

Mécanismes élémentaires de dispersion de la silice dans une matrice élastomère en cisaillement simple

Innocent Boudimbou, Céline Roux, Patrick Navard, Edith Peuvrel-Disdier

► **To cite this version:**

Innocent Boudimbou, Céline Roux, Patrick Navard, Edith Peuvrel-Disdier. Mécanismes élémentaires de dispersion de la silice dans une matrice élastomère en cisaillement simple. 44ème Colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie, Nov 2009, Strasbourg, France. 4 p. hal-00578579

HAL Id: hal-00578579

<https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-00578579>

Submitted on 21 Mar 2011

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.

Mécanismes élémentaires de dispersion de la silice dans une matrice élastomère en cisaillement simple

Innocent Boudimbou, Céline Roux, Patrick Navard et Edith Peuvrel-Disdier

*MINES ParisTech, Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF), UMR CNRS 7635,
BP 207 F-06904 Sophia Antipolis Cedex.*

Résumé : Cet article traite de la caractérisation des mécanismes élémentaires de dispersion de la silice dans une matrice SBR (copolymère styrène-butadiène) sous cisaillement simple. Des essais de dispersion ont été réalisés dans une même matrice avec un dispositif rhéo-optique sur deux références de silice industrielle différentes l'une de l'autre par leur taille de particules élémentaires : la Z1115MP et la Z1165MP.

Deux mécanismes de dispersion ont été observés en régime dilué : la désintégration et la rupture des granules. Ces deux mécanismes ont lieu au-delà d'une contrainte hydrodynamique critique. Le mécanisme de dispersion et le niveau de contrainte hydrodynamique de dispersion se sont avérés dépendre du type de silice. Dans les deux cas, la contrainte hydrodynamique critique est d'autant plus importante que la taille du granule est petite.

Mots-clé : Silice, granule, cisaillement, dispersion, fragmentation, désintégration, rupture

1. Introduction

La dispersion de la silice dans une matrice élastomère au cours de l'opération de mélangeage en industrie est une étape déterminante dans la préparation des pneumatiques. Elle influence directement les propriétés mécaniques du caoutchouc renforcé. La résistance au roulement, l'usure et l'adhérence sont des conséquences directes du degré de dispersion et de distribution de la charge de renforcement dans le mélange. Comprendre comment la taille de la charge est réduite (étape de dispersion) pendant le mélangeage constitue un challenge industriel et scientifique.

Cependant, le mélangeur interne ne permet pas le suivi des charges pendant le mélangeage. Le but de cette étude est d'observer in-situ le comportement de granules de silice soumis à un écoulement de cisaillement simple dans une matrice élastomère et de mesurer la contrainte hydrodynamique à partir de laquelle la dispersion apparaît. La dispersion apparaît lorsque la force hydrodynamique tendant à séparer les particules composant le granule devient supérieure aux forces de cohésion de celui-ci. La force hydrodynamique est induite par l'écoulement autour du granule et est liée à la viscosité de la matrice et au taux de cisaillement. Les forces de cohésion dépendent du type de particules dans le granule et de l'arrangement de ces particules. L'arrangement définit la manière dont la contrainte appliquée à la surface est transmise à l'intérieur du granule. Le travail présenté ici concerne la caractérisation

des mécanismes élémentaires de dispersion de la silice dans une matrice élastomère soumise à un cisaillement simple en régime dilué.

2. Partie expérimentale

2.1 Matériaux

Charge

La charge utilisée dans cette étude est une silice amorphe de précipitation synthétisée par Rhodia. Cette silice est un des composants du pneu vert mis sur le marché par Michelin dans les années 90 [1]. En effet, le remplacement du noir de carbone (charge renforçante du caoutchouc) par la silice a permis de réduire la résistance au roulement des pneumatiques et d'accroître leur résistance à l'usure.

La silice de précipitation est un matériau granulaire présentant une structure à quatre échelles. A l'échelle nanométrique, elle est composée de particules élémentaires dont la taille varie entre 5 et 40 nm. Ces particules élémentaires s'agrègent par des liaisons covalentes pour donner des agrégats indestructibles au cours du mélangeage ou par broyage. Leur taille va de 50 à 500 nm. Les agrégats à leur tour s'agglomèrent par des liaisons de van der Waals en amas d'agrégats de taille allant de 0,2 à 30 μm . Comme la surface de la silice est

couverte principalement par des groupements silanols [2], la présence des liaisons hydrogènes conduit à l'agglomération des amas d'agrégats formant ainsi des particules macroscopiques que sont les granules. La taille des granules est de l'ordre de la centaine de microns. Les granules de notre étude se présentent sous forme de microperles.

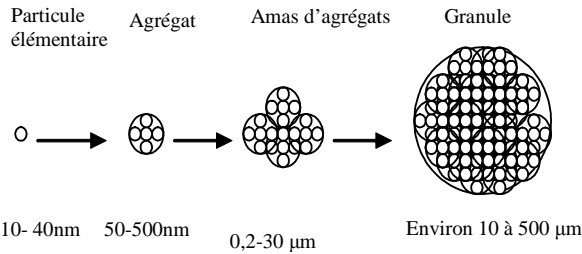


Fig 1 : Structure à différentes échelles de la silice de précipitation

Les données de surface spécifique des deux silices sont résumées dans le tableau 1. La surface spécifique est la surface totale déployée par un gramme de charge. Elle est mesurée par adsorption d'azote (Index BET) ou de bromure de céthylméthylammonium (index CTAB).

Silice		Z1115MP	Z1165MP
Surface spécifique m ² /g	BET	111	153
	CTAB	107	150

Tableau 1 : Données sur les silices étudiées

Matrice élastomère

La matrice utilisée dans cette étude est un élastomère de référence SBR 25E. Il s'agit d'un copolymère de styrène et de butadiène (SBR) ayant une bonne résistance à l'abrasion, au vieillissement et à l'oxydation par l'ozone. Sa formule chimique est : $(\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_x\text{-(CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5))_y$

Le SBR est utilisé dans la bande de roulement des pneus de voiture de tourisme. Cette bande est la partie du pneu qui est directement en contact avec le sol [2].

La caractérisation rhéologique de cet élastomère est présentée dans la partie résultat de ce texte.

2.2 Appareils utilisés

Cellule de cisaillement contra-rotative

Le dispositif de cisaillement contra-rotatif consiste en deux plateaux parallèles en verre tournant en sens inverse et contrôlés par l'expérimentateur. Ce système permet

d'immobiliser une particule dans un écoulement de cisaillement simple en jouant sur le rapport de vitesses des deux plateaux en rotation. On arrive ainsi à annuler la vitesse de translation de la particule et donc à observer son comportement en plein écoulement grâce à un dispositif de microscopie optique. La manipulation va consister à augmenter le taux de cisaillement jusqu'à ce qu'on observe la dispersion du granule.

La contrainte est calculée à partir du taux de cisaillement et de la viscosité de la matrice par la formule :

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

où η est la viscosité de la matrice et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement.

Il est nécessaire de connaître la viscosité de la matrice pour chaque taux de cisaillement car, le SBR est un fluide pseudo-plastique. Ce point est discuté dans la partie suivante.

Rhéomètre

Les mesures de rhéologie dynamique ont été réalisées avec le rhéomètre Ares de chez T.A. dans une géométrie plan plan de diamètre de plateaux 25mm et les mesures de rhéologie capillaire avec le Rhéoplast. Trois filières de rapport longueur sur diamètre de 0, 4 et 8 ont été utilisées.

3 Résultats

3.1 Rhéologie du SBR

La stabilité thermique et le domaine linéaire de déformation ont été déterminés afin d'établir les conditions appropriées pour les mesures rhéologiques. Des mesures de viscosité complexe et réelle ont été réalisées. La figure 2 est une superposition des mesures en dynamique plan-plan et des mesures au capillaire à 110°C.

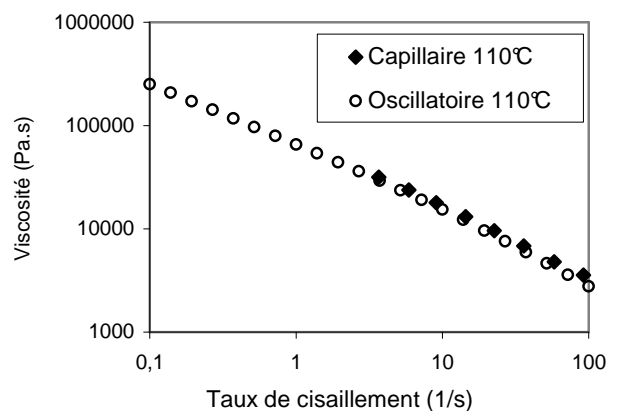


Figure 2 : Superposition des viscosités complexe et réelle

On voit que les deux mesures se superposent. Ceci signifie qu'il n'y pas de glissement dans les mesures et surtout qu'on peut appliquer la règle de Cox-Merz pour chaque taux de cisaillement:

$$|\eta(\omega)| = \eta(\dot{\gamma})$$

où $\eta^*(\omega)$ est la viscosité complexe à la fréquence ω et $\eta(\dot{\gamma})$, la viscosité réelle au taux de cisaillement $\dot{\gamma}$.

La courbe de viscosité peut être décrite par une loi puissance.

3.2 Dispersion de la silice dans une matrice SBR en dilué

La silice Z1165MP se disperse via un mécanisme classique de rupture. La rupture ici conduit à plusieurs gros fragments en nombre aléatoire et les fragments résultants ne se dispersent qu'à des taux de cisaillement beaucoup plus élevés que celui qui a conduit à la dispersion du granule initial mais néanmoins plus faibles que le taux de cisaillement auquel se disperserait un granule de taille équivalente. La figure 3 illustre le mécanisme de dispersion par rupture de la Z1165MP.

La silice Z1115MP quant à elle se disperse par désintégration dans la direction de l'écoulement. Lorsque le rayon des granules est inférieur à environ 100 μm , la désintégration se fait en une seule étape. Sinon, elle se fait successivement. Les fragments détachés se désintègrent instantanément en donnant des particules de taille inférieure à 10 μm . Une fois la dispersion commencée, elle se poursuit même si le taux de cisaillement est maintenu constant. C'est la première fois que ce mode de dispersion de charge dans une matrice en écoulement est observé expérimentalement. Ce mécanisme de dispersion par désintégration a cependant été mis en évidence au cours d'essais numériques de projection de charges sur un obstacle [4]. La figure 4 illustre le mécanisme de dispersion par désintégration successive de la Z1115MP.

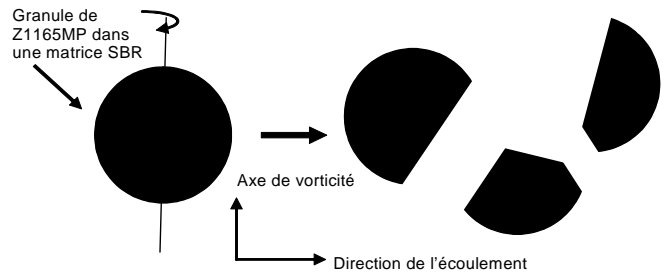


Fig 3: Représentation schématique du mécanisme de dispersion par rupture

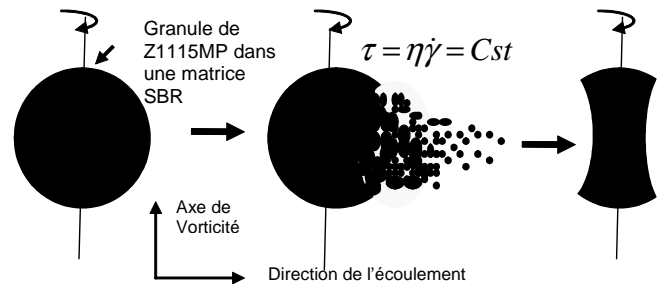


Fig 4: Représentation schématique du mécanisme de dispersion par désintégration successive

Chacune des silices Z1115MP et Z1165MP, silices différentes par leur surface spécifique, se disperse donc via un mécanisme différent. Ce résultat diffère de celui obtenu dans le cas du noir de carbone lors d'une étude antérieure. La variation des paramètres intrinsèques du noir (surface spécifique ou structure) n'entraînait pas de changement dans le mécanisme de dispersion [3].

Peu de travaux ont été consacrés à la relation entre le mode de dispersion des charges et leur organisation interne. La manière dont un granule se disperse dépend de la façon dont les contraintes sont transmises à l'intérieur de celui-ci. Les granules dont les particules sont hautement connectées se disperseraient par rupture et ceux dont les particules le sont moins par désintégration [4]. Ainsi, la porosité, l'organisation interne, la surface spécifique et les forces interparticulaires doivent déterminer le mode de dispersion des charges.

Les contraintes critiques de dispersion ont été estimées à partir des taux de cisaillement selon le modèle de Bagster et Tomi [5]. Ce modèle décrit la contrainte autour d'une particule sphérique dans un écoulement de cisaillement simple. Il montre que la contrainte maximale subie par

une particule sphérique en cisaillement simple est proportionnelle à la contrainte de cisaillement ($\tau = \eta\dot{\gamma}$).

La contrainte de cisaillement a été déterminée pour comparer le niveau de contrainte appliquée pour disperser les deux types de silice.

Comme pour les mécanismes, les niveaux de contraintes de dispersion sont aussi différents entre la silice Z1115MP et Z1165MP. La Z1165 MP est plus difficile à disperser que la Z1115MP. Dans les deux cas, les contraintes de dispersion présentent une dépendance linéaire à la taille des granules.

Dans la littérature, des modèles mécaniques sont proposés pour relier la contrainte de dispersion à la taille des granules [5,6]. Cependant, ils sont basés sur l'hypothèse de rupture planaire qui ne correspond pas aux mécanismes que nous observons. D'autres travaux ont montré que les fractures sont initiées au niveau de défauts et d'irrégularités. Puisque la quantité des défauts augmente avec la taille des particules, il serait plus facile de casser un granule de grande taille [7].

4. Conclusion.

Le comportement en dispersion des silices industrielles de précipitation Z1115MP et Z1165MP a été comparé dans des conditions similaires d'écoulement. Les résultats montrent un net effet des propriétés intrinsèques de la silice sur les mécanismes et contraintes de dispersion. La silice de plus grande surface spécifique se disperse via un mécanisme de rupture alors que celle de surface spécifique plus faible se disperse via un mécanisme de désintégration. La contrainte hydrodynamique de dispersion pour la silice de plus grande surface spécifique est plus élevée.

L'étape suivante de ce travail consiste à comprendre les mécanismes et paramètres physiques derrière ces modes

et niveaux de contraintes de dispersion pour les deux silices.

Remerciements

Le travail de thèse d'Innocent Boudimbou s'intègre dans le projet DURAMAT, projet du pôle de compétitivité Axéléra, qui vise à produire des matériaux innovants, durables et à moindre impact environnemental. Les auteurs remercient les partenaires du projet : Rhodia, Michelin, LPMG et LRMP de Saint-Etienne, LTDS de Lyon.

Le travail de thèse de Céline Roux a été financé par la Fondation des Industries Minérales, Minières et Métallurgiques (fi3m).

Références

- [1] MICHELIN. *Tout sur le pneu*, Manufacture française des pneus Michelin, Clermont Ferrand (2002).
- [2] ILLER, R. K. *The Chemistry of silica*, John Wiley and Son, New York, (1979).
- [3] V. COLLIN. *Mécanismes de dispersion de noir de carbone dans des élastomères*, thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, Sophia-Antipolis, 2005.
- [4] MISHRA, B.K., THORNTON, C. *Impact breakage of particle agglomerates*, Int. J. Miner. Process., 2001, 61, pp.225-239
- [5] BAGSTER, D.F., TOMI, D. *The stresses within a sphere in simple flow fields*, Chem. Eng. Sci., 1971, 29, pp.1773-1783.
- [6] RUMPF, H. *Agglomeration*, W.a. Knepper edition, New York, 1962, pp. 379-417.
- [7] PANDYA, J.D., SPIELMANN, L.A. *Floc breakage in agitated suspensions: Theory and data processing strategy*, J. Colloid Interface Sci., 1982, 90, pp. 517-531.

[Abridged English version]

The paper reports on the characterisation of elementary mechanisms of dispersion observed on silica granules imbedded in a styrene-butadiene rubber (SBR) matrix under the action of shear. Dispersion experiments were performed using a rheo-optical device. The behaviour of two grades of precipitated amorphous silica (different by their elementary particle size) in a common polymer matrix was investigated. Dispersion mechanisms were studied in diluted conditions.

Two dispersion mechanisms were observed in the diluted regime: desintegration or rupture of the granules. Both dispersion mechanisms were found to occur above a critical hydrodynamic shear stress. In both cases, dispersion is easier for large granules and the critical stress for dispersion increases as the granule size decreases.