

# Dispersion de charges agglomérées dans une matrice polymère sous l'action d'un champ de cisaillement

V. COLLIN, C. ROUX, P. NAVARD, E. PEUVREL-DISDIER

MINES ParisTech, CEMEF, UMR CNRS 7635, BP 207, 06904 SOPHIA-ANTIPOLIS

## Résumé :

*Une cellule contra-rotative transparente couplée à un microscope optique a été utilisée pour étudier les mécanismes de dispersion d'une charge agglomérée dans une matrice soumise à un cisaillement. Le comportement d'un noir de carbone et de deux silices de précipitation dans une matrice élastomère commune est comparé. Différents mécanismes de dispersion sont observés en fonction des caractéristiques de la charge. L'origine de ces différences de comportement mécanique est discutée.*

## Abstract :

*A transparent counter-rotating shear cell coupled with an optical microscope is used to study in-situ during the application of flow the mechanisms of dispersion of agglomerates in a polymer matrix induced by the flow of the matrix. The behaviour of carbon black and precipitated silica suspended in an elastomer matrix was investigated and compared. Different dispersion mechanisms are observed depending on the filler characteristics. The origin of the different mechanical behaviours are discussed.*

**Mots clefs :** noir de carbone, silice, rupture, dispersion, cisaillement, rhéo-optique

## 1 Introduction

L'ajout d'une charge dans une matrice polymère est une opération courante dans l'industrie. La charge peut être ajoutée pour différentes raisons : diminuer le coût du produit, conférer des propriétés au produit final (propriétés diélectriques, renfort de la matrice...). La charge ajoutée dépend de l'application visée. Dans le cas des pneumatiques, le noir de carbone ou la silice sont ajoutés à la matrice élastomère pour la renforcer.

Pour avoir une action renforçante, la quantité d'interface et les interactions entre la matrice et la charge doivent être maximales. La taille optimale est à l'échelle du nanomètre. Pour des questions de quantité de charge à incorporer (50 p.c.e. de charge soit 50 parts de charge pour 100 parts d'élastomère) et de santé des agents (poussiérage lors du transport de charges nanométriques), les charges comme le noir de carbone ou la silice ne sont pas introduites sous forme nanométrique mais sous forme de granulés ou micropertes (plusieurs centaines de microns). Ces charges agglomérées ont une organisation à différentes échelles (figure 1). Les charges agglomérées sont constituées d'agrégats qui eux-mêmes sont formés par des particules élémentaires. En fonction de la taille de la charge agglomérée, celle-ci peut être composée d'amas d'agrégats qui constituent une échelle intermédiaire.

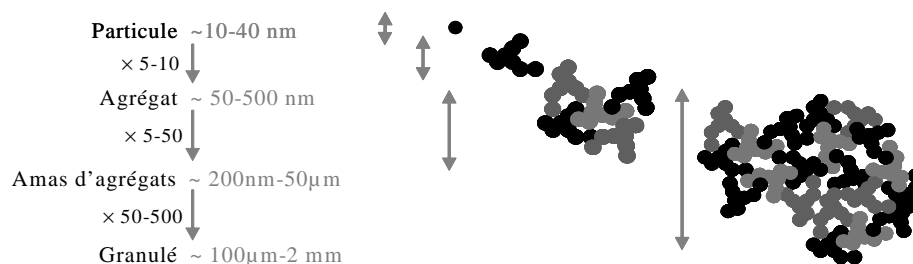


FIG. 1 – Représentation schématique des différentes échelles dans une charge agglomérée, figure extraite de [1].

La charge et la matrice sont mélangées dans un mélangeur interne ou dans une extrudeuse. L'objectif du mélangeage est non seulement de distribuer spatialement la charge dans la matrice mais aussi de la disperser c'est-à-dire réduire sa taille jusqu'à la taille optimale pour un bon renfort, soit la plus petite possible dans ce cas l'agrégat. Tout défaut de dispersion ou de distribution dans le matériau a des répercussions négatives sur les propriétés finales du matériau. En particulier, la présence d'agglomérats en fin de mélangeage est à l'origine de défauts (déchirure, usure plus rapide du pneumatique).

Si l'opération de mélangeage d'une charge et d'une matrice est une opération classique dans l'industrie, les mécanismes élémentaires à l'origine de la dispersion de la charge sont loin d'être compris. Les approches indirectes menées en mélangeur interne (informations sur la cinétique de dispersion via l'évolution du couple ou de l'énergie spécifique, caractérisation de l'état de dispersion de la charge par observation directe ou mesures indirectes via l'effet Payne) apportent un certain nombre de réponses mais ne permettent pas d'avancer dans la compréhension des mécanismes. L'observation directe des mécanismes à l'aide des techniques rhéo-optiques peut permettre d'avoir un autre regard sur les mécanismes élémentaires de dispersion. C'est cette approche qui a été choisie pour appréhender la question de la dispersion.

L'objectif de ce travail est de caractériser et comparer les mécanismes de dispersion de deux charges différentes d'un point de vue chimique mais proches au niveau de l'organisation structurale en suspension dans une même matrice polymère. Les mécanismes de dispersion observés permettent d'apporter des informations sur l'organisation structurale de la charge.

## 2 Partie expérimentale

### 2.1 Dispositif expérimental

#### 2.1.1 Cellule de cisaillement contra-rotative

Dans une cellule de cisaillement classique, un objet en suspension dans une matrice a un mouvement de translation et tourne sur lui-même (figure 2.a). Si l'on veut suivre le comportement de cet objet, il faut alors déplacer le microscope. Pour pallier la convection de l'objet en suspension, une géométrie contra-rotative a été développée. Le principe d'une cellule de cisaillement contra-rotative est de soumettre un fluide à un cisaillement entre deux plans tournant dans des directions opposées (figure 2.b). Si ce fluide contient des objets en suspension, en ajustant les vitesses des deux plans, il est possible de contrôler le taux de cisaillement tout en bloquant le centre de gravité de l'objet dans le repère du laboratoire. La géométrie contra-rotative permet d'observer des objets en cisaillement sur de longues durées sans qu'ils sortent du champ de vision.

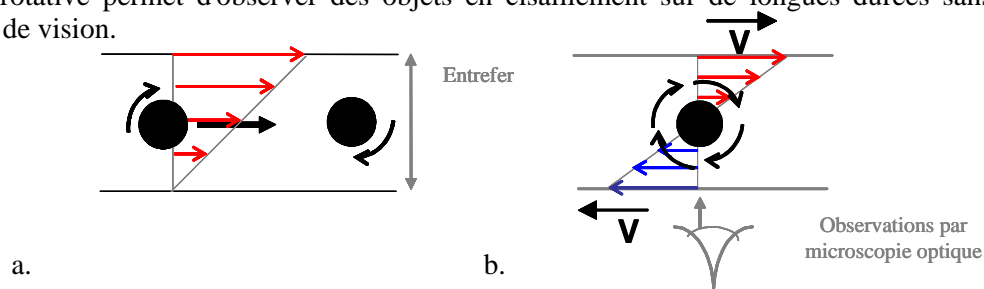


FIG. 2 – Géométries de cisaillement : a. géométrie classique, b. géométrie contra-rotative.

La cellule développée au CEMEF permet de travailler en température ( $T < 180^{\circ}\text{C}$ ) et sur des fluides très visqueux (contrainte maximale  $< 1\text{MPa}$ ). La visualisation du comportement de l'objet en suspension est réalisée à l'aide d'un microscope optique et d'une caméra vidéo. L'ensemble des données thermo-mécaniques (entrefer, rayon, vitesses des plateaux) est acquis automatiquement. Le taux de cisaillement appliqué est calculé et connu en temps réel. Les observations ont été réalisées à  $120$  ou  $140^{\circ}\text{C}$  en fonction des contraintes de cisaillement à appliquer pour observer la dispersion de la charge.

L'échantillon constitué de deux films de polymère, entre lesquels quelques agglomérats sont déposés, est introduit entre les deux plans en verre. Une fois l'ensemble monté en température, l'entrefer entre les deux plans en verre est réglé et un écoulement de cisaillement est appliqué.

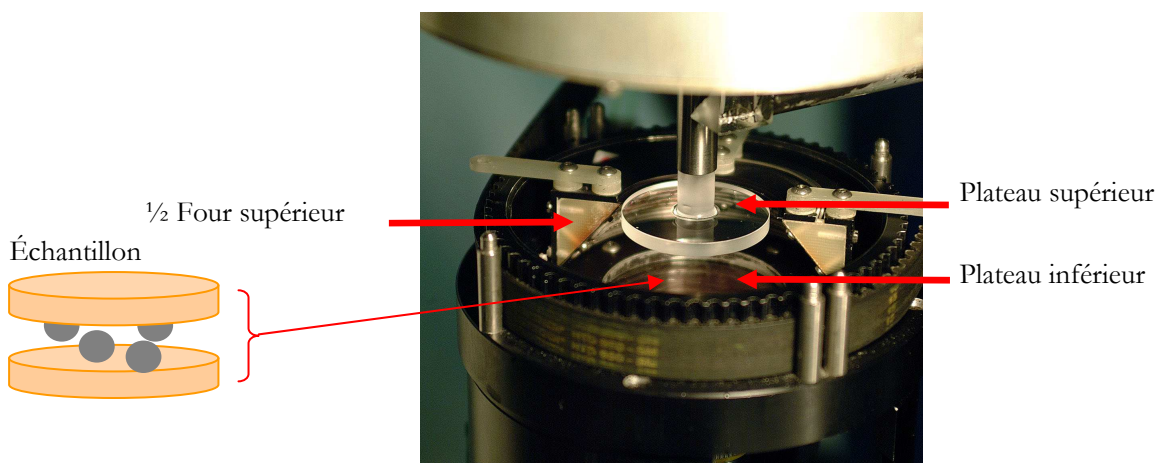


FIG 3 – Photo montrant la mise en place de l'échantillon.

## 2.1.2 Mélangeur interne

Des essais ont aussi été réalisés sur un mélangeur interne Haake Rheomix 600 équipé de rotors de type Banbury dans des conditions proches de celles des essais faits sur la cellule contra-rotative (en milieu dilué). La distribution de tailles des charges présentes dans la matrice après mélangeage a été caractérisée sur des coupes en microscopie optique en transmission.

## 2.2 Matériaux

### 2.2.1 Matrice polymère

La matrice polymère utilisée dans cette étude est un copolymère styrène-butadiène SBR 25E de chez Michelin. Le comportement rhéologique du SBR est représenté sur la figure 4. Le SBR 25E est un fluide fortement viscoélastique.

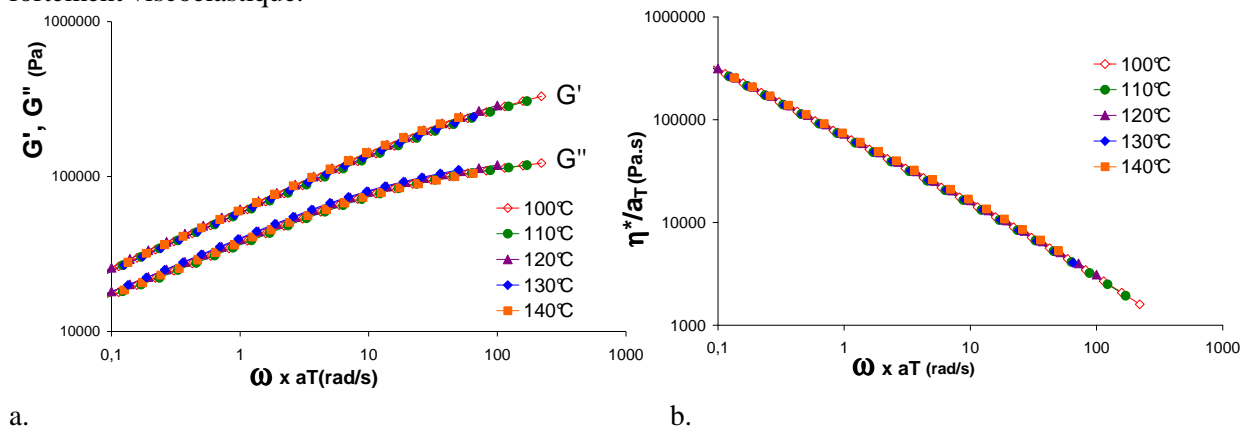


FIG. 4 – Courbes maîtresses a. des modules élastiques et visqueux, b. de la viscosité complexe en fonction de la fréquence du SBR 25E à la température de référence de 140°C.

### 2.2.2 Charges

Le comportement de deux silices amorphes de précipitation (microperles Z1115MP et Z1165MP de chez Rhodia) et de trois noirs de carbone (N234, N326 et N347 de chez Cabot) a été étudié. Les caractéristiques des différentes charges sont résumées dans le tableau 1. Les noirs de carbone se distinguent deux à deux par leur surface spécifique ou leur structure. Les deux silices se différencient principalement par leur surface spécifique.

| Type de charge            | Surface spécifique CTAB (m <sup>2</sup> /g) | Structure IS2 (cm <sup>3</sup> /100g) |
|---------------------------|---|---------------------------------------|
| Noir de carbone N234      | 119   | 125                                   |
| Noir de carbone N326      | 82  | 70                                    |
| Noir de carbone N347      | 90  | 122                                   |
| Silice microperle Z1115MP | 97  | 206                                   |
| Silice microperle Z1165MP | 156   | 176                                   |

TAB. 1 – Caractéristiques des charges de l'étude.

### 3 Caractérisation des mécanismes de dispersion

#### 3.1 Comportement d'une particule en suspension dans une matrice soumise à un cisaillement

Une sphère en suspension dans une matrice newtonienne soumise à un cisaillement a deux mouvements :

- un mouvement de translation (dans la géométrie contra-rotative, la vitesse de translation est nulle),
- un mouvement de rotation sur elle-même caractérisé (Jeffery [2]) par sa période de rotation  $T = 4\pi/\dot{\gamma}$ , avec T la période de rotation de la sphère et  $\dot{\gamma}$  le taux de cisaillement.

Cette sphère est alternativement soumise à des contraintes de compression et de traction, les deux contraintes ayant un niveau équivalent et étant proportionnelles à la contrainte de cisaillement macroscopique  $\tau = \dot{\gamma} \cdot \eta$  (avec  $\eta$  la viscosité du fluide suspendant) [3].

La dispersion d'une charge agglomérée a lieu lorsque les contraintes hydrodynamiques sont supérieures à la contrainte de cohésion. Deux mécanismes de dispersion ont été identifiés pendant le mélangeage :

- la rupture qui se traduit par la fracture soudaine de l'agglomérat au-delà d'une contrainte de cisaillement critique,
- l'érosion qui se caractérise par le détachement progressif et continu de petits fragments de la surface de la charge agglomérée sous l'action de l'écoulement.

Les mécanismes observés pour le noir de carbone et la silice sont présentés séparément.

#### 3.2 Dispersion du noir de carbone

Les deux mécanismes de rupture et d'érosion ont été observés sur les trois noirs de carbone.

##### 3.2.1 Mécanisme de rupture

Le mécanisme de rupture est observé en augmentant progressivement le taux de cisaillement soit la contrainte de cisaillement. Dès que l'on atteint une contrainte de cisaillement critique, on observe la rupture de la charge (figure 5). C'est un mécanisme soudain. Dans la plupart des cas, la rupture se traduit par la formation de plusieurs gros fragments de tailles différentes dont un correspondant à la moitié du volume initial.

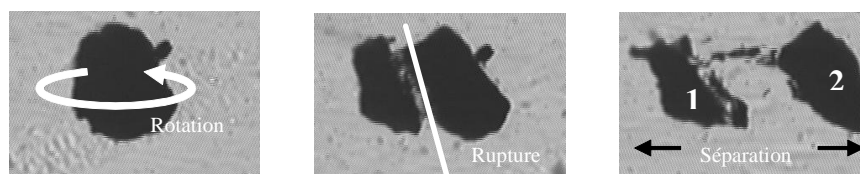


FIG. 5 – Séquence de rupture d'un agglomérat N234 dans du SBR.  $R_0 = 70\mu\text{m}$ ,  $\dot{\gamma} = 3\text{s}^{-1}$ . Mécanisme observé dans le plan écoulement/vorticité. Figure extraite de [1].

Des mesures effectuées sur différentes tailles d'agglomérats ( $R_0 \in [25, 80\mu\text{m}]$ ) montrent que la rupture est

plus difficile lorsque l'on diminue la taille de l'agglomérat. La contrainte critique de rupture apparaît comme inversement proportionnelle à la taille initiale de l'agglomérat [1, 4]. Ce critère de rupture a été déterminé pour des charges dont la forme est aussi proche que possible d'une sphère pour s'affranchir du facteur de forme.

### 3.2.2 Mécanisme d'érosion

Si l'on applique un taux de cisaillement constant, on observe une réduction continue et progressive de la taille (figure 6). C'est le mécanisme d'érosion. C'est un mécanisme très lent.



FIG. 6 – Illustration du mécanisme d'érosion. Noir N234/SBR.  $R_0 = 22\mu\text{m}$ ,  $\dot{\gamma} = 6\text{ s}^{-1}$ . Mécanisme observé dans le plan écoulement/vorticité. Figure extraite de [1].

Des cinétiques d'érosion ont été mesurées à même taux de cisaillement sur plusieurs tailles de charge et à différents taux de cisaillement. Le temps nécessaire pour éroder un agglomérat dépend de la taille initiale de l'agglomérat (temps d'érosion d'autant plus long que la taille de la charge est grande) mais le temps pour éroder un volume donné (pour un taux de cisaillement) est constant. L'ensemble des données d'érosion (différentes tailles d'agglomérats, taux et temps de cisaillement) pour un système charge/matrice peut être représenté par une seule loi. Le volume érodé dépend de l'énergie fournie au système. Ces cinétiques montrent l'existence d'une contrainte critique d'érosion [1, 4].

### 3.3 Dispersion de la silice

Les mécanismes de dispersion des deux silices sont présentés successivement.

#### 3.3.1 Désintégration de la silice Z115MP

Les essais de dispersion réalisés sur la silice amorphe de précipitation Z115MP n'ont pas permis de mettre en évidence le mécanisme de rupture ou d'érosion.

Un mécanisme de désintégration de la silice au-delà d'une contrainte critique a été mis en évidence (figure 7). Comme pour la rupture, au-delà d'une contrainte critique, on observe la fragmentation de l'agglomérat. Contrairement à la rupture de l'agglomérat qui résulte en quelques gros fragments et des petits, les fragments ne pouvant plus être cassés au même taux de cisaillement, le mécanisme de désintégration observé sur la silice Z115MP est un mécanisme de fragmentation quasi-instantané qui résulte en une multitude de petits fragments, fragments de taille voisine du micron.



FIG. 7 – Illustration du mécanisme de désintégration pour un agglomérat de silice Z115MP dans du SBR.  $R_0 = 37\mu\text{m}$ ,  $\dot{\gamma} = 56\text{ s}^{-1}$  Photos extraites du travail de [5].

La désintégration est comme la rupture plus facile pour les agglomérats de grande taille mais la dépendance avec la taille est moins marquée [5].

#### 3.3.2 Rupture de la silice Z1165MP

Les contraintes hydrodynamiques appliquées n'ont pas permis de disperser la silice Z1165MP. Des essais de dispersion ont été réalisés en mélangeur interne en milieu dilué. La caractérisation de l'état de dispersion sur cette silice tend à montrer que le mécanisme de dispersion de la silice de précipitation Z1165MP est la rupture [5].

### 3.4 Conclusion

Les mécanismes de dispersion de trois noirs de carbone et de deux silices de précipitation en suspension dans une matrice polymère commune sous l'action d'un cisaillement ont été caractérisés. L'étude a été menée à l'aide d'une cellule de cisaillement contra-rotative transparente couplée à un microscope optique. Le niveau de contrainte hydrodynamique à atteindre pour disperser la silice est, comme attendu, plus important que celui pour le noir de carbone. Les noirs de carbone se dispersent par rupture et érosion, avec seulement un effet des paramètres intrinsèques de la charge sur le mécanisme d'érosion. Les deux silices étudiées quoique seulement différentes par leur surface spécifique et leur structure se dispersent via deux mécanismes différents. La silice Z1115MP, de plus faible surface spécifique mais de plus grande structure, se disperse via un mécanisme de désintégration, alors que la silice Z1165MP se disperse via un mécanisme de rupture. Le niveau de contrainte pour arriver à disperser la silice Z1115MP est plus faible que pour la Z1165MP. L'origine de ces différences de comportement mécanique entre les charges sera discutée.

### Références

- [1] Collin V., Etude rhéo-optique des mécanismes de dispersion du noir de carbone dans des élastomères, Thèse de Doctorat en Sciences et génie des matériaux, Sophia Antipolis, Ecole des Mines de Paris, 2004.
- [2] Jeffery G.B., The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid, Proc. Roy Soc., 1922, London, A, 102, pp 161-178.
- [3] Bagster D.F., Tomi D., The stresses within a sphere in simple shear flow fields, Chem. Eng. Sci., 1974, 29, pp 1773-1783.
- [4] Collin V., Peuvrel-Disdier E., Dispersion mechanisms of carbon black in an elastomer matrix, Elastomery, 2005, 9, pp 9-15.
- [5] Roux C., Caractérisation in-situ des mécanismes de dispersion de la silice dans une matrice élastomère soumise à un cisaillement, Thèse de Doctorat en Science et génie des matériaux, Sophia-Antipolis, Mines-ParisTech, 2008.

### Remerciements

Le travail de thèse de V. Collin a été réalisé dans le cadre d'un projet européen du programme "Competitive and Sustainable Growth". Les auteurs remercient l'ensemble des partenaires du projet européen dont ThyssenKrupp Elastomertechnik, Michelin, Snecma Propulsion Solide, Optigrade-TechPro, Cesame (U.C. Louvain) et T.U. Lodz.

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