

## II.1. Matériaux

Les matériaux de l'étude sont un élastomère de synthèse (SBR) et un caoutchouc naturel (NR), purs et chargés en noir de carbone.

### II.1.1. Le noir de carbone

Le noir de carbone utilisé est le N234, avec une surface spécifique CTAB de 124 m<sup>2</sup>/g et une structure DBP de 125 mL/100g.

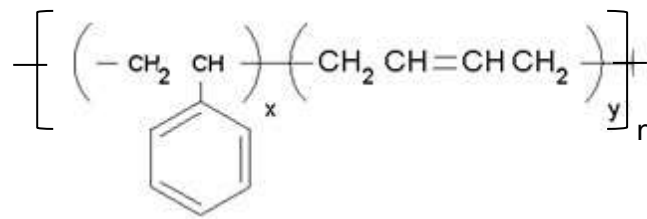
Ce type de noir de carbone fait partie des noirs de carbones dits renforçants et se présente essentiellement sous forme d'agrégats avec des quantités faibles de particules colloïdales.

### II.1.2. Le SBR

Le SBR est un élastomère de synthèse qui a vu le jour pour pallier la pénurie de caoutchouc naturel. C'est l'élastomère synthétique qui représente le plus grand tonnage.

#### II.1.2.1 Propriétés générales

Le SBR est un copolymère du styrène et du butadiène, dont la formule chimique développée est la suivante :



Les valeurs de x et y, représentant les quantités de styrène et de butadiène, sont variables. Plus la teneur en butadiène sera importante, plus le caractère élastomère sera marqué au détriment du caractère thermoplastique (avec le styrène). Le rapport x/y le plus couramment utilisé est 76,5 /23,5 (en %). Ce rapport peut aller de 84/16 à 60/40. Le SBR est un élastomère amorphe avec une température de transition vitreuse comprise entre -54°C et -64°C selon la teneur en styrène.

Concernant sa synthèse, deux méthodes de polymérisation existent (Curchod, 1984) :

- La polymérisation en émulsion, comportant deux variantes :
  - un procédé à chaud, à 50°C (procédé d'origine) ;
  - un procédé à froid, à 5°C (développé en 1960 et le plus utilisé actuellement)
- La polymérisation en solution.

Concernant la polymérisation en émulsion, le procédé à froid permet d'obtenir une plus grande régularité structurale (comparé au procédé à chaud) avec un nombre de branchements beaucoup plus limité. Le procédé de polymérisation en solution permet, quant à lui, d'obtenir un produit plus pur que dans le cas de la voie en émulsion, car il ne contient pas d'agents émulsifiants. Ces deux méthodes amènent à une masse molaire du même ordre de grandeur, mais la distribution est plus étroite dans le cas de la voie en solution comparée à la voie en émulsion.

Concernant ses propriétés à cru, le SBR, en gomme pure, voit ses propriétés mécaniques chuter dès -30°C, ce qui le rend inutilisable à température ambiante. C'est pourquoi il est généralement renforcé avec des charges (noir de carbone) appropriées afin d'avoir de bonnes propriétés de résistance à la rupture et

en fatigue. Cependant, le SBR chargé noir de carbone possède un collant de confection plus faible que celui du caoutchouc naturel et doit donc être coupé avec du caoutchouc naturel ou nécessite l'ajout de résines tackifiantes. Sa résistance au vieillissement est moyenne et sa tenue aux solvants organiques est du même ordre que pour le caoutchouc naturel.

### II.1.2.2 Matériau de l'étude

Le produit étudié dans ce travail est un SBR étoilé, fourni par la société Michelin, de composition suivante :

- Taux de styrène : 26 %
- Taux de 1,2-vinyl dans la fraction butadiène : 24 %
- Taux de 1,4-cis dans la fraction butadiène : 28%
- Taux de 1,4-trans dans la fraction butadiène : 48 %.

Ses masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) et en poids ( $M_w$ ) valent respectivement 136 500 g/mol et 273 200 g/mol. L'indice de polymolécularité est de 2. Ces valeurs ont été déterminées par des analyses de chromatographie d'exclusion stérique (SEC) triple détection réalisées par la société Michelin (Fig.II.1). La chromatographie d'exclusion stérique permet d'obtenir les masses molaires moyennes d'un polymère. L'appareil de mesure est constitué d'un réservoir de solvant, d'un système de pompage, d'un injecteur, d'un jeu de colonne et enfin d'un détecteur de concentration. Le principe est le suivant : le polymère au préalable dissout dans un solvant est injecté dans une colonne qui permet de séparer les macromolécules. Les molécules les plus grosses (qui ont donc le volume hydrodynamique le plus gros) arrivent en tête, car elles sont exclues des pores de la colonne et les molécules les plus petites arrivent à la fin (car sont retenues plus longtemps dans la colonne). Le détecteur (réfractométrique et/ou UV, ...) placé en sortie permet de quantifier les macromolécules. Ceci permet d'obtenir les distributions de masses molaires en fonction du volume d'éluion et de calculer les masses molaires moyennes par l'utilisation d'une courbe d'étalonnage universelle.

Le solvant d'éluion utilisé ici est le tétrahydrofurane, le débit est de 0,5 mL/min et la température du système de 35°C. L'échantillon à analyser est solubilisé dans le solvant d'éluion à une concentration de 2 g/L. La solution est ensuite filtrée avec des filtres de Téflon d'une porosité de 0,45  $\mu\text{m}$  avant d'être injectée dans le système.

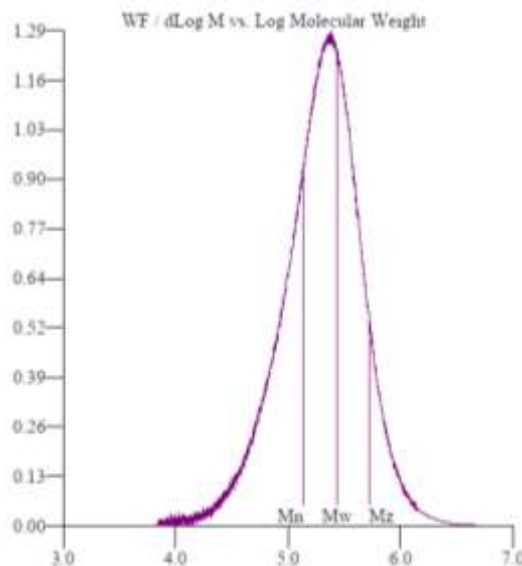


Fig.II.1. Chromatogramme (Donnée Michelin)

Comme le deuxième matériau de l'étude (un caoutchouc naturel) ne peut être caractérisé par SEC du fait de ses grandes masses molaires, la technique de fractionnement par couplage flux-force (FFF = Field-Flow Fractionation) a également été utilisée. Dans cette technique, un champ (thermique, gravitationnel, électrique ou magnétique) est appliqué perpendiculairement au flux liquide. Les molécules ou particules

qui interagissent fortement avec le champ sont alors plaquées contre la paroi où la vitesse est beaucoup plus faible en comparaison de celle observée loin des parois. On a alors deux régions distinctes : une région relativement stationnaire (proche de la paroi) et une région mobile (éloignée de la paroi), tout comme en chromatographie. La mesure de Flow FFF est réalisée ici après la mise en solution à 3g/L dans le cas des caoutchoucs synthétiques ou sur la fraction soluble de l'échantillon après ajustement de la concentration à 3g/L dans le cas des caoutchoucs naturels. Les échantillons sont filtrés sur un filtre de Téflon d'une porosité de 5 µm. Cette technique donne des valeurs de 198 200 g/mol, 307 000 g/mol et de 1,55 respectivement pour la masse molaire moyenne en nombre, la masse molaire moyenne en poids et l'indice de polymolécularité. Ces valeurs sont différentes de celles obtenues avec la SEC. Cette différence serait due aux étalons qui sont différents pour les deux méthodes.

La composition du mélange 1 est donnée dans le Tableau II.1:

	Densité (à 20°C)	Pce (pour cent en élastomère) massique	% massique	% volumique
<b>SBR</b>	0,938	100	-	
<b>Noir de carbone N234</b>	1,81	50	-	
<b>Mélange 1 : SBR + N234</b>	<b>1,089</b>	-	<b>33</b>	<b>20,3</b>

Tableau II.1. Composition du mélange SBR de l'étude

La mesure de la densité a été effectuée par mesure de la poussée d'Archimède par la société Michelin.

Ce mélange 1 contient en outre des additifs (anti-oxydant 6PPD + acide stéarique, 2 pce massique) pour la mise en œuvre lors du mélange, mais ne possède aucun agent de réticulation. Bien que ce soit ce mélange qui intéresse les applications finales, dans le but d'une meilleure compréhension du comportement de ce matériau, le SBR pur ainsi que des mélanges à différents taux de charges ont également été caractérisés (Tableau II.2).

Mélange	Taux de charge (pce)	Taux de charges (% massique de noir)	Taux de charges (% volumique de noir)
Mélange 2	40	28	16,8
Mélange 3	30	23	13,4
Mélange 4	20	16	9

Tableau II.2. Taux de charges des différents mélanges SBR/noir de carbone

Les mélanges ont été réalisés dans un mélangeur interne de type Banbury. Une finition a été effectuée sur un outil à cylindre. Les matériaux se présentent alors sous formes de plaques ou bandes de largeur et d'épaisseur constante.

Le mélange 1 a été caractérisé à l'aide d'un viscosimètre Mooney. L'échantillon est déposé sur le rotor et la chambre de mesure est réglée à la température de 100°C. La mesure est effectuée, après une minute de chauffe, pendant 4 min avec une vitesse de rotation du rotor de 2 tr/min. En fin de cycle, on obtient un couple final d'environ 117 unités Mooney (UM).

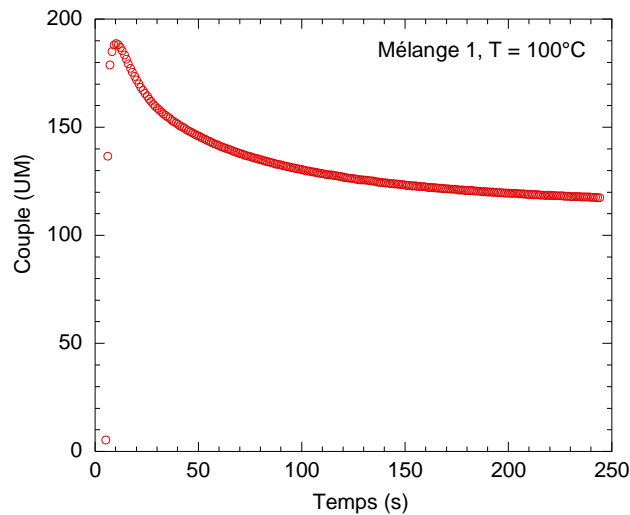


Fig.II.2. Mesure du couple résistant en fonction du temps (Mélange 1, 100°C)

Enfin, une caractérisation des propriétés thermiques a été réalisée, par la société Michelin, sur le mélange 1. Les valeurs de la chaleur massique et de la diffusivité ont été déterminées.

La détermination de la chaleur massique est réalisée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC 822 A Mettler Toledo) sous atmosphère d’hélium, avec du saphir comme étalon. Le protocole est le suivant :

- Echantillon porté de la température ambiante à 0°C à une vitesse de 20°C/min
- Isotherme pendant 2 min à 0°C
- Chauffe de l’échantillon de 0°C à 120°C à une vitesse de 10°C/min
- Isotherme pendant 2 min à 120°C.

La chaleur massique évolue avec la température (Fig.II.3) :

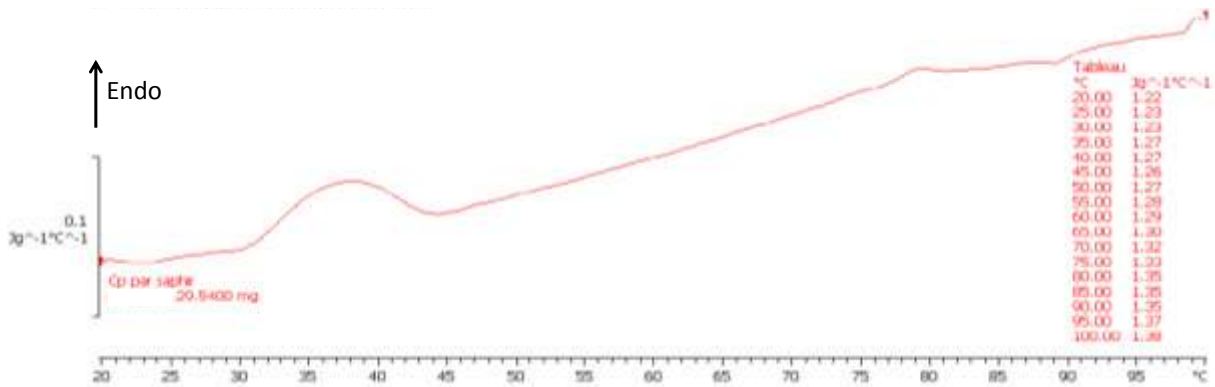


Fig.II.3. Evolution de la chaleur massique avec la température (données Michelin)

L’évolution de la chaleur massique avec la température peut être définie comme suit :

$$c_p(T) = c_p(T_{25°C}) + \beta(T - T_{25°C}) \tag{Eq.II.1}$$

avec

$$\beta = 2.10^{-3} \text{ J.kg}^{-1}.\text{°C}^{-2}$$

$$c_p(T_{25°C}) = 1230 \text{ J.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$$

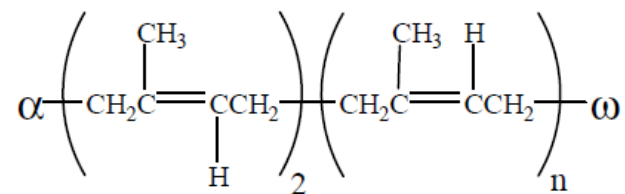
Quant à la diffusivité, elle a été déterminée au moyen d’un diffusimètre et vaut  $1,79.10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ .

### II.1.3. Le caoutchouc naturel (NR)

Le deuxième matériau de l'étude est le caoutchouc naturel.

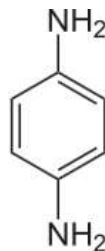
#### II.1.3.1 Propriétés générales

Le caoutchouc naturel le plus utilisé est celui extrait de l'*Hevea brasiliensis*. Comme expliqué dans le chapitre bibliographique, la structure du caoutchouc naturel est constituée d'un groupe initial  $\alpha$ , suivi de deux unités isoprène dans la configuration trans, d'une longue séquence d'unités isoprène dans la configuration cis et d'un groupe terminal  $\omega$  (Tanaka, 1991 & 2000 ; Tanaka et al., 1997). Les groupes initial et terminal sont dits être respectivement des protéines ou des acides aminés et des phospholipides (Eng et Ong, 2001).



Le caoutchouc naturel non chargé possède une très grande résistance à la traction (20 MPa et plus) et l'ajout de charges permet d'améliorer cette résistance jusqu'à 30 MPa. De même, il possède une très bonne résistance à la propagation à la déchirure. Notons que, lorsqu'il est vulcanisé, le caoutchouc naturel ne possède pas une bonne résistance à l'usure. Le caoutchouc naturel possède un bon collant de confection et un bon comportement d'amortissement sous contrainte dynamique d'où son utilisation dans le pneumatique en coupage avec des élastomères synthétiques.

Sa tenue à la chaleur et au vieillissement sont moins bonnes que celles obtenues avec les élastomères synthétiques. C'est pourquoi, afin d'améliorer ses propriétés face au vieillissement, on ajoute des composés tels que des anti-oxydants et anti-ozone. Plus particulièrement, pour l'industrie du pneumatique, l'utilisation de composés de la famille des p-phénylènediamine (paraphénylènediamine, diamine aromatique) permet de retarder le vieillissement et de protéger contre l'ozone et la fatigue. Notons néanmoins que l'ajout d'une cire de protection contre l'ozone est souvent recommandé.



Structure de la paraphénylènediamine

#### II.1.3.2 Matériaux de l'étude

Le NR de l'étude, fourni par la société Michelin, est un caoutchouc naturel qui a été plastifié, peptisé et stabilisé. Cette gomme est plastifiée par passage dans un mélangeur interne où elle subit une peptisation à l'aide d'un principe actif à base de fer et une stabilisation par des anti-oxydants.

De même que pour le SBR, dans le but d'une meilleure compréhension du comportement du matériau, le NR pur sera caractérisé en plus du mélange chargé (ie NR + N234) :

	Densité	Pce (pour cent en élastomère) massique	% massique	% volumique
NR	0,937	100	-	
Noir de carbone N234	1,81	50	-	
Mélange : NR + N234	<b>1,117</b>	-	<b>33</b>	<b>20,3</b>

Tableau II.3. Composition du mélange NR de l'étude

Les masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) et en poids ( $M_w$ ) ont été déterminées par des analyses avec la technique de séparation par couplage flux-force (FFF) réalisées par la société Michelin. Elles valent respectivement  $1,18 \cdot 10^6$  g/mol et  $6,38 \cdot 10^6$  g/mol. L'indice de polymolécularité est de 5,41. Le taux de macrogel a été évalué à 4%.

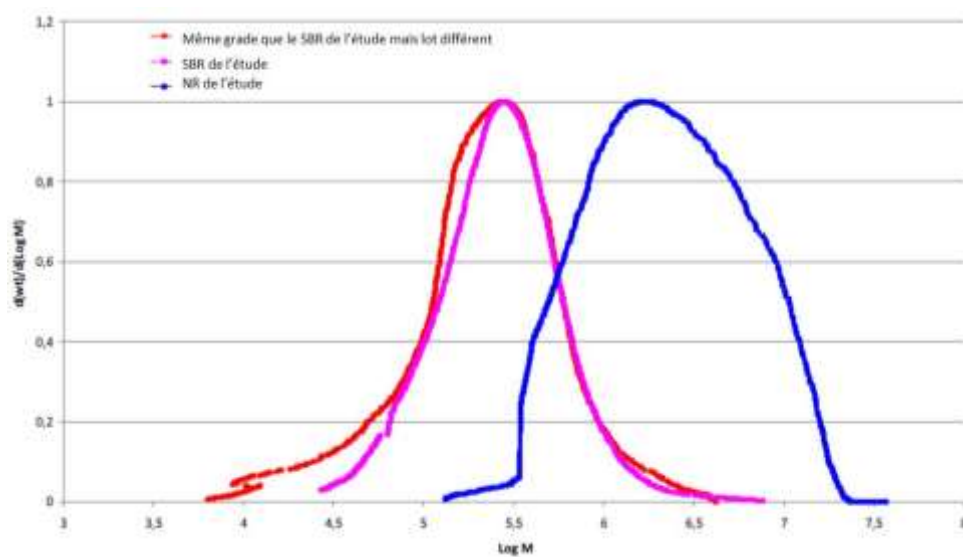


Fig.II.4. Distribution molaire absolue renormée par le taux de macrogel (Résultats analyse FFF)

On observe donc que le caoutchouc naturel possède une distribution de masses plus large ainsi que des masses molaires plus grandes que le SBR, ceci aura une incidence sur les conditions d'écoulement ainsi que sur les temps de précisaillage du matériau.

Comme pour le mélange 1, le mélange NR chargé a été caractérisé par viscosimètre Mooney (Fig.II.5). On obtient un couple final de 58,4 UM.

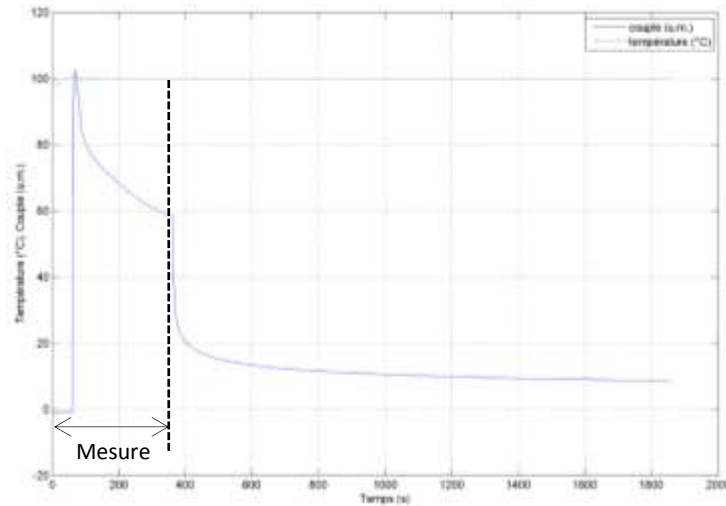


Fig.II.5. Evolution de la température et du couple en fonction du temps (NR chargé,  $T = 100^{\circ}\text{C}$ )

La chaleur massique évolue avec la température (Fig.II.6) :

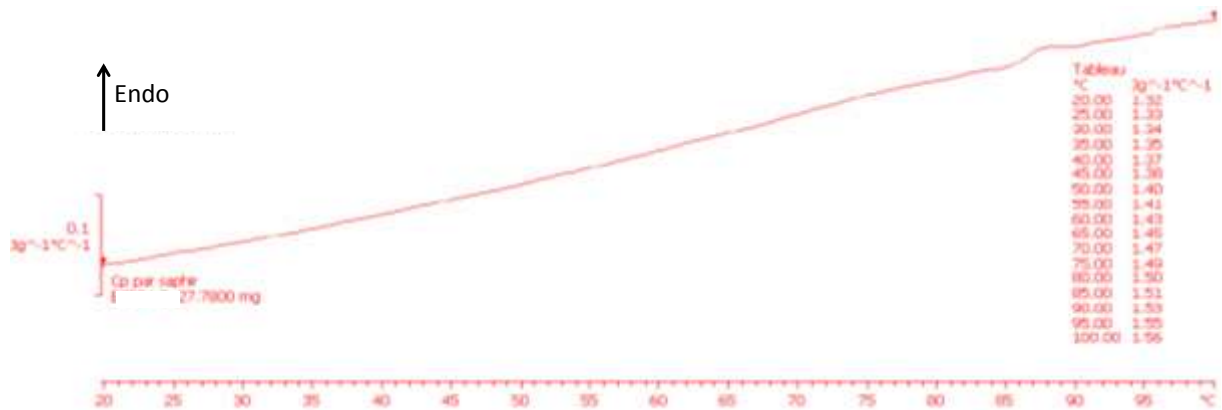


Fig.II.6. Evolution de la chaleur massique avec la température (données Michelin)

L'évolution de la chaleur massique avec la température peut être définie comme suit :

$$c_p(T) = c_p(T_{25^{\circ}\text{C}}) + \beta(T - T_{25^{\circ}\text{C}}) \quad (\text{Eq.II.2})$$

avec

$$\beta = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ J.kg}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-2}$$

$$c_p(T_{25^{\circ}\text{C}}) = 1330 \text{ J.kg}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$$

## II.2. Méthode expérimentale

La technique expérimentale la plus utilisée afin de déterminer l'évolution de la viscosité d'un polymère fondu en fonction du taux de cisaillement et de la température est la rhéométrie capillaire. Cette technique permet d'atteindre des taux de cisaillements semblables à ceux rencontrés dans les procédés de mise en forme (injection, extrusion).

### II.2.1. La rhéométrie capillaire : le Rhéoplast<sup>®</sup>

Un rhéomètre capillaire est constitué d'une chambre cylindrique thermo-régulée où l'on introduit le matériau. On le préchauffe, puis on le pousse à l'aide d'un piston au travers d'un capillaire. La pression est mesurée à l'aide d'un capteur situé en amont du capillaire, dans le fourreau. Ceci permet de déterminer la viscosité en fonction du taux de cisaillement.

Le Rhéoplast est un rhéomètre capillaire à pré-cisaillement dont le schéma est présenté sur la Figure II.7 :

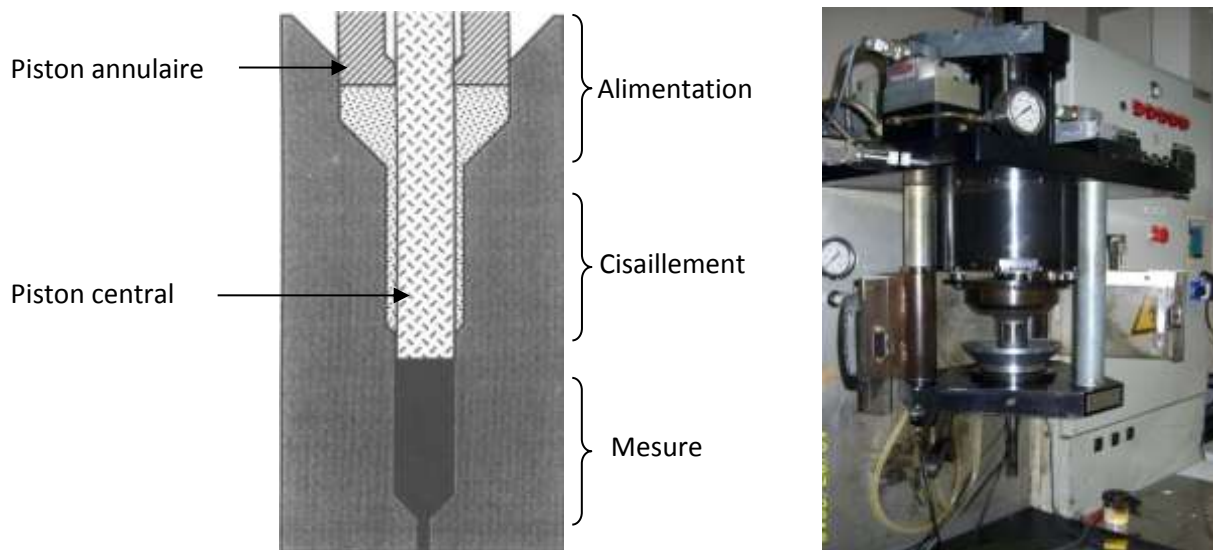


Figure II.7. Schéma et photo du Rhéoplast

Trois zones y sont distinguées :

- La zone d'alimentation, constituée d'un réservoir cylindrique surmonté d'une trémie, permet l'alimentation en matière de la zone de cisaillement ;
- La zone de cisaillement, également de géométrie cylindrique, permet le cisaillement de la matière comprise entre le piston central et la paroi du fourreau ;
- La zone de mesure, à l'extrémité de laquelle sont fixés les filières de différents diamètres et longueurs.

Ces deux dernières zones sont thermostatées par des colliers chauffants électriques, tandis que la zone d'alimentation est refroidie par une circulation d'eau afin d'être maintenue à la température ambiante. La particularité de ce rhéomètre provient du fait qu'il peut faire subir au matériau un traitement thermomécanique avant la mesure, par un pré-cisaillement (dans la zone de cisaillement) dont les paramètres (ie vitesse de rotation du piston central et temps de cisaillement) peuvent être ajustés afin de s'approcher au mieux des conditions de mise en œuvre.

Son fonctionnement peut être divisé en quatre phases bien distinctes (Figure II.8). La première phase, dans laquelle le piston annulaire se trouve en position haute, permet le remplissage de la zone d'alimentation. Lors de la seconde phase, le piston annulaire transfère le matériau dans la zone de cisaillement, puis le piston central est mis en rotation, à une vitesse et pendant un temps fixés. La matière est ensuite transférée dans la zone de mesure (chambre d'injection) grâce à la remontée du piston central. Une fois la chambre d'injection remplie a lieu la quatrième phase : le piston annulaire est arrêté et maintenu en position, tandis que le piston central, dont la rotation a été stoppée, descend à la vitesse imposée et force ainsi le passage de la matière à travers le capillaire. Avant la mise en mouvement du piston central à une vitesse imposée, une phase dite de relaxation peut être effectuée. La mesure de la pression s'effectue dans la partie basse de la zone de mesure à l'aide d'un capteur de pression, environ 3 mm au-dessus du convergent du capillaire. Les caractéristiques techniques de l'appareil sont données dans le Tableau II.4.



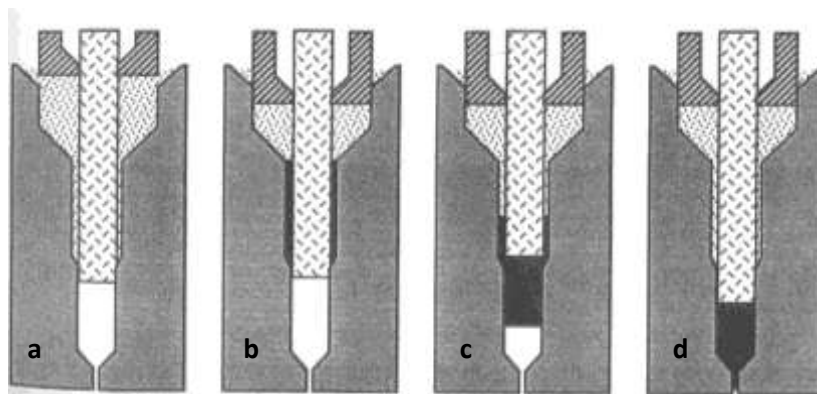


Figure II.8. Les quatre phases de fonctionnement du Rhéoplast  
(a : Alimentation, b : Cisaillement, c : Transfert, d : Mesure)

Diamètre de la chambre d'alimentation	45 mm
Diamètre de la chambre de Couette	21 mm
Diamètre du piston central (piston d'injection)	16 mm
Longueur de la zone de Couette	69 mm
Volume de la chambre de Couette	10 cm <sup>3</sup>

Tableau II.4. Caractéristiques techniques du Rhéoplast

## II.2.2. Conditions expérimentales

Les essais sont réalisés aux températures de 90°C, 70°C, 50°C et 40°C, avec des filières ayant un angle d'entrée de 90°. On note que la machine est réglée à une température permettant d'obtenir en sortie de filière une « température matériau », mesurée par un thermocouple, égale à celle de l'essai. Les mesures sont réalisées avec différents diamètres D et plusieurs longueurs L, correspondant à des rapports L/D de 0, 4, 8 et 16. Le tableau II.5 fournit les dimensions des filières utilisées pour les essais.

On notera par la suite les diamètres comme suit : « D2 » pour le diamètre de 2 mm.

Diamètres (mm)	0.93	1.39	2	3	4	5
Rapport L/D	0	0	0	0	0	0
	4	4	4	4	4	4
	8	8	8	8	8	8
			16	16	16	

Tableau II.5. Filières cylindriques à entrée conique (90°) utilisées pour les essais

Les vitesses de descente du piston d'injection choisies varient entre 0,01 et 0,63 mm/s, ce qui, suivant les diamètres utilisés, correspond à des taux de cisaillement apparent variant entre 0,16 et 1603 s<sup>-1</sup>. Pour le caoutchouc naturel, des vitesses plus élevées ont aussi été réalisées : de 1 à 6,3 mm/s, ce qui correspond à une gamme de taux de cisaillement apparent allant de 16 s<sup>-1</sup> à 1613 s<sup>-1</sup>.

Afin de vérifier la reproductibilité des mesures, plusieurs essais ont été réalisés pour chaque test.

L'influence des paramètres des phases de cisaillement et de relaxation, pour chacun des matériaux de l'étude (Mélange 1 et validé pour le SBR pur et les autres mélanges, NR chargé et validé pour NR pur), a été étudiée préalablement. Pour les deux matériaux, les valeurs suivantes ont été testées :

- Pour la phase de pré-cisaillement :
  - o Vitesses de rotation du piston d'injection : 20, 50 et 70 tr/min
  - o Durée : 60, 120, 300 ou 500 s
- Pour la phase de relaxation :
  - o Durée : 0 s ou 300 s.

Nous avons pu observer qu'un pré-cisaillement à 20 tr/min donnait des paliers de moins bonne stabilité que ceux obtenus à 50 tr/min (Fig.II.9). Concernant les deux autres vitesses, peu de différences ont été constatées. C'est pourquoi la vitesse de rotation du piston d'injection a été choisie égale à 50 tr/min plutôt que 70 tr/min, afin d'éviter la dégradation lors de cette phase et aussi d'induire le plus faible auto-échauffement possible du matériau. Le même constat a été fait pour le caoutchouc naturel. Concernant la durée de cette phase de pré-cisaillement, dans le cas du SBR, aucune différence flagrante n'étant observée entre les différentes durées, la durée la plus courte a été choisie. Ceci dans un but encore ici de limiter l'auto-échauffement du matériau mais aussi dans un souci de gain de temps au niveau expérimental.

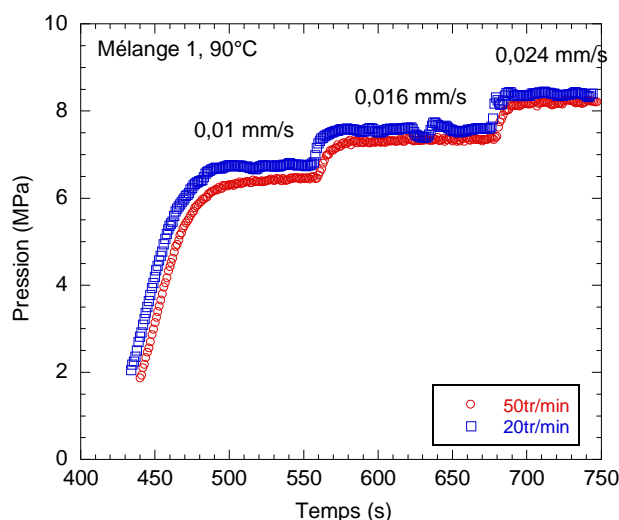


Fig.II.9. Evolution de la pression en fonction du temps pour le mélange 1 pour une durée de pré-cisaillement de 120 s avec des vitesses de rotation du piston d'injection variables (20 tr/min ou 50 tr/min)

Contrairement au SBR, une différence a été observée pour le NR entre les différentes durées de pré-cisaillement. En effet, des paliers bien plus stables ont été obtenus avec une durée de pré-cisaillement de 500 s. C'est donc cette durée qui a été choisie pour le NR. Cette grande différence entre les durées de pré-cisaillement pour les deux matériaux s'explique par le fait que le NR est bien plus viscoélastique (longues chaînes) que le SBR qui l'est, lui, bien moins (chaînes plus courtes que le NR).

Concernant la phase de relaxation, aucune influence sur les paliers de pression mesurés n'a été observée. Son seul intérêt ici est de laisser la matière au repos pendant un temps qui permet une homogénéisation et une diminution de température dans le cas d'un auto-échauffement important. Dans le cas du SBR, l'auto-échauffement reste très faible (< 2°C, le matériau n'étant cisailé que 60 s), c'est pourquoi il n'a pas été jugé nécessaire de mettre une phase de relaxation (Fig.II.10). Pour le NR, étant cisailé 500 s, un auto-échauffement plus important (pouvant aller jusqu'à 5°C) est constaté par la mesure à l'aide d'un

thermocouple de la température du matériau suite à la phase de transfert. C'est pourquoi nous avons choisi pour la caractérisation de ce matériau d'effectuer une phase de relaxation de 300 s.

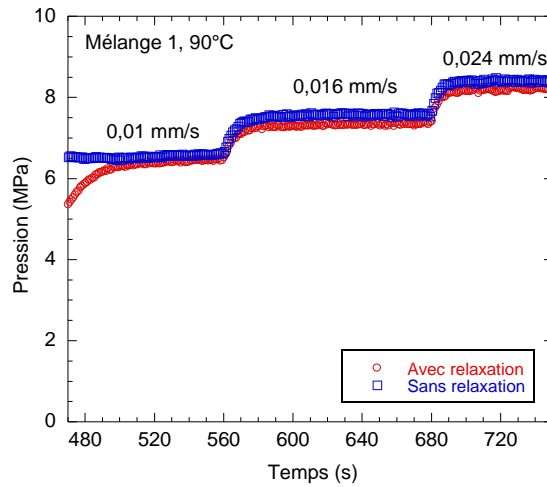


Fig.II.10. Influence de la phase de relaxation sur les paliers de pression (Mélange 1, 90°C)

Voici le tableau récapitulatif des paramètres choisis pour les essais (Tableau II.6):

Matériau	Phase de pré-cisaillement		Phase de relaxation
	Vitesse de rotation du piston d'injection (tr/min)	Durée (s)	Durée (s)
<b>SBR</b>	50	60	0
<b>NR</b>	50	500	300

Fig.II.6. Conditions d'essais pour les deux matériaux (SBR et NR)

### II.2.3. Méthode de dépouillement

Comme précisé plus haut, les mesures obtenues sont celles du débit  $Q$  et de la pression mesurée, appelée perte de charge et notée  $\Delta P$ . Ces deux mesures permettent de déterminer la viscosité à la paroi définie comme le rapport de la contrainte à la paroi et du taux de cisaillement. Ces deux grandeurs sont définies à partir des grandeurs mesurées ( $Q$  et  $\Delta P$ ) comme suit :

$$\tau_p = R_c \frac{\Delta P}{2L_c} \quad (\text{Eq.II.3})$$

et

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4Q}{\pi R_c^3} \quad (\text{Eq.II.4})$$

où  $\tau_p$  est la contrainte à la paroi,  $R_c$  le rayon du capillaire,  $L_c$  la longueur du capillaire et  $\dot{\gamma}_a$  le taux de cisaillement apparent.

Cependant, le rhéomètre capillaire permettant d'accéder uniquement à la pression totale d'extrusion (un seul capteur peut être installé dans le fourreau en amont de la filière), on introduit des corrections (lors du dépouillement des données) pour tenir compte des composantes d'entrée et de sortie. Ces corrections (corrections de Bagley) supposent qu'un certain nombre de conditions soient remplies :

- Ecoulement incompressible, isotherme et établi ;
- Produit homogène ;
- Pas de glissement à la paroi ;
- Pas d'influence de la pression sur la viscosité.

La correction de Bagley est l'extrapolation du graphe linéaire de la pression totale d'extrusion en fonction du rapport L/R à vitesse constante (Fig.II.11). On peut ainsi exprimer l'accroissement effectif de la longueur en terme de rayon de filière et obtenir un facteur empirique de correction. La longueur effective du capillaire est alors  $L+e^*$  où e est le terme de la correction de Bagley.

Pour déterminer ce terme correctif, il est nécessaire d'utiliser plusieurs filières de rapport L/D différents.

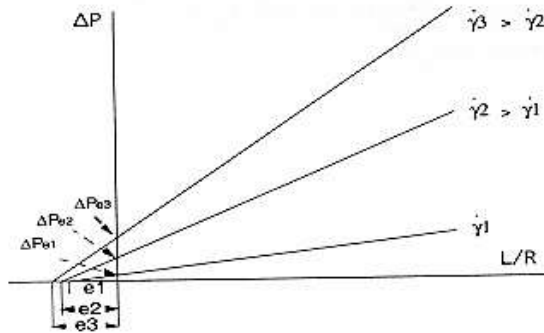


Figure II.11. Principe de la correction de Bagley

Cette valeur e permet de corriger la pression mesurée (ou la longueur de la filière) afin d'obtenir les valeurs réelles de contrainte, sachant qu'avec ce terme correctif, on obtient :

$$\tau_p = \frac{\Delta P}{2 \left( \frac{L}{R} + e \right)} \quad (\text{Eq.II.5})$$

où  $\tau_p$  est la contrainte réelle ;  $\Delta P$  la perte de charge totale mesurée ; et L, R les longueur et rayon du capillaire.

D'un point de vue pratique, la correction de Bagley s'effectue de la façon suivante (Fig.II.12). On trace, pour chaque taux de cisaillement, l'évolution de la pression en fonction du rapport L/D. On obtient alors des droites dont la pente vaut quatre fois la contrainte réelle à la paroi,  $4 \tau_p$ .

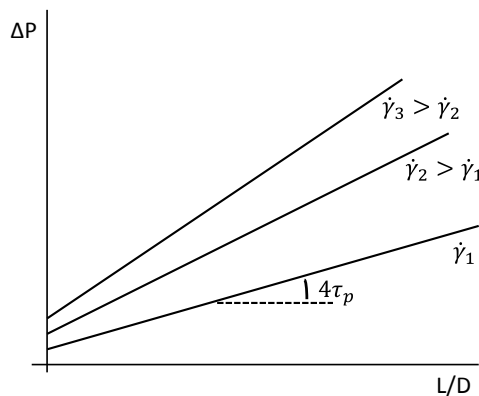


Fig.II.12. Détermination (pratique) de la contrainte à la paroi

La correction de Rabinovitch est une correction apportée au gradient de vitesse apparent afin d'obtenir la vitesse de cisaillement réelle à la paroi. Cette correction est due au fait que les polymères (élastomères et élastomères chargés) sont des matériaux ayant un comportement non linéaire.

On montre que la correction à apporter dans le cas d'un capillaire cylindrique est, pour chaque point de mesure :

$$\dot{\gamma}_{réel} = \frac{3m + 1}{4m} \dot{\gamma}_{app} \quad (\text{Eq.II.6})$$

avec

$$m = \frac{\partial \log(\tau_p)}{\partial \log(\dot{\gamma}_{app})} \quad (\text{Eq.II.7})$$

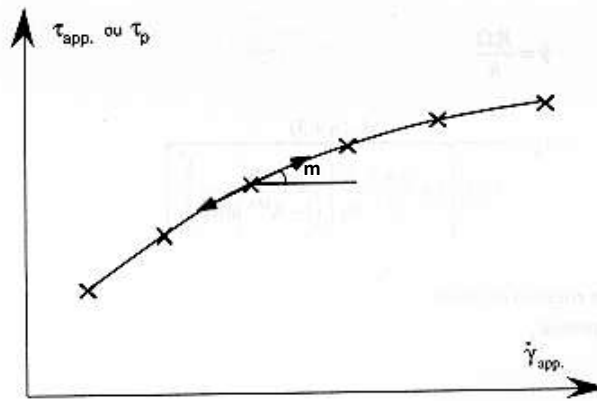


Figure II.13. Principe de la correction de Rabinovitch

$m$ , indice de pseudoplasticité, est déterminé graphiquement à partir des courbes contrainte-taux de cisaillement comme le montre la figure II.13. Dans la pratique,  $m$  varie entre 0,2 et 0,6 pour la plupart des matériaux polymères et il est de l'ordre de 0,1 à 0,3 pour les mélanges de caoutchoucs.

Enfin, la viscosité réelle (en Pa.s) peut être obtenue par le rapport entre la contrainte réelle et le taux de cisaillement réel à la paroi :

$$\eta = \frac{\tau_R}{\dot{\gamma}_{réel}} \quad (\text{Eq.II.8})$$



# CHAPITRE III.

## CARACTÉRISATION RHÉOLOGIQUE DU SBR ET DE SES MÉLANGES

---

<b>III.1. Caractérisation rhéologique du SBR et de ses mélanges .....</b>	<b>103</b>
III.1.1. Caractérisation du SBR pur.....	103
III.1.2. Caractérisation du SBR chargé à 33% en masse en noir de carbone .....	117
III.1.3. Caractérisation des mélanges intermédiaires.....	131
<b>III.2. Comparaison des résultats et étude de l'influence du taux de charges.....</b>	<b>138</b>
III.2.1. Evolution de la contrainte et du taux de cisaillement critiques avec le taux de charges .....	138
III.2.2. Comparaison des vitesses de glissement .....	140
III.2.3. Comparaison des courbes de viscosité .....	141
III.2.4. Définition d'une loi de viscosité générale .....	144
<b>III.3. Conclusion.....</b>	<b>147</b>





### III.1. Caractérisation rhéologique du SBR et de ses mélanges

Dans cette partie, la caractérisation rhéologique en rhéométrie capillaire du SBR pur et de ses mélanges chargés en noir de carbone (à différents taux) est effectuée.

#### III.1.1. Caractérisation du SBR pur

Afin de distinguer les phénomènes dus à la présence de charges de ceux intrinsèques à la matrice SBR, une étude du SBR pur est réalisée en premier. Dans cette partie est donc détaillée la caractérisation rhéologique en rhéométrie capillaire du SBR pur pour la gamme de température de 90°C à 40°C.

##### III.1.1.1 Dépouillement pour chaque température

On présente ici, pour chacune des températures d'essai, le dépouillement réalisé pour l'obtention des courbes d'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement apparent obtenues pour chacun des diamètres utilisés.

##### III.1.1.1.a. Température de 90°C

L'obtention de paliers de pression stables dans le temps (Fig.III.1) permet de confirmer que l'écoulement est établi.

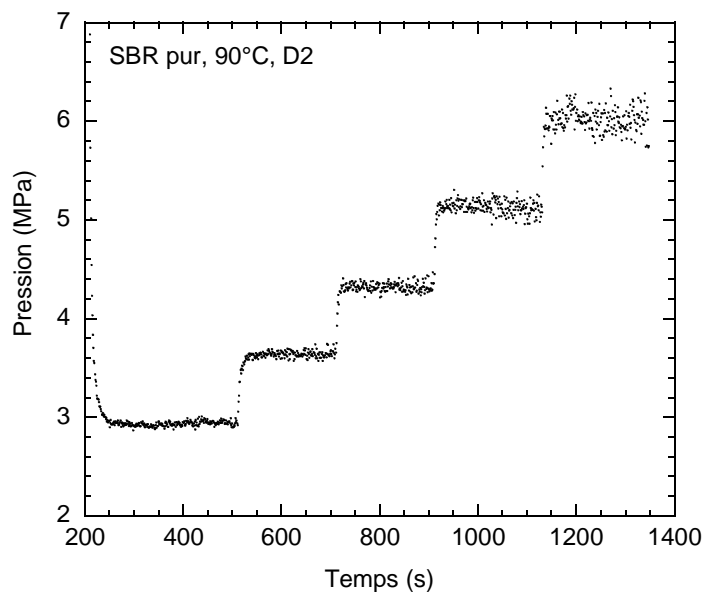


Fig. III.1. Evolution de la pression en fonction du temps (SBR pur,  $T^{\circ} = 90^{\circ}\text{C}$ , D2,  $L/D = 4$ )

Les valeurs des pressions pour les différents rapports L/D et différents diamètres à la température de 90°C sont à la figure III.2.

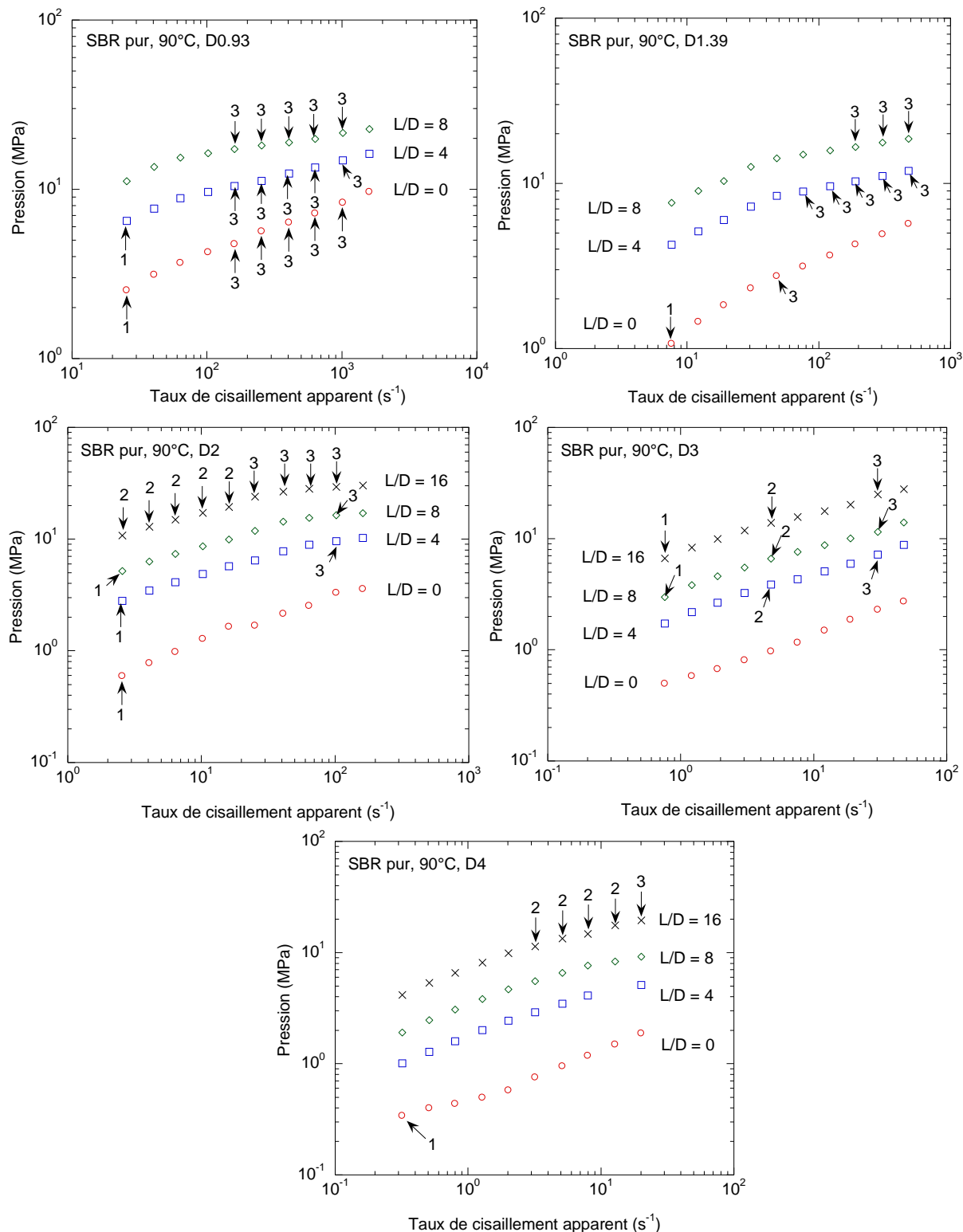


Fig. III.2. Evolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents rapports L/D aux différents diamètres (SBR pur, T=90°C)

Pour tous les diamètres, la pression augmente avec le taux de cisaillement et est d'autant plus grande que la longueur du capillaire est grande. Pour certains diamètres (0,93, 1,39, 2 mm), on remarque un changement de pente pour les longueurs de capillaires différentes de la longueur nulle. Celui-ci a lieu vers un taux de cisaillement apparent d'environ 70 s<sup>-1</sup> pour le diamètre de 2 mm. L'augmentation de pression avec le taux de cisaillement est plus importante pour les taux de cisaillement situés en-dessous de cette

valeur critique que pour ceux situés au-dessus. Ces courbes sont similaires à celles obtenues sur le même type de matériau par Gierlowski et al. (2002).

L'aspect des joncs a été observé et indiqué sur les courbes d'évolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour chacun des diamètres et rapport L/D. Une numérotation a été adoptée pour désigner les différents aspects observés :

- 1 : aspect lisse
- 2 : défaut de surface, de type peau de requin
- 3 : défaut volumique.



90°C, D4, (2) : défaut de peau de requin



90°C, D0,93, (3) : défaut volumique

Malheureusement, l'aspect des joncs n'a pas été clairement défini en tous les points de la courbe de pression, c'est pourquoi pour certains points de pression il n'y a pas de numéro. Cette information reste donc très fragmentaire.

Afin de corriger les effets d'entrée et dans le but de déterminer la contrainte réelle à la paroi, la correction de Bagley est appliquée. Les points expérimentaux sont très correctement alignés (Fig.III.3).

Notons que le coefficient de régression est supérieur ou égal à 0,998.

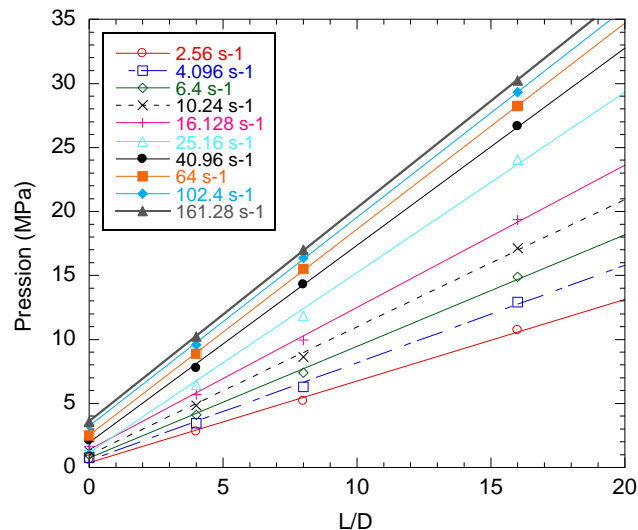


Fig.III.3. Courbes de Bagley (SBR pur,  $T^{\circ} = 90^{\circ}\text{C}$ , D2,  $L/D = 0, 4, 8$  et 16)

La contrainte réelle à la paroi est déterminée à l'aide des pentes des droites correspondant à chaque taux de cisaillement et son évolution est tracée à la Figure III.4.

Une rupture de pente est nettement observée pour les diamètres 0,93, 1,39 et 2 mm, vers le même taux de cisaillement que la rupture de pente observée sur les courbes de pression. Cette rupture de pente

correspond à une contrainte, nommée par la suite contrainte critique «  $\tau_c$  », d'environ **0,36 MPa**. Le matériau change donc de comportement au cours de son écoulement.

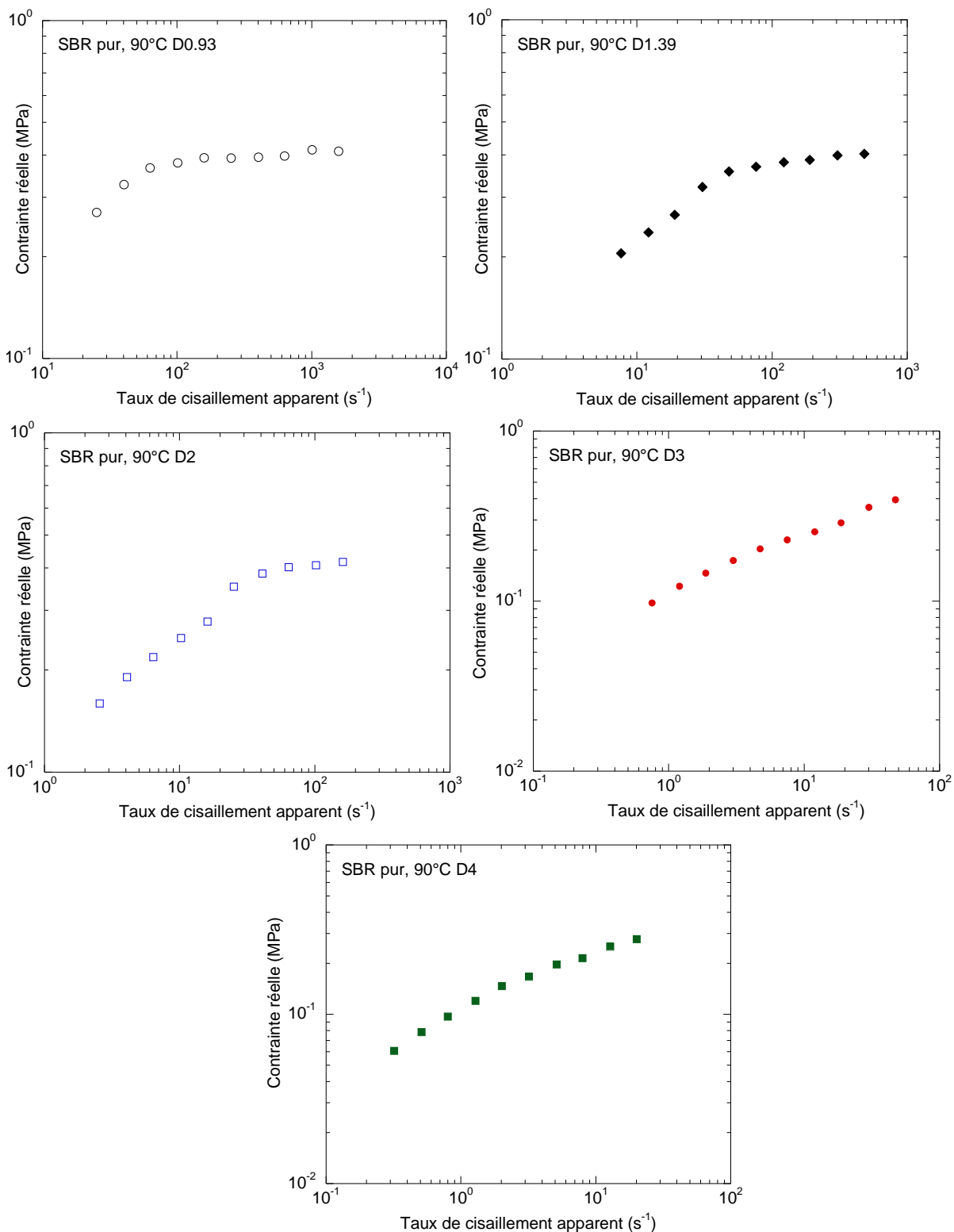


Fig.III.4. Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (SBR pur,  $T^\circ = 90^\circ\text{C}$ )

Si l'on compare les courbes d'écoulement correspondant aux différents diamètres, on obtient une bonne superposition (Fig.III.5). On observe une première branche, correspondant à des conditions d'écoulement apparemment sans glissement (bonne superposition de tous les diamètres). Au-delà de la contrainte critique de 0,36 MPa, la contrainte évolue peu et une sorte de plateau apparaît, se prolongeant jusqu'aux alentours de  $1000 \text{ s}^{-1}$ .

Concernant ce comportement, nous pouvons émettre deux hypothèses différentes. L'une est celle de l'apparition d'un glissement fort à la paroi et la deuxième est celle de l'apparition de défauts volumiques dus aux instabilités amont. Comme nous avons pu le voir dans la partie bibliographique (Chapitre I, §1.1.2), dans le cas des mélanges élastomères, un glissement à la paroi du mélange a souvent lieu. De plus, Gierlowski et al. (2002) avaient observé le même type de comportement sur un SBR pur, avec une dépendance au diamètre des courbes de pression au-delà de la contrainte critique, égale dans leur cas à 0,155 MPa. Ils avaient analysé cette dépendance au diamètre par une existence de glissement pour les contraintes supérieures à la contrainte critique. Dans notre cas, nous n'avons apparemment pas de dépendance en diamètre au-delà de  $\tau_c$ , donc cette hypothèse resterait à confirmer.

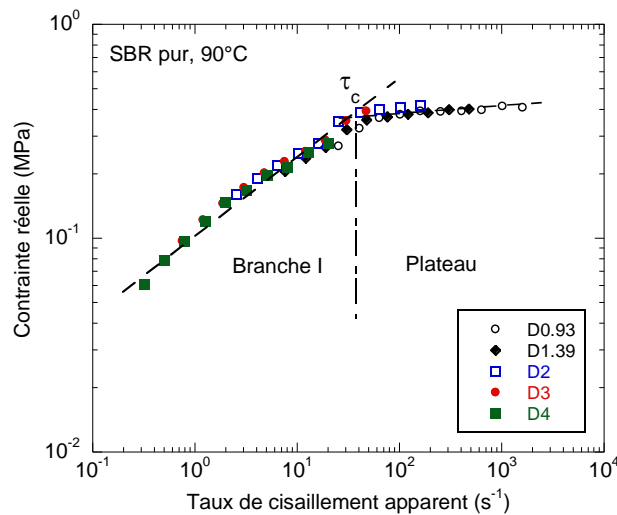


Fig.III.5. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (SBR pur,  $T^{\circ} = 90^{\circ}\text{C}$ )

L'autre hypothèse est l'apparition de défauts volumiques, qui se traduisent également en général par une rupture de pente sur la courbe d'écoulement (Combeaud, 2004 ; Combeaud et al., 2004). En effet, pour les polymères ramifiés, une rupture de pente (sans discontinuité) est généralement observée sur les courbes d'évolution de la pression en fonction du taux de cisaillement (Fig.III.6). Cette rupture est associée à la mise en place d'une instabilité qui a lieu en amont de la contraction, provoquant en sortie un défaut volumique. Notons cependant que, dans notre étude, bien que nous ayons effectivement observé des défauts volumiques, aucun lien entre la rupture de pente et l'apparition des défauts n'a été clairement établi (Fig.III.2).

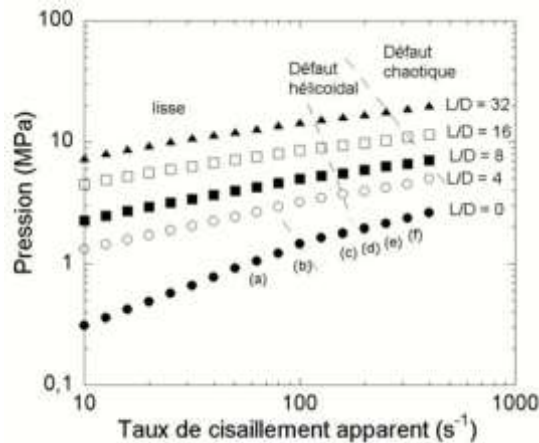


Fig.III.6. Courbes d'écoulement apparentes pour un PS à la température de 200°C (diamètre 1,39 mm) (Combeaud et al., 2004)

La rupture de pente, observée lors l'apparition d'une instabilité amont dans le cas des polymères ramifiés, est d'autant plus marquée que la longueur de capillaire est faible (Fig.III.6). Si l'on regarde les courbes d'écoulements apparentes que l'on a obtenues à la température de 90°C (Fig.III.2), on observe que la rupture de pente est plus importante pour les longueurs différentes de la longueur nulle et inexistante pour la longueur nulle. De plus, nous avons également observé la présence de défauts de surface de type « peau de requin » sur certains échantillons. Dans le cas des polymères ramifiés, ce type de défaut est absent. En effet, les polymères ramifiés ne montrent que des défauts de type volumique. Ces deux observations semblent nous écarter d'un comportement semblable à celui d'un polymère ramifié. Pour les polymères linéaires, on observe généralement une courbe d'écoulement discontinue, composée de deux branches stables (Branche I et Branche II) séparées par une zone instable oscillante (Fig.III.7).

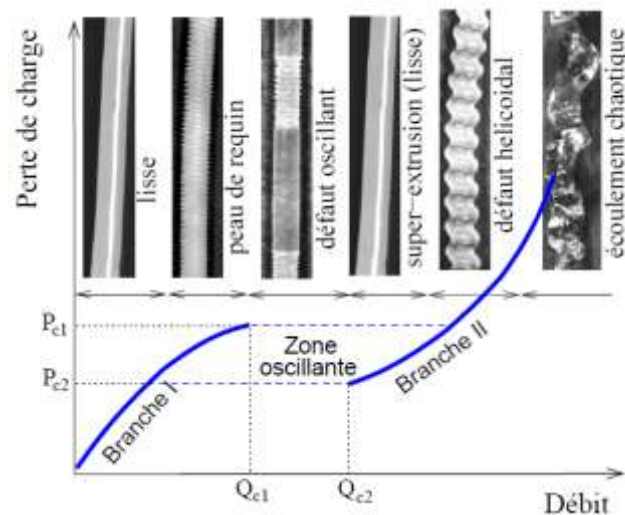


Fig.III.7. Courbe d'écoulement discontinue d'un polyéthylène linéaire et défauts caractéristiques (Robert, 2001)

En Branche I, l'extrudat est d'abord lisse puis présente un défaut de surface de peau de requin. Il est montré, dans la littérature, qu'un glissement faible peut ou non exister dans cette partie. Entre les deux branches se trouve la zone dite oscillante. Dans cette zone, lors de la mesure en rhéométrie capillaire à débit imposé, des oscillations de pressions sont constatées. Pendant ces oscillations de pression, on se déplace alternativement sur les Branches I et II. Dans cette zone, le défaut de l'extrudat présente deux morphologies différentes alternées : un défaut peau de requin correspondant à l'aspect observé en

Branche I et un aspect lisse correspondant à l'aspect observé en Branche II. Enfin, en Branche II, est d'abord observée une zone de super-extrusion, qui correspond à un jonc lisse mais de taille variable, puis des défauts volumiques se mettent en place avec l'augmentation du débit. Il est constaté que l'écoulement dans cette partie (Branche II) est essentiellement dû à un glissement du matériau à la paroi, glissement certainement différent de celui pouvant être observé en Branche I.

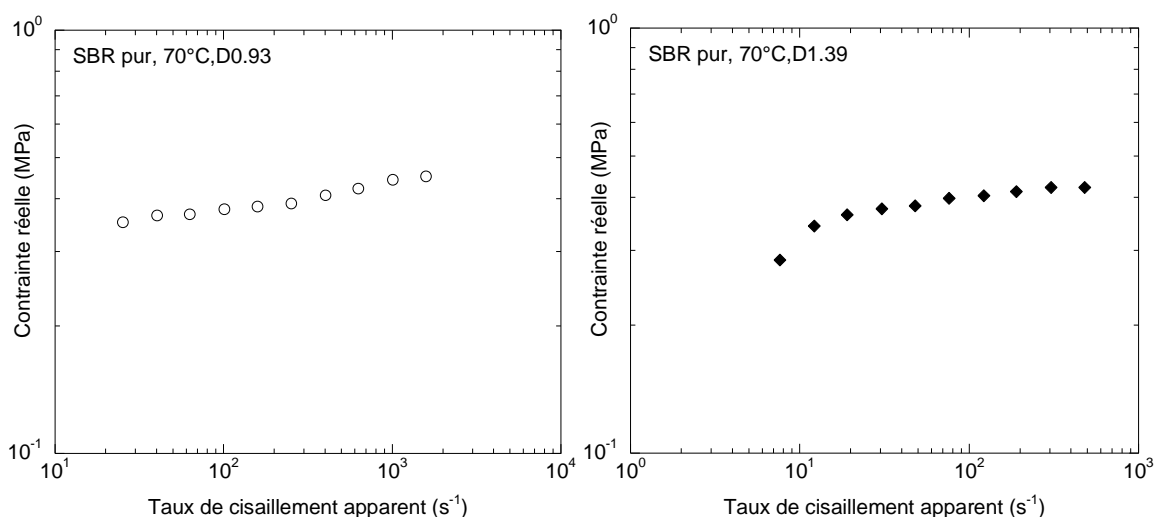
Dans notre cas, l'hypothèse de l'apparition de défauts volumiques (pour expliquer la rupture de pente) n'apparaît donc pas être la bonne hypothèse. Il semblerait donc qu'on ait plutôt affaire à une transition Branche I / Branche II, entre deux branches d'écoulement stables, comme rencontré dans le cas des polymères linéaires (Robert et al., 2004 ; Robert, 2001). On aurait alors affaire à une transition non glissement/glissement fort, comme évoqué plus haut. Ceci sera confirmé par la suite.

Notons cependant qu'aucune zone oscillante n'est observée dans notre cas lors des mesures et qu'aucun défaut de type oscillant n'a été observé. Il semble qu'à la place de la zone oscillante l'on ait un plateau. On sait, d'après la littérature, que certains paramètres, comme la compressibilité du polymère, la masse molaire, la température, jouent un rôle sur l'ampleur de la zone oscillante. Si l'absence de cette zone, pour nos essais, était due à une incompressibilité du matériau de notre étude, la courbe d'écoulement serait alors uniquement constituée des branches I et II et l'on n'aurait pas de plateau.

#### III.1.1.1.b. Température de 70°C

Les valeurs et courbes de pression pour les différents diamètres et rapports L/D pour la température de 70°C sont en Annexes III.2.1 et III.2.2. La Figure III.8 montre les courbes de contraintes obtenues après corrections de Bagley. De même que pour la température de 90°C, une rupture de pente est observée, mais pour un taux de cisaillement d'environ  $12 \text{ s}^{-1}$ , soit pour une valeur inférieure à celle obtenue à 90°C. **Cette rupture a lieu pour le même niveau de contrainte que celui à 90°C, soit 0,36 MPa.**

Comme à 90°C, la comparaison des différents diamètres montre une superposition correcte (Fig.III.9). On ne distingue pas d'effet de diamètre, ni réellement de remontée de contrainte correspondant à une Branche II.



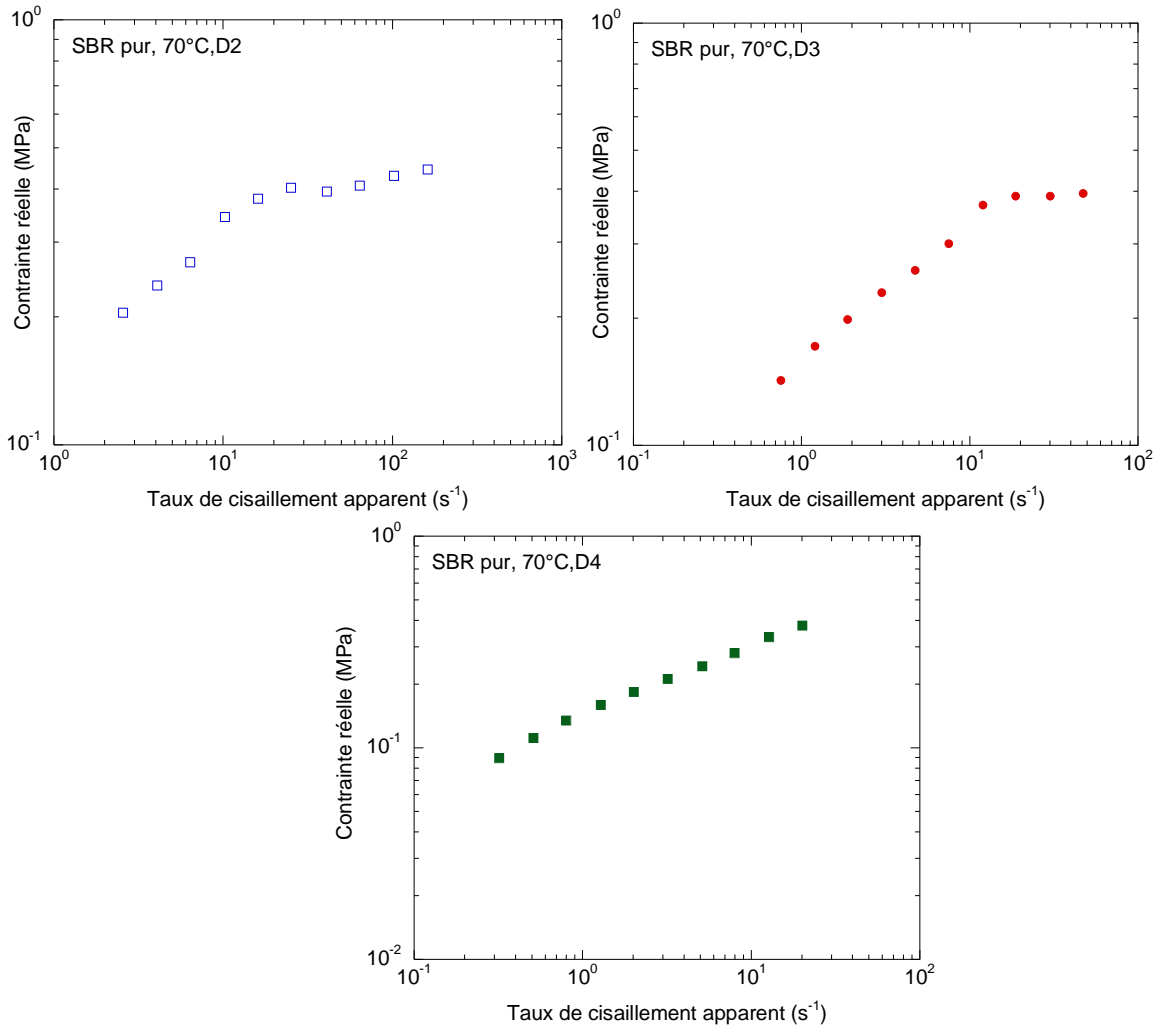


Fig.III.8. Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (SBR pur, T° = 70°C)

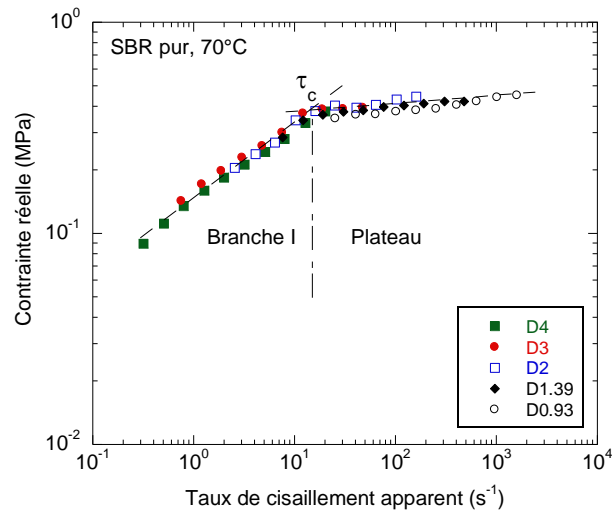


Fig.III.9. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (SBR pur, T°= 70°C)



### III.1.1.1.c. Température de 50°C

Les valeurs et courbes de pression pour les différents diamètres et rapports L/D pour la température de 50°C sont en Annexes III.3.1 et III.3.2. Les courbes de contraintes pour les différents diamètres sont données en Annexe III.3.3. Nous pouvons faire les mêmes observations que celles faites pour la température de 70°C. Seul le taux de cisaillement pour lequel a lieu la rupture de pente change et vaut environ  $4 \text{ s}^{-1}$ .

Ici aussi, la superposition des différents diamètres rend la rupture de pente plus visible (Fig.III.10). Tout comme précédemment, aucun effet du diamètre n'est observé. La contrainte critique est toujours égale à 0,36 MPa.

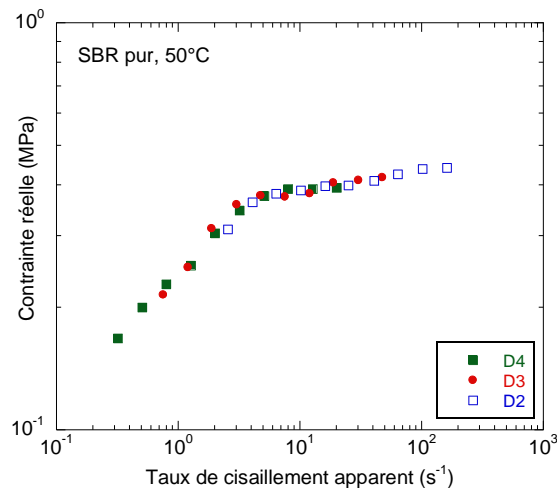


Fig.III.10. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (SBR pur,  $T^{\circ}=50^{\circ}\text{C}$ )

### III.1.1.1.d. Température de 40°C

Les valeurs et courbes de pression pour les différents diamètres et rapports L/D pour la température de 40°C sont en Annexes III.4.1 et III.4.2. Les courbes de contraintes pour les différents diamètres sont données en Annexe III.4.3.

A ces températures, pour éviter des pressions trop élevées, on se limite à des capillaires de diamètre supérieur à 2 mm. Une rupture de pente a lieu pour une contrainte d'environ 0,37 MPa et un taux de cisaillement d'environ  $2,5 \text{ s}^{-1}$ , avec là aussi une bonne superposition des différents diamètres (Fig.III.11). Pour le diamètre 2 mm, on observe une remontée de contrainte vers  $20 \text{ s}^{-1}$ , qui pourrait correspondre à la Branche II évoquée précédemment.

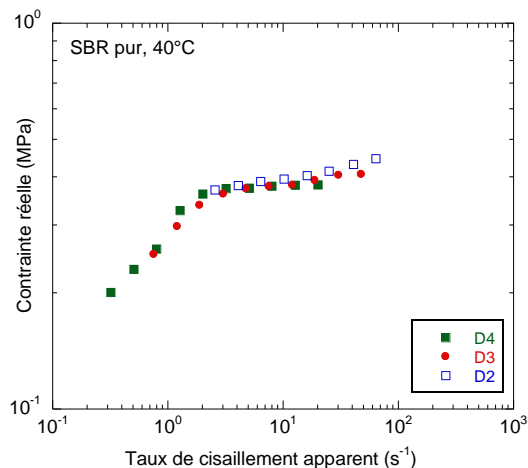


Fig.III.11. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (SBR pur,  $T^{\circ} = 40^{\circ}\text{C}$ )

### III.1.1.2 Etude de l'effet de la température

Pour caractériser l'effet de la température, les courbes d'écoulement obtenues précédemment pour chaque température sont superposées (Fig.III.12).

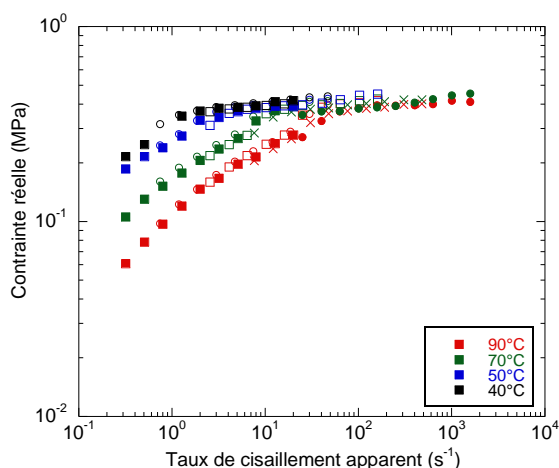


Fig.III.12. Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différentes températures d'essai (SBR pur) (symboles : ■ = D4, ○ = D3, □ = D2, X = D1.39, ● = D0,93)

Plus la température diminue, plus la contrainte, pour un même taux de cisaillement, est importante. Ceci est dû au fait que le matériau devient plus visqueux. La transition est atteinte, pour chacune des températures, pour approximativement la même valeur de contrainte critique. Elle est cependant atteinte pour des taux de cisaillement d'autant plus faibles que la température est basse (Tableau III.1). On nommera par la suite « taux de cisaillement apparent critique », noté  $\dot{\gamma}_c$ , le taux de cisaillement pour lequel est atteinte la contrainte critique.

Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	Taux de cisaillement critique ( $\text{s}^{-1}$ )
90	50
70	12
50	4
40	2,5

Tableau III.1. Valeurs du taux de cisaillement critique pour les différentes températures d'essai

Une superposition temps-température est réalisée afin d’obtenir le comportement thermodépendant du SBR pur (Fig.III.13). Le principe de superposition temps-température (Ferry, 1980) consiste à effectuer un glissement sur le taux de cisaillement, d’un facteur  $a_T$ , appelé facteur de glissement, pour amener chaque courbe sur la courbe de référence. La courbe à la température de 70°C est celle prise comme courbe de référence. On constate que le principe de superposition temps-température s’applique correctement sur toute la gamme de cisaillement, aussi bien avant qu’après la contrainte critique.

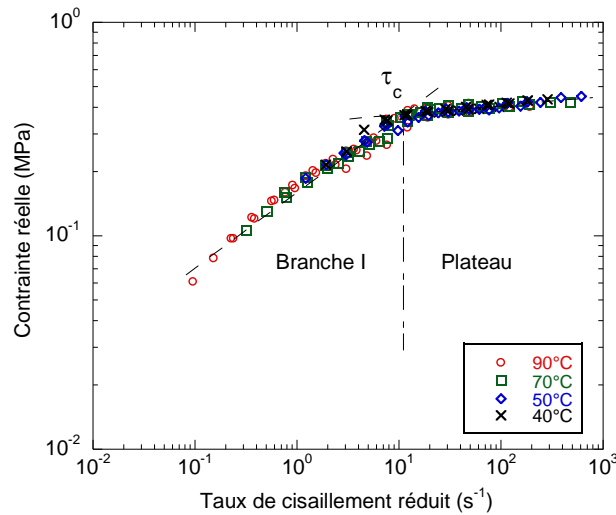


Fig.III.13. Principe de superposition temps-température appliqué aux courbes d’évolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent (SBR pur,  $T_{ref} = 70^\circ\text{C}$ )

Bien sûr, cette superposition peut se faire sur l’ensemble des résultats, comme ci-dessus, ou bien diamètre par diamètre. Comme la superposition des courbes de contraintes à une température pour différents diamètres n’est pas toujours parfaite, cela entraîne une certaine dispersion sur les coefficients de glissement  $a_T$ . Ces valeurs sont données Tableau III.2.

Température (°C)	Facteur de glissement $a_T$
90	0,23 – 0,42
70	1
50	2,7 – 4,2
40	4,5 – 6,7

Tableau III.2. Valeurs du coefficient de glissement ( $a_T$ ) pour les différentes températures d’essai

La thermodépendance du coefficient de glissement  $a_T$  peut être définie par une loi d’Arrhénius (Fig.III.14):

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

où

- $E$  est l’énergie d’activation (J/mol)
- $R$  est la constante des gaz parfaits (J/mol/K)
- $T_{ref}$  est la température de référence (K).

Pour le tracé de l'évolution de  $a_T$  en fonction de l'inverse de la température, les valeurs suivantes ont été choisies :

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

Tableau III.3. Valeurs du coefficient de glissement ( $a_T$ ) pour les différentes températures d'essai choisies pour le tracé de l'évolution de  $a_T$  en fonction de l'inverse de la température

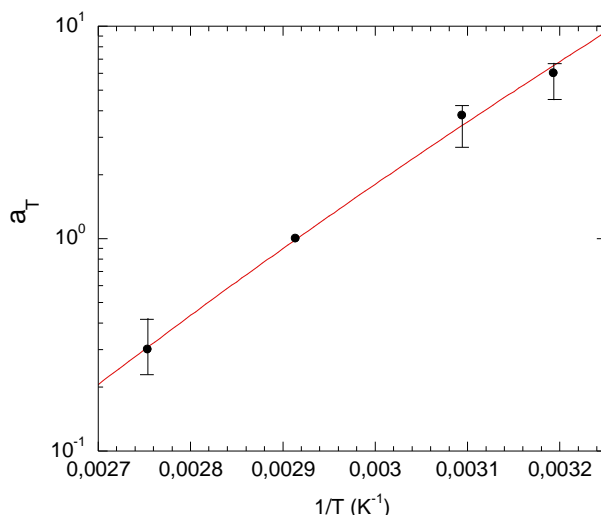


Fig.III.14. Evolution du coefficient de glissement avec l'inverse de la température (SBR pur)

La valeur d'énergie d'activation trouvée vaut 57 700 J/mol. Selon Leblanc (1996), pour un SBR pur, l'énergie d'activation est comprise entre 33 000 et 42 000 J/mol. Avec les valeurs des coefficients de glissement utilisés par Mongruel et Cartault (2006) pour un autre SBR, on obtient une valeur d'énergie d'activation d'environ 44 250 J/mol.

Comme le montre la Figure III.13, le changement de régime d'écoulement se passe à une contrainte critique indépendante de la température ( $\tau_c = 0,36 \pm 0,02$  MPa). Par contre, et comme on l'a vu Figure III.12, le taux de cisaillement critique est très thermodépendant. On peut lui aussi l'exprimer à partir de la même loi d'Arrhénius :

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

avec  $\dot{\gamma}_{c0} = 12 \text{ s}^{-1}$  et  $T_{ref} = 343 \text{ K}$  (70°C).

Ceci nous permet de prédire la valeur du taux de cisaillement critique quelle que soit la température.

Par exemple, on peut prédire une valeur de  $1 \text{ s}^{-1}$  pour la température de 30°C, à laquelle nous n'avons pas effectué de mesures.

### III.1.1.3 Courbe de viscosité

La courbe maîtresse de la Figure III.13 va nous servir à déterminer le comportement visqueux du SBR pur jusqu'à la valeur de  $\tau_c$ . Après avoir effectué les corrections de Rabinowitsch pour corriger le taux de cisaillement apparent, nous pouvons tracer la courbe de viscosité (Fig.III.15). Notons qu'en Branche I, la correction de Rabinowitsch est applicable car nous ne sommes pas en présence de glissement à la paroi.

En première approximation, on peut utiliser la loi puissance (Eq.III.3) pour décrire l'évolution de la viscosité, car elle permet d'obtenir de façon assez simple les valeurs de consistance et d'indice de pseudoplasticité.

$$\eta = K\dot{\gamma}^{m-1} \quad (\text{Eq.III.3})$$

où  $\eta$  : viscosité (Pa.s)  
 $K$  : consistance (Pa.s<sup>m</sup>)  
 $m$  : indice de pseudoplasticité

On obtient ici  $m = 0,365$  et  $K = 124\,000$  Pa.s<sup>m</sup>. La consistance varie avec la température suivant une loi d'Arrhénius :

$$K(T) = K_0 \cdot \exp\left[\frac{mE}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (\text{Eq.III.4})$$

avec  $K_0 = 124\,000$  Pa.s<sup>m</sup> à  $T_{ref} = 343$  K.

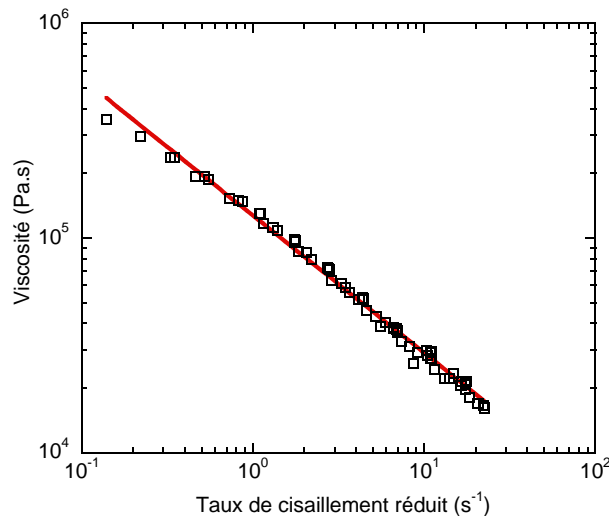


Fig.III.15. Courbe de viscosité à 70°C (obtenue avec la superposition temps-température) et ajustement en loi puissance (SBR pur)

Cependant, comme on peut le voir figure III.15, la loi-puissance n'est pas très précise à bas taux de cisaillement. On choisit donc la loi de Carreau-Yasuda (Eq.III.5) pour une plus grande précision dans le lissage (Fig.III.16) :

$$\eta = \eta_0 [1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{-\frac{m-1}{a}} \quad (\text{Eq.III.5})$$

où  $\eta_0$  : viscosité du plateau newtonien à faible taux de cisaillement (Pa.s),  
 $\lambda$  : temps caractéristique (s),  
 $a$  : paramètre de Yasuda.

On obtient, pour le SBR pur, les paramètres suivants :  $\eta_0 = 2,5 \cdot 10^6$  Pa.s ;  $\lambda = 10,5$  s ;  $a = 0,36$  et  $m = 0,13$ .

Dans cette loi, ce sont les paramètres  $\eta_0$  et  $\lambda$  qui dépendent de la température au travers de la loi d'Arrhénius.

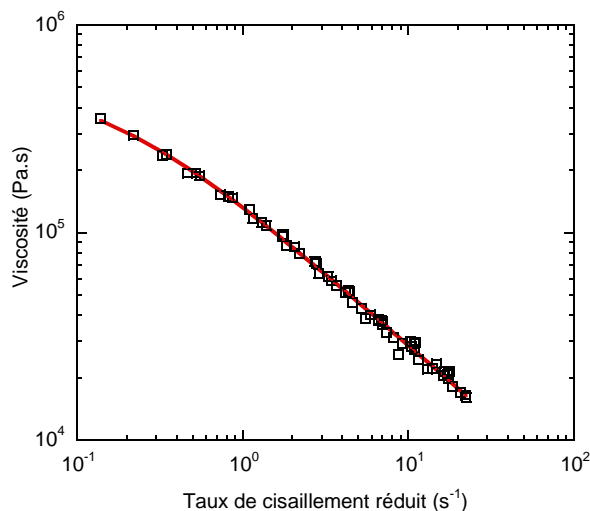


Fig.III.16. Courbe de viscosité à 70°C (obtenue avec la superposition temps-température) et ajustement avec la loi de Carreau-Yasuda (SBR pur)

Mongruel et et Cartault (2006) obtiennent la courbe viscosité suivante à la température de référence de 100 °C :

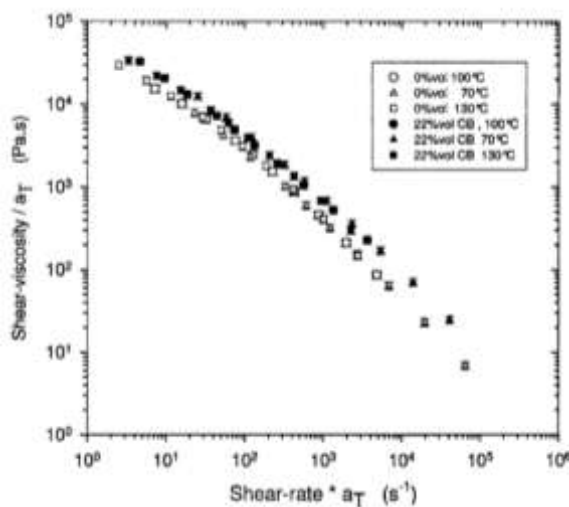


Fig.III.17. Courbe de viscosité à 100°C pour différents mélanges SBR/noir de carbone obtenue par une superposition temps-température ( $a_T(70^\circ\text{C}) = 4$  et  $a_T(130^\circ\text{C}) = 0,4$ ) (Mongruel et Cartault, 2006)

En reconstituant une partie de leur courbe (en relevant quelques points) pour le SBR pur et en appliquant le coefficient de glissement défini à la température de 70°C ( $a_T = 4$ ), il est possible de déterminer la courbe de viscosité obtenue à 70°C. On compare ensuite cette courbe à nos résultats (Fig.III.18).

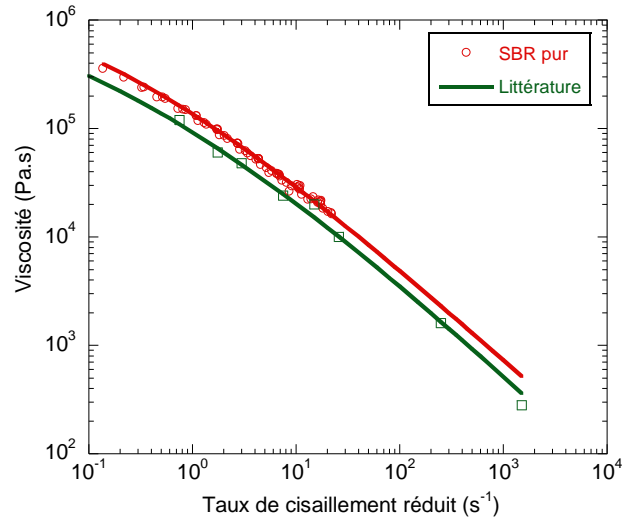


Fig.III.18. Comparaison des courbes de viscosité

Les comportements sont similaires. Les différences entre nos résultats et ceux de la littérature peuvent s’expliquer par le matériau. En effet, Mongruel et Cartault (2006) n’ont pas utilisé le même grade que celui utilisé dans notre étude.

### III.1.2. Caractérisation du SBR chargé à 33% en masse en noir de carbone

Après avoir caractérisé le SBR pur, nous caractérisons le mélange SBR/noir de carbone à 33 % en masse, nommé mélange 1 par la suite. Ce mélange est celui qui est utilisé dans les applications finales dans l’industrie du pneumatique.

#### III.1.2.1 Dépouillement pour chaque température

La même démarche de dépouillement des données que celle appliquée au SBR pur est ici appliquée au SBR chargé.

##### III.1.2.1.a. Température de 90°C

Un exemple d’enregistrement de pression pour le diamètre 3 mm est indiqué Figure III.19.

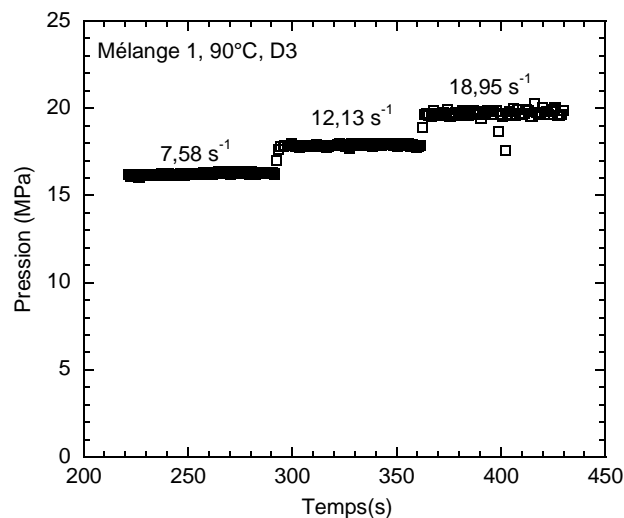


Fig.III.19. Evolution de la pression en fonction du temps (Mélange 1,  $T^{\circ} = 90^{\circ}\text{C}$ , D3,  $L/D = 8$ )

Les valeurs et les courbes de pression pour les différents diamètres et rapports L/D pour la température de 90°C sont en Annexes III.5.1 et III.5.2. De même que pour le SBR pur, les corrections de Bagley sont relativement bien alignées (Fig.III.20). Notons que le coefficient de régression est supérieur ou égal à 0,999. La contrainte réelle à la paroi est alors déterminée et tracée en fonction du taux de cisaillement apparent (Fig.III.21).

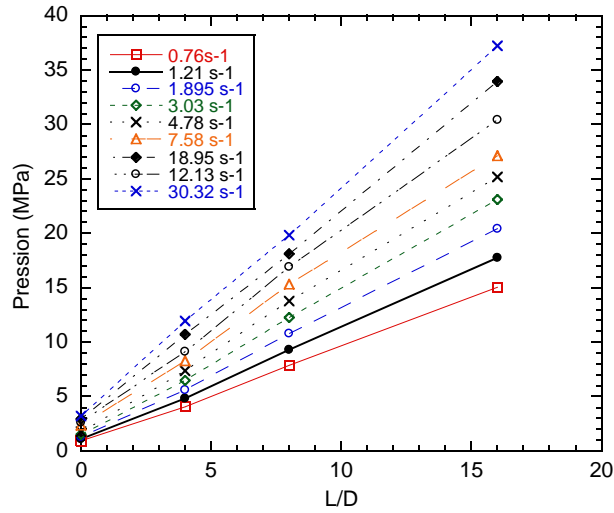
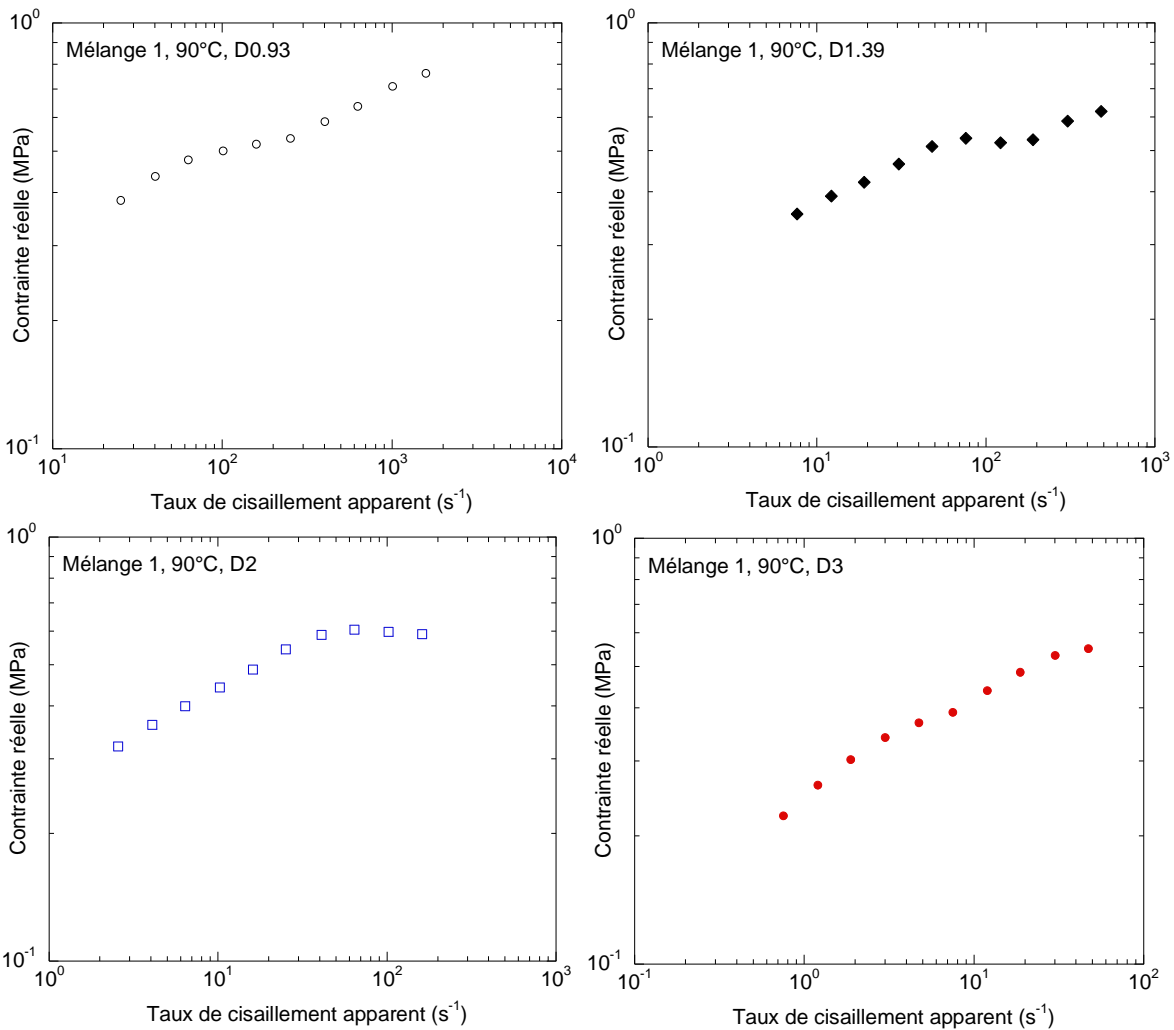


Fig. III.20. Courbes de Bagley (Mélange 1,  $T^\circ = 90^\circ\text{C}$ , D3,  $L/D = 0, 4, 8$  et  $16$ )





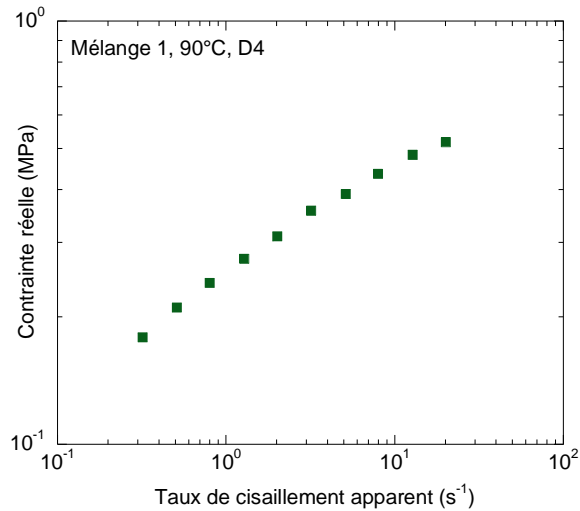


Fig.III.21. Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (Mélange 1,  $T^{\circ} = 90^{\circ}\text{C}$ )

L'évolution est plus claire que celle obtenue avec le SBR pur. Une rupture de pente est aussi observée pour une contrainte d'environ **0,56 MPa** (pour les diamètres 0,93 ; 1,39 et 2 mm), suivie d'un plateau et d'une réaugmentation de la contrainte (Branche II, visible sur 0,93 et 1,39 mm). Cela confirmerait que la transition observée sur le SBR pur était bien attribuable au glissement. On distingue donc a priori **trois zones différentes**. Le premier changement de pente et donc de comportement du matériau se situe à un niveau de cisaillement d'environ  $41 \text{ s}^{-1}$  (pour la température d'essai de  $90^{\circ}\text{C}$ ).

La superposition des courbes à différents diamètres est indiquée Figure III.22. Elle montre bien l'existence d'une courbe d'écoulement à deux branches séparées par un plateau. Le plateau semble apparaître pour des valeurs de contraintes critiques différentes selon le diamètre utilisé. En effet, pour le diamètre de 2 mm, le plateau apparaît pour une contrainte critique de 0,57 MPa, alors qu'il apparaît pour une contrainte de 0,53 MPa pour les diamètres de 0,93 et 1,39 mm. De plus, les courbes de contrainte réelle pour les diamètres de 0,93 et 1,39 mm ne se superposent pas aux courbes obtenues avec les autres diamètres (de 2, 3 et 4 mm), ces dernières étant bien superposées.

Deux hypothèses sont alors possibles quant à ce décalage. La première est que la caractérisation ait été faite à une température supérieure à celle de  $90^{\circ}\text{C}$  (existence d'un auto-échauffement important), la deuxième étant celle de la présence d'un glissement. Afin de vérifier l'hypothèse d'un effet de la température, nous appliquons le principe de superposition temps-température afin de faire revenir ces courbes décalées sur les autres et, par la loi d'Arrhenius déterminée dans la suite (§ III.1.2.2), de remonter à la température. Nous obtenons un écart de température entre la température pour laquelle ces courbes se recalent sur les autres et la température d'essai de  $90^{\circ}\text{C}$  de plus de  $10^{\circ}\text{C}$ . Cet échauffement important aurait certainement été constaté lors des mesures. Concernant l'effet de la température, nous pouvons aussi calculer l'échauffement du matériau lors de son écoulement dans le capillaire, en condition adiabatique, à l'aide de la formule suivante :

$$\Delta T = \frac{\Delta P}{\rho c_p} \quad (\text{Eq.III.6})$$

avec  $\Delta P$  la perte de charge,  $\rho$  la masse volumique ( $1,089 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) et  $c_p$  la chaleur massique ( $1,3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ ).

En prenant les pertes de charges maximales (obtenues pour les diamètres de 0,93 et 1,39 mm), on obtient un échauffement de +26,5°C et de +20,5°C respectivement pour les diamètres de 0,93 et 1,39 mm. En effectuant cette analyse pour chacun des points de pression, et tous les L/D, on remarque, à taux de cisaillement fixe, un léger écart de température entre les différentes longueurs. Cependant les régressions de la correction de Bagley sont bonnes (supérieures à 0,998), ce qui va à l'encontre de l'hypothèse d'un effet de la température pour le décalage observé. On peut donc imaginer que ce décalage est dû à la présence d'un glissement faible en Branche I, suivi d'un glissement fort en Branche II. Une analyse en terme de glissement sera effectuée dans la suite. Ce type de résultat (glissement faible en Branche I/glissement fort en Branche II) a déjà été signalé par Gierlowski et al. (2002) sur des SBR chargés en silice (Fig.III.23).

Les diamètres de 0,93 et 1,39 mm ne seront donc pas utilisés dans les dépouillements suivants et une étude spécifique (relative au glissement) sera présentée ultérieurement (§III.1.2.4).

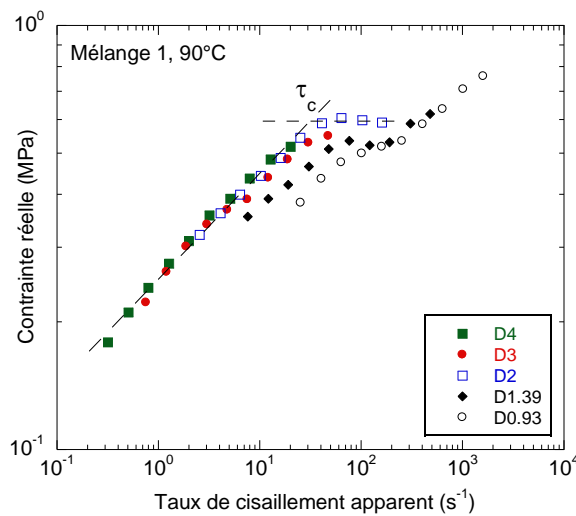


Fig.III.22. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (Mélange 1, T° = 90°C)

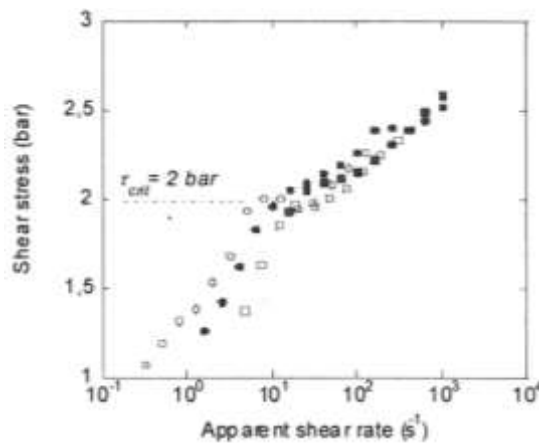


Fig.III.23. Evolution de la contrainte avec le taux de cisaillement apparent pour un mélange SBR chargé silice à la température de 100°C (○ D = 4 mm, ● D = 2 mm, □ D = 1.39 mm, ■ D = 0,93 mm) (Gierlowski et al., 2002)

**III.1.2.1.b. Température de 70°C**

Les valeurs et les courbes de pression pour les différents diamètres et rapports L/D pour la température de 70°C sont en Annexes III.6.1 et III.6.2.

De même qu'à la température de 90°C, le comportement en trois zones se retrouve pour la température de 70°C (pour les diamètres 1,39 ; 2 et 3 mm) (Fig.III.24).

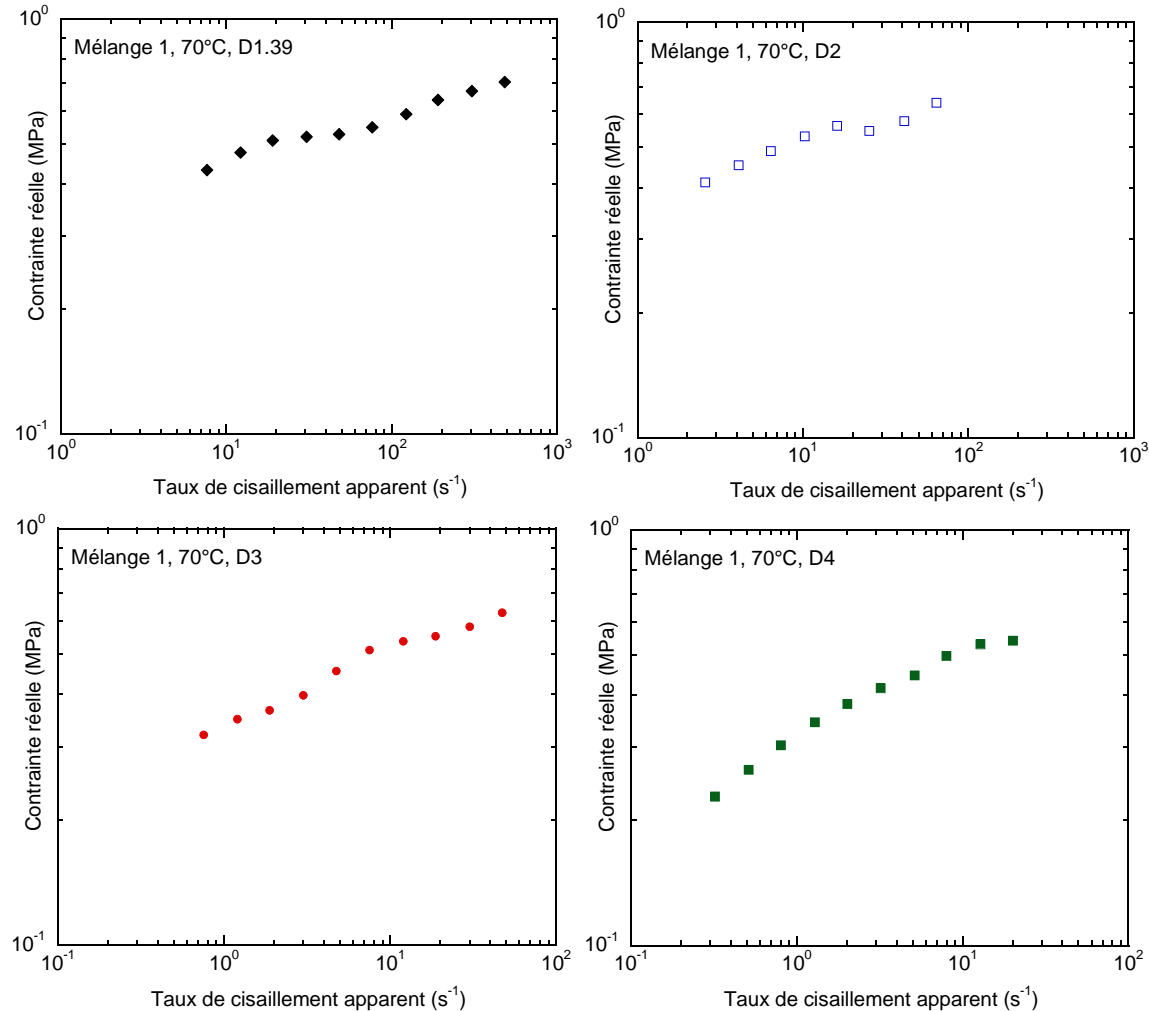


Fig.III.24. Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (Mélange 1, T° = 70°C)

Si l'on considère les courbes à différents diamètres (Fig.III.25), on constate ici aussi que le diamètre 1,39 mm est décalé par rapport aux autres, qui eux se superposent très correctement. De même qu'à 90°C, l'hypothèse d'un effet de la température est vérifiée à l'aide du principe de superposition temps-température. Tout comme à 90°C, ce décalage serait dû à un écart de plus de 10°C, cette hypothèse n'est donc pas la bonne, et il semble donc de nouveau que ce soit un effet du glissement. De plus, on voit aussi apparaître en Branche II un effet du diamètre, qui confirmerait la présence d'un glissement fort. Une étude relative à la quantification du phénomène de glissement est effectuée plus loin (§ III.1.2.4).

Le plateau apparaît ici pour la même contrainte critique pour tous les diamètres, qui vaut **0,53 MPa** et se situe à un taux de cisaillement de **9 s<sup>-1</sup>**, inférieur à celui à la température de 90°C.

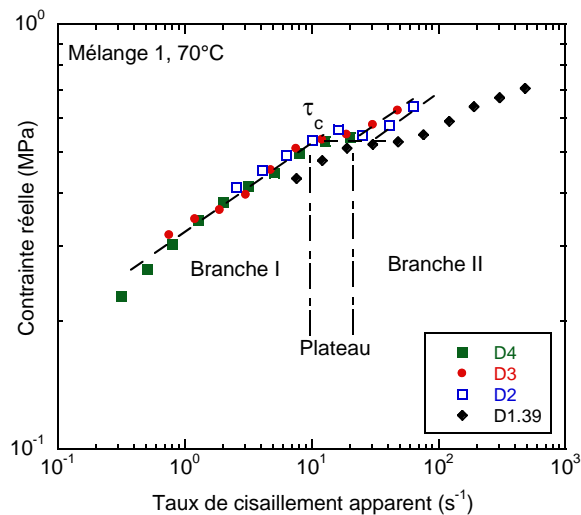


Fig.III.25. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (Mélange 1,  $T^{\circ} = 70^{\circ}\text{C}$ )

**III.1.2.1.c. Température de 50°C**

Les valeurs et les courbes de pression pour les différents diamètres et rapports L/D pour la température de 50°C sont en Annexes III.7.1 et III.7.2. Les courbes de contraintes pour les différents diamètres sont données en Annexe III.7.3.

Nous avons les mêmes formes d'évolution des contraintes pour les différents diamètres (Annexe III.7.3). La superposition des trois diamètres est ici très satisfaisante, y compris en Branche II (Fig.III.26). On voit ici toute la difficulté d'interprétation de ces résultats qui, en raison d'incertitudes de mesure inévitables, peut permettre de tirer des conclusions complètement opposées. La contrainte critique vaut 0,52 MPa, pour un taux de cisaillement critique de  $3 \text{ s}^{-1}$  environ.

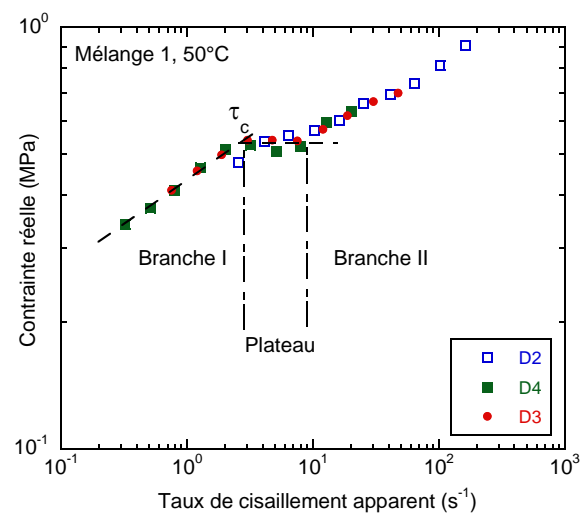


Fig.III.26. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (Mélange 1,  $T^{\circ} = 50^{\circ}\text{C}$ )

**III.1.2.1.d. Température de 40°C**

Les valeurs et les courbes de pression pour les différents diamètres et rapports L/D pour la température de 40°C sont en Annexes III.8.1 et III.8.2. Les courbes de contraintes pour les différents diamètres sont données en Annexe III.8.3.

Compte tenu de la température, on voit ici principalement le plateau et la Branche II (Fig.III.27 et Annexe III.8.3).

Comme précédemment, la superposition des différents diamètres est correcte sur le plateau et la Branche I, et plus délicate à interpréter en Branche II (Fig.III.27).

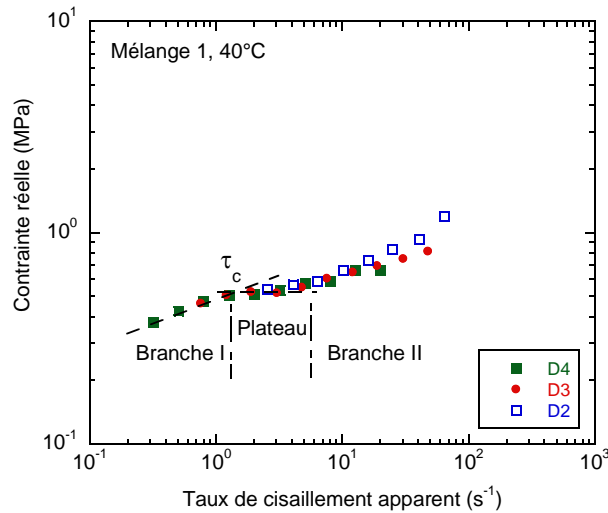


Fig.III.27. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (Mélange 1, T° = 40°C)

**III.1.2.2 Etude de l'effet de la température**

Les courbes de contraintes pour les différents diamètres aux quatre températures sont reportées Figure III.28. A la différence du SBR pur, les résultats sont plus bruités et dispersés, particulièrement après la contrainte critique. De même que pour le SBR pur, la valeur du taux de cisaillement critique est d'autant plus faible que la température est basse (Tableau III.4).

Température (°C)	Taux de cisaillement critique (s <sup>-1</sup> )
90	41
70	9
50	3
40	1

Tableau III.4. Valeurs du taux de cisaillement critique pour les différentes températures d'essai (Mélange 1)

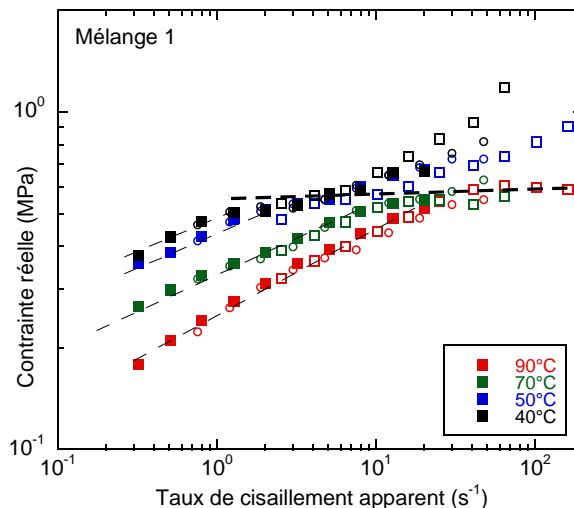


Fig.III.28. Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différentes températures d'essai (Mélange 1) (symboles : ■ = D4, ○ = D3, □ = D2, X = D1.39, ● = D0,93)

Une superposition temps-température a aussi été effectuée pour le SBR chargé. La courbe à la température de 70°C est aussi celle prise comme courbe de référence. De même que pour le SBR pur, le principe de superposition temps-température s'applique sur toute la gamme de cisaillement, avec toujours les mêmes incertitudes sur la Branche II (Fig.III.29).

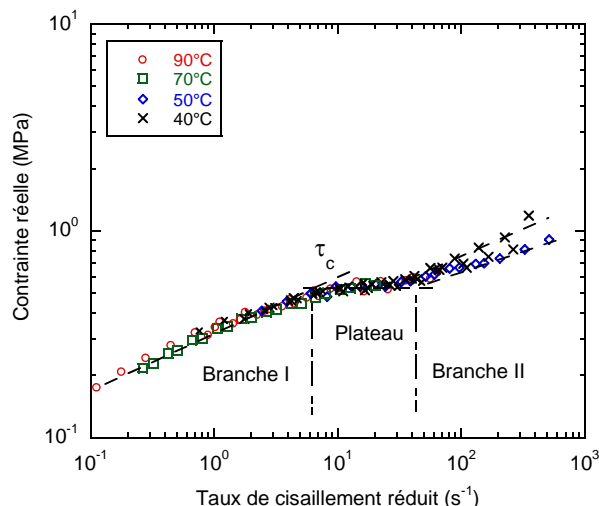


Fig.III.29. Principe de superposition temps-température appliqué aux courbes d'évolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent (Mélange 1,  $T_{ref} = 70^\circ\text{C}$ )

Comme précédemment, les facteurs de glissement diffèrent un peu suivant les diamètres considérés. Ils sont indiqués Tableau III.5.

Température (°C)	Facteur de glissement $a_\tau$
90	0,3 – 0,45
70	1
50	2,8 – 4,5
40	5 – 6,1

Tableau III.5. Valeurs du coefficient de glissement ( $a_\tau$ ) pour les différentes températures d'essai

La loi d'Arrhénius est utilisée pour déterminer l'énergie d'activation. Pour des valeurs du facteur de glissement respectivement de 0,35, 1, 3,2 et 5,5 pour les températures de 90°C, 70°C, 50°C et 40°C, cette

dernière vaut 51 000 J/mol, soit une valeur très proche de celle du SBR pur. Pour un mélange SBR chargé, Karam (1995) obtient une énergie d'activation, proche de celle trouvée ici, de 50 000 J/mol. Mourniac (1991), sur un SBR chargé à 41% en masse en noir de carbone, obtient une énergie d'activation de 55 173 J/mol.

On obtient ici une contrainte critique qui augmente légèrement avec la température (de 0,5 MPa à 40°C à 0,59 MPa à 90°C), avec un taux de cisaillement critique défini par l'équation (III.2) avec  $\dot{\gamma}_{c0} = 9 \text{ s}^{-1}$  à  $T_{ref} = 343 \text{ K}$  (70°C).

### III.1.2.3 Courbe de viscosité

Le principe de superposition temps-température est aussi utilisé pour obtenir la viscosité. De même que pour le SBR pur, on effectue un lissage du comportement du matériau par la loi puissance (Fig.III.30).

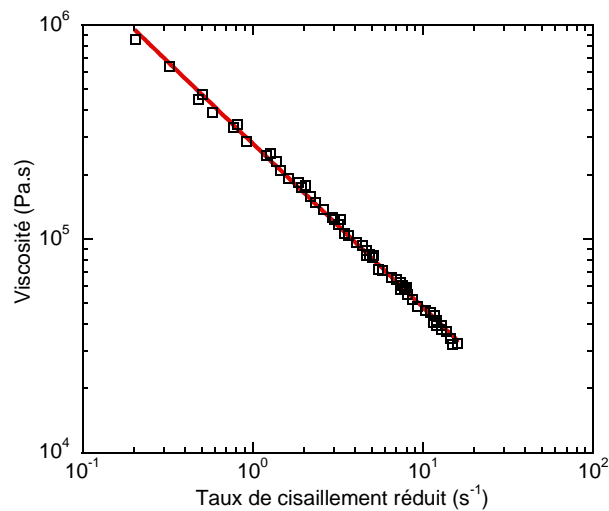


Fig.III.30. Courbe de viscosité à 70°C (obtenue avec la superposition temps-température) ajustée avec une loi puissance (Mélange 1)

Les valeurs de l'indice de pseudoplasticité et de consistance sont respectivement de 0,23 et 283 000 Pa.s<sup>m</sup>. Mourniac (1991), pour un mélange SBR chargé à 41% en masse en noir de carbone, a obtenu les valeurs suivantes pour K et m : 129 900 Pa.s<sup>m</sup> et 0,22. Karam (1995), quant à lui, utilise un modèle de Cross pour lisser la courbe de viscosité obtenue pour un SBR chargé à 33% en masse en noir de carbone. Il obtient des valeurs d'indice de pseudoplasticité et de consistance respectivement de 0,22 et 186 300 Pa.s<sup>m</sup>. White et al. (1987), pour un mélange SBR chargé à 20% en volume en noir de carbone, obtiennent à la température de 100°C un indice de pseudoplasticité de 0,195 et une consistance de 142 000 Pa.s<sup>m</sup>.

On pourrait là aussi utiliser une loi de Carreau-Yasuda, avec les paramètres suivants :  $\eta_0 = 3,7 \cdot 10^6 \text{ Pa.s}$ ;  $\lambda = 29 \text{ s}$ ;  $a = 1,06$  et  $m = 0,24$ .

### III.1.2.4 Approche du glissement à la paroi

Lorsque la courbe d'écoulement présente deux branches nettes, on peut essayer de dépouiller les données pour obtenir les valeurs du glissement sur la Branche II. Les données concernant les différents diamètres sont le plus souvent trop imprécises pour appliquer la méthode de Mooney (1931). En effet, peu de points sont disponibles pour effectuer le dépouillement. C'est pourquoi l'on décide ici d'appliquer la méthodologie suivante. Si l'on suppose que la Branche I correspond à des conditions de non-glissement et la Branche II à du glissement fort, la différence à contrainte fixée des taux de cisaillement sur les Branches I et II permet de calculer une vitesse de glissement (Fig.III.31 et Eq.III.9).

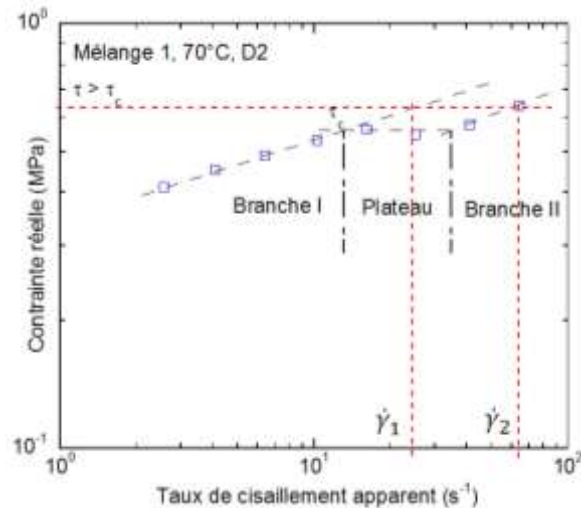


Fig.III.31. Méthode de détermination de la vitesse de glissement (Mélange 1, T° = 70°C, D2)

On postule que le débit total est égal à la somme d'un débit de cisaillement et d'un débit de glissement (Eq.III.7) :

$$Q = Q_{cis} + Q_{glissement} \quad (\text{Eq.III.7})$$

Soit (cf. Chapitre I, §I.1.2.1.b) :

$$\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_1 = \frac{4V_g}{R} \quad (\text{Eq.III.8})$$

D'où :

$$V_g = (\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_1) \frac{R}{4} \quad (\text{Eq.III.9})$$

D'après cette expression,  $V_g$  devrait être une fonction du rayon du capillaire, ce qui n'est pas avéré, même si c'est un résultat que l'on retrouve souvent dans la littérature sur les élastomères (Wiegrefe, 1991 ; Mourniac, 1991). L'exploitation de la courbe contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent s'effectue alors de la manière suivante :

- On effectue un lissage de la courbe en Branche I,
- On effectue un lissage de la courbe en Branche II,
- On calcule, pour les valeurs de contraintes supérieures à  $\tau_c$ , la vitesse de glissement à partir de l'équation III.9.

Notons que cette méthode est très sensible à la qualité de la détermination des Branches I et II. Cependant, dans de nombreux cas, seuls 2 ou 3 points sont disponibles pour obtenir les expressions des branches. La méthode est alors trop imprécise pour donner autre chose que des ordres de grandeurs.

La figure III.32 représente l'évolution de la vitesse de glissement en fonction du rapport « contrainte/contrainte critique » à la température de 70°C, pour les diamètres de 1,39, 2 et 3 mm.



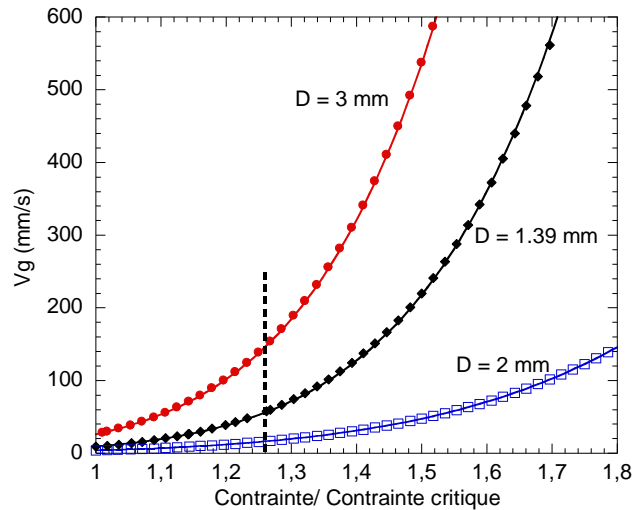


Fig.III.32. Evolution de la vitesse de glissement en fonction du rapport « contrainte/contrainte critique ». Le trait pointillé délimite la zone des valeurs expérimentales (à gauche du trait) de la partie extrapolée (à droite du trait) (Mélange 1, 70°C, D1.39, D2 et D3 mm)

On constate que, dès que l'on dépasse la contrainte critique, la vitesse de glissement devient très importante pour les diamètres de 1,39 et 3 mm, atteignant respectivement 133 mm/s et 340 mm/s pour  $\tau/\tau_c = 1,4$ . Concernant le classement des vitesses de glissement, on remarque que le diamètre de 1,39 mm se situe entre les diamètres de 2 et 3 mm, la vitesse de glissement obtenue pour le diamètre de 2 mm étant bien inférieure. Or, les contraintes étant plus faibles dans les diamètres importants, le diamètre de 3 mm devrait se situer en dessous du diamètre de 2 mm. Ceci vient du dépouillement effectué sur le diamètre de 3 mm et montre que ce type de dépouillement ne peut donner de bons résultats que si l'on a suffisamment de points en Branche II, ce qui est loin d'être le cas.

L'exemple suivant (Fig.III.33) montre l'évolution de la vitesse de glissement à la température de 50°C. On remarque que les vitesses sont plus faibles qu'à 70°C. De même que pour la température de 70°C, le diamètre de 3 mm ne se place pas correctement, encore une fois ceci est certainement dû à l'incertitude sur le dépouillement.

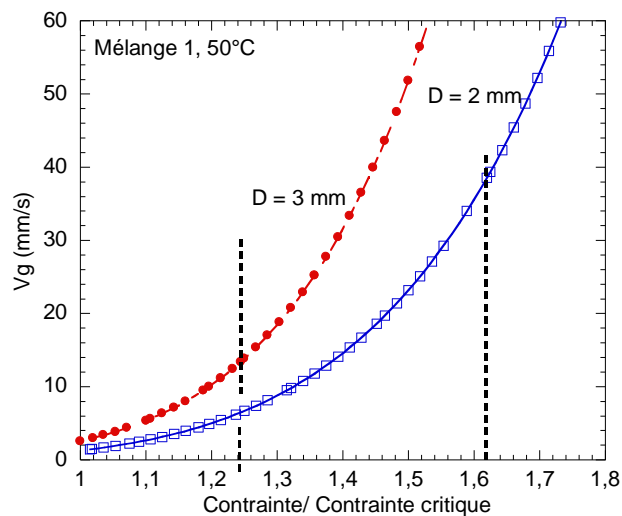


Fig.III.33. Evolution de la vitesse de glissement en fonction du rapport « contrainte/contrainte critique ». Le trait pointillé délimite la zone des valeurs expérimentales (à gauche du trait) de la partie extrapolée (à droite du trait) (Mélange 1, 70°C, D2 et D3 mm)

L'effet de la température peut être étudié (Fig.III.34) tout en gardant à l'esprit qu'il existe une incertitude forte sur ces déterminations.

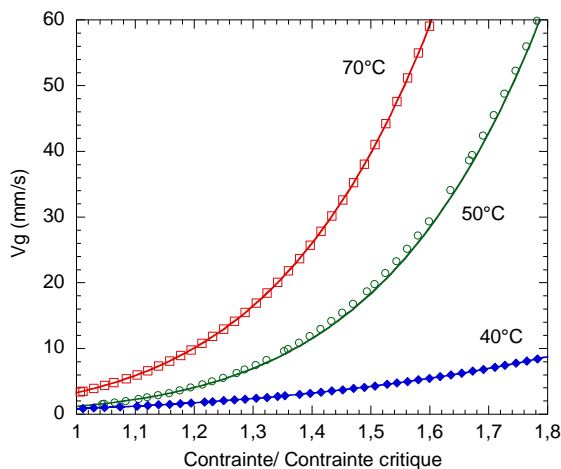


Fig.III.34. Effet de la température sur l'évolution de la vitesse de glissement en fonction du rapport « contrainte/contrainte critique » (Mélange 1, D2)

La figure III.34 montre une évolution de la vitesse de glissement avec la contrainte plus rapide lorsque la température est plus élevée. Ceci a déjà été observé par de nombreux auteurs (Tuner et Moore, 1980 ; Karam, 1995).

Notons que ces résultats ne constituent que des indications sur les conditions de glissement et qu'ils sont trop imprécis pour en tirer de vraies lois comme il l'a été fait par exemple pour la viscosité en Branche I.

Revenons maintenant sur la caractérisation à la température de 90°. Comme dit plus haut, on remarque que les diamètres 0,93 et 1,39 mm se démarquent des autres diamètres (Figure III.22). Nous avons émis, plus haut, deux hypothèses pour tenter d'expliquer ce décalage. La première étant celle d'un effet de la température et la seconde celle d'un glissement à la paroi que l'on peut tenter d'interpréter par la méthode de Mooney (1931). C'est cette deuxième hypothèse qui semble la plus probable. Pour que cette méthode soit applicable, il faut que les courbes soient différenciées et classées par ordre de diamètre croissant. En regardant de près les données en Branche I, on s'aperçoit que le diamètre 2 mm ne satisfait pas à cette condition. Nous le retirons donc pour cette analyse. On observe bien un décalage des courbes pour les autres diamètres de 0,93, 1,39, 3 et 4 mm (Fig.III.35).

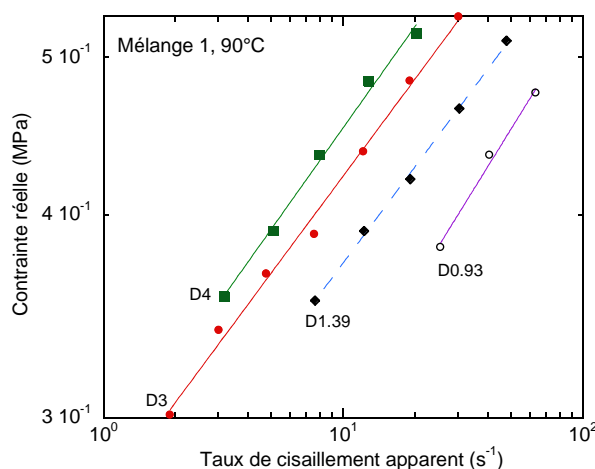


Fig.III.35. Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement apparent pour différents diamètres (Mélange 1, 90°C)

L'application de la méthode de Mooney consiste à tracer, pour des valeurs de contrainte données, les valeurs des taux de cisaillement pour chacun des diamètres et de les tracer en fonction de l'inverse du rayon (Fig.III.36).

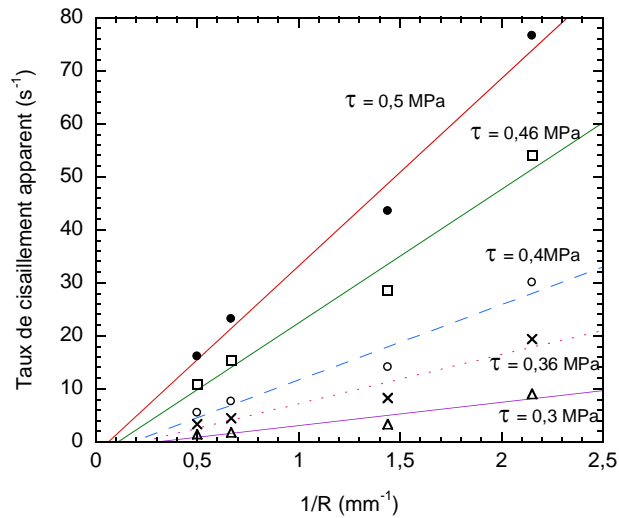


Fig.III.36. Evolution du taux de cisaillement apparent en fonction de l'inverse du rayon pour différentes contraintes (Mélange 1, 90°C)

On devrait obtenir des droites d'ordonnées à l'origine positives, dont la pente donnerait accès à la vitesse de glissement et l'ordonnée à l'origine au taux de cisaillement corrigé du glissement. Dans notre cas, nous n'obtenons pas vraiment des droites. De plus, les ordonnées à l'origine sont négatives, ce qui n'a aucun sens physique. Comme de nombreux auteurs l'ont constaté, la méthode de Mooney n'est donc pas applicable ici. D'autres méthodes de dépouillements existent (cf. Chapitre I), comme par exemple, celles de Wiegrefe (1991) ou encore de Geiger (1989) (Fig.III.37 a et b).

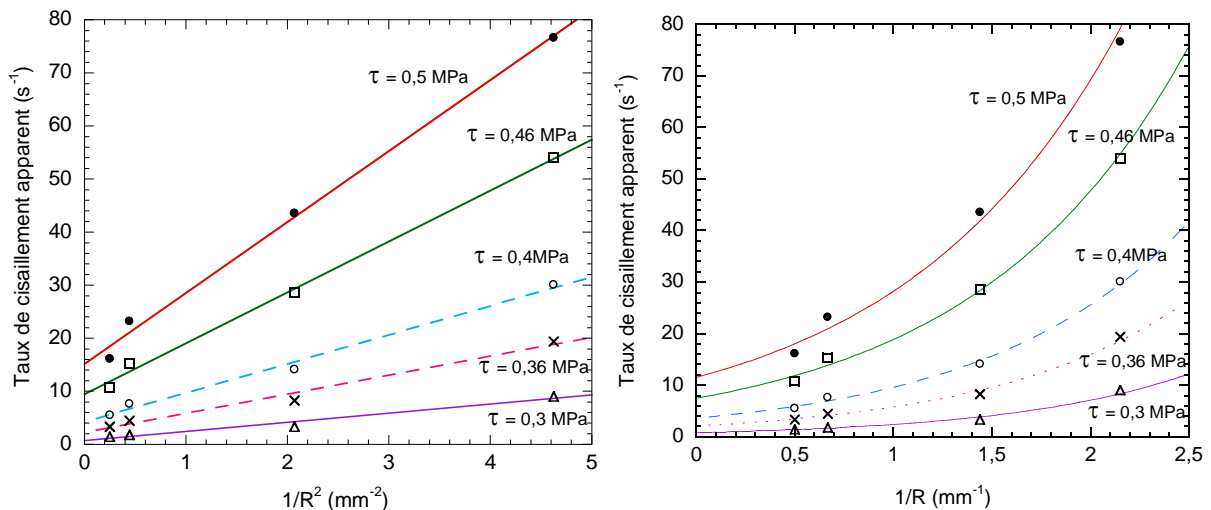


Fig.III.37. a. Dépouillement selon la méthode de Wiegrefe ; b. Dépouillement selon la méthode de Geiger (Mélange 1, 90°C)

Que ce soit pour la méthode de Wiegrefe ou de Geiger, on remarque que les lissages sont bons (Fig.III.37). Pour ces deux méthodes, nous pouvons alors en déduire les valeurs de la vitesse de glissement en Branche I. Les évolutions suivantes sont obtenues (Fig.III.38).

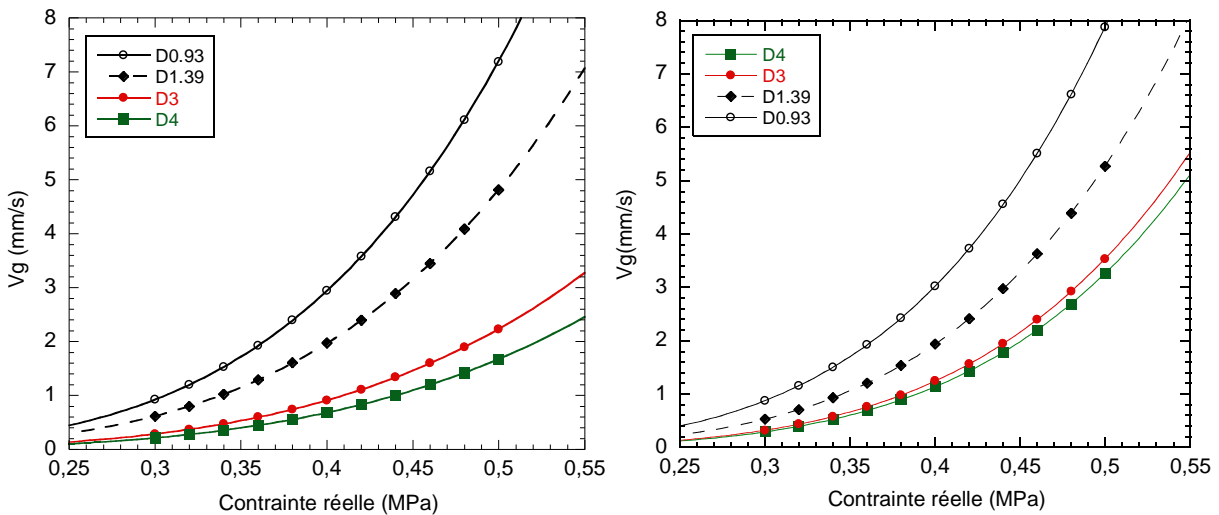


Fig.III.38. Evolution des vitesses de glissement en fonction de la contraite réelle : a. Méthode de Wiegrefe ; b. Méthode de Geiger (Mélange 1, 90°C)

On remarque que les vitesses en Branche I sont différentes selon le diamètre (Fig.III.38) mais restent faibles devant celles obtenues en Branche II. De plus, dans chacune des méthodes de dépouillement, les vitesses de glissement sont très proches pour les diamètres de 3 et 4 mm. Cependant, la comparaison des deux méthodes de dépouillement montre que, pour ces deux diamètres (3 et 4 mm), les vitesses de glissement sont différentes, ce qui n'est pas le cas pour les autres diamètres, de 0,93 et 1,39 mm pour lesquels les vitesses de glissement sont très similaires (Fig.III.39). Notons que les diamètres sont ici, contrairement aux dépouillements précédents effectués en Branche II, classés par ordre décroissant de diamètre, ce qui est le résultat attendu.

On peut donc conclure que, si ces deux méthodes permettent de dépouiller les données expérimentales et d'obtenir des ordres de grandeur, elles sont trop imprécises pour établir de vraies lois de glissement, que l'on puisse utiliser avec confiance dans une simulation numérique.

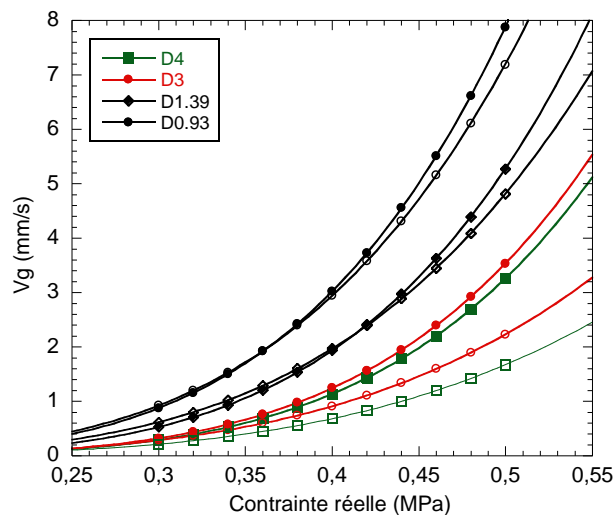


Fig.III.39. Comparaison des vitesses de glissement obtenues par la méthode de Wiegrefe (symboles vides) et par la méthode de Geiger (symboles pleins)

La comparaison des vitesses de glissement en Branche I et II montre que la vitesse de glissement en Branche I est beaucoup plus faible que celle observée en Branche II (Fig.III.40). Ces résultats confirment bien l'existence d'un glissement faible en Branche I et d'un glissement fort en Branche II. Ces résultats sont en accord avec ceux de Gierlowski et al. (2002). Koscher (2003), sur un mélange EPDM, aboutit, lui aussi, à la même conclusion.

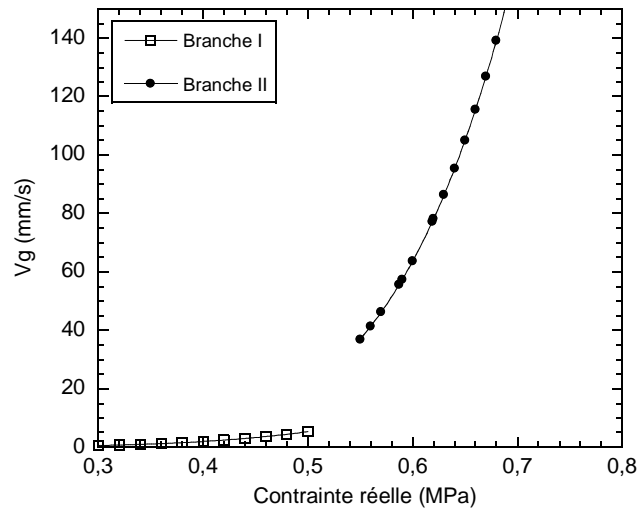


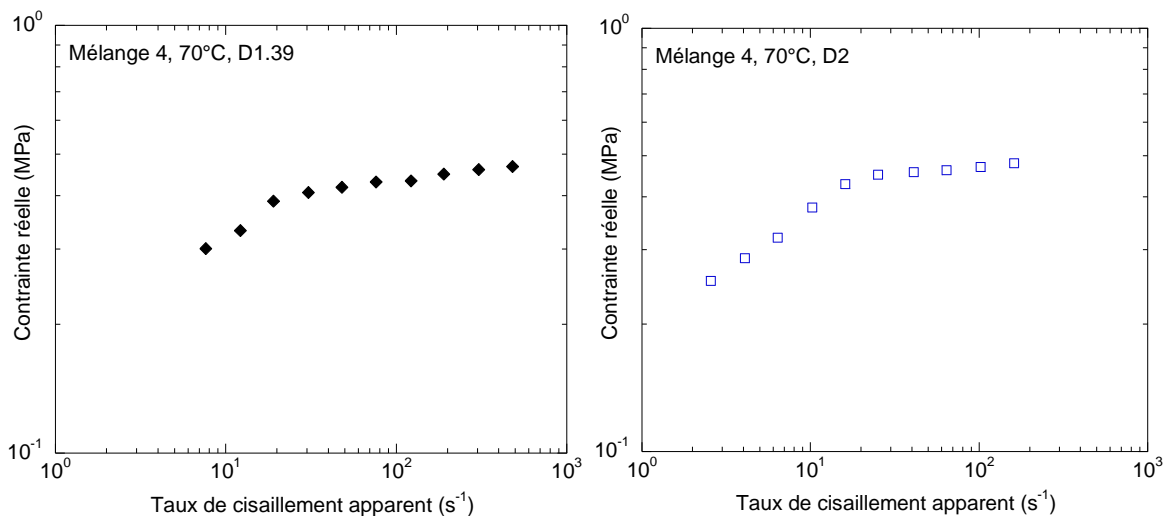
Fig.III.40. Evolution de la vitesse de glissement en fonction de la contrainte réelle en Branche I et Branche II (Mélange 1, 90°C, D1.39)

### III.1.3. Caractérisation des mélanges intermédiaires

Pour une meilleure compréhension du comportement du SBR chargé à 33% en masse en noir de carbone, des mélanges avec des taux de charges intermédiaires, notés Mélange 4 (16 % de noir de carbone) à Mélange 2 (28 % de noir de carbone) ont été caractérisés à l'unique température de 70°C (par souci de temps). Nous appellerons ces mélanges, par la suite, les mélanges intermédiaires.

#### III.1.3.1 Mélange 4 (16% CB)

Les valeurs et les courbes de pression pour les différents diamètres et rapports L/D pour la température de 70°C sont en Annexes III.9.1 et III.9.2.



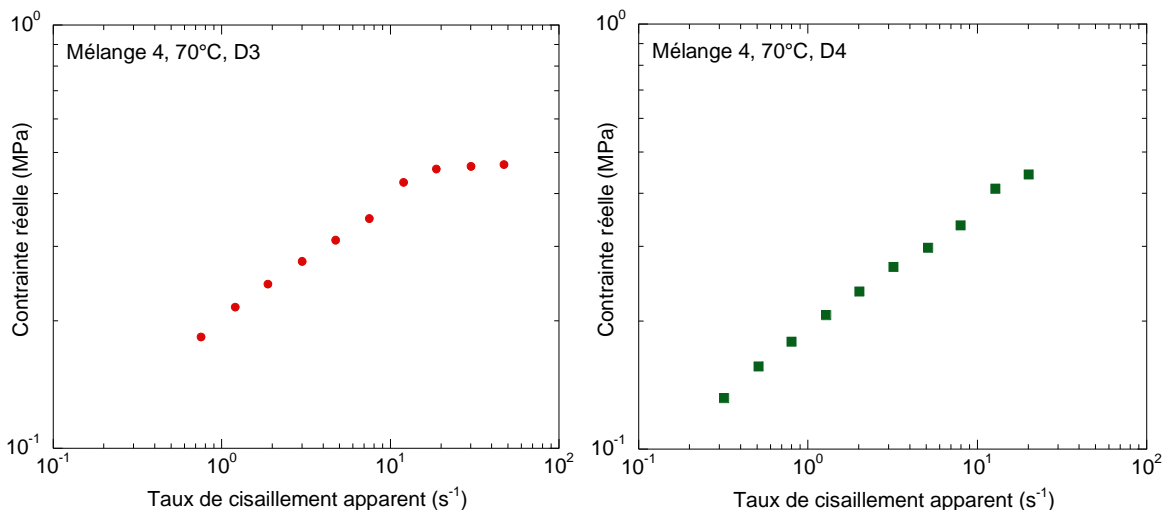


Fig.III.41. Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (Mélange 4,  $T^{\circ} = 70^{\circ}\text{C}$ )

Les courbes de contraintes montrent une rupture de pente nette, suivie d'un plateau (Fig.III.41).

Lorsque l'on superpose les différents diamètres, on remarque, comme pour le SBR chargé à 33% en masse en noir de carbone (Mélange 1), que le diamètre 1,39 mm est décalé par rapport aux autres (Fig.III.42). Le plateau est atteint pour une contrainte critique d'environ **0,43 MPa**. Le taux de cisaillement critique correspondant est de **18 s<sup>-1</sup>**.

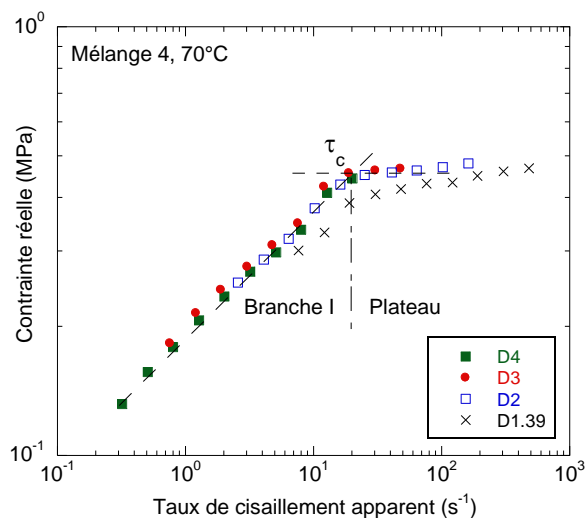


Fig.III.42. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (Mélange 4,  $T^{\circ} = 70^{\circ}\text{C}$ )

Le décalage du diamètre laisse supposer l'existence d'un glissement faible en Branche I. Une analyse de glissement est tout d'abord effectuée en Branche I pour les diamètres de 1,39 et 2 mm, l'analyse en incluant le diamètre 3 mm ne permettant pas d'obtenir de bons lissages. La méthode de Mooney étant prise en défaut comme précédemment, on effectue les analyses selon les méthodes de Wiegrefe et de Geiger. Que ce soit l'une ou l'autre, les lissages des évolutions des taux de cisaillements, à contrainte donnée, sont bons (Fig.III.43).

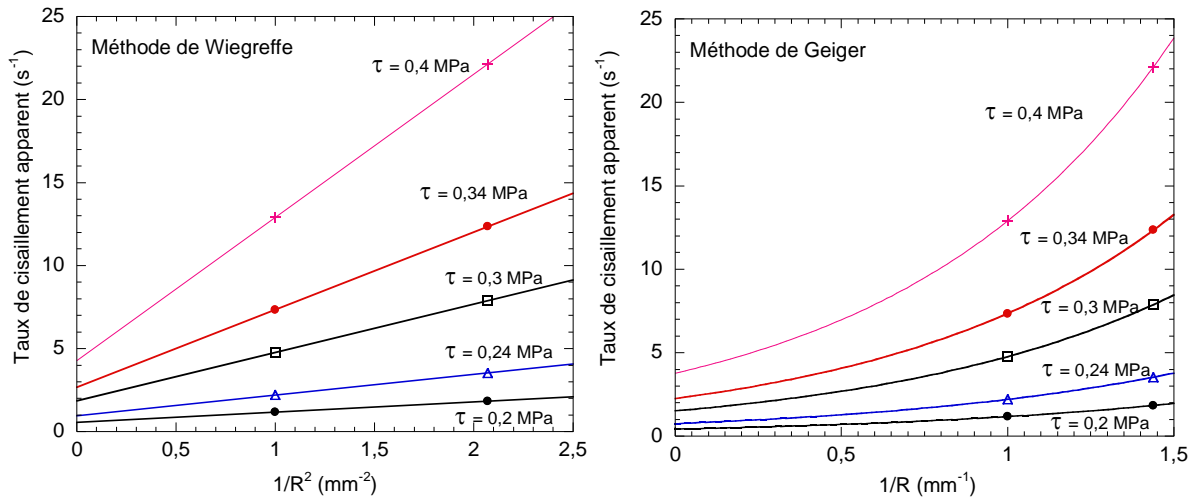


Fig.III.43. a. Dépouillement selon la méthode de Wiegrefe ; b. Dépouillement selon la méthode de Geiger (Mélange 4, 70°C)

Les figures III.44, a et b, montrent l'évolution de la vitesse de glissement obtenue pour les deux diamètres de 1,39 et 2 mm selon la méthode de Wiegrefe (Fig.III.44.a) et la méthode de Geiger (Fig.III.44.b).

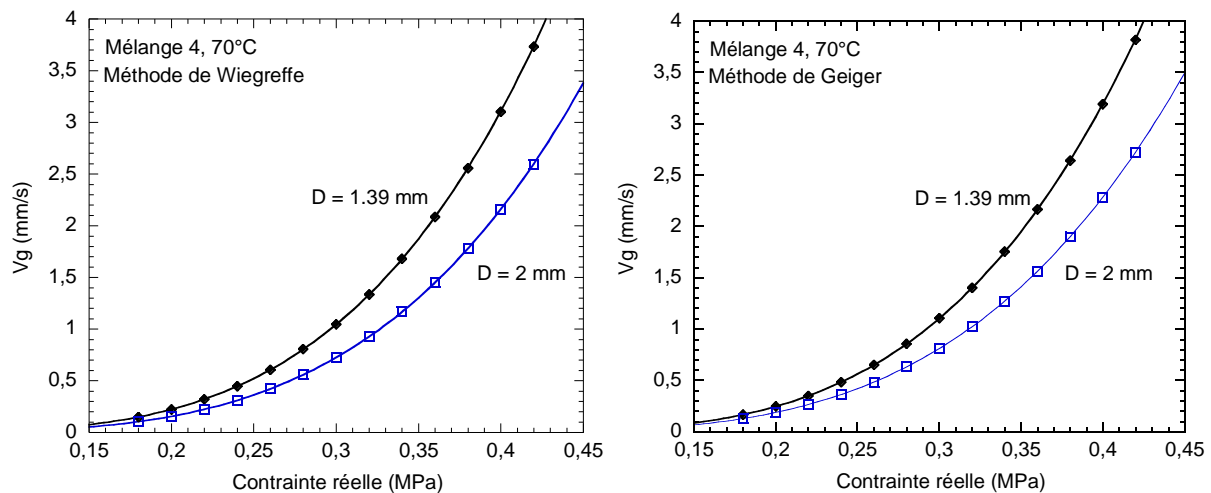


Fig.III.44. Evolution de la vitesse de glissement en fonction de la contrainte réelle en Branche I obtenues : a. Par la méthode de Wiegrefe ; b. Par la méthode de Geiger (Mélange 4, 70°C)

Quelle que soit la méthode de dépouillement, les vitesses de glissement obtenues pour les deux diamètres sont légèrement différentes et une légère dépendance de la vitesse de glissement avec la géométrie est observée. Ceci vient du fait que Geiger, dans ses hypothèses, suppose que la vitesse de glissement dépend non seulement de la contrainte mais aussi de la géométrie. Notons que le classement obtenu pour les deux diamètres est celui attendu. Enfin, la comparaison des deux méthodes montre que les vitesses de glissement obtenues sont très proches (Fig.III.45).

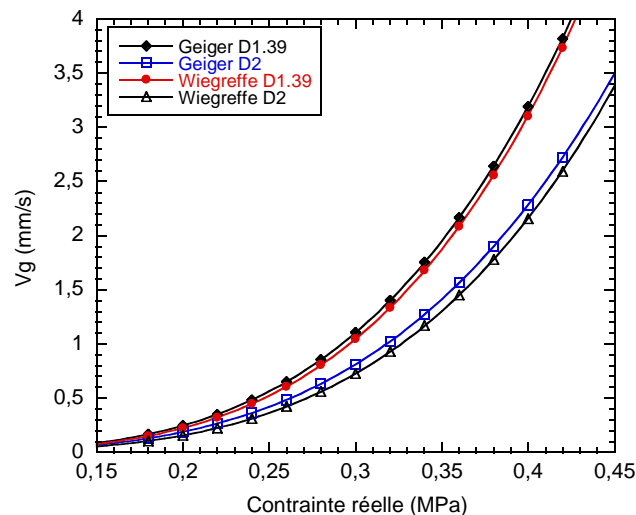


Fig.III.45. Comparaison des vitesses de glissement en fonction de la contrainte réelle en Branche I obtenues avec les deux méthodes de dépouillement (Wiegrefe et Geiger) (Mélange 4, 70°C)

Comme pour le SBR pur et le mélange 1, les données obtenues par la superposition des diamètres en Branche I sont ensuite utilisées pour la détermination de la courbe de viscosité (Fig.III.46).

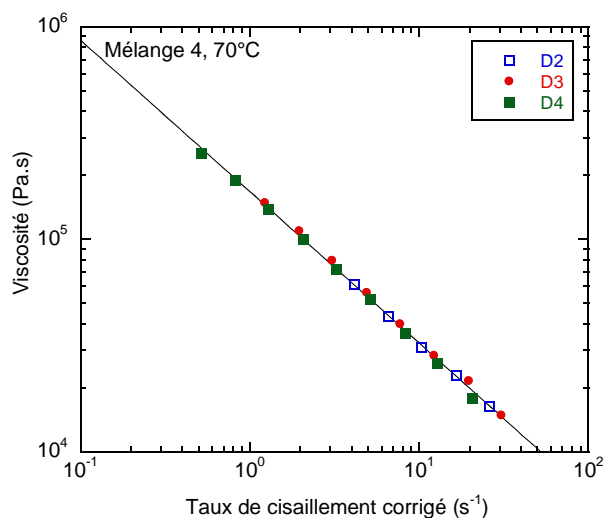


Fig.III.46. Courbe de viscosité à 70°C obtenue pour le Mélange 4

En lissant l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement corrigé par une loi puissance, on obtient un indice de pseudoplasticité,  $m$ , de 0,287 et une consistance,  $K$ , de 168 000 Pa.s <sup>$m$</sup> .

Tout comme pour les matériaux précédents, l'aspect des joncs a été observé et sont indiqués sur les courbes d'évolution de pression en fonction du taux de cisaillement apparent situés en Annexe III.9.1.

Seuls des défauts de surface ont été observés.

### III.1.3.2 Mélange 3 (23% CB)

Les valeurs et les courbes de pression pour les différents diamètres et rapports L/D pour la température de 70°C sont en Annexes III.10.1 et III.10.2. Les courbes de contraintes pour les différents diamètres sont données en Annexe III.10.3.



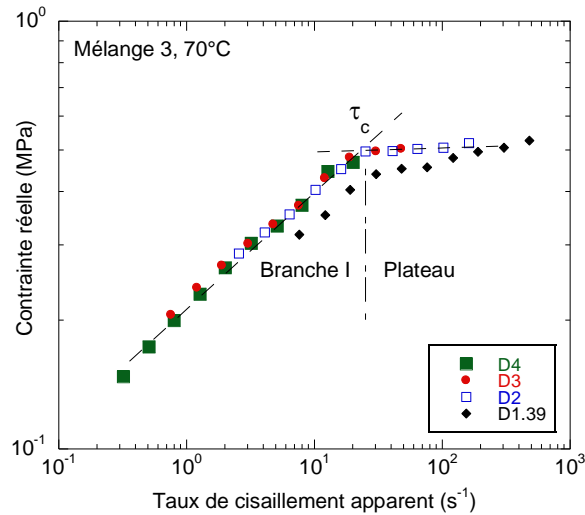


Fig.III.47. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (Mélange 3,  $T^{\circ} = 70^{\circ}\text{C}$ )

Comme dans le cas précédent, les courbes de contraintes montrent une rupture de pente, suivie d'un plateau (Annexe III.10.3). La superposition montre encore le décalage du diamètre 1,39 mm (Fig.III.47). Les valeurs de la contrainte critique et du taux de cisaillement critique valent respectivement **0,47 MPa** et **25 s<sup>-1</sup>**.

Tout comme pour le mélange 4, une analyse du glissement est effectuée en Branche I pour les diamètres de 1,39 mm et de 2 mm. De même que pour le mélange 4, la méthode de Mooney est prise en défaut. L'application de la méthode de Geiger nous mène aux évolutions de vitesses de glissement suivantes (Fig.III.48) :

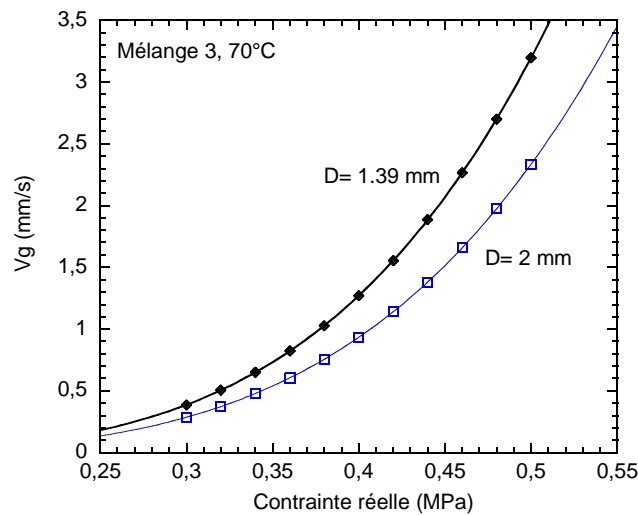


Fig.III.48. Evolution de la vitesse de glissement en fonction de la contrainte réelle en Branche I obtenue par la méthode de Geiger (Mélange 3,  $70^{\circ}\text{C}$ )

Là aussi, les courbes pour les deux diamètres sont très proches et le classement obtenu est celui attendu. Notons qu'un dépouillement avec la méthode de Wiegrefe a aussi été effectué. Une comparaison des vitesses de glissement obtenues avec les deux méthodes est réalisée figure III.49.

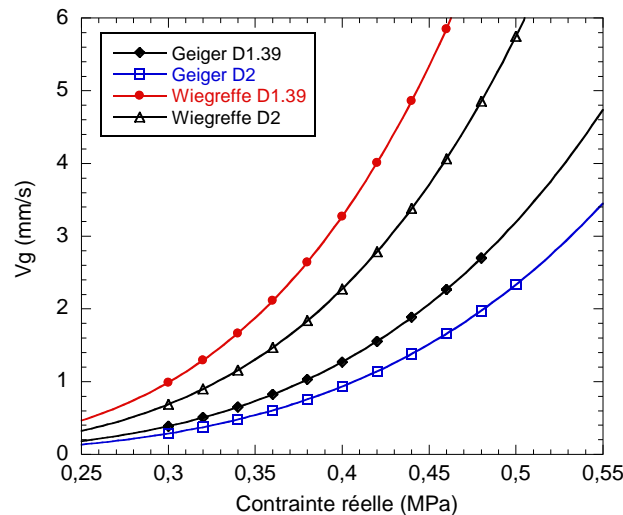


Fig.III.49. Comparaison des vitesses de glissement en fonction de la contrainte réelle en Branche I obtenues avec les deux méthodes de dépouillement (Wiegrefe et Geiger) (Mélange 3, 70°C)

Contrairement au mélange 4, les deux méthodes de dépouillement, pour un même diamètre, mènent ici à des vitesses de glissement différentes. La méthode de Wiegrefe donne des vitesses de glissement nettement supérieures à celles obtenues avec la méthode de Geiger, même si elles restent faibles.

De même que pour les autres matériaux, les données obtenues par la superposition des diamètres en Branche I sont utilisées pour la détermination de la courbe de viscosité (Fig.III.50).

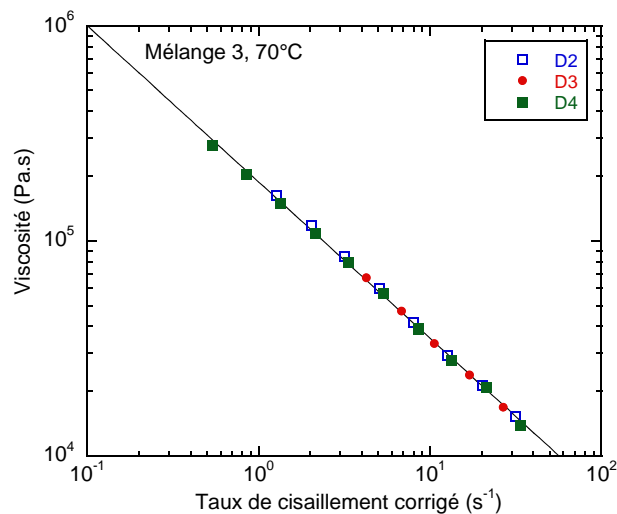


Fig.III.50. Courbe de viscosité à 70°C obtenue pour le Mélange 3

Un lissage de la courbe de viscosité à l'aide d'une loi puissance donne une valeur d'indice de pseudoplasticité égal à 0,273 et une consistance de 188 000 Pa.s<sup>m</sup>.

L'aspect des joncs a aussi été observé et est indiqué sur les courbes d'évolution de pression en fonction du taux de cisaillement apparent situés en Annexe III.10.1. Seuls des défauts de surfaces ont été observés ici, comme dans le cas du mélange 4.

### III.1.3.3 Mélange 2 (28% CB)

Les valeurs et les courbes de pression pour les différents diamètres et rapports L/D pour la température de 70°C sont en Annexes III.11.1 et III.11.2. Les courbes de contraintes pour les différents diamètres sont données en Annexe III.11.3.

De même que pour tous les matériaux étudiés ici, ce mélange SBR à 28 % en masse en noir de carbone présente une transition suivie d'un plateau (Fig.III.51 et Annexe III.11.3). Toutefois, l'utilisation d'un diamètre de 0,93 mm permet de montrer que la contrainte augmente à nouveau après le plateau. Cela confirme bien le comportement en deux branches séparées par un plateau, avec les mêmes interprétations que précédemment en terme de glissement.

La superposition montre encore le comportement particulier du diamètre 1,39 mm en Branche I (Fig.III.51). Malheureusement, aucun point du diamètre 0,93 mm n'est en Branche I, ce qui ne permet pas d'avancer dans l'interprétation.

Les contrainte et taux de cisaillement critiques ont des valeurs respectives de **0,52 MPa** et **19 s<sup>-1</sup>**.

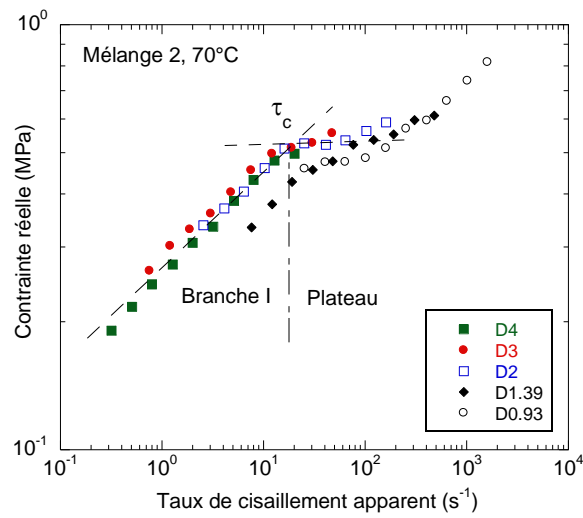


Fig.III.51. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (Mélange 2, T° = 70°C)

De même que pour les autres mélanges, une analyse du glissement est effectuée en Branche I pour les diamètres de 1,39 mm et de 2 mm ; les lissages avec trois diamètres (1,39, 2 et 3 mm) n'étant pas satisfaisants. Notons que le dépouillement avec la méthode de Wiegrefe dans ce cas ne marche pas. En effet, on obtient des ordonnées à l'origine négatives, ce qui n'a aucun sens physique. L'application de la méthode de Geiger nous donne les évolutions de vitesses de glissement suivantes (Fig.III.52) :

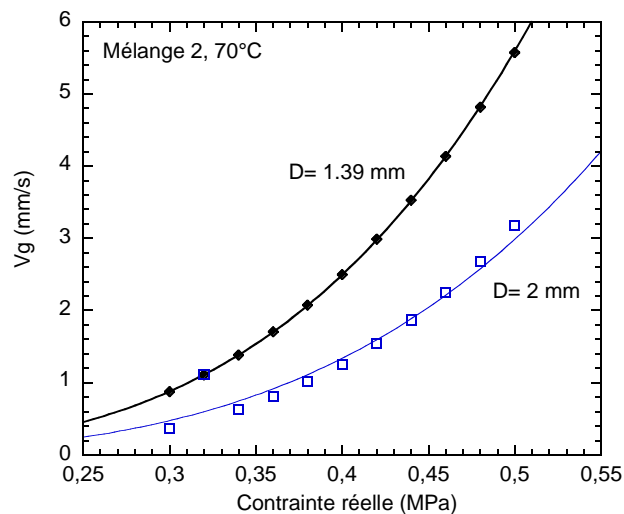


Fig.III.52. Evolution de la vitesse de glissement en fonction de la contrainte réelle en Branche I obtenue par la méthode de Geiger (Mélange 2, 70°C)

Nous avons donc pu voir, pour les mélanges chargés, que la méthode de Mooney est toujours prise en défaut, que celle de Wiegrefte marche dans certains cas et que celle de Geiger marche toujours.

De même que pour les autres matériaux, les données obtenues par la superposition des diamètres en Branche I sont utilisées pour la détermination de la courbe de viscosité (Fig.III.53).

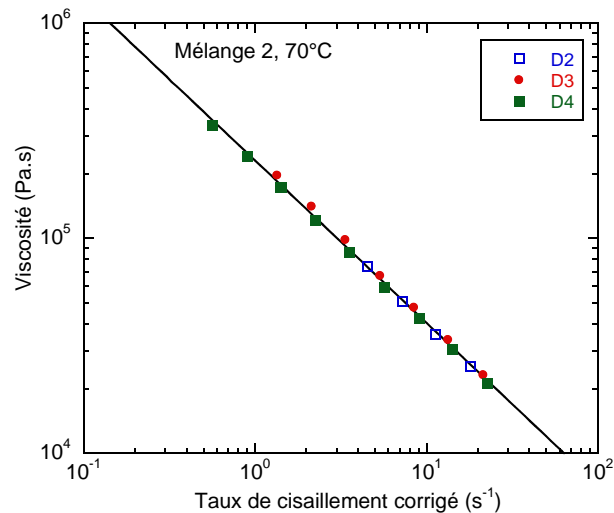


Fig.III.53. Courbe de viscosité à 70°C obtenue pour le Mélange 2

De même que pour les autres mélanges, on effectue un lissage de la courbe de viscosité par une loi puissance. On obtient une valeur d'indice de pseudoplasticité égal à 0,245 et une consistance de 230 000 Pa.s<sup>m</sup>.

L'aspect des joncs a été observé (mais non indiqué sur les courbes de pression) et, comme pour les mélanges précédents, seuls des défauts de surface ont été observés.

### III.2. Comparaison des résultats et étude de l'influence du taux de charges

Dans cette partie, nous comparons les résultats obtenus pour les différents matériaux et étudions l'influence du taux de charges sur le comportement.

#### III.2.1. Evolution de la contrainte et du taux de cisaillement critiques avec le taux de charges

Ayant les valeurs des taux de cisaillement et contrainte critique pour chacun des matériaux à la température de 70°C, nous étudions l'influence du taux de charges sur ces paramètres (Tableau III.6 et Fig.III.54).

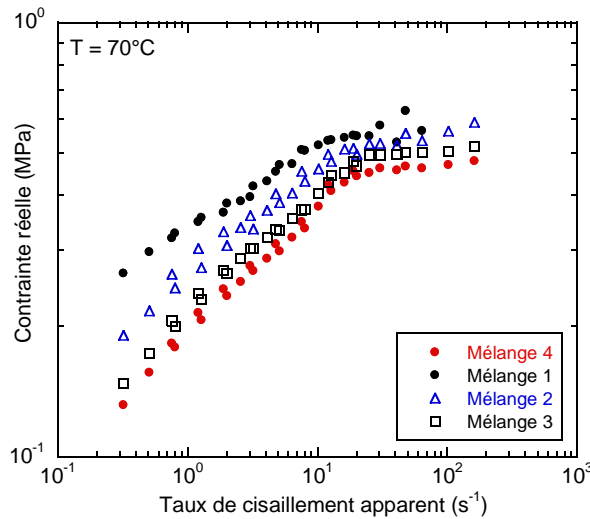


Fig.III.54. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents mélanges ( $T = 70^{\circ}\text{C}$ )

Matériau	Taux de charges (% massique)	Taux de charges (% volumique)	Contrainte critique (MPa)	Taux de cisaillement critique ( $\text{s}^{-1}$ )
SBR pur	0	0	0,39	12
Mélange 4	16	9	0,44	18
Mélange 3	23	13,4	0,48	25
Mélange 2	28	16,8	0,52	19
Mélange 1	33	20,3	0,53	9

Tableau III.6. Valeurs de la contrainte critique à la température de  $70^{\circ}\text{C}$  pour les différents matériaux étudiés

Le taux de cisaillement critique ne présente pas d'évolution monotone avec le taux de charge (Fig.III.55.a). Il a une valeur moyenne de  $15 \pm 5 \text{ s}^{-1}$ .

Par contre, la contrainte critique évolue linéairement avec le taux volumique de charges  $\phi$  (Fig.III.55.b). On peut l'exprimer sous la forme :

$$\tau = \tau_{c0} + A\phi \quad (\text{Eq.III.10})$$

avec  $\tau_{c0} = 0,38 \text{ MPa}$  et  $A = 7,3 \cdot 10^{-3}$  pour  $\phi$  exprimé en %.

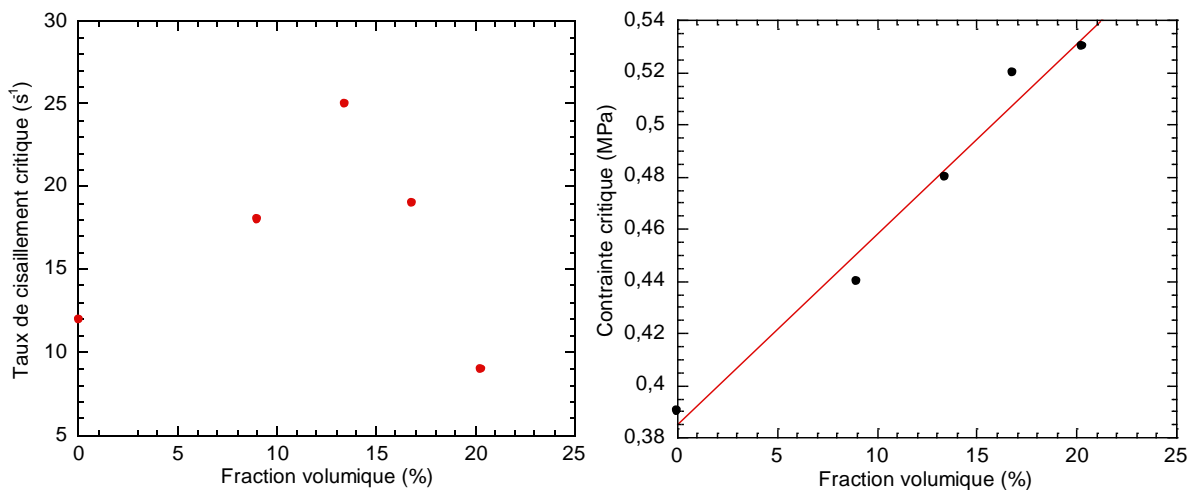


Fig.III.55. a. Evolution du taux de cisaillement critique en fonction de la fraction volumique ; b. Evolution de la contrainte critique en fonction de la fraction volumique

### III.2.2. Comparaison des vitesses de glissement

Nous comparons les vitesses de glissement obtenues à la température de 70°C pour les différents mélanges.

Les vitesses de glissement obtenues, pour les différents mélanges, à l'aide du dépouillement des données en Branche I à l'aide de la méthode de Geiger pour le diamètre de 1,39 mm sont comparées à la figure III.56.

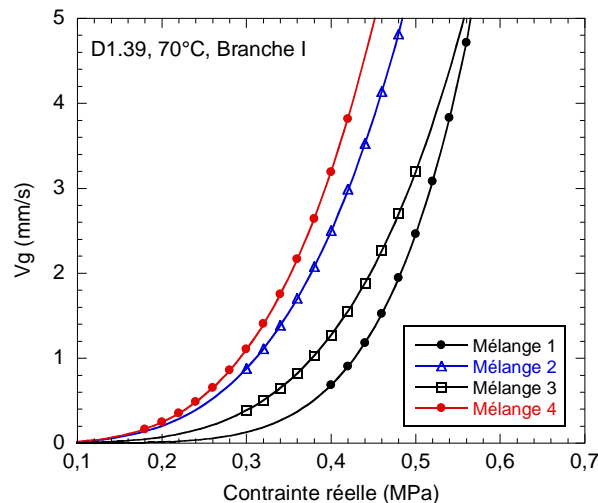


Fig.III.56. Evolution de la vitesse de glissement en fonction de la contrainte réelle, en Branche I, pour les différents mélanges ( $T = 70^{\circ}\text{C}$ , D1.39)

On remarque que, à contrainte fixée, il n'y a pas un classement des vitesses de glissement en fonction du taux de charges. Dans la littérature, il est montré que la teneur en noir de carbone influence le phénomène de glissement à la paroi et tend à l'amplifier lorsqu'elle augmente (Mourniac, 1991 ; Karam, 1995). On devrait donc avoir, à contrainte fixée, le classement des vitesses de glissement suivant :

$$V_g(\text{Mélange 4}) < V_g(\text{Mélange 3}) < V_g(\text{Mélange 2}) < V_g(\text{Mélange 1})$$

Notons cependant que, vu les incertitudes liées au dépouillement, nous ne pouvons pas mettre en évidence l'influence de la charge et pouvons uniquement conclure sur le fait que nous avons des ordres de grandeurs similaires pour les vitesses de glissement en Branche I.

### III.2.3. Comparaison des courbes de viscosité

La figure III.57 compare les courbes de viscosités obtenues pour les différents matériaux.

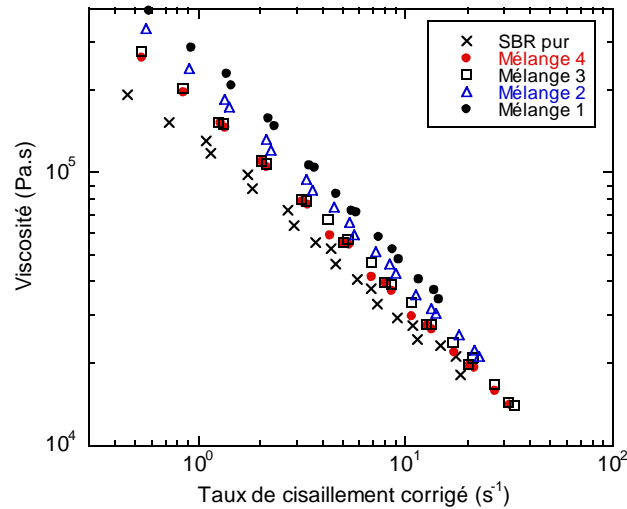


Fig.III.57. Courbes de viscosité pour les différents matériaux

La viscosité augmente bien évidemment avec le taux de charges. Pour essayer de définir une loi générale d'évolution de la viscosité, nous avons regardé s'il était possible d'effectuer une superposition temps/taux de charge, comme on l'a fait précédemment avec la température. C'est une démarche que l'on rencontre dans le domaine des suspensions concentrées (Trappe et Weitz, 2000) et qui a été testée avec succès dans le cas des composites bois/polymère (Godard et al., 2009), mais aussi dans le cas de SBR chargé en noir de carbone (Mongruel et Cartault, 2006). On réalise donc un glissement des courbes de viscosité sur une courbe choisie comme référence. On choisit comme courbe de référence celle du mélange pur et l'on décale alors les autres courbes d'un facteur de glissement dépendant de la charge que l'on nomme «  $a_\phi$  » (on trace  $\eta / a_\phi$  en fonction de  $\dot{\gamma} a_\phi$ ). On obtient alors une courbe maîtresse (Fig.III.58) et les valeurs de coefficients de glissement indiquées Tableau III.7.

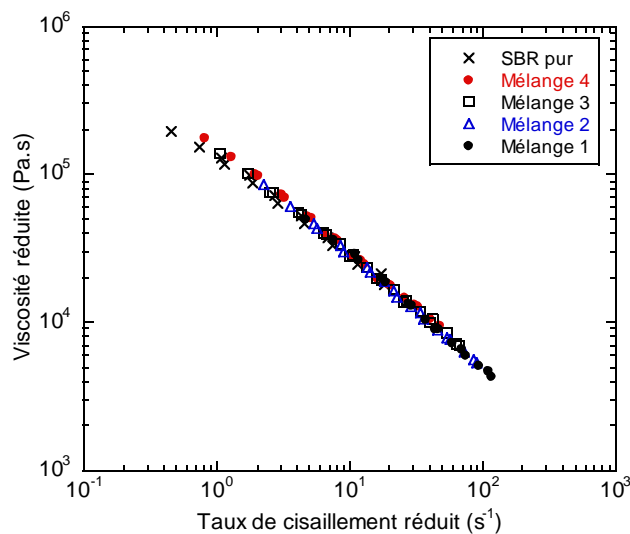


Fig.III.58. Courbe maîtresse d'évolution de la viscosité réduite en fonction du taux de cisaillement réduit (courbe de référence : SBR pur)

Matériau	Taux de charges (% massique)	Taux de charges (% volumique)	$a_\phi$
SBR pur	0	0	1
Mélange 4	16	9	2
Mélange 3	23	13,4	2,5
Mélange 2	28	16,8	4
Mélange 1	33	20,3	8

Fig.III.7. Valeurs des coefficients de glissement

Les courbes de viscosité (Fig.III.58) sont correctement superposées. On peut alors ajuster cette courbe maîtresse par une loi de Carreau-Yasuda (Fig.III.59).

$$\eta = \eta_0 a_\phi \left[ 1 + (\lambda a_\phi \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{m-1}{a}} \quad (\text{Eq.III.10})$$

avec  $\eta_0 = 2,5 \cdot 10^6 \text{ Pa.s}$ ,  $\lambda = 10,5 \text{ s}$ ,  $a = 0,36$  et  $m = 0,13$ . Comme pour la température, l'effet de la charge n'intervient que sur la viscosité limite et le temps caractéristique. Tout se passe comme si une augmentation de la charge, comme une chute de température, limitait la mobilité des chaînes.

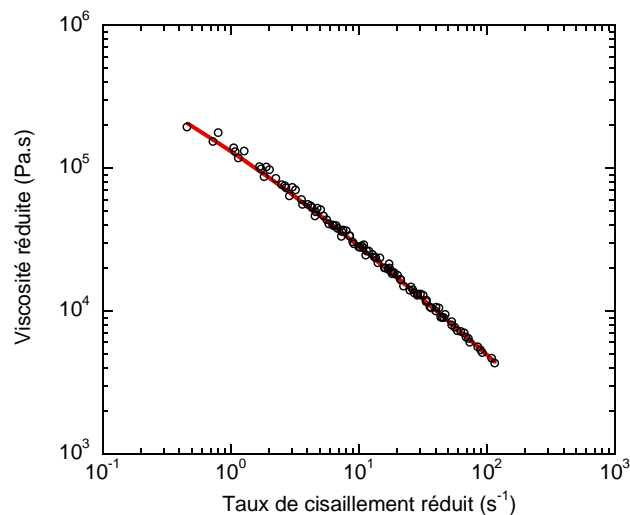


Fig.III.59. Loi de Carreau-Yasuda appliquée à la courbe maîtresse (courbe de référence : SBR pur)

Pour aller plus loin, il faut maintenant étudier l'évolution du facteur de glissement  $a_\phi$  en fonction du taux de charges. Pour décrire l'évolution du facteur  $a_\phi$ , Mongruel et Cartault (2006) ainsi que Godard et al. (2009) utilisent une loi de Krieger-Dougherty (1959) (Eq.III.12) :

$$a_\phi = a_{\phi_0} \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_{max}} \right)^{-[\eta]\phi_{max}} \quad (\text{Eq.III.12})$$

avec  $\phi_{max}$  la fraction volumique correspondant à un empilement maximal et  $[\eta]$  la viscosité intrinsèque. Mongruel et Cartault (2006) trouvent une valeur de l'exposant  $[\eta]\phi_{max}$  de 2 et une valeur d'empilement maximal,  $\phi_{max}$ , de 0,55, dans le cas d'un SBR chargé en noir de carbone.

Dans le cas de sphères rigides,  $\phi_{max}$  vaut 0,64 et le produit  $[\eta]\phi_{max}$  a une valeur proche de 2 (Krieger et Dougherty, 1959 ; Quemada, 2006).

Nous effectuons la même analyse que Mongruel et Cartault (2006) et utilisons la loi de Krieger-Dougherty pour décrire l'évolution du facteur de glissement  $a_\phi$  en fonction de la fraction volumique (Fig.III.60).



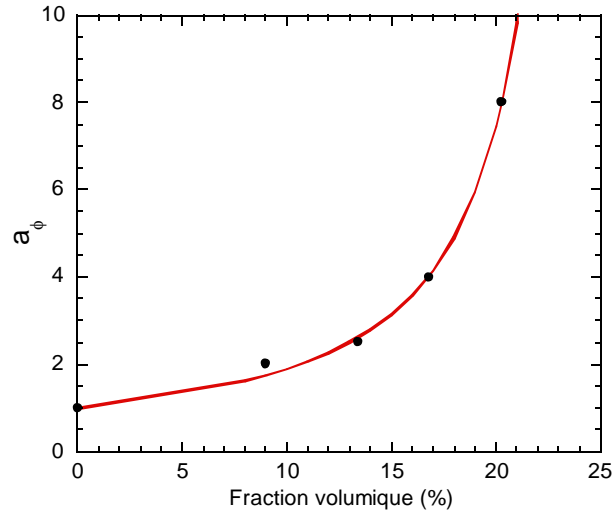


Fig.III.60. Evolution du facteur de glissement  $\alpha_\phi$  en fonction de la fraction volumique de noir de carbone

Ce type d'équation permet un bon lissage des facteurs de glissement expérimentaux. Le meilleur lissage est obtenu pour  $\phi_{max} = 0,25$  et  $[\eta]\phi_{max} = 1,25$ . Bien que cette valeur de  $\phi_{max}$  soit très faible, elle est proche de celle proposée par Merlin (2012) et généralement admise pour le noir de carbone. Elle reflète peut-être l'organisation particulière des agrégats de noir de carbone. Concernant la valeur de la viscosité intrinsèque, nous trouvons une valeur de 4,99 qui est proche de celle obtenue également par Merlin (2012) sur des formulations caoutchouc naturel/ noir de carbone ( $[\eta] = 4,8$ ).

Ces valeurs étant éloignées des valeurs habituelles des suspensions classiques et ne permettant pas de donner ici une signification physique, une deuxième approche est effectuée. En supposant que la loi de Krieger-Dougherty est applicable, la viscosité du fluide suspendant dépend du taux de cisaillement. Or le taux de cisaillement moyen local  $\dot{\gamma}_{micro}$  est différent de celui appliqué  $\dot{\gamma}_{macro}$  en raison de la présence des charges. Nous allons estimer ce taux de cisaillement moyen à partir des puissances dissipées. Une approche plus générale a déjà été proposée par plusieurs auteurs (Mills, 1985 ; Chateau et al., 2008). Nous écrivons donc que la puissance dissipée par l'écoulement macroscopique, incluant charge et élastomère, est égale à celle uniquement dissipée dans l'élastomère, soit :

$$\eta_{macro} * \dot{\gamma}_{macro}^2 * V_{macro} = \eta_{micro} * \dot{\gamma}_{micro}^2 * V_{macro}(1 - \phi) \quad (\text{Eq.III.13})$$

où  $\eta_{macro}$  est la viscosité du mélange chargé,  $\eta_{micro}$  celle de l'élastomère,  $\dot{\gamma}_{macro}$  le taux de cisaillement apparent du mélange,  $\dot{\gamma}_{micro}$  celui de l'élastomère entre les charges et  $V_{macro}$  le volume total considéré.

Or, d'après la loi de Krieger-Dougherty :

$$\frac{\eta_{macro}}{\eta_{micro}} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-[\eta]\phi_{max}} = \alpha_{\phi_2} \quad (\text{Eq.III.14})$$

Nommons ce rapport  $\alpha_{\phi_2}$  pour le différentier du  $\alpha_\phi$  utilisé précédemment.

En injectant III.14 dans III.13, on obtient donc :

$$\dot{\gamma}_{micro} = \dot{\gamma}_{macro} \left(\frac{\alpha_{\phi_2}}{1 - \phi}\right)^{1/2} \quad (\text{Eq.III.15})$$

Il apparaît donc préférable de faire un glissement du type :  $\eta_{macro} = a_{\phi_2} \eta \left( \dot{\gamma}_{macro} \left( \frac{a_{\phi_2}}{1-\phi} \right)^{1/2} \right)$  plutôt que  $\eta_{macro} = a_{\phi} \eta (\dot{\gamma}_{macro} a_{\phi})$ .

Le glissement des courbes de viscosité est donc de nouveau effectué en multipliant le taux de cisaillement réel par le facteur  $\left( \frac{a_{\phi_2}}{1-\phi} \right)^{1/2}$  et en divisant la viscosité par le facteur  $a_{\phi_2}$ . Les courbes de viscosité se superposent bien (Fig.III.61.a).

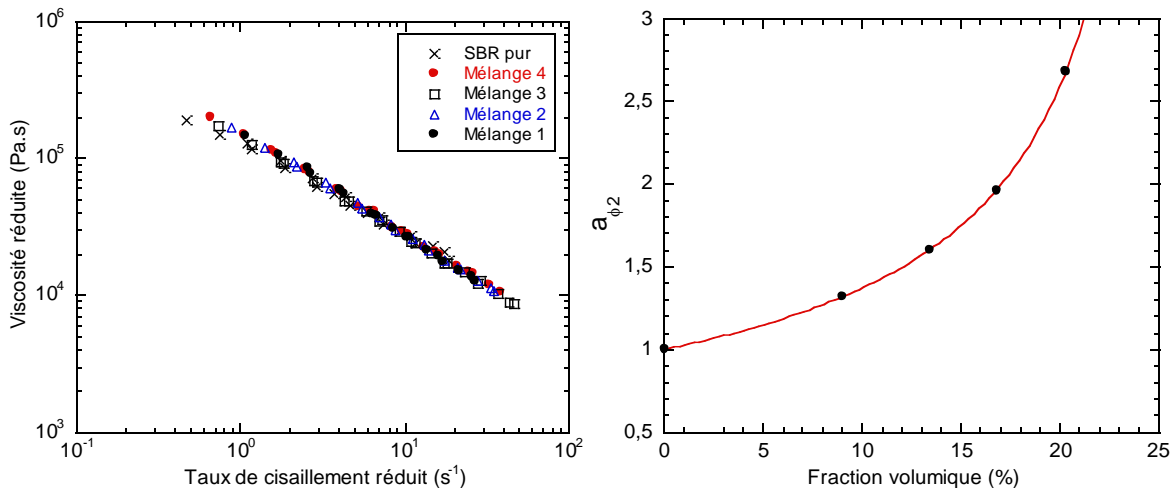


Fig.III.61. a. Courbe maîtresse d'évolution de la viscosité réduite en fonction du taux de cisaillement réduit (courbe de référence : SBR pur) ; b. Evolution du facteur de glissement  $a_{\phi_2}$  en fonction de la fraction volumique de noir de carbone

On obtient alors les valeurs suivantes pour le facteur de glissement (Tableau III.8) :

Matériau	Taux de charges (% massique)	Taux de charges (% volumique)	$a_{\phi_2}$
SBR pur	0	0	1
Mélange 4	16	9	1,32
Mélange 3	23	13,4	1,60
Mélange 2	28	16,8	1,96
Mélange 1	33	20,3	2,68

Tableau III.8. Valeurs des coefficients de glissement pour les différents matériaux ( $T = 70^{\circ}\text{C}$ )

Les valeurs pour l'empilement maximal  $\phi_{max}$  et le produit  $[\eta]\phi_{max}$  valent respectivement 0,26 et 0,65 (Fig.III.61.b). Concernant la viscosité intrinsèque, la valeur obtenue est proche de la valeur théorique de 2,5 ; cependant, pour la fraction d'empilement maximal, elle reste éloignée de la valeur de 0,55 obtenue pour les charges sphériques. C'est cette deuxième méthode de glissement qui est choisie pour la loi de viscosité générale proposée ci-après.

### III.2.4. Définition d'une loi de viscosité générale

En supposant que les effets de la charge ne sont pas modifiés par la température et que la température, quelle que soit la charge, influence la viscosité par la même loi d'Arrhénius, on peut réunir les résultats précédents et proposer une loi générale pour les mélanges SBR/noir de carbone. Nous préférons tout d'abord exprimer cette loi générale avec les facteurs de glissement dépendant de la charge obtenus avec la deuxième méthode de glissement, en raison de la signification plus physique du facteur de glissement. On obtient donc la loi de viscosité générale suivante :

$$\eta = \eta_0 a_T a_{\phi_2} \left[ 1 + \left( \lambda a_T \left( \frac{a_{\phi_2}}{1-\phi} \right)^{1/2} \dot{\gamma} \right)^a \right]^{\frac{m-1}{a}} \quad (\text{Eq.III.16})$$

avec  $a_{\phi_2} = \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_{max}} \right)^{-[\eta]\phi_{max}}$  et  $a_T(T) = \exp \left[ \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right]$  (Eq.III.17 & 18)

où :

$$\begin{array}{lll} \eta_0 = 2,5 \cdot 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}, & \phi_{max} = 26 \%, & E = 57\,700 \text{ J/mol}, \\ \lambda = 10,5 \text{ s}, & [\eta] = 2,5, & R = 8,314 \text{ J/K/mol}, \\ a = 0,36, & & T_{ref} = 343 \text{ K}, \\ m = 0,13. & & \end{array}$$

Cette hypothèse d'indépendance des effets de la charge avec la température resterait à vérifier. En effet, l'ajout de charge diminue la mobilité, donc agit de la même façon qu'une diminution de la température. De plus, selon Papon et al. (2001), dans les élastomères renforcés, il existe un gradient de température de transition vitreuse du polymère à proximité des charges. La température a donc certainement un effet sur les charges.

Notons cependant, que la définition de la loi de viscosité générale obtenue avec le premier glissement (identique sur le taux de cisaillement et sur la viscosité) permet d'effectuer une équivalence entre le taux de charge et la température. En effet, dans ce cas, à taux de cisaillement donné, la viscosité du matériau va dépendre essentiellement du facteur  $a_T a_\phi$  (Eq.III.19).

$$\eta = \eta_0 a_T a_\phi \left[ 1 + (\lambda a_T a_\phi \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{m-1}{a}} \quad (\text{Eq.III.19})$$

avec  $a_\phi = \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_{max}} \right)^{-[\eta]\phi_{max}}$  et  $a_T(T) = \exp \left[ \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right]$  (Eq.III.20 & 21)

où :

$$\begin{array}{lll} \eta_0 = 2,5 \cdot 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}, & \phi_{max} = 25 \%, & E = 57\,700 \text{ J/mol}, \\ \lambda = 10,5 \text{ s}, & [\eta] = 4,99, & R = 8,314 \text{ J/K/mol}, \\ a = 0,36, & & T_{ref} = 343 \text{ K}, \\ m = 0,13. & & \end{array}$$

Si l'on trace donc ce facteur  $a_T a_\phi$  en fonction du taux de charge à différentes températures, on obtient un diagramme permettant de comprendre les évolutions de viscosité des mélanges SBR/noir de carbone (Fig.III.62).

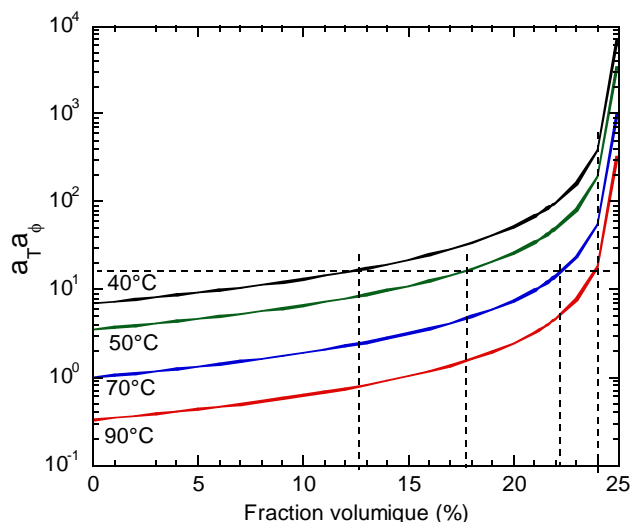


Fig.III.62. Evolution du produit des facteurs de glissement liés à la température et au taux de charge en fonction de la fraction volumique pour différentes températures

Globalement, la viscosité augmente quand le taux de charge augmente et quand la température diminue. Si l'on se place à une valeur donnée de  $a_T a_\phi$ , on peut définir des « équivalences » entre température et taux de charge : ainsi, un matériau à 24 vol% de charge à 90°C a une viscosité analogue à celle d'un matériau à 17,8 vol% de charge à 50°C ou à 12,6% à 40°C (Fig.III.62).

Enfin, la loi de viscosité générale définie plus haut (Eq.III.16) permet la prédiction du comportement du SBR (pur ou chargé) pour des températures où les caractérisations sont difficiles. Par exemple, pour une température de 30°C et le mélange SBR chargé à 33% en masse en noir de carbone, la loi de viscosité générale nous donne :

$$\eta = 2,9 \cdot 10^8 [1 + (1221 \dot{\gamma})^{0,36}]^{-2,42} \tag{Eq.III.22}$$

Cette loi est valable :

- jusqu'à une contrainte critique  $\tau_c$  définie par :  $\tau = \tau_{c0} + A\phi$   
avec  $\tau_{c0} = 0,38$  MPa et  $A = 7,3 \cdot 10^{-3}$  pour  $\phi$  exprimé en %,  
ou
- un taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$ , défini par :  $\dot{\gamma}_c(T) = \dot{\gamma}_{c0} \cdot \exp \left[ -\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right]$   
avec  $\dot{\gamma}_{c0} = 9 \text{ s}^{-1}$ .

Ainsi, le mélange SBR chargé à 33% en masse en noir de carbone à 30°C verrait un changement radical de comportement pour une contrainte critique ou un taux de cisaillement critique de, respectivement, 0,53 MPa ou  $0,62 \text{ s}^{-1}$ .

### III.3. Conclusion

Une caractérisation rhéologique d'un SBR pur et de SBR chargés en noir de carbone (à différents taux de charges) a été réalisée en rhéométrie capillaire, dans la gamme de température de 90°C à 40°C. La courbe d'écoulement des matériaux présente une première branche stable, suivie par un plateau et éventuellement une deuxième branche. On a donc un comportement qui semble similaire à celui des polymères linéaires, mais avec l'apparition précoce d'instabilités de volume, souvent vues pour les polymères ramifiés, qui perturbent les conditions d'écoulement et rendent les interprétations plus complexes. Notons de plus qu'aucune zone oscillante n'est présente et qu'il reste difficile, à ce jour, d'expliquer à quel phénomène physique le plateau observé correspond.

Pour le SBR pur, en dessous de la contrainte critique, la dépendance de la viscosité en fonction du taux de cisaillement peut être définie par une loi de Carreau-Yasuda. Au-delà de cette contrainte, le matériau change de comportement, mais aucune interprétation nette des phénomènes se déroulant n'est faite à ce jour. Il est probable que l'on trouve à la fois du glissement fort à la paroi et des instabilités volumiques. La contrainte critique ne dépend pas de la température. Par contre, le taux de cisaillement critique est très thermodépendant : le changement de régime d'écoulement apparaît d'autant plus tôt que la température est basse.

Pour les matériaux chargés, en dessous de la contrainte critique, il y a un glissement faible et la dépendance de la viscosité en fonction du taux de cisaillement peut être définie en première approximation par une loi puissance. Au-delà de cette contrainte critique, un glissement macroscopique existe et une vitesse de glissement peut être estimée si les données expérimentales sont suffisantes.

La réalisation de superpositions temps-température permet d'obtenir le comportement du matériau, et donc de définir la loi de comportement, sur une plus large gamme de taux de cisaillement. Le dépouillement des données en Branche I (pas de glissement) permet l'obtention de la courbe de viscosité et la détermination des paramètres des lois rhéologiques choisies. Pour le SBR pur, une loi de type Carreau-Yasuda a été retenue, tandis que, pour le SBR chargé à 33% en masse en noir de carbone (Mélange 1), une loi puissance permet une bonne corrélation avec les données expérimentales. Ces lois rhéologiques, une fois déterminées, permettent ensuite de prédire le comportement des matériaux à plus basse température, pour peu que de nouveaux phénomènes n'interviennent pas pour perturber ce comportement. Les paramètres critiques (contrainte et taux de cisaillement) évoluent avec la température comme dans le cas du SBR pur.

Quand elles sont suffisamment nombreuses, le dépouillement des données en Branche II permet la quantification de la vitesse de glissement, au moins en ordre de grandeur.

La caractérisation de mélanges à différents taux de charges nous a permis de mettre en évidence l'influence de ce paramètre sur la contrainte critique. Cette dernière augmente linéairement avec le taux de charges. Cependant, bien que le taux de cisaillement critique dépende de la température, aucune variation monotone de ce paramètre avec le taux de charge n'existe. De plus, il est possible d'effectuer des superpositions temps/taux de charge, qui permettent, à température donnée, d'obtenir une courbe maîtresse. Il est alors possible de définir une loi de comportement générale pour les mélanges SBR/noir de carbone, basée sur une loi de type Carreau-Yasuda, dans laquelle la viscosité limite et le temps caractéristique dépendent à la fois de la température et du taux de charge, respectivement au travers d'expression de type Arrhénius et Krieger-Dougherty. A partir de ces résultats, nous pouvons établir un diagramme permettant de trouver facilement des « équivalences » de viscosité pour ces matériaux, en fonction de leur taux de charge et de leur température.