

Comportement rhéologique de SBR pur et chargé en noir de carbone: effets de la température et du taux de charge

Alice Crié, Claire Dubrocq-Baritaud, Vincent Pélissier, Rudy Valette, Bruno Vergnes

► **To cite this version:**

Alice Crié, Claire Dubrocq-Baritaud, Vincent Pélissier, Rudy Valette, Bruno Vergnes. Comportement rhéologique de SBR pur et chargé en noir de carbone: effets de la température et du taux de charge. Rhéologie, Groupe français de rhéologie, 2013, 23, pp.10-15. hal-00960902

HAL Id: hal-00960902

<https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-00960902>

Submitted on 8 Feb 2016

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

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

Comportement rhéologique de SBR pur et chargé en noir de carbone : effets de la température et du taux de charge

A. Crié^{1,2}, C. Baritaud², V. Pélissier², R. Valette¹, B. Vergnes¹

¹ MINES ParisTech, CEMEF, UMR CNRS 7635, BP 207, 06904 Sophia Antipolis (France)

² Michelin, Centre de Technologie Europe, 63040 Clermont Ferrand (France)

Reçu le 2 novembre 2013 - Version finale acceptée le 12 avril 2014

Résumé : Nous avons étudié le comportement rhéologique d'un SBR en rhéométrie capillaire dans une gamme de température entre 90°C et 40°C, pur et chargé de 16 à 33 % en masse en noir de carbone. Pour tous les matériaux testés, la courbe d'écoulement peut être divisée en plusieurs zones : à taux de cisaillement faible, nous observons un comportement classique, avec une augmentation régulière de la contrainte avec le taux de cisaillement. Au-dessus d'une certaine contrainte critique, les conditions d'écoulement changent avec l'apparition d'un plateau, lié à la présence de glissement et/ou d'instabilités amont. Cette contrainte critique est indépendante de la température mais augmente linéairement avec le taux de charge. Au-delà du plateau, la contrainte augmente à nouveau, mais avec une pente plus faible. Les courbes d'écoulement obtenues pour les différents mélanges peuvent être superposées à l'aide d'un facteur de glissement dépendant du taux de charges. Nous pouvons en déduire une loi de viscosité générale, basée sur le modèle de Carreau-Yasuda, dans laquelle la viscosité limite et le temps caractéristique dépendent à la fois du taux de charge par une expression de Krieger-Dougherty et de la température par une loi d'Arrhénius.

Mots-clé : rheologie, élastomère, noir de carbone, rhéométrie capillaire

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Dans l'industrie du pneumatique, les mélanges élastomères sont généralement extrudés dans une gamme de température comprise entre l'ambiante et 90°C. Afin de maîtriser ce procédé, il est important de connaître le comportement de ces matériaux dans cette gamme de température. C'est pourquoi une caractérisation rhéologique d'un élastomère synthétique, le SBR, a été effectuée en rhéométrie capillaire. Un SBR pur et des mélanges chargés à différents taux de charges (de 16 à 33% en masse en noir de carbone) ont été caractérisés.

2. Matériaux et méthode

La matrice est un élastomère synthétique SBR (copolymère du styrène et du butadiène), fourni par Michelin. Sa masse molaire moyenne en nombre est de 136 500 g/mol et son indice de polymolécularité est de 2,0. Il sera appelé « SBR pur » dans la suite. Quatre mélanges crus (non vulcanisés), nommés A, B, C et D, basés sur le SBR pur et réalisés en mélangeur à cylindres, ont aussi été étudiés. Ces mélanges contiennent différents taux de noir de

carbone allant de 16% à 33% en masse (Tableau 1). Ces proportions ont été calculées en prenant une densité de 0,938 pour le SBR pur et de 1,81 pour la charge.

Ces différents produits ont été caractérisés à l'aide d'un rhéomètre capillaire (Rheoplast[®], Courbon, France), dans une gamme de température allant de 40 à 90°C. Des capillaires de différents diamètres D et longueurs L ont été utilisés ($D = 0,39, 1,39, 2, 3$ et 4 mm et rapports L/D de 0, 4, 8 et 16).

Mélange	Taux de noir (phr*)	Fraction massique (%)	Fraction volumique (%)
A	50	33	20,3
B	40	28,6	16,8
C	30	23,1	13,4
D	20	16,7	9,0

Tableau 1. Caractérisation des mélanges SBR (*phr indique la part massique de noir ajoutée pour 100 parts d'élastomère)

3. Résultats et discussion

3.1.1 Etude du comportement du SBR pur

La Figure 1a présente un exemple des courbes d'écoulement obtenues pour le SBR pur à la température de 90°C pour différents rapports L/D . A faible taux de cisaillement (inférieur à 50 s^{-1}), la pression augmente régulièrement avec le taux de cisaillement. A un taux de cisaillement critique (correspondant à une contrainte critique), les courbes tendent vers un plateau.

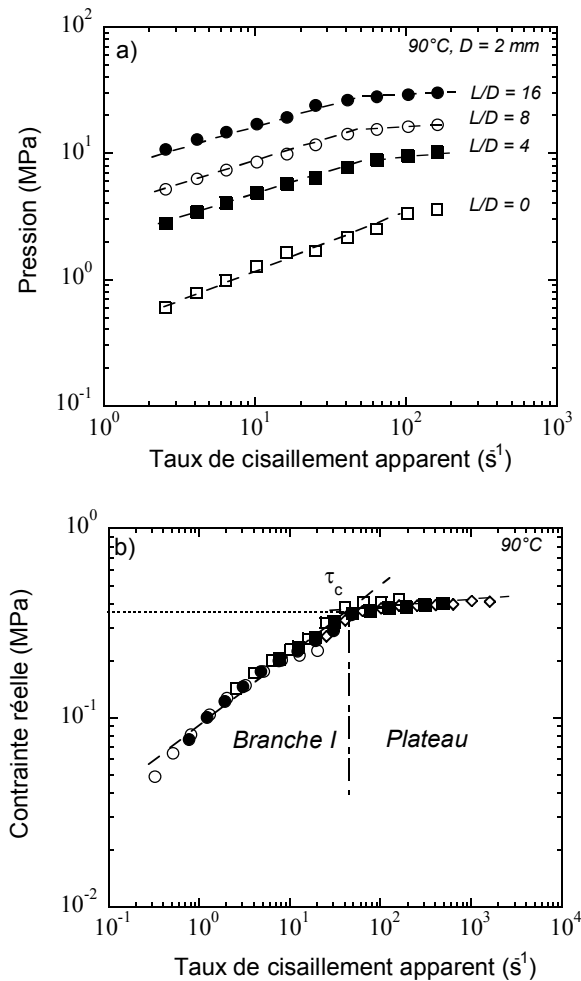


Figure 1. (a) Evolution de la pression avec le taux de cisaillement apparent pour différents rapports L/D ($D = 2$ mm). Les lignes pointillées ne sont là que pour guider l'oeil ; (b) Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour différents diamètres (SBR pur, 90°C, \circ $D = 4$ mm, \bullet $D = 3$ mm, \square $D = 2$ mm, \blacksquare $D = 1,39$ mm, \diamond $D = 0,93$ mm)

Après l'application des corrections de Bagley pour corriger les effets d'entrée [1], l'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement peut être tracée pour les différents diamètres de capillaires utilisés (Fig. 1b). L'existence de différents régimes d'écoulement est confirmée. En

effet, en dessous d'une contrainte critique d'environ 0,38 MPa, une branche I, correspondant à un écoulement classique, est observée. Au dessus de cette contrainte critique, un plateau est visible. Les courbes obtenues pour les différents diamètres de capillaires se superposent bien et, à la précision des mesures près, sont indépendantes du diamètre en branche I, ce qui confirme l'absence de glissement à la paroi.

Deux hypothèses sont possibles pour expliquer la rupture de pente observée sur les courbes d'écoulement. La première est que le plateau est le signe du développement d'un glissement à la paroi. En effet, ce phénomène est souvent rencontré avec les élastomères chargés [2-4]. La seconde hypothèse est celle de l'apparition de défauts volumiques dus à une instabilité amont [5,6]. Gierlowski et al. [7] ont observé un comportement similaire sur un SBR pur, mais avec une contrainte critique plus faible (0,155 MPa) et une dépendance au diamètre au delà de cette contrainte.

Le comportement décrit Figure 1b est observé pour toutes les températures testées. Comme le montre la Figure 2, le principe de superposition temps-température [8] s'applique correctement sur l'ensemble des données expérimentales (les diamètres 2, 3 et 4 mm à différentes températures sont représentés ici).

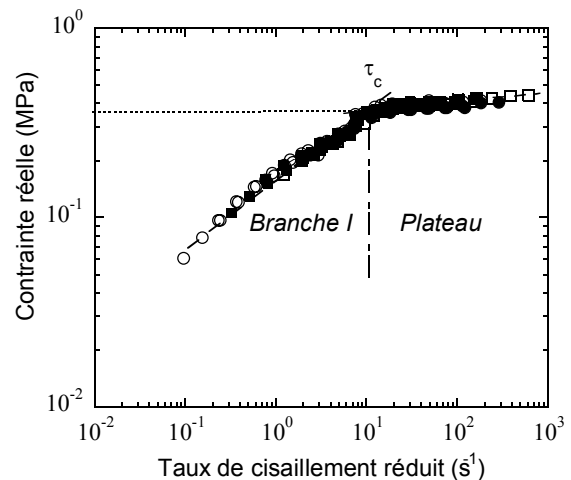


Figure 2. Courbe maîtresse à $T_{ref} = 70^\circ C$ obtenue par superposition temps-température (\bullet 40°C, \square 50°C, \blacksquare 70°C, \circ 90°C)

Avec les facteurs de glissement a_T donnés au Tableau 2, l'énergie d'activation peut être déduite à l'aide d'une loi d'Arrhenius :

$$a_T = \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (1)$$

avec $T_{ref} = 343$ K (70°C) et $E = 53\,800$ J/mol. Selon Leblanc [2], E varie entre 33 000 et 42 000 J/mol pour un SBR pur.

Température (°C)	a_T
90	0,3
70	1
50	3,8
40	6

Tableau 2. Valeurs des facteurs de glissement pour le SBR pur

La contrainte critique est indépendante de la température, contrairement au taux de cisaillement critique qui, lui, dépend de la température selon la même loi d'Arrhenius :

$$\dot{\gamma}_c = \dot{\gamma}_{c0} \exp \left[-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (2)$$

où $\dot{\gamma}_{c0} = 12$ s⁻¹.

Seules les données en branche I ont été considérées pour déterminer l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement (Fig. 3).

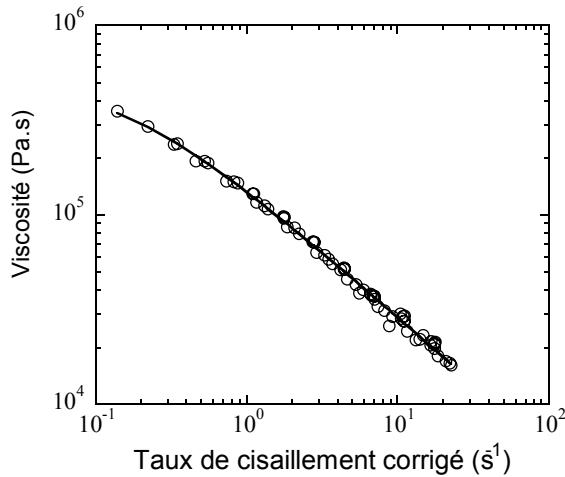


Figure 3. Courbe de viscosité à 70°C du SBR pur (obtenue par superposition temps-température) lissée par une loi de Carreau-Yasuda

La courbe de viscosité peut être lissée à l'aide d'une loi de Carreau-Yasuda :

$$\eta = \eta_0 \left[1 + (\lambda \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{m-1}{a}} \quad (3)$$

où m est l'indice de pseudoplasticité, η_0 la viscosité au plateau, a le paramètre de Yasuda et λ un temps caractéristique. Le meilleur lissage est obtenu avec les paramètres suivants :

$$\eta_0 = 2,5 \cdot 10^6 \text{ Pa.s}, \lambda = 11 \text{ s}, a = 0,35 \text{ et } m = 0,14.$$

3.2. Etude du comportement du mélange A

Les mêmes expériences ont été réalisées avec le mélange A. A la température de 70°C, on observe le même comportement que celui obtenu avec le SBR pur, mais une seconde branche (branche II) est maintenant observée après le plateau (Fig. 4). Ce comportement est proche de celui observé pour les polymères linéaires, où la courbe d'écoulement présente deux branches stables séparées par une région instable [9]. Le long de cette branche II, un glissement macroscopique à la paroi existe certainement [10]. La valeur de la contrainte critique, 0,56 MPa, est supérieure à celle obtenue précédemment avec le SBR pur.

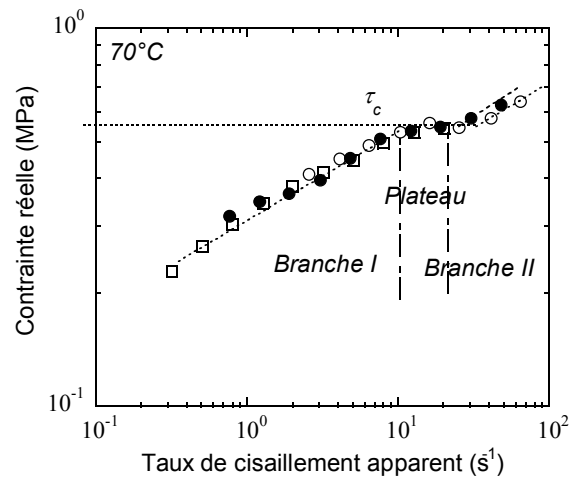


Figure 4. Évolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent du mélange A à $T_{ref} = 70^\circ\text{C}$ pour différents diamètres

(\circ $D = 2$ mm, \bullet $D = 3$ mm, \square $D = 4$ mm)

En branche II, on peut observer sur les diamètres 2 et 3 mm une dépendance de la contrainte avec le diamètre du capillaire, ce qui confirme l'hypothèse du glissement à la paroi. Ceci avait déjà été observé par Gierlowski et al. [7] sur un SBR chargé silice. Ce comportement est observé pour toutes les températures testées. Comme pour le SBR pur, la superposition temps-température s'applique correctement le long de la branche I (Fig. 5).

La courbe de viscosité est de nouveau obtenue à l'aide des données en branche I (Fig. 6). L'énergie d'activation vaut ici 51 000 J/mol. Cette valeur est proche de celle du SBR pur. La courbe de viscosité est elle aussi lissée à l'aide d'une loi de Carreau-Yasuda. Le meilleur lissage est obtenu avec les paramètres suivants :

$$\eta_0 = 2 \cdot 10^7 \text{ Pa.s}, \lambda = 88 \text{ s}, a = 0,35 \text{ et } m = 0,14.$$

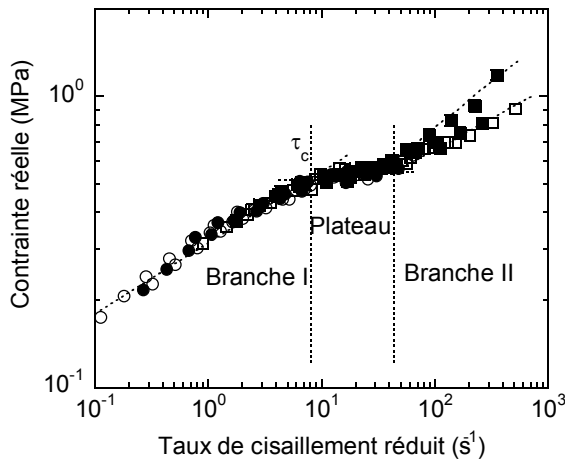


Figure 5 Courbe maîtresse à $T_{ref}=70^{\circ}\text{C}$ pour le mélange A, obtenue par superposition temps-température (■ 40°C, □ 50°C, ● 70°C, ○ 90°C)

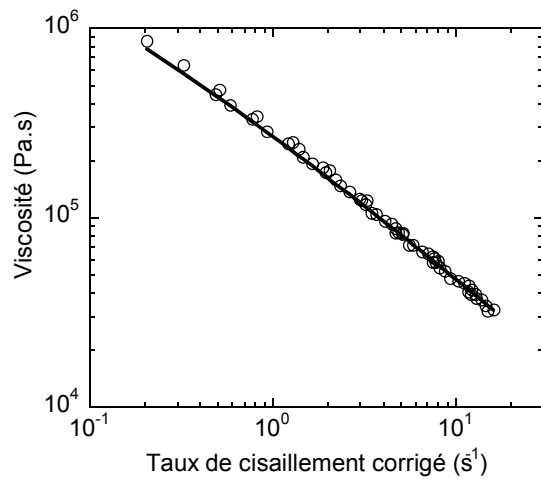


Figure 6. Courbe de viscosité à 70°C pour le mélange A, (obtenue par superposition temps-température) lissée par une loi de Carreau-Yasuda

3.3 Etude de l'influence du taux de charges

Pour les mélanges B à D, l'étude du comportement rhéologique est effectuée uniquement pour la température de 70°C . Selon le mélange, la branche II est atteinte ou non. La valeur de la contrainte critique vaut 0,51, 0,48 et 0,44 MPa respectivement pour les mélanges B, C et D. Elle évolue linéairement avec la fraction volumique de charges :

$$\tau_c = \tau_{c_0} + A\phi \quad (4)$$

avec $\tau_{c_0} = 0,38$ MPa (valeur pour le SBR pur) et $A = 7,165 \cdot 10^{-3}$ pour ϕ exprimé en %.

Les courbes de viscosité pour les différents matériaux sont tracées Figure 7. L'ajout de noir de carbone dans la matrice SBR induit une augmentation de la viscosité.

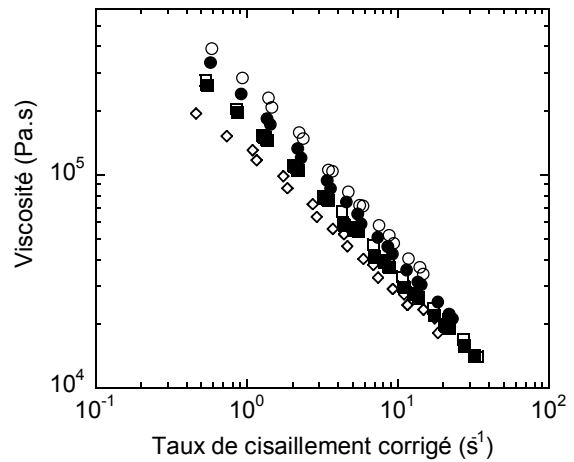


Figure 7. Courbes de viscosité des différents matériaux testés (○ A, ● B, □ C, ■ D, ◇ SBR pur)

Afin de définir une loi générale de l'évolution de la viscosité, une superposition temps-taux de charge, comme proposée par Godard et al. [11] pour un polyéthylène fortement chargé en sciure de bois, est réalisée. La courbe de viscosité du SBR pur est prise comme référence et les autres courbes sont alors décalées d'un facteur de glissement a_ϕ . Ce principe s'applique de manière satisfaisante, comme le montre la Figure 8.

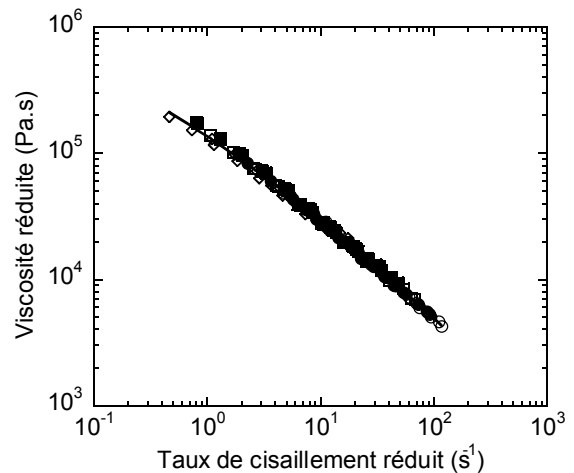


Figure 8. Courbe maîtresse de la viscosité réduite en fonction du taux de cisaillement réduit pour les différents mélanges, à $\phi = 0$ et $T = 70^{\circ}\text{C}$ (○ A, ● B, □ C, ■ D, ◇ SBR pur)

L'évolution de la viscosité peut alors être définie par une loi de Carreau-Yasuda modifiée :

$$\eta = \eta_0 a_\phi \left[1 + (\lambda a_\phi \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{m-1}{a}} \quad (5)$$

avec $\eta_0 = 2,5 \cdot 10^6$ Pa.s, $\lambda = 11$ s, $a = 0,35$, $m = 0,14$.

Ici, seuls la viscosité au plateau et le temps caractéristique dépendent du taux de charges. Le facteur

de glissement a_ϕ est tracé en fonction de la fraction volumique à la Figure 9.

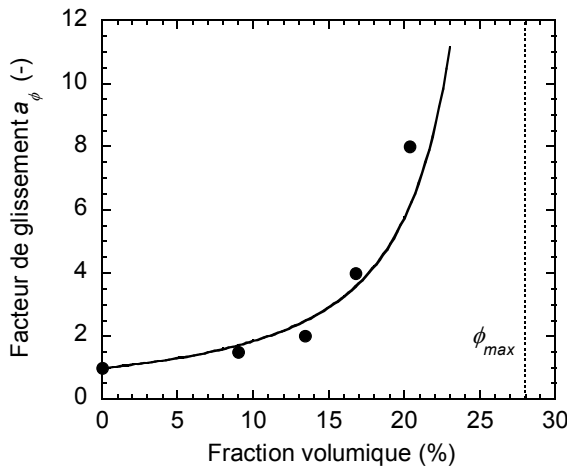


Fig. 9. Évolution du facteur de glissement a_ϕ avec la fraction volumique de noir de carbone

Il augmente avec la fraction volumique et son évolution peut être décrite par une équation de Krieger-Dougherty, généralement utilisée pour les suspensions concentrées [12] :

$$a_\phi = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-[\eta]\phi_{max}} \quad (6)$$

où ϕ_{max} est l'empilement maximal et $[\eta]$ la viscosité intrinsèque. Ce type d'équation permet un bon lissage des facteurs de glissement expérimentaux. Le meilleur lissage est obtenu pour $\phi_{max} = 0,28$ et $[\eta]\phi_{max} = 1,4$. La valeur de ϕ_{max} est très faible, mais toutefois proche de celle généralement admise pour le noir de carbone [13]. Elle reflète vraisemblablement une organisation particulière des agrégats de noir de carbone. Concernant la valeur de la viscosité intrinsèque, nous trouvons une valeur de 5,18 qui est proche de celle obtenue par Merlin [13] sur des formulations caoutchouc naturel/noir de carbone ($[\eta] = 4,8$).

3.4. Loi de viscosité générale

Pour le SBR pur et le mélange A, la loi de viscosité est valable dans la gamme de température allant de 40 à 90°C. Pour les mélanges A à D, la caractérisation a seulement été effectuée à 70°C. En supposant que le facteur de glissement a_T est indépendant de la teneur en charge et que le facteur de glissement a_ϕ est indépendant de la température, nous pouvons définir une loi de viscosité générale, fondée sur un comportement de type Carreau-Yasuda, où la viscosité au plateau et le temps caractéristique dépendent tous deux de la

température et du taux de charge, respectivement au travers d'une loi d'Arrhénius et de Krieger-Dougherty :

$$\eta = \eta_0 a_T a_\phi \left[1 + (\lambda a_T a_\phi \dot{\gamma})^a\right]^{\frac{m-1}{a}} \quad (7)$$

$$\text{avec } a_\phi = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-[\eta]\phi_{max}} \quad \text{et } a_T = \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right].$$

A un taux de cisaillement donné, la viscosité du matériau dépend donc essentiellement du facteur $a_T a_\phi$.

4. Conclusion

Nous avons caractérisé le comportement rhéologique d'un élastomère SBR en rhéométrie capillaire dans une gamme de température allant de 40 à 90°C. Des mélanges chargés de différents teneurs en noir de carbone (de 16 à 33% en masse) ont aussi été caractérisés.

Pour tous les matériaux testés, la courbe d'écoulement peut être divisée en différentes parties : à bas taux de cisaillement, on observe un comportement classique. Au dessus d'une certaine contrainte critique, les conditions d'écoulement changent avec la mise en place d'un glissement à la paroi (éventuellement associé à des instabilités amont). Cette contrainte critique est indépendante de la température mais augmente linéairement avec le taux de charges.

Le principe de superposition temps-température s'applique bien sur la branche I pour le SBR pur et les différents mélanges. Les données en branche I permettent l'obtention des courbes de viscosité pour les différents matériaux étudiés. Ces dernières sont ensuite superposées en utilisant un facteur de glissement dépendant du taux de charges. L'évolution de ce facteur peut être défini par une loi de Krieger-Dougherty. Enfin, une loi de viscosité générale, pour tous les matériaux testés, basée sur un comportement de Carreau-Yasuda peut être proposée.

Remerciements

Nous remercions l'entreprise Michelin (Clermont-Ferrand) pour avoir financé cette étude et nous avoir permis la publication des résultats.

Références

- [1] E.B. Bagley, End corrections in the capillary flow of polyethylene. *J Appl Phys*, 28, 193–209 (1957).

- [2] J. Leblanc, *Rhéologie des élastomères et mise en œuvre des polymères*. ARTEL (1996).
- [3] S. Wiegrefe, "Untersuchungen zum Wandgleitverhalten von EPDM und SBR," *Kautsch. Gummi Kunst.*, vol. 44, pp. 216–221 (1991).
- [4] P. Mourniac, *Le problème du glissement à la paroi dans les écoulements de mélanges d'élastomères*, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, Sophia Antipolis, (1991).
- [5] C. Combeaud, *Etude d'instabilités volumiques en extrusion de polystyrène et polypropylène*, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, Sophia Antipolis (2004).
- [6] C. Combeaud, B. Vergnes, A. Merten, D. Hertel, H. Münstedt, Volume defects during extrusion of polystyrene investigated by flow induced birefringence and laser-Doppler velocimetry, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 145, 69-77 (2007).
- [7] M. Gierlowski, C. Peiti, B. Vergnes, Flow instabilities of pure SBR and SBR compounds, *Proceedings European Congress on Rheology*, Erlangen (2002).
- [8] J.M. Dealy, K.F. Wissbrun KF, *Melt Rheology and its Role in Plastics Processing*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1999).
- [9] L. Robert, *Instabilité oscillante de polyéthylènes linéaires : observations et interprétations*, Thèse de Doctorat, Université de Nice Sophia-Antipolis (2001).
- [10] A. Allal, B. Vergnes, Molecular interpretation of the "stick-slip" defect of linear polymers, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 164, 1-8 (2009)
- [11] F. Godard, M. Vincent, J.F. Agassant, B. Vergnes, Rheological behaviour and mechanical properties of sawdust/polyethylene composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 112, 2559-2566 (2009).
- [12] I.M. Krieger, T.J. Dougherty, A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres, *Trans. Soc. Rheo.*, 3, 137-152 (1959).
- [13] M. Merlin, *Structure et propriétés de mélanges d'élastomères chargés en noir de carbone : étude des coupages NR/SBR et BR/SBR*, Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet, Saint Etienne (2012).

[Abridged English version]

Rheological behaviour of pure SBR and SBR compounds: effects of temperature and filling ratio

The rheological behaviour of SBR, pure and filled with various amounts of carbon black (16 to 33wt%), was characterized in capillary rheometry between 40 and 90°C. For all materials, the flow curve can be divided in different zones: at low shear rate, a classical behaviour is observed, with a regular increase of shear stress with the shear rate. Above a critical stress, flow conditions change and a plateau appears, related to wall slip and/or upstream instabilities. The critical stress does not depend on temperature, but increases linearly with the filling ratio. Above the plateau, the stress increases again, but with a lower slope. The viscosity curves obtained for the various compounds can be superimposed using a shift factor depending on filling ratio. We can then derive a general viscosity law, based on the Carreau-Yasuda model, in which zero shear viscosity and characteristic time depend both on filling ratio through a Krieger-Dougherty equation and on temperature according to an Arrhenius law.