanges modèles, à un paramètre

d'équivalence temps-température de 2,97. Or expérimentalement, le paramètre d'équivalence temps-température issu des courbes de mélangeage est de 2,47. Réciproquement, un tel paramètre correspond théoriquement à un taux de greffage de 2,3 %. Cet écart des taux de greffage (ou des paramètres d'équivalence) pourrait s'expliquer en partie par un refroidissement plus lent du mélange industriel. En effet, la quantité de mélange préparée en mélangeur semi-industriel étant beaucoup plus grande que celle préparée en laboratoire (50 kg contre 50 g), le refroidissement pour atteindre une température inférieure à 140 °C est plus lent. Le mélange reste alors à une température supérieure à 140 °C plus longtemps et le silane peut continuer de se greffer à l'élastomère. Au vu de la différence des paramètres d'équivalence, un maintien du mélange à la température de tombée de 164 °C pendant 227 s pourrait expliquer les résultats obtenus. De plus, on peut rappeler que les mélanges sont passés plusieurs fois sur des outils à cylindre en sortie du mélangeur interne et lors de la mise en forme du mélange (calandrage et délignage). Le travail du mélange sur les cylindres pourrait entrainer une augmentation de sa température et la poursuite des réactions de greffage pourrait alors être imaginée. Pour finir, on peut préciser que les mélanges industriels présentent plus d'hétérogénéités que les mélanges de laboratoire. Certaines zones du mélange industriel ont pu subir des températures plus fortes que la moyenne. Les quantités analysées en RMN étant très faibles, de l'ordre de 10 mg, il faudrait réaliser de nombreuses analyses pour estimer un taux de greffage moyen plus juste. Or actuellement, seules 3 analyses RMN ont été réalisées (sur 3 échantillons distincts).

Au regard des connaissances actuelles, les paramètres d'équivalence calculés pour les mélanges industriels à partir de l'histoire thermique du mélange seulement connue pour l'étape de mélangeage, ne permettent donc pas de remonter aux taux de greffage silane/élastomère. Les mélanges industriels auront tendance, en raison de leur dimension, à avoir des taux de greffages plus importants que les mélanges de laboratoire. Pour mesurer le taux de greffage d'un mélange industriel, il serait nécessaire de connaitre l'histoire thermique du mélange après sa sortie du mélangeur interne et de maitriser davantage l'homogénéité de la température dans le mélangeur. Une autre solution pourrait être de réaliser une nouvelle courbe maitresse reliant le taux de greffage au paramètre d'équivalence, pour les mélanges industriels. De plus, on peut noter que le greffage au sein de mélanges à 50 pce de silice qui contiennent une quantité plus élevée de TESPT n'a pas été étudié en RMN sur les mélanges modèles.

2. CARACTERISATION DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES

Comme pour les mélanges modèles, les propriétés rhéologiques des mélanges industriels ont été caractérisées en viscoélasticité linéaire et par des mesures élongationnelles. Les temps de relaxation moyens et le SHI ont été déterminés pour chaque mélange.

2.1 RHEOLOGIE DYNAMIQUE

Les temps de relaxation moyens en nombre et en masse ont été mesurés sur les mélanges industriels lors d'un balayage en fréquences à 80 °C et 3 % de déformation. Ils sont donnés dans le Tableau 27. On constate que pour un même taux de silice, les mélanges avec du silane présentent des temps de relaxation plus grands que les mélanges avec OCTEO. Ce résultat avait également été relevé sur les mélanges modèles et s'explique par l'augmentation des interactions gomme/charges entrainant la création de structures plus longues à relaxer.

A même taux de charges on peut également souligner la présence de temps de relaxation moyens plus grands pour les mélanges à base de BR que pour ceux à base de SBR ; résultat également obtenu sur les mélanges modèles. L'influence du choix de l'élastomère qui n'avait pas été notée lors de l'étude des taux d'élastomère lié ou des paramètres d'équivalence *P*, est ici observable. Ainsi la différence des temps de relaxation moyens entre les mélanges BR_20pce_sil_MI et SBR_20pce_sil_MI peut être attribuée aux propriétés intrinsèques des deux élastomères. Les chaines de BR, en moyenne plus longues que celles du SBR, sont plus lentes à relaxer induisant des temps de relaxation plus grands.

	λ _n (s)	λ _w (s)
SBR_20pce_octeo_MI	5,5	175
SBR_20pce_sil_MI	9,1	264
SBR_50pce_octeo_MI	7,9	119
SBR_50pce_sil_MI	38,3	332
BR_20pce_octeo_MI	12,9	282
BR_20pce_sil_MI	19,5	340

Tableau 27 : Temps de relaxation moyens en nombre (λ_n) et en masse (λ_w) pour les mélanges industriels

2.2 ELONGATION

La Figure 103, présente l'évolution de la viscosité élongationnelle en fonction du temps pour les mélanges industriels. Comme observé dans le chapitre 4 précédent, les mélanges avec silane présentent des viscosités élongationnelles plus grandes et un rhéoépaississement plus important que ceux des mélanges avec OCTEO. Le *SHI*, défini dans le chapitre 4 §.3.2.1, a été déterminé pour chaque mélange. Les valeurs obtenues ont été reportées dans le Tableau 28. Pour les mélanges avec OCTEO, les *SHI* sont calculés comme négatifs pour les mélanges à base de SBR et très faible pour le mélange à base de BR.



Figure 103 : Viscosités élongationnelles en fonction du temps pour les mélanges industriels

	SHI
SBR_20pce_octeo_MI	-0,0285
SBR_20pce_sil_MI	0,108
SBR_50pce_octeo_MI	-0,0565
SBR_50pce_sil_MI	0,424
BR_20pce_octeo_MI	0,029
BR_20pce_sil_MI	0,301

Les valeurs des *SHI* obtenues pour ces mélanges sont globalement plus petites que celles mesurées pour les mélanges modèles. Cette observation peut s'expliquer par une structure de la silice, un taux de greffage des agents de couplage ou de recouvrement ou encore des phénomènes de rupture différents de ceux caractérisés pour les mélanges modèles. Cependant, l'ensemble de ces paramètres est pour l'instant difficilement quantifiable pour les mélanges industriels.

3. EVALUATION DES DEFAUTS VOLUMIQUES

Les défauts volumiques des mélanges industriels ont été caractérisés suivant la méthode décrite au chapitre 2 §.5. Contrairement aux mélanges modèles élaborés en trop petite quantité, les défauts des mélanges industriels ont été étudiés à partir d'une extrudeuse semi-industrielle instrumentée. Différents paramètres et conditions d'extrusion ont été testés par Michelin tels que la configuration de la vis et de la tête d'extrusion ainsi que la température ou encore les vitesses d'extrusion. L'influence de ces conditions sur le bosselage fait l'objet d'études plus poussées menées par les autres partenaires du projet. L'influence de ces conditions ne sera donc pas abordée dans cette partie simplement orientée sur la corrélation de la structure et des propriétés rhéologiques à l'apparition des défauts volumiques, comme cela a été mené pour les mélanges modèles.

Les mélanges industriels ont été extrudés à différentes vitesses d'extrusion. L'évolution de l'écart type du bosselage en fonction du débit d'extrusion est présentée en Figure 104. On y observe une forte influence du bosselage en fonction du débit d'extrusion. Pour les mélanges à base de SBR, le bosselage tend globalement à augmenter avec le débit tandis que le bosselage du mélange BR_20pce_octeo_MI semble curieusement diminuer avec le débit. Afin de se rapprocher des conditions d'extrusion des mélanges modèles, on étudiera par la suite les écarts types obtenus aux débits les plus faibles, de 20 à 35 g/min, représentés sur la Figure 104 par la zone grisée. Ces débits d'extrusion correspondent à des taux de cisaillement d'environ 5 s⁻¹.



Figure 104 : Ecarts types du bosselage en fonction du débit d'extrusion mesurés pour les mélanges industriels. La zone grisée met en évidence les écarts types étudiés dans la suite de cette partie.

La Figure 105 présente l'évolution de l'écart type de bosselage en fonction des *SHI*, déterminés dans la partie précédente 2.2. Comme observé dans le cas des mélanges modèles, une augmentation du SHI entraine l'augmentation des écarts types, exprimant une aggravation du niveau de bosselage du

mélange. Une évolution similaire des temps de relaxation moyens peut être observée en Figure 106. Ainsi, les descripteurs rhéologiques mis en évidence dans cette thèse, semblent être pertinents pour rendre compte de la sensibilité d'un mélange au bosselage. La création d'une structure plus longue à relaxer, notamment via l'augmentation des interactions gomme/charges, participe à la création de défauts volumiques.



Figure 105 : Ecarts types du bosselage en fonction du SHI mesurés pour les mélanges industriels aux plus faibles débits d'extrusion (entre 20 et 35 g/min)



Figure 106 : Ecarts types du bosselage en fonction des temps de relaxation moyen en nombre et en masse mesurés pour les mélanges industriels aux plus faibles débits d'extrusion (entre 20 et 35 g/min)

4. CONCLUSION

L'étude des causes d'apparition des défauts volumiques sur des mélanges industriels a été initiée dans ce dernier chapitre. La préparation des mélanges industriels, en mélangeur de grande capacité au centre de recherche de Michelin, ne permet pas le même contrôle des conditions de mélangeage que pour les mélanges élaborés au laboratoire. La température au sein du mélange industriel pendant cette préparation est notamment plus difficile à réguler car elle est uniquement pilotée par la vitesse de mélangeage et l'auto-échauffement du polymère. De plus, les mélanges industriels, bien que de composition simplifiée par rapport aux mélanges commerciaux, contiennent davantage d'additifs que les mélanges modèles. Pour l'ensemble de ces raisons, l'étude de la structure et des propriétés rhéologiques des mélanges industriels s'avère plus complexe et les résultats obtenus peuvent s'écarter de ceux présentés dans les chapitres précédents.

La structure des mélanges industriels a été étudiée par des analyses RMN et des mesures de taux d'élastomère lié. Ces derniers ont souligné la similitude de la structure des mélanges réalisés avec un même taux de greffage et un agent de couplage ou de recouvrement commun. Le taux de greffage d'un mélange sans silice a été déterminé par RMN du proton après extraction du silane non greffé. Le taux de greffage ainsi mesuré est d'environ 7 % pour un paramètre d'équivalence relativement bas. Cette mesure a souligné les différences entre mélanges industriels et mélanges modèles qui pour un même paramètre d'équivalence temps-température présentent des taux de greffage fortement différents. Il est alors impossible d'utiliser les équations modèles de v(P) pour les mélanges industriels. Les paramètres d'équivalence de ces derniers mélanges sont sous-estimés en raison d'une méconnaissance de l'histoire thermique complète du mélange ; notamment celle en sortie du mélangeur interne. En effet, de par la grande dimension des mélanges industriels, les temps de refroidissement pour atteindre une température inférieure à 140 °C sont à prendre en compte pour quantifier le taux de greffage

Les temps de relaxation moyens en nombre et en masse, ainsi que l'indice de strain hardening *SHI*, ont été déterminés pour chaque mélange. Ces descripteurs ont été mesurés comme plus élevés pour les mélanges à base de BR par rapport aux mélanges avec du SBR. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus pour les mélanges modèles et s'expliquent par les différences de propriétés des deux élastomères purs. L'influence de l'agent de couplage ou de recouvrement a aussi été, de nouveau, mise en évidence au travers des mesures rhéologiques obtenues. L'augmentation des interactions gomme/charges entraine l'augmentation des valeurs des descripteurs.

Ces descripteurs ont pu être corrélés aux écarts types du bosselage obtenus suite à l'extrusion des mélanges dans des conditions semi-industrielles. Comme pour les mélanges modèles, l'augmentation du caractère rhéoépaississant entraine l'augmentation de la gravité des défauts observés. Cette dernière étude, non exhaustive, a donc mis en avant la corrélation du bosselage avec les descripteurs rhéologiques et ainsi confortée la pertinence de ces descripteurs pour expliquer l'origine des défauts.

Conclusion générale

L'élaboration de pneumatiques à très basse résistance au roulement passe par l'introduction de silice dans les élastomères en commençant par ceux des bandes de roulement. Ces technologies sont en constantes améliorations afin d'optimiser simultanément la réduction de la consommation énergétique et d'améliorer la processabilité de ces mélanges. La mise en forme des profilés des bandes de roulement par extrusion peut entrainer l'apparition de défauts volumiques, responsables d'une diminution des performances industrielles fortement dommageable à l'entreprise. La compréhension des interactions entre les composants du mélange et l'analyse du comportement rhéologique sont primordiales pour expliquer l'origine des défauts d'extrusion et espérer les éliminer. L'étude de la structure et des propriétés rhéologiques a donc fait l'objet de ce travail de thèse.

Des mélanges modèles, de formulation simplifiée mais générant des défauts volumiques lors de leur extrusion ont été étudiés. Deux élastomères ont été testés : un polybutadiène (BR) et un copolymère de styrène et de butadiène (SBR) auxquels des charges de silice ont été ajoutées. Un agent de recouvrement (OCTEO) ou de couplage (Silane : le TESPT) a également été incorporé au mélange afin d'améliorer la dispersion des charges et, dans le cas du silane, de permettre le couplage de la silice aux chaines élastomère. Les mélanges ont été réalisés en mélangeur interne où les conditions de température et de vitesse ont été contrôlées. L'influence de ces conditions sur la structure et les propriétés rhéologiques a alors été mise en évidence dans ce travail.

La structure des mélanges modèles a été caractérisée par des mesures de taux d'élastomère lié, des analyses RMN et des observations microscopiques en balayage et en transmission. Ces dernières ont montré une organisation similaire des charges au sein des différents mélanges sans différence notable en termes de dispersion et de distribution des charges. Ce résultat suggère que les distinctions de comportement rhéologique relevées entre deux mélanges de même taux de charge, résident davantage dans les interactions gomme/charges. Cette étude sommaire de la microstructure ouvre une première perspective consistant à l'analyse plus précise de la répartition et des tailles caractéristiques des éléments, par exemple via des mesures SAXS. En attendant, les dimensions caractéristiques tel que le rayon moyen des agrégats, ont été estimées à partir de la littérature [26, 27] où des mélanges élaborés avec la même référence de silice ont été étudiés.

Les analyses RMN ont permis une meilleure compréhension des interactions gomme/charges par la mise en évidence des réactions présentes dans les mélanges et leur quantification. Le greffage du silane sur la silice a été caractérisé par RMN solide du proton tandis que le greffage du silane sur les chaines élastomère a été étudié en RMN liquide (DOSY, ¹H, ¹³C...). Ces dernières caractérisations, réalisées sur des mélanges sans silice afin de s'assurer de la solubilité du mélange, ont permis la quantification du taux de greffage du silane sur les élastomères et la mise en évidence de réactions de pré-réticulation. Les taux de greffage déterminés sur les mélanges sans silice ont été corrélés à un paramètre d'équivalence temps/température, rendant compte de l'histoire thermique subie par le mélange. De ces corrélations, une loi reliant le paramètre d'équivalence au greffage a été

déterminée, permettant l'estimation des taux de greffage pour l'ensemble des mélanges réalisés avec de la silice. Ce taux de greffage ne prend cependant pas en compte le greffage silane/silice, impossible à quantifier précisément en RMN du solide en raison de la trop faible concentration en silane.

Néanmoins, pour un élastomère donné, tous les mélanges ont été préparés en suivant une première phase de mélangeage identique où les réactions de greffage du silane sur la silice se font majoritairement. Ainsi, si on considère l'ensemble des mélanges réalisés avec un élastomère donné, le greffage silane/élastomère est le greffage déterminant pour comparer les mélanges. En raison de la capacité d'auto-échauffement plus importante du SBR, les mélanges à base de cet élastomère subissent une première étape de mélangeage à des températures supérieures à celles des mélanges à base de BR. Le greffage du silane sur la silice est donc probablement plus important au sein des mélanges à base de SBR.

Les mesures de taux d'élastomère lié ont mis en avant des taux d'élastomère greffé plus importants pour les mélanges à base de SBR, malgré un taux de greffage silane/élastomère (calculé par RMN) similaire à ceux des mélanges avec BR. Ces résultats vont dans le sens de la présence d'un taux de greffage silane/silice plus important pour les mélanges avec du SBR que pour ceux avec du BR. La confrontation des taux d'élastomère lié avec les taux de greffage silane/élastomère a également permis d'estimer l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche de polymère lié en surface des agrégats. Seuls les agrégats séparés d'une dizaine de nanomètres pourront être connectés entre eux.

Les caractéristiques structurales des mélanges ont pu être reliées aux propriétés rhéologiques. Ces dernières ont été étudiées à petites et à grandes déformations respectivement par des mesures en viscoélasticité linéaire et en élongation. Des descripteurs rhéologiques du comportement viscoélastique linéaire et des mesures élongationnelles ont été mis en avant : les temps de relaxation moyens en nombre et en masse et « l'indice de strain hardening », *SHI*. Ce dernier est représentatif du caractère rhéoépaississant du mélange et correspond au ratio de l'énergie dissipée par le mélange lors de la mesure élongationnelle par rapport à l'énergie qui serait dissipée par un mélange parfaitement réticulé (Lodge).

Les descripteurs rhéologiques ont été corrélés aux taux de greffage silane/élastomère. Cette corrélation montre l'augmentation du caractère rhéoépaississant et des temps de relaxation avec l'augmentation du taux de greffage. Ces résultats s'expliquent par la création de liaisons covalentes, à l'origine d'une structure connectée plus longue à relaxer et montrant un rhéoépaississement plus important. Les propriétés rhéologiques sont donc fortement dépendantes de la température de mélangeage qui entraine la croissance des amas d'agrégats connectés. L'évolution du *SHI* en fonction du taux de greffage a également mis en évidence l'existence de phénomènes de rupture des connexions, favorisés par l'augmentation de la vitesse de mélangeage. Il existe donc une compétition entre les réactions de greffage et les phénomènes de rupture qui entrainent respectivement la croissance ou la diminution de la taille des objets connectés responsables du comportement rhéoépaississant.

Un modèle rendant compte de cette compétition, essentiellement observée pour les mélanges à base de BR, a été mis au point. Ce modèle permet une bonne estimation du *SHI* théorique d'un mélange, à partir du nombre d'objets connectés et du *SHI* minimal égal à celui d'un mélange avec

OCTEO. Ce modèle resterait encore à améliorer dans le cas des mélanges à base de SBR et à déployer par la suite sur des mélanges plus proches des mélanges industriels.

Les descripteurs du comportement rhéologique, directement liés à la structure des mélanges, ont pu être corrélés aux défauts volumiques d'extrusion. Ces défauts ont été caractérisés par la mesure d'un écart type du bosselage évaluant les fluctuations d'épaisseurs des extrudâts. Les niveaux de bosselage les plus faibles ont été mesurés pour les mélanges à base de SBR tandis que pour un élastomère donné, les mélanges de référence ou avec OCTEO ont montré les écarts types les plus petits. L'ajout de silane entraine quant à lui, l'augmentation de la gravité des défauts. Des lois uniques reliant les descripteurs rhéologiques à l'écart type de bosselage ont pu être déterminées : l'augmentation des descripteurs entraine l'augmentation du bosselage. Si dans le cas des mélanges avec silane, il a été souligné que le niveau de bosselage peut être réduit en jouant sur la température et la vitesse de mélangeage, le bosselage minimal restera celui du mélange avec de l'OCTEO. Une deuxième perspective serait donc d'étudier davantage les mélanges avec OCTEO pour tenter de réduire leur sensibilité aux défauts volumiques.

L'ensemble de ce travail a donc permis une meilleure compréhension des relations entre structure, propriétés rhéologiques et défauts volumiques des mélanges élastomères nano-chargés. Ces relations ont été résumées sur le schéma bilan de la Figure 107. Néanmoins ces relations ont été établies pour des mélanges modèles dont la composition est fortement simplifiée et les conditions de mélangeage bien maitrisées. Le défi reste maintenant d'appliquer cette étude à des mélanges industriels, plus complexes de par leur formulation et le contrôle plus difficile des conditions de mélangeage. Le dernier chapitre de cette thèse est consacré à l'initiation de cette application en s'intéressant à des mélanges réalisés par Michelin dans des conditions semi-industrielles. La structure et les propriétés rhéologiques de ces mélanges ont été caractérisées en s'appuyant sur les méthodes préalablement mises en place pour les mélanges modèles. Les temps de relaxation moyens ainsi que le *SHI* ont ensuite pu être corrélés aux écarts types du bosselage déterminés après l'extrusion des mélanges sur une extrudeuse semi-industrielle. Comme pour les mélanges modèles, une augmentation du bosselage a pu être observée avec l'augmentation des descripteurs rhéologiques.

L'étude des mélanges industriels a souligné l'existence de difficultés de caractérisation de la structure inhérentes à la difficulté du contrôle des conditions de mélangeage qui suggère une troisième perspective d'étude. Les défauts volumiques sont également fortement dépendants des conditions d'extrusion (configuration de l'extrudeuse et de son outillage associé, température de la vis et vitesse d'extrusion) et demandent par conséquent une étude plus poussée réalisée par l'ensemble des autres partenaires du projet. La mise en commun des résultats obtenus pourra ainsi permettre une meilleure compréhension des causes de l'apparition des défauts volumiques.



Figure 107 : Schéma bilan des relations structure/propriétés rhéologiques et défauts volumiques mises en évidence pour des mélanges élastomère/silice

Références bibliographiques

- [1] G. Petitet and M. Barquins, *Matériaux caoutchouteux morphologies, formulations, adhérence, glissance et usure*. Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes, 2008.
- [2] Michelin. Tout sur le pneu. Disponible sur : <u>http://toutsurlepneu.michelin.com</u>.
- [3] E. M. Dannenberg, "The Effects of Surface Chemical Interactions on the Properties of Filler-Reinforced Rubbers," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 48, pp. 410-444, 1975.
- [4] J. L. Leblanc, "Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds," *Progress in Polymer Science*, vol. 27, pp. 627-687, May 2002.
- [5] Y. Zélicourt, "Caoutchoucs : méthodes d'obtention et propriétés," *Techniques de l'ingénieur Caoutchoucs*, vol. base documentaire : TIB615, 2015.
- [6] B. Erman, J. E. Mark, and C. M. Roland, *The Science and Technology of Rubber*. San Diego, CA, USA: Elsevier Science & Technology Books, 2013.
- [7] H. D. Brandt, W. Nentwig, N. Rooney, R. T. LaFlair, U. U. Wolf, J. Duffy, *et al.*, "Rubber, 5. Solution Rubbers," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.*, ed, 2011.
- [8] H. S. Katz and J. V. Melewski, "Synthetic Silicas," in *Handbook of fillers of plastics*, 2nd ed New York:: Van Nostrand Reinhlod, 1987, pp. 165-201.
- [9] C. Roux, "Caractérisation in-situ des mécanismes de dispersion de la silice dans une matrice élastomère soumise à un cisaillement," Thèse, 2008.
- [10] L. T. Zhuravlev, "The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model," *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 173, pp. 1-38, Nov 2000.
- [11] U. Goerl, A. Hunsche, A. Mueller, and H. G. Koban, "Investigations into the silica/silane reaction system," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 70, pp. 608-623, Sep-Oct 1997.
- [12] S. Monredon-Senani, "Interaction Organosilanes/Silice de précipitation Du milieu hydroalcoolique au milieu aqueux,", Thèse, 2004.
- E. F. Vansant, P. Van Der Voort, and K. C. Vrancken, "Chapter 4 Quantification of the silanol number," in *Studies in Surface Science and Catalysis*. vol. Volume 93, P. V. D. V. a. K. C. V. E.F. Vansant, ed: Elsevier, 1995, pp. 79-91.
- [14] S. Ek, A. Root, M. Peussa, and L. Niinisto, "Determination of the hydroxyl group content in Silica by thermogravimetry and a comparison with H-1 MAS NMR results," *Thermochimica Acta*, vol. 379, pp. 201-212, Nov 2001.
- [15] A. Tuel, H. Hommel, A. P. Legrand, Y. Chevallier, and J. C. Morawski, "Solid-state NMRstudies of precipitated and pyrogenic silicas," *Colloids and Surfaces*, vol. 45, pp. 413-426, Apr 1990.
- [16] E. F. Vansant, P. Van Der Voort, and K. C. Vrancken, "Chapter 3 The surface chemistry of silica," in *Studies in Surface Science and Catalysis*. vol. Volume 93, P. V. D. V. a. K. C. V. E.F. Vansant, ed: Elsevier, 1995, pp. 59-77.
- [17] E. P. Plueddemann, "General Concepts," in *Silane Coupling Agents*, Second Edition ed: Springer US, 1991, pp. 1-29.
- [18] E. P. Plueddemann, "Chemistry of Silane Coupling Agents," Second Edition ed: Springer US, 1991, pp. 31-54.
- [19] G. Costa, G. Dondero, L. Falqui, M. Castellano, A. Turturro, and B. Valenti, "Investigation into the interactions between filler and elastomers used for tyre production," *Macromolecular Symposia*, vol. 193, pp. 195-207, Mar 2003.

- [20] S. S. Choi, I. S. Kim, and C. S. Woo, "Influence of TESPT content on crosslink types and rheological Behaviors of natural rubber compounds reinforced with silica," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 106, pp. 2753-2758, Nov 2007.
- [21] H. D. Luginsland, "Reactivity of the sulfur chains of the tetrasulfane silane Si 69 and the disulfane silane TESPD," *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, vol. 53, pp. 10-+, Jan-Feb 2000.
- [22] S. C. Debnath, R. N. Datta, and J. W. M. Noordermeer, "Understanding the chemistry of the rubber/silane reaction for silica reinforcement, using model olefins," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 76, pp. 1311-1328, Nov-Dec 2003.
- [23] L. L. Qu, G. Z. Yu, X. M. Xie, L. L. Wang, J. Li, and Q. S. Zhao, "Effect of Silane Coupling Agent on Filler and Rubber Interaction of Silica Reinforced Solution Styrene Butadiene Rubber," *Polymer Composites*, vol. 34, pp. 1575-1582, Oct 2013.
- [24] M. Castellano, L. Conzatti, A. Turturro, G. Costa, and G. Busca, "Influence of the silane modifiers on the surface thermodynamic characteristics and dispersion of the silica into elastomer compounds," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, pp. 4495-4502, May 2007.
- [25] J. C. Majeste and F. Vincent, "A kinetic model for silica-filled rubber reinforcement," *Journal of Rheology*, vol. 59, pp. 405-427, Mar-Apr 2015.
- [26] G. P. Baeza, A. C. Genix, C. Degrandcourt, L. Petitjean, J. Gummel, R. Schweins, *et al.*, "Effect of Grafting on Rheology and Structure of a Simplified Industrial Nanocomposite Silica/SBR," *Macromolecules*, vol. 46, pp. 6621-6633, Aug 27 2013.
- [27] G. P. Baeza, A. C. Genix, C. Degrandcourt, L. Petitjean, J. Gummel, M. Couty, *et al.*,
 "Multiscale Filler Structure in Simplified Industrial Nanocomposite Silica/SBR Systems Studied by SAXS and TEM," *Macromolecules*, vol. 46, pp. 317-329, Jan 8 2013.
- [28] A. Bouty, L. Petitjean, C. Degrandcourt, J. Gummel, P. Kwasniewski, F. Meneau, *et al.*, "Nanofiller Structure and Reinforcement in Model Silica/Rubber Composites: A Quantitative Correlation Driven by Interfacial Agents," *Macromolecules*, vol. 47, pp. 5365-5378, Aug 12 2014.
- [29] M. Castellano, L. Conzatti, G. Costa, L. Falqui, A. Turturro, B. Valenti, et al., "Surface modification of silica: 1. Thermodynamic aspects and effect on elastomer reinforcement," *Polymer*, vol. 46, pp. 695-703, Jan 2005.
- [30] S. J. Park and K. S. Cho, "Filler-elastomer interactions: influence of silane coupling agent on crosslink density and thermal stability of silica/rubber composites," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 267, pp. 86-91, Nov 2003.
- [31] T. Fukuda, S. Fujii, Y. Nakamura, and M. Sasaki, "Mechanical properties of silica particlefilled styrene-butadiene rubber composites containing polysulfide-type silane coupling agents: Influence of loading method of silane," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 130, pp. 322-329, Oct 2013.
- [32] F. Vilmin, I. Bottero, A. Travert, N. Malicki, F. Gaboriaud, A. Trivella, *et al.*, "Reactivity of Bis 3-(triethoxysilyl)propyl Tetrasulfide (TESPT) Silane Coupling Agent over Hydrated Silica: Operando IR Spectroscopy and Chemometrics Study," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 4056-4071, Feb 2014.
- [33] L. Reuvekamp, J. W. ten Brinke, P. J. van Swaaij, and J. W. M. Noordermeer, "Effects of mixing conditions Reaction of TESPT silane coupling agent during mixing with silica filler and tire rubber," *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, vol. 55, pp. 41-47, Jan 2002.
- [34] M. Marrone, T. Montanari, G. Busca, L. Conzatti, G. Costa, M. Castellano, *et al.*, "A Fourier transform infrared (FTIR) study of the reaction of triethoxysilane (TES) and bis 3-triethoxysilylpropyl tetrasulfane (TESPT) with the surface of amorphous silica," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, pp. 3563-3572, Mar 2004.
- [35] J. Ramier, "Comportement mécanique d'élastomères chargés : influence de l'adhésion charge-polymère : influence de la morphologie," Thèse, 2004.
- [36] J. Ramier, L. Chazeau, C. Gauthier, L. Guy, and M. N. Bouchereau, "Grafting of silica during the processing of silica-filled SBR: Comparison between length and content of the silane," *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, vol. 44, pp. 143-152, Jan 2006.

- [37] J. L. Valentin, M. A. Lopez-Manchado, P. Posadas, A. Rodriguez, A. M. Marcos-Fernandez, and L. Ibarra, "Characterization of the reactivity of a silica derived from acid activation of sepiolite with silane by Si-29 and C-13 solid-state NMR," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 298, pp. 794-804, Jun 2006.
- [38] P. Sae-oui, C. Sirisinha, U. Thepsuwan, and K. Hatthapanit, "Comparison of reinforcing efficiency between Si-69 and Si-264 in a conventional vulcanization system," *Polymer Testing*, vol. 23, pp. 871-879, Dec 2004.
- [39] G. M. Lee, J. W. Yoo, and K. B. Lee, "Enhancement of Dispersion of Silica Modified with a Silane Coupling Agent in a Rubber Composite," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 47, pp. 159-164, 2014.
- [40] N. Z. Noriman and H. Ismail, "Properties of styrene butadiene rubber (SBR)/recycled acrylonitrile butadiene rubber (NBRr) blends: The effects of carbon black/silica (CB/Sil) hybrid filler and silane coupling agent, Si69," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 124, pp. 19-27, Apr 2012.
- [41] A. Ansarifar, A. Azhar, N. Ibrahim, S. F. Shiah, and J. M. D. Lawton, "The use of a silanised silica filler to reinforce and crosslink natural rubber," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 25, pp. 77-86, Feb 2005.
- [42] S. S. Choi, "Bond dissociation of sulfur crosslinks in IR and BR vulcanizates using semiempirical calculations," *Korea Polymer Journal*, vol. 5, pp. 39-43, Mar 1997.
- [43] A. Bertora, M. Castellano, E. Marsano, M. Alessi, L. Conzatti, P. Stagnaro, *et al.*, "A New Modifier for Silica in Reinforcing SBR Elastomers for the Tyre Industry," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 296, pp. 455-464, May 2011.
- [44] A. Hasse, O. Klockmann, A. Wehmeier, and H. D. Luginsland, "Influence of the amount of diand polysulfane silanes on the crosslinking density of silica filled rubber compounds," *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, vol. 55, pp. 236-243, May 2002.
- [45] F. Vincent, "Mécanismes de dispersion de suspensions concentrées de silices nanométriques dans un élastomère : impact de la stratégie de mélange sur l'efficacité et la cinétique de dispersion," Thèse, 2011.
- [46] S. S. Choi, "Influence of storage time and temperature and silane coupling agent on bound rubber formation in filled styrene-butadiene rubber compounds," *Polymer Testing*, vol. 21, pp. 201-208, Apr 2002.
- [47] W. Kaewsakul, K. Sahakaro, W. K. Dierkes, and J. W. M. Noordermeer, "Mechanistic Aspects of Silane Coupling Agents With Different Functionalities on Reinforcement of Silica-Filled Natural Rubber Compounds," *Polymer Engineering and Science*, vol. 55, pp. 836-842, Apr 2015.
- [48] W. A. Bishop, "Sulfur-induced cis-trans isomerization of polybutadiene," *Journal of Polymer Science*, vol. 55, pp. 827-&, 1961.
- [49] A. L. R. Garraza, P. Sorichetti, A. J. Marzocca, C. L. Matteo, and G. A. Monti, "Influence of the microstructure of vulcanized polybutadiene rubber on the dielectric properties," *Polymer Testing*, vol. 30, pp. 657-662, Sep 2011.
- [50] S. S. Choi, Y. Kim, and H. M. Kwon, "Microstructural analysis and cis-trans isomerization of BR and SBR vulcanizates reinforced with silica and carbon black using NMR and IR," *Rsc Advances*, vol. 4, pp. 31113-31119, 2014.
- [51] M. Barquins, "Tribologie des matériaux caoutchouteux," *Techniques de l'ingénieur Caoutchoucs,* vol. base documentaire : TIB615, 2010.
- [52] S. S. Sarkawi, W. K. Dierkes, and J. W. M. Noordermeer, "Elucidation of filler-to-filler and filler-to-rubber interactions in silica-reinforced natural rubber by TEM Network Visualization," *European Polymer Journal*, vol. 54, pp. 118-127, May 2014.
- [53] C. Gauthier, E. Reynaud, R. Vassoille, and L. Ladouce-Stelandre, "Analysis of the nonlinear viscoelastic behaviour of silica filled styrene butadiene rubber," *Polymer*, vol. 45, pp. 2761-2771, Apr 2004.
- [54] J. W. ten Brinke, S. C. Debnath, L. Reuvekamp, and J. W. M. Noordermeer, "Mechanistic aspects of the role of coupling agents in silica-rubber composites," *Composites Science and Technology*, vol. 63, pp. 1165-1174, Jun 2003.

- [55] C. Carrot and J. Guillet, "Viscoélasticité non linéaire des polymères fondus," *Techniques de l'ingénieur Propriétés générales des plastiques,* vol. base documentaire : TIB152DUO., 2000.
- [56] S. H. Lee, E. Cho, and J. R. Youn, "Rheological behavior of polypropylene/layered silicate nanocomposites prepared by melt compounding in shear and elongational flows," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 103, pp. 3506-3515, Mar 15 2007.
- [57] F. Bacchelli, "A Rheotens-based setup for the constant strain rate uniaxial extension of uncured elastomers," *Rheologica Acta*, vol. 46, pp. 1223-1233, Dec 2007.
- [58] S. Khandavalli and J. P. Rothstein, "Extensional rheology of shear-thickening fumed silica nanoparticles dispersed in an aqueous polyethylene oxide solution," *Journal of Rheology*, vol. 58, pp. 411-431, 2014
- [59] C. Combeaud, "Etude des instabilités volumiques en extrusion de polystyrène et polypropylène," Thèse, 2004.
- [60] J. Portal, C. Carrot, J. C. Majesté, J. Guillet, S. Cocard, and V. Pélissier, "Instabilités d'écoulement de mélanges caoutchouc naturel/polybutadiène chargés en noir de carbone," *Rhéologie*, vol. 16, pp. 45-59, 2009.
- [61] R. Koopmans, "Défauts d'extrusion," *Techniques de l'ingénieur Plasturgie : procédés d'extrusion*, vol. base documentaire : TIB150DUO., 2002.
- [62] J. F. Agassant, P. Avenas, J. P. Sergent, B. Vergnes, and M. Vincent, "Instabilités d'écoulement," in *Mise en forme des polymères : Approche thermomécanique de la plasturgie*, 4ème édition ed: Lavoisier, 2014.
- [63] Y. W. Inn, R. J. Fischer, and M. T. Shaw, "Visual observation of development of sharkskin melt fracture in polybutadiene extrusion," *Rheologica Acta*, vol. 37, pp. 573-582, Dec 1998.
- [64] R. Hulst, R. M. Seyger, J. P. M. van Duynhoven, L. van der Does, J. W. M. Noordermeer, and A. Bantjes, "Vulcanization of butadiene rubber by means of cyclic disulfides. 3. A 2D solid state HRMAS NMR study on accelerated sulfur vulcanizates of BR rubber," *Macromolecules*, vol. 32, pp. 7521-7529, Nov 1999.
- [65] R. S. Clough and J. L. Koenig, "Solid-state C-13 NMR-studies of vulcanized elastomers .7. Sulfur-vulcanized cis-1,4-polybutadiene at 75.5-MHz," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 62, pp. 908-927, Nov-Dec 1989.
- [66] S. R. Smith and J. L. Koenig, "Solid-state C-13 NMR-studies of vulcanized elastomers .9. TMTD-vulcanized cis-1,4-polybutadiene at 75.5 MHz," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 65, pp. 176-200, Mar-Apr 1992.
- [67] F. Schapman, J. P. Couvercelle, and C. Bunel, "Low molar mass polybutadiene made crosslinkable by silane moieties introduced via addition of thiol to double bond: 3. Synthesis and kinetic study," *Polymer*, vol. 39, pp. 4955-4962, Sep 1998.
- [68] L. J. Fetters, D. J. Lohse, S. T. Milner, and W. W. Graessley, "Packing length influence in linear polymer melts on the entanglement, critical, and reptation molecular weights," *Macromolecules*, vol. 32, pp. 6847-6851, Oct 5 1999.
- [69] J. Vermant, S. Ceccia, M. K. Dolgovskij, P. L. Maffettone, and C. W. Macosko, "Quantifying dispersion of layered nanocomposites via melt rheology," *Journal of Rheology*, vol. 51, pp. 429-450, May-Jun 2007.
- [70] D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, Revised second edition, 1994.

Abstract

The structure and rheological properties of elastomer (BR or SBR)/silica nanocomposites were studied in this work in order to understand the causes of volume defects observed during blends extrusion. Simplified model blends were prepared in laboratory internal mixer and mainly studied in this work.

Nanocomposites structure was characterized by bound rubber measurements, NMR analysis and microscopic observations (SEM or TEM). These last observations have highlighted the existence of similar microstructures for BR blends in the range of studied mixing temperature and speeds. At first sight, the absence of difference in the fillers distribution or dispersion suggests that silica/rubber interactions have main impact on rheological properties.

NMR analysis allowed the determination of silane grafting rate. TESPT silane was incorporated in blends to couple fillers to elastomer chains. It has been observed that the mixing temperature increase promotes the grafting of the silane. NMR analysis also demonstrated the presence of precrosslinking reactions. Grafting rates were then connected to the mixing conditions, through the establishment of a law correlating the silane/BR grafting rate to a time-temperature equivalence parameter. This parameter is representative of the thermal history undergone by the blend during its preparation.

Blend structure was correlated to rheological properties characterized by dynamical rheology, creep and elongation measurements. Relaxation times or strain hardening index "*SHI*", determined thanks to these measurements, increase with the growth of grafting rate. These evolutions have also highlighted the impact of the mixing speed on rheological properties. The increase of mixing speed tends to reduce the shear thickening. Therefore, a competition between the grafting reactions and breaking phenomena occurs during blending. Grafting and breaking phenomena respectively induce growth or reduction of the size of connected aggregates clusters. The latter are responsible of the increase in the strain hardening. A model accounting for this competition has been proposed to estimate the evolution of *SHI* as a function of grafting and mixing speed.

Finally, rheological properties were compared to volume defects characterized by profilometry. This comparison showed the existence of unique laws correlating these rheological descriptors to the intensity of volume instabilities.

<u>Keywords</u>: nanocomposites, elastomer, silica, fillers, silane, grafting, rheology, strain hardening, volume defects.

Résumé

La structure et les propriétés rhéologiques de nanocomposites élastomère (BR ou SBR)/silice ont été étudiées dans cette thèse dans le but de mieux comprendre, par la suite, l'origine des défauts volumiques qui peuvent être observés à l'extrusion de ces mélanges. Des mélanges modèles simplifiés ont été réalisés au laboratoire et majoritairement étudiés dans ce travail de thèse.

La structure de ces nanocomposites a été caractérisée par des mesures de taux d'élastomère lié, des analyses en RMN ainsi que des observations microscopiques (MEB ou MET). Ces dernières ont souligné l'existence de microstructures similaires pour les mélanges à base de BR dans la gamme de températures et de vitesses de mélangeage étudiée. A première vue, l'absence de différence quant à la distribution ou la dispersion des charges suggère donc que les différences de propriétés rhéologiques résident davantage dans les interactions gomme/charges.

Les analyses en RMN ont, quant à elles, permis la détermination des taux de greffage du silane incorporé aux mélanges pour coupler les charges aux chaines élastomères. Il a été observé qu'une augmentation de la température de mélangeage favorise le greffage du silane. Les analyses RMN ont également mis en évidence la présence de réactions de pré-réticulation. Les taux de greffage ont alors pu être reliés aux conditions de mélangeage, via l'établissement d'une loi corrélant les taux de greffage silane/BR à un paramètre d'équivalence temps-température. Ce dernier est représentatif de l'histoire thermique subie par le mélange lors de sa préparation.

La structure des mélanges a été corrélée aux propriétés rhéologiques caractérisées par des mesures en rhéologie dynamique, en fluage et en élongation. Les temps de relaxation moyens ou l'indice de strain hardening « *SHI* », issus de ces mesures, ont montré une augmentation avec la croissance des taux de greffage déterminés en RMN. Ces comparaisons ont également mis en évidence l'impact de la vitesse de mélangeage dont l'augmentation tend à diminuer le rhéoépaississement. Il existe donc au cours du mélangeage une compétition entre les réactions de greffage et les phénomènes de rupture qui induisent respectivement une croissance ou une réduction de la taille des amas d'agrégats connectés ; ces derniers étant à l'origine de l'augmentation du rhéoépaississement. Un modèle rendant compte de cette compétition a été proposé afin d'estimer l'évolution du *SHI* en fonction du taux de greffage et de la vitesse de mélangeage.

Pour finir, les propriétés rhéologiques ont été comparées aux défauts volumiques caractérisés par profilométrie. Cette comparaison a mis en évidence l'existence de lois uniques reliant ces descripteurs rhéologiques au niveau de bosselage.

<u>Mots clés</u>: nanocomposites, élastomère, silice, charges, silane, greffage, rhéologie, rhéoépaississement, défauts volumiques.