

I.1. Caractérisation rhéologique des mélanges élastomères et difficultés de mesures rencontrées

Dans cette partie est effectué tout d'abord un état de l'art sur l'étude rhéologique des élastomères en rhéométrie dynamique et capillaire. Ensuite, sont abordés des phénomènes couramment rencontrés avec les élastomères tels que le glissement à la paroi et la cristallisation sous contrainte (pour le caoutchouc naturel). Ces phénomènes, dont la prise en compte est importante lors d'une caractérisation rhéologique, restent cependant, comme nous le verrons, difficiles à appréhender. De plus, plus la température d'essai sera basse, plus l'influence de ces phénomènes se fera ressentir sur les caractérisations rhéologiques.

I.1.1. Caractérisation rhéologique des élastomères

Afin de mesurer la viscosité d'un matériau polymère, on se place le plus souvent dans des géométries relativement simples qui permettent de caractériser facilement la relation entre la contrainte et le taux de cisaillement à la paroi. Les deux méthodes les plus répandues sont la rhéométrie rotative et la rhéométrie capillaire.

I.1.1.1 Rhéométrie rotative

Le premier rhéomètre utilisé pour la caractérisation d'élastomères et de mélanges élastomères crus fut le viscosimètre à disque développé par Mooney (1934 et 1936). L'échantillon est introduit entre le disque de rayon R_1 en rotation et les parois rainurées de la chambre de rayon R_2 (Fig.I.1). Cet instrument ne fonctionnant qu'à une vitesse de rotation de rotor de 2 tr/min, Mooney (1947 et 1959) le modifia ensuite pour qu'il puisse opérer à plusieurs vitesses de rotation. Cet instrument de mesure reste très utilisé comme instrument de contrôle dans l'industrie du pneumatique.

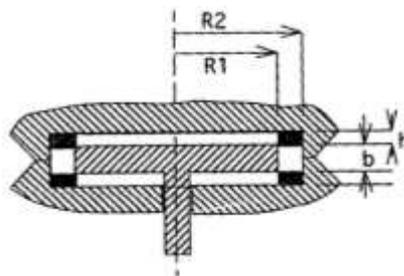


Fig.I.1. Viscosimètre à disque de Mooney (Mooney, 1934)

Un inconvénient du viscosimètre à disque proposé par Mooney réside dans le fait que le taux de cisaillement dans la géométrie n'est pas uniforme, ce qui ne permet d'obtenir qu'une viscosité moyenne sur une plage de taux de cisaillement. C'est pour pallier ce problème que Piper et Scott (1945) développèrent un viscosimètre à rotor biconique (Fig.I.2). En effet, cette géométrie, remplaçant le rotor plat de Mooney, a l'avantage de rendre le taux de cisaillement uniforme dans l'échantillon entre les plateaux supérieur et inférieur. Ainsi, il est possible de calculer une viscosité réelle pour un taux de cisaillement donné et une viscosité non moyenne.

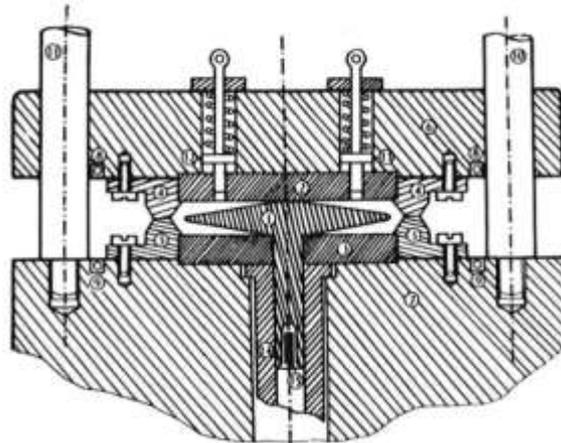


Fig.1.2. Viscosimètre biconique (Piper et Scott, 1945)

Turner et Moore (1980) développèrent un viscosimètre à rotor avec une géométrie biconique et une zone de Couette (Fig.1.3). Au-dessus de la cavité de mesure, dans laquelle le matériau est injecté, se trouve une chambre de transfert dans laquelle le matériau est chauffé. Ce viscosimètre présente l'avantage d'un contrôle de la pression dans la chambre où s'effectuent les mesures. De plus, la gamme de vitesse de rotation du rotor est assez large : de 1 à 40 tr/min.

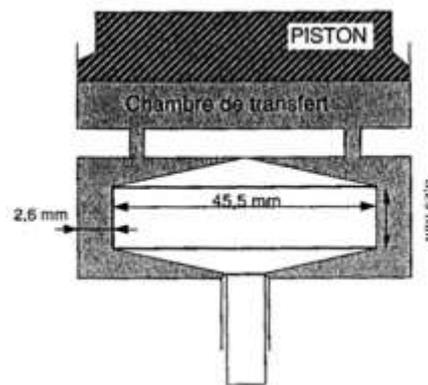


Fig.1.3. Viscosimètre de Turner et Moore (1980)

D'autres auteurs, comme Gleißle (1969) puis Ertong et Schümmer (1988) utilisèrent un rhéomètre Weissenberg modifié pour leurs mesures de viscosité. Leur modification consiste à apporter à la géométrie plan-plan traditionnelle une bague fixée autour du plateau supérieur. Cette modification permet d'éliminer toute surface libre où peuvent apparaître des instabilités. Il est bon de noter que seul le couple s'exerçant sur le plateau est mesuré (la bague et le plateau supérieur n'étant pas reliés).

Notons que des auteurs (Bennani, 1987 ; Dimier, 2003 ; Koscher, 2003 ;...) ont utilisé un rhéomètre cône-plan ou plan-plan en mode oscillatoire pour effectuer des mesures de viscosité sur des élastomères. Koscher (2003) étudie un mélange d'EPDM en rhéométrie plan-plan. La réalisation de mesures à différentes températures (60, 80, 100, 120 et 140°C) lui permet d'effectuer une superposition temps-température (Ferry, 1980) et ainsi d'en déduire l'énergie d'activation de son mélange. Il obtient une énergie d'activation de 63 kJ/mol.

Les principaux inconvénients de cette méthode résident dans le fait qu'elle nécessite au préalable la formation d'un échantillon aux dimensions des plateaux utilisés et que la mesure devient délicate à faible température, le fluage du matériau étant plus difficile.

I.1.1.2 Rhéométrie capillaire

Les rhéomètres rotationnels donnent accès à des taux de cisaillement bien plus faibles que ceux rencontrés lors de la mise en œuvre. La méthode de caractérisation rhéologique permettant d'obtenir des taux de cisaillement proches de ceux rencontrés dans les procédés n'est autre que la rhéométrie capillaire. Le principe de cette méthode de caractérisation, étant la méthode utilisée dans ces travaux de thèse, sera détaillée au Chapitre II.

Mourniac (1991) utilisa la rhéométrie capillaire en filière plate pour la caractérisation d'un mélange SBR chargé (41% en masse) en noir de carbone. De ses mesures, Mourniac définit une loi de comportement pour son matériau. Il utilise une loi de type loi puissance (Eq.I.1) pour lisser ses résultats ($K=113\ 000\ \text{Pa}\cdot\text{s}^m$ et $m=0,22$).

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

avec η la viscosité, K la consistance et m l'indice de pseudo-plasticité.

La loi puissance est la loi la plus couramment utilisée (Markovic et al., 2000 ; Liang, 2007). D'autres lois sont possibles, telle que la loi de Carreau-Yasuda (Eq.I.2). C'est cette dernière qu'ont utilisé Dimier et al. (2004) pour décrire le comportement rhéologique d'un mélange NR chargé en noir de carbone et cire :

$$\eta = \eta_0 [1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{\frac{m-1}{a}} \quad (\text{Eq.I.2})$$

où η_0 est la viscosité au plateau newtonien, λ un temps caractéristique et a un paramètre d'ajustement.

Mongruel et Cartault (2006) ont, quant à elles, étudié l'effet du taux de charges (noir de carbone et silice) sur le comportement rhéologique d'un SBR. Elles ont réalisé leurs mesures sur une large gamme de température (70°C à 130°C) et ont montré que le principe de superposition temps-température (Ferry, 1980) était valide pour les hauts taux de cisaillements (1 à $10^3\ \text{s}^{-1}$). Elles obtiennent ainsi une courbe maîtresse (Fig.I.4). Cependant, elles n'ont pas lissé leurs données par une loi rhéologique. Ayant caractérisé des mélanges à différents taux de charges (0 à 60 pce), elles ont utilisé un principe de superposition avec un facteur de glissement dépendant de la concentration (teneur en charges), nommé $f(\phi)$. A une température fixée, l'obtention d'une courbe maîtresse de viscosité est possible en divisant la viscosité par ce facteur $f(\phi)$ et en multipliant le taux de cisaillement par ce même facteur (Fig.I.5.a). Seules les données pour les mélanges les plus fortement chargés divergent à haut taux de cisaillement. De même, les auteurs n'ont pas défini de loi rhéologique pour cette courbe maîtresse. A la température de 100°C, en utilisant ce facteur de glissement $f(\phi)$ sur l'axe des abscisses sur la courbe d'écoulement (contrainte vs taux de cisaillement), elles notent l'existence d'une contrainte critique, pour tous les mélanges chargés, au-delà de laquelle les courbes divergent (Fig.I.5.b). Les auteurs expliquent ce changement dans la courbe d'écoulement par la mise en place d'un phénomène de glissement du matériau à la paroi du capillaire. Dans leur cas, la contrainte critique est autour de 0,3 MPa, ce qui est en accord avec les résultats de Malkin et al. (1993). Gierlowski et al. (2002), lors de leurs études sur les instabilités d'écoulement pour un SBR pur et des mélanges SBR chargé en silice à la température de 100°C, avaient montré, eux aussi, l'existence d'une contrainte critique au-delà de laquelle le phénomène de glissement à la paroi a lieu. Ils obtiennent une valeur de contrainte critique d'environ 0,155 MPa et 0,2 MPa respectivement pour le SBR pur et le mélange le moins chargé.

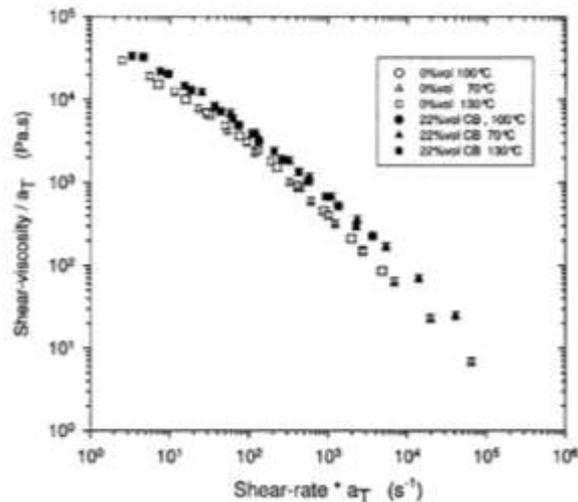


Fig.I.4. Courbes maîtresses à 100°C pour deux SBR : pur (symboles vides) et chargé (22% en volume en noir de carbone) (symboles pleins) (Mongruel et Cartault, 2006)

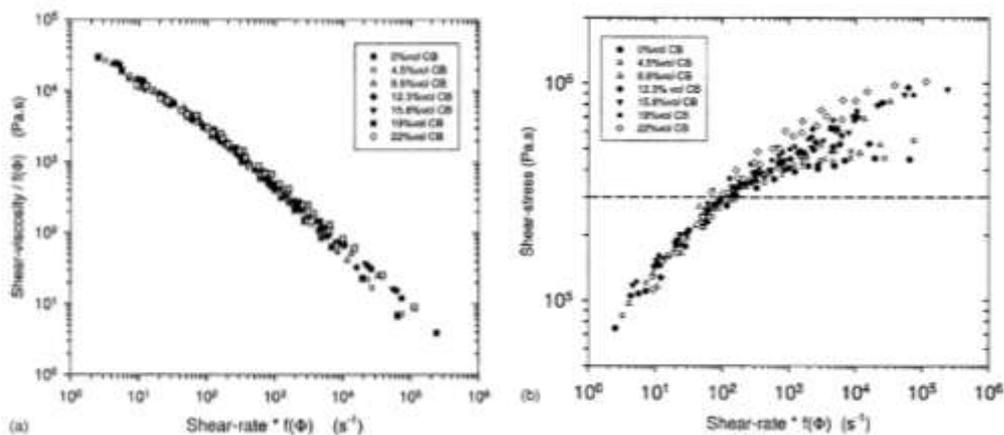


Fig.I.5. Courbe maîtresse à 100°C pour différents mélanges SBR/noir de carbone :
 a. Viscosité vs taux de cisaillement, b. Contrainte vs taux de cisaillement (Mongruel et Cartault, 2006)

Sombatsompop et al. (1997) ont étudié l'effet du temps de mastication sur le comportement rhéologique d'un caoutchouc naturel à la température de 100°C. Ils utilisèrent une loi de type loi puissance pour lisser leurs données rhéologiques. En absence de mastication, ils obtiennent un indice de pseudoplasticité de 0,4 et une consistance de $9,41 \cdot 10^6 \text{ Pa.s}^m$. Ils ont aussi, lors de ces mêmes études, visualisé l'écoulement pour différentes vitesses de pistons à l'aide de coupes transverses (Fig.I.6).

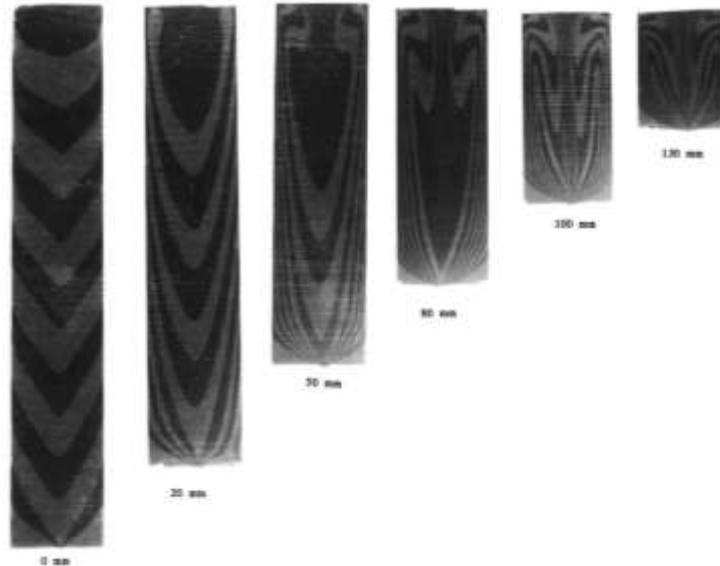


Fig.I.6. Visualisation de l'écoulement pour différents déplacements du piston de 0 à 120 mm ($L/D = 43/8$ mm, vitesse du piston 0,4 mm/s) (Sombatsompop et al., 1997)

L'écoulement a une forme parabolique. De ces coupes, à la vue de la nature complexe de l'écoulement, il semble raisonnable, selon les auteurs, de conclure que l'écoulement dans le cylindre n'est pas complètement stationnaire.

Ong et Lim (1982 a, b), lors de leur caractérisation à 100°C d'un caoutchouc naturel cru, ont montré qu'en augmentant le taux de cisaillement, l'écoulement passait d'un écoulement continu à un écoulement de type « stick-slip » (Fig.I.7).

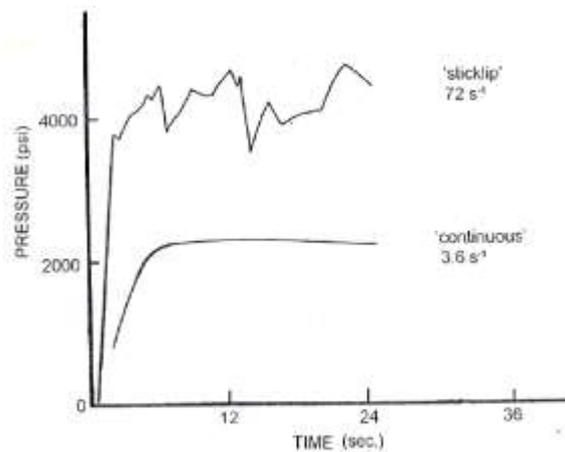


Fig.I.7. Variation de la pression en fonction du temps pour un caoutchouc naturel à la température de 100°C

Karam (1995), lors de son étude sur un mélange EPDM, observe une discontinuité des courbes de pressions mesurées en fonction du taux de cisaillement (Fig.I.8.a). Selon lui, ceci est dû à des instabilités d'écoulement observées lors de la mesure. Ces instabilités sont visibles au travers des oscillations de la pression en fonction du temps (Fig.I.8.b).

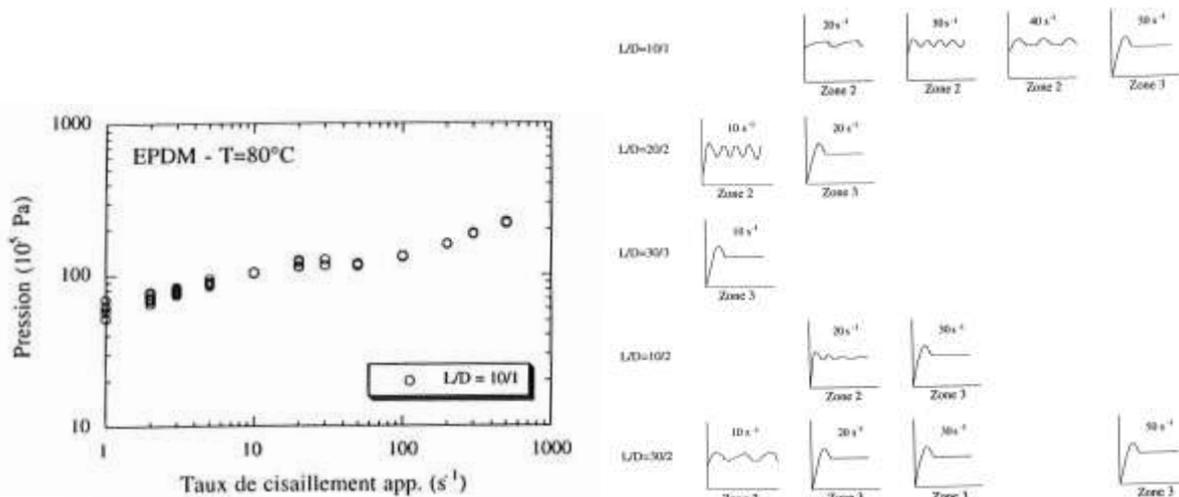


Fig.1.8. a. Evolution de la pression avec le taux de cisaillement apparent pour un rapport $L/D=10$ pour un EPDM à $80^\circ C$; b. Observations des oscillations de pression en fonction du temps pour un EPDM à $80^\circ C$ (Karam, 1995)

De même, Koscher (2003), lors de sa caractérisation sur un EPDM, remarque des instabilités de pressions régulières dans le temps. Il rapproche ses résultats de ceux de Karam (1995).

Ces instabilités d'écoulement, pour les polymères thermoplastiques, mènent à une courbe d'écoulement présentant une discontinuité ou une rupture de pente (Vergnes et al., 1992 ; Karam, 1995 ; Gierlowski et al., 2002 ; Koscher, 2003 ; Combeaud, 2004 ; Robert, 2001 ; Allal et Vergnes, 2009).

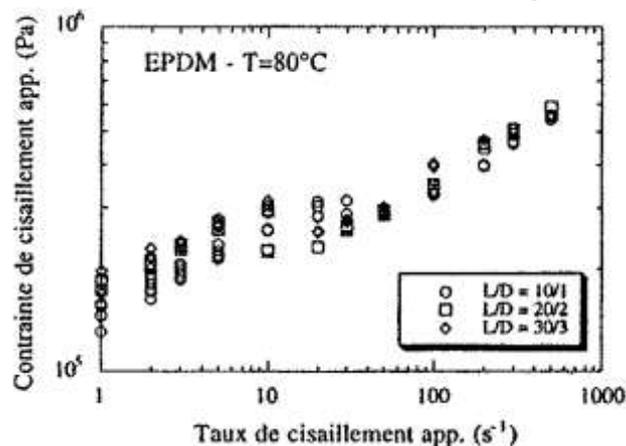


Fig.1.9. Courbe d'écoulement d'un EPDM à $80^\circ C$ pour trois diamètres (1, 2 et 3 mm) et $L/D = 10$ (Koscher, 2003)

Cette rupture de pente est due à une transition entre deux branches d'écoulement stables, comme on le rencontre sur beaucoup de polymères linéaires (Fig.1.10). Cette transition est alors une transition entre une condition de non glissement et un glissement fort (Robert et al., 2004 ; Gierlowski et al., 2002 ; Koscher, 2003).

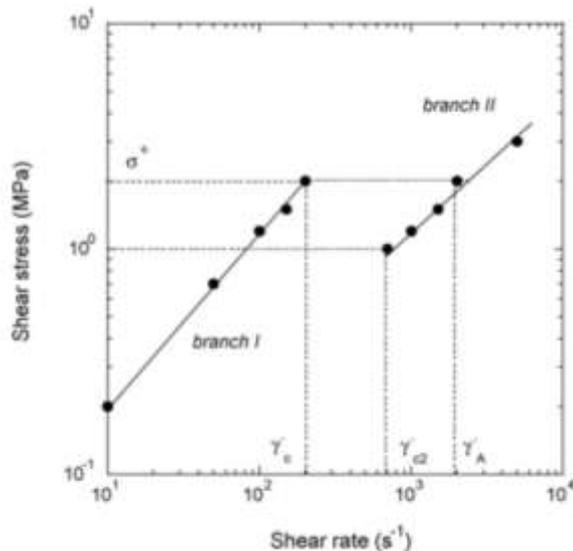


Fig.I.10. Courbe d'écoulement typique d'un polymère linéaire (Allal et Vergnes, 2009)

La rhéométrie capillaire est non seulement utilisée afin de définir le comportement rhéologique des matériaux étudiés, mais aussi pour étudier l'effet de certains paramètres sur les propriétés finales du matériau (Markovic et al., 2000), le gonflement en sortie de filière (Liang, 2007), les défauts d'extrusions (Goutille et Guillet, 2003 ; Combeaud, 2004), le glissement à la paroi ou encore le phénomène de cristallisation sous contrainte. Le phénomène de glissement à la paroi est l'un des phénomènes les plus étudiés par les auteurs. En effet, sa prise en compte lors des dépouillements est importante, l'une des hypothèses de dépouillement des données de rhéométrie capillaire étant un contact collant à la paroi. Cependant, ce phénomène reste difficile à appréhender étant donné qu'aucune observation directe ne peut être effectuée sur un produit chargé. Concernant le phénomène de cristallisation sous contrainte lors d'un écoulement de cisaillement, peu d'auteurs se sont penchés sur ce problème dans le cas des élastomères. Cependant, ces deux phénomènes ne sont pas à négliger. En effet, ils tendent à gêner les mesures rhéologiques et seront d'autant plus importants que la température d'essai sera basse. La suite de cette partie bibliographique sur la caractérisation rhéologique fait l'état de l'art sur ces deux phénomènes.

I.1.2. Glissement à la paroi

Le phénomène de glissement à la paroi se traduit par l'existence d'une vitesse relative entre la paroi et le fluide proche de la paroi. Pour les polymères thermoplastiques, le glissement s'apparente à un glissement réel, résultant du désenchevêtrement des chaînes en écoulement par rapport aux chaînes adsorbées. Par contre, pour les élastomères formulés, le glissement à la paroi est souvent un glissement apparent, résultant de la formation d'une fine couche de fluide de faible viscosité à la paroi ou du transfert vers la paroi de certains composants du mélange, tels que les stéréates par exemple.

Nous présentons ici une étude bibliographique concernant tout d'abord la mise en évidence du glissement à la paroi, en rhéométrie dynamique ou capillaire. Ensuite, nous verrons l'influence de certains paramètres d'essais sur ce glissement. Enfin, nous ferons la liste (non exhaustive) des différentes méthodes de quantification du glissement existantes. Ces méthodes permettent la détermination de la vitesse de glissement.

1.1.2.1 Mise en évidence du glissement à la paroi

La mise en évidence du glissement à la paroi des outillages peut se faire principalement à l'aide de deux méthodes :

- L'une consiste à jouer sur la géométrie de l'outillage ;
- L'autre consiste à jouer sur son état de surface.

Ces deux méthodes peuvent être utilisées indépendamment ou conjointement.

1.1.2.1.a. Rhéométrie rotative

En rhéométrie rotative, la deuxième méthode de mise en évidence du glissement à la paroi est celle la plus couramment utilisée par les auteurs. Cette méthode de modification de l'état de surface de l'outillage est issue de l'idée intuitive suivante : le glissement sur une surface est d'autant plus aisé que cette dernière est lisse. Cette méthode consiste à comparer les résultats expérimentaux obtenus avec deux filières de géométrie identique mais d'état de surface différent, une lisse et une rugueuse. La rugosité en surface des outils est supposée annihiler tout phénomène de glissement à la paroi (Mourniac, 1991).

Turner et Moore (1980) ont réalisé des expériences sur un rhéomètre biconique pour des mélanges de caoutchoucs à base d'isobutylène. Ils ont utilisé des rotors de dimensions identiques mais d'états de surface différents (lisse, rugueux, rainuré). L'obtention de différences entre les couples mesurés, selon le type de rotors utilisé, a été attribué à l'existence d'un glissement dans le cas des rotors lisses et rugueux pour l'élastomère formulé (Fig.I.11). Cependant, pour l'élastomère pur, il n'existe aucun glissement (obtention d'une courbe maîtresse pour les différents états de surface de l'outil). Avec cet instrument, Turner et Moore ont montré que de nombreux ingrédients des mélanges de caoutchouc induisaient des phénomènes de glissement.

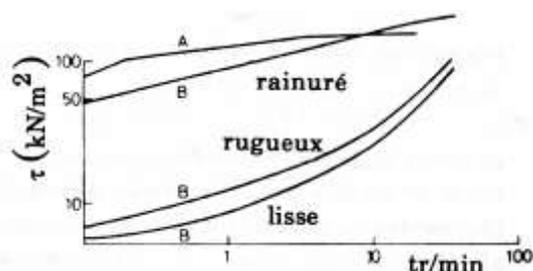


Fig.I.11. Effet du type et de la vitesse du rotor sur la contrainte de cisaillement (A: élastomère de base, B : formulation industrielle) (Turner et Moore, 1980)

White et al. (1991) constatent l'existence d'un glissement sur un mélange SBR contenant 20% (en volume) de noir de carbone et 7% de stéarate de zinc. Ils utilisent deux rotors d'états de surface différents : un lisse et un rainuré. Ils ont observé, avec des pressions imposées de 2 MPa, une différence significative entre les contraintes obtenues pour les deux états de surface (pour les mélanges contenant le stéarate de zinc) (Fig.I.12).

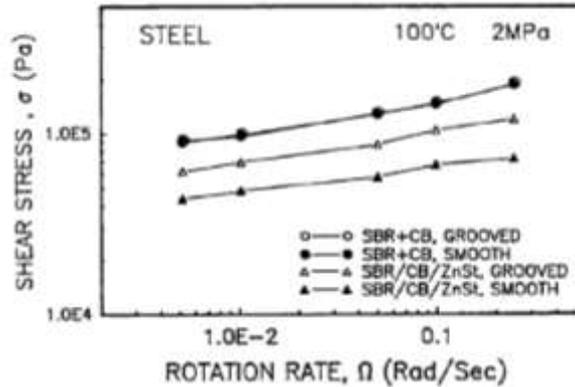


Fig.I.12. Effet du type et de la vitesse du rotor (White et al.,1991)

Lawal et Kaylon (1997) ont mis en place une méthode de visualisation du glissement à la paroi qui reste, de nos jours, la méthode la plus représentative en rhéométrie dynamique. Ils n'utilisent pas d'élastomères, mais des suspensions concentrées de PBAN (polybutadiène acrylonitrile) contenant des billes de verres. La figure I.13 montre l'échantillon soumis à une torsion entre deux plateaux parallèles où seul le plateau supérieur tourne, le plateau inférieur étant, quant à lui, fixe. Leur méthode consiste à tracer, à l'état initial et avant toute déformation, sur l'échantillon et sur les plateaux, un trait. Deux tests différents ont été effectués : un avec deux plateaux lisses (Fig.I.13.a et b) et un autre avec le disque supérieur rugueux et le disque inférieur lisse (Fig.I.13.c et d). Après déformation, ils ont observé une discontinuité du trait aux deux interfaces dans le cas des disques lisses. Ceci laisse supposer l'existence d'un glissement à la paroi. En effet, la figure I.13.d, montre qu'un contact collant existe avec le plateau supérieur (continuité entre le plateau et le matériau) tandis qu'un glissement existe entre le matériau et le plateau inférieur (discontinuité du trait entre le plateau et le matériau).

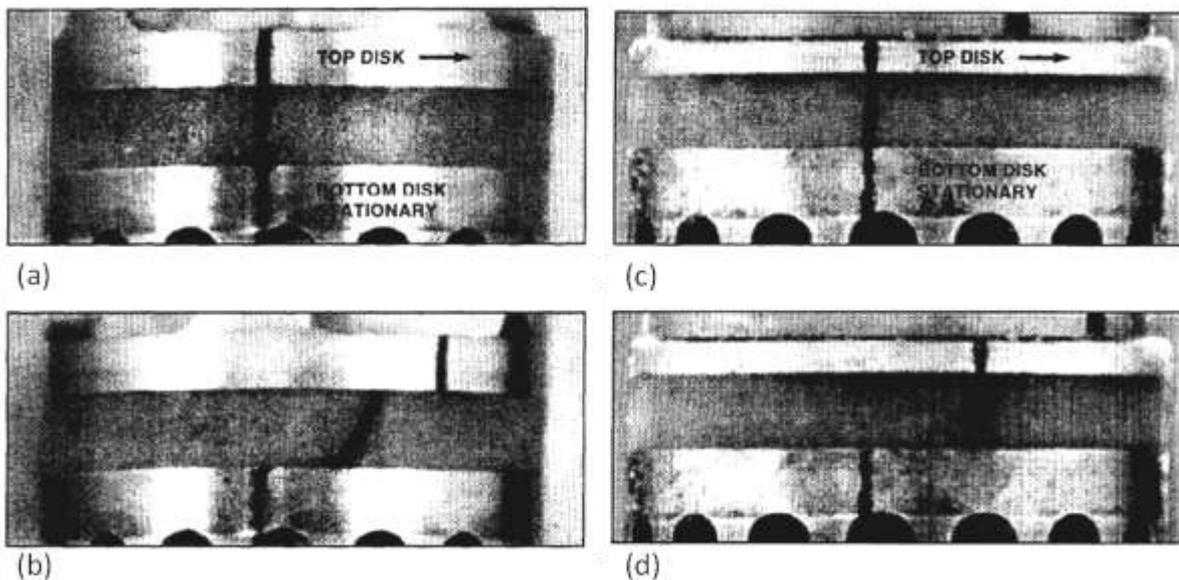


Fig.I.13. a. et b. Torsion d'un disque de PBAN chargé billes de verre, à 25°C, entre deux plateaux parallèles lisses ; c. et d. Torsion d'un disque de PBAN chargé billes de verre, à 25°C, entre deux plateaux parallèles, plateau supérieur rugueux, plateau inférieur lisse (Lawal et Kaylon, 1997)

1.1.2.1.b. Rhéométrie capillaire

C'est Mooney (1931) qui, le premier, a proposé une méthode indirecte de mise en évidence du glissement à la paroi d'une filière cylindrique. Cette méthode consiste en l'utilisation d'un jeu de filières de mêmes longueurs mais de diamètres différents, et à réaliser des expériences à contrainte de cisaillement constante. Cette méthode repose sur le fait que les relations entre la contrainte et le taux de cisaillement à la paroi, en cas d'adhésion, sont indépendantes de la géométrie utilisée. L'obtention d'une courbe maîtresse permet de conclure quant à l'absence d'un glissement. Le cas contraire, soit l'obtention de courbes distinctes, montre l'existence d'un glissement à la paroi (Fig.I.14), pour peu que les courbes soient classées par ordre de diamètres croissants.

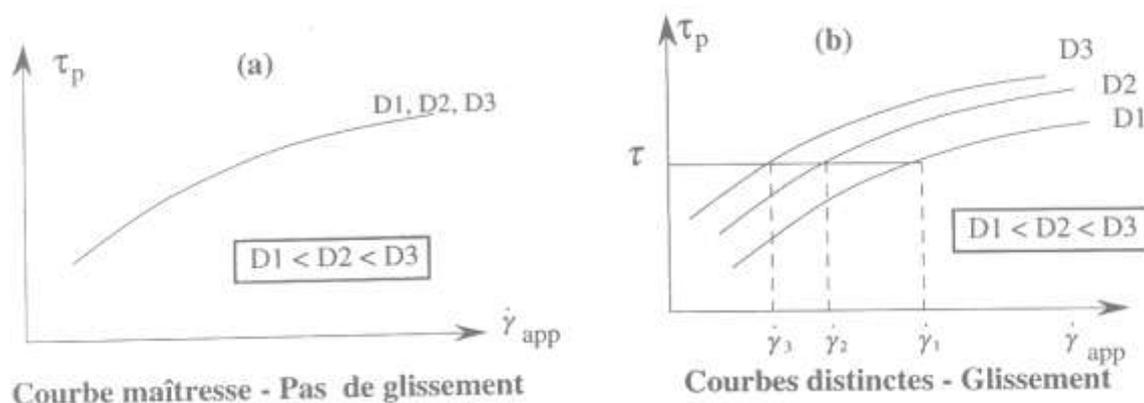


Fig.I.14. Mise en évidence du glissement par Mooney (1931)

Une deuxième méthode de mise en évidence du glissement à la paroi est la méthode dite des parois rugueuses. Cette méthode consiste à comparer les résultats expérimentaux obtenus avec deux filières identiques mais d'état de surface différent, une lisse et une rugueuse. Le principe de la méthode est le suivant : à une contrainte de cisaillement fixée, si le débit ou le taux de cisaillement apparent est plus grand en filière lisse qu'en filière rugueuse, alors il y a glissement du polymère dans la filière lisse. La relation suivante est établie :

$$Q_{lisse} = Q_{rugueux} + Q_{glissement} \quad (\text{Eq.I.3})$$

Soit :

$$\dot{\gamma}_{a,lisse} = \dot{\gamma}_{a,rugueux} + \frac{4V_g}{R} \quad (\text{Eq.I.4})$$

où V_g est la vitesse de glissement et R le rayon du capillaire.

Le tracé de la courbe $\tau_0 = f(\dot{\gamma}_a)$ permet de conclure là aussi quant à l'existence ou non d'un phénomène de glissement à la paroi (Fig.I.15).

Cette méthode a été utilisée, entre autres, par Mourniac (1991) sur des mélanges SBR et par Mezry (1995) sur des mélanges d'EPDM.

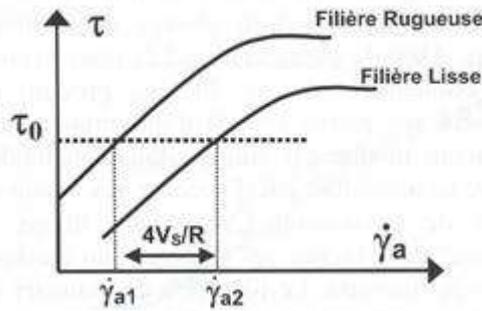


Fig.I.15. Méthode des parois rugueuses (El Kissi et al., 2006)

Cependant, le problème de cette deuxième méthode est de connaître l'importance des rainures nécessaires pour assurer une condition de non-glissement à la paroi, ainsi que leur effet sur les paramètres géométriques utilisés dans l'interprétation des résultats. En effet, s'il faut utiliser des rainures importantes pour supprimer le glissement, quel impact cela peut-il induire sur le calcul du taux de cisaillement ? Supposons un capillaire de 1 mm de diamètre, avec des rainures de 0,1 mm de profondeur. Le taux de cisaillement étant inversement proportionnel à R^3 , pour un débit de $1 \text{ mm}^3/\text{s}$, il sera égal à $10,2 \text{ s}^{-1}$ si l'on ne prend pas en compte les rainures et à $5,9 \text{ s}^{-1}$ dans le cas contraire. Notons cependant que, le plus souvent, c'est une rugosité qui est amenée en surface de la filière soit des rainures faibles. En effet, Mourniac (1991) a effectué des mesures en filière plate rugueuse, de rugosité inférieure à $10 \text{ }\mu\text{m}$. L'erreur sur le taux de cisaillement est alors faible.

La modification de la surface peut se faire aussi au niveau de la constitution chimique et non de la rugosité. Mourniac (1991) a étudié l'influence de la nature chimique de la surface de l'outil. Il a comparé, pour un mélange SBR fortement chargé en noir de carbone, des filières plates de mêmes dimensions mais de composition différente (araldite, carbure, fonte...). Il a remarqué ainsi une influence de la nature chimique de la surface de l'outil sur le glissement.

Concernant la visualisation du glissement à la paroi, Ma et al. (1985) et White et al. (1986) furent les premiers à mettre en place une méthode de visualisation a posteriori. Leur méthode consiste à utiliser des marqueurs blancs dans le mélange cru et à empiler des disques noirs et blancs, alternativement dans la chambre du rhéomètre (Fig.I.16). Ils ont ainsi trouvé que le glissement était inexistant pour l'élastomère pur et qu'il augmentait avec le taux de charge (noir de carbone).

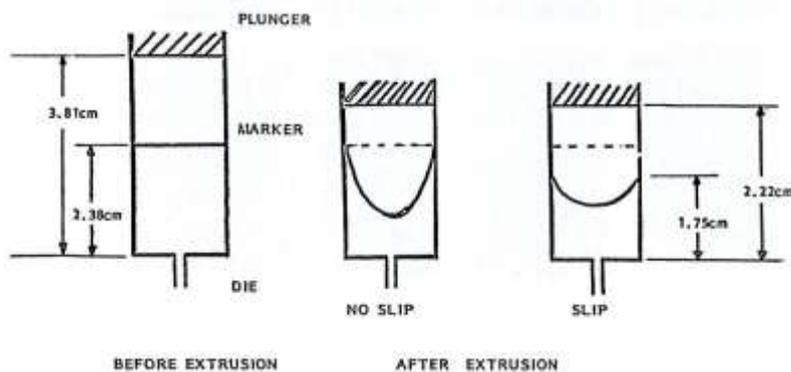


Fig.I.16. Principe de visualisation du glissement (Ma et al., 1985)

1.1.2.2 Influence des paramètres d'essais

Nous venons de voir que la rugosité de surface des outillages avait son influence sur l'existence ou non du glissement à la paroi. Cependant, d'autres paramètres propres aux essais comme la formulation, la pression et la température ont, eux aussi, une influence sur ce phénomène.

1.1.2.2.a. Influence de la formulation

En **rhéométrie rotative**, White et al. (1991) constatent l'existence d'un glissement sur un mélange SBR contenant 20% (en volume) de noir de carbone et 7% de stéarate de zinc. Ils utilisent deux rotors d'états de surface différents : un lisse et un rainuré. Ils observent, avec des pressions imposées de 2MPa, une différence significative entre les contraintes obtenues pour les deux états de surface (pour les mélanges contenant le stéarate de zinc) (Fig.I.12). Selon eux, ceci est dû au fait que la surface du métal est enduite par une couche de stéarate de zinc qui joue alors le rôle de lubrifiant.

En **rhéométrie capillaire**, Ma et al. (1985) et White et al. (1986), à l'aide de leur méthode d'empilement de marqueurs blancs et noirs, ont montré que le glissement était inexistant pour l'élastomère pur et qu'il augmentait avec le taux de charge (noir de carbone) (Fig.I.17).

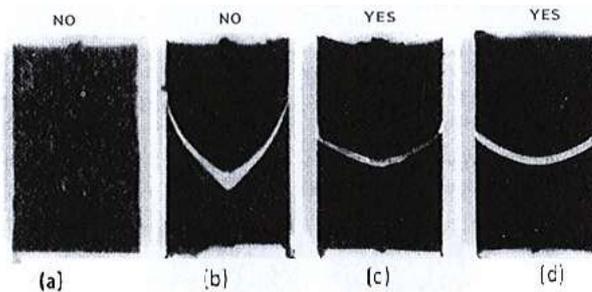


Fig.I.17. Visualisation du glissement d'un mélange SBR/noir de carbone, effet du taux de charges (a. SBR pur, b. SBR+10 % vol. de noir de carbone, c. SBR+20 % vol. de noir de carbone, d. SBR+30 % vol. de noir de carbone) (Ma et al.,1985)

La teneur en noir de carbone influence donc le phénomène de glissement à la paroi et tend à l'amplifier lorsqu'elle augmente. D'autres ingrédients présents dans les mélanges élastomères induisent du glissement. C'est le cas d'agents tels que des cires ou du stéarate de zinc. Ces agents sont utilisés afin de faciliter la mise en œuvre grâce à leur migration à l'interface mélange/paroi de l'outillage, en formant une couche lubrifiante. C'est Wiegrefe (1991) qui, le premier, a mis en évidence la migration du stéarate de zinc (contenu dans des mélanges d'EPDM et de SBR) à la surface polymère/paroi lors de l'écoulement. En effet, par spectrométrie infrarouge, il a montré que la concentration de stéarate de zinc était plus élevée à la surface des extrudats qu'à l'intérieur de ceux-ci. Mezry (1995) a étudié l'influence des agents de mise en œuvre sur des mélanges à base d'EPDM. Il a conclu qu'à faibles taux de cisaillement, l'influence de ces agents était plus importante du fait qu'ils avaient le temps de diffuser à l'interface, contrairement aux grands taux de cisaillement. Il a montré que ces agents augmentaient le glissement en jouant un rôle de lubrifiant externe.

1.1.2.2.b. Influence de la température

La température favorise la diffusion vers la paroi des agents incompatibles avec l'élastomère et donc le glissement à la paroi. En dessous d'une certaine température, l'agent diffuse mal et la fine couche lubrifiante ne se forme pas, d'où l'absence de glissement. D'après de nombreux auteurs, la vitesse de glissement augmente avec la température. Cette thermodépendance peut être représentée par une loi d'Arrhénius ou une loi de type WLF.

En **rhéométrie rotative**, Turner et Moore (1980) ont confirmé l'augmentation de la vitesse de glissement avec la température pour un mélange EPDM. Ils ont remarqué une croissance rapide de la vitesse de glissement avec l'augmentation de la contrainte aux températures élevées (120°C) et une faible croissance aux basses températures (40°) (Fig.I.18).

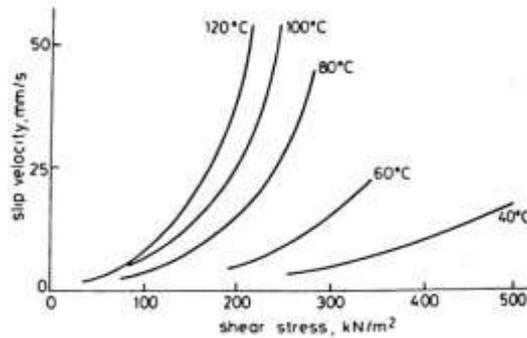


Fig.I.18. Evolution de la vitesse de glissement avec la température (Turner et Moore, 1980)

En **rhéométrie capillaire**, Mourniac (1991) et Karam (1995), lors de leurs études sur des mélanges SBR chargés noir de carbone, ont trouvé, eux aussi, une dépendance de la vitesse de glissement avec la contrainte de cisaillement et la température. Cependant, pour Karam (1995), les valeurs sont plus faibles que dans l'étude de Turner et Moore (1980) et l'évolution avec la contrainte beaucoup moins marquée (Fig.I.19).

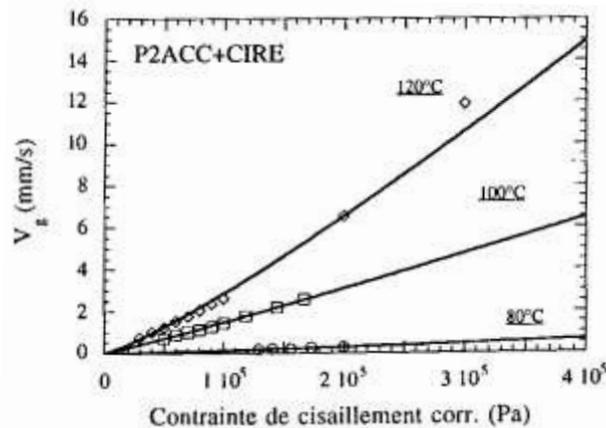


Fig.I.19. Evolution de la vitesse de glissement avec la température (Karam, 1995)

Mourniac (1991) suppose, dans son approche numérique, une variation de la vitesse de glissement avec la contrainte selon une loi de frottement de type NORTON (Eq.I.5):

$$\tau = \alpha K V_g^p \quad (\text{Eq.I.5})$$

Le paramètre p , d'après des essais en rhéométrie capillaire, vaut quasiment l'indice de pseudoplasticité. L'influence des différents paramètres sur la vitesse de glissement peut être alors représentée par l'évolution du paramètre α . Pour son mélange SBR chargé à 41% en noir de carbone, il obtient l'évolution suivante du paramètre α avec la température (Eq.I.6):

$$\alpha = 10,65T^{-0,59} \quad (\text{Eq.I.6})$$

1.1.2.2.c. Influence de la pression

L'influence de la pression est un point important, souvent évoqué, mais rarement pris en compte. En **rhéométrie rotative**, il est assez simple d'étudier l'influence de la pression sur le glissement et a fortiori sur la vitesse de glissement. En effet, des essais peuvent être réalisés dans une chambre à pression constante (pour différentes valeurs de pression) afin d'évaluer cette influence. Par exemple, Turner et Moore (1980) ont étudié l'évolution du glissement en fonction de la pression appliquée grâce à leur chambre de transfert en amont de la cavité d'un viscosimètre rotationnel (Fig.I.20). Ils ont observé que, pour un EPDM fortement chargé en noir de carbone, la vitesse de glissement se trouvait diminuée de 20% avec l'application d'une pression de 10 MPa. D'autres auteurs, tels que Montes et al. (1988) et White et al. (1991), ont étudié, avec un viscosimètre similaire à celui de Turner et Moore, l'influence de la pression appliquée sur la vitesse de glissement pour un mélange SBR chargé à 20% en volume en noir de carbone. Ils ont utilisé deux rotors différents : un lisse et un rainuré. Ils ont observé, en absence de pression, l'existence d'un phénomène de glissement à la paroi qui disparaît pour des pressions supérieures à 0,2 MPa (Fig.I.20).

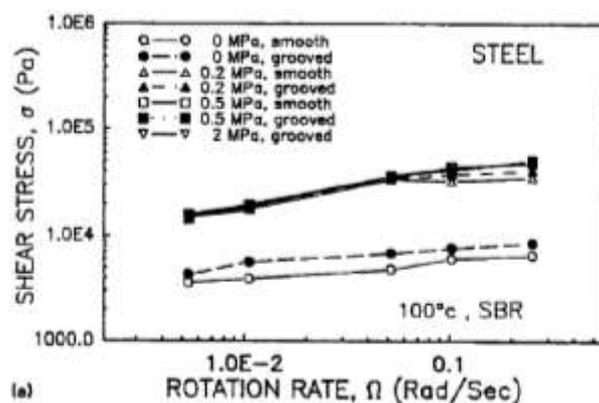


Fig.I.20. Effet du type de rotor et de la pression sur le glissement (White et al.,1991)

En **rhéométrie capillaire**, la mise en évidence de l'influence de la pression sur le glissement est plus difficile qu'en rhéométrie rotative. En effet, dans ce cas, la pression est variable le long de l'écoulement. De plus, l'application des corrections de Bagley devient questionnable.

Uhlund (1979) a étudié le glissement dans un capillaire en supposant, comme condition aux limites à l'interface, une loi de frottement de type Coulomb (Eq.I.7) :

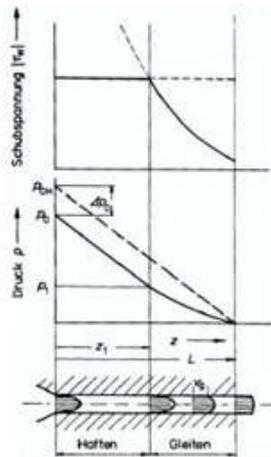
$$\tau = -\mu P \tag{Eq.I.7}$$

où μ est le coefficient de frottement.

Il met en évidence l'existence d'une longueur critique z_1 avant laquelle il y a un contact collant et après laquelle il y a glissement. Le glissement apparaît à cette côte z_1 , puis augmente avec la décroissance de la pression jusqu'à ce que l'écoulement devienne un écoulement bouchon en sortie de filière (Fig.I.21). Uhlund obtient une approximation de la relation entre la vitesse de glissement, le gradient de cisaillement et la longueur z :

$$V_g = \frac{Q}{\pi R^2} - \frac{R}{\left(\frac{3n+1}{n} K^{1/n}\right)} \cdot (\mu P_L)^{1/n} \cdot \exp\left(\frac{2\mu}{nR}(L-z)\right) \tag{Eq.I.8}$$

où z est la côte, P_L la pression en $z = L$, R le rayon du capillaire, K la consistance du mélange et n l'indice de pseudo-plasticité.



$0 < z < z_1$ le mélange colle à la paroi à pression élevée
 $z_1 < z < L$ le mélange glisse à faible pression

Fig.I.21. Evolution de la pression dans un capillaire en présence de glissement (Uhland, 1979)

Bien entendu, le dépouillement de données de rhéométrie capillaire (relation pression/débit) pour en déduire une loi de viscosité et une loi de glissement devient, dans ce cas, quelque chose de particulièrement complexe.

I.1.2.3 Quantification du glissement à la paroi

I.1.2.3.a. Méthode de Mooney

Mooney (1931) a été le premier à proposer une méthode de caractérisation et de quantification du glissement. Mooney fait l'hypothèse que la vitesse de glissement, notée V_g , n'est fonction que de la contrainte de cisaillement à la paroi du capillaire, τ_p . Il suppose alors, en rhéométrie capillaire, que le débit volumique moyen expérimental Q est la somme de deux composantes : une composante liée au cisaillement et une autre liée au glissement. Avec les hypothèses classiques de conditions isothermes, d'écoulement stationnaire et de correction des effets d'entrée et de sortie, il exprime le taux de cisaillement apparent $\dot{\gamma}_{app}$ en fonction de la contrainte de cisaillement à la paroi et de la vitesse de glissement :

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4V_g(\tau_p)}{R} + \frac{4}{\tau_p^3} \int_0^{\tau_p} \tau^2 \dot{\gamma}(\tau) d\tau = \frac{4V_g(\tau_p)}{R} + g(\tau_p) \quad (\text{Eq.I.9})$$

avec
$$\tau_p = \frac{R\Delta P}{2L} \quad (\text{Eq.I.10})$$

et $g(\tau_p)$ la valeur du taux de cisaillement apparent corrigé de l'effet de glissement.

Soit :
$$V_g(\tau_p) = \frac{R}{4} (\dot{\gamma}_{app} - g(\tau_p)) \quad (\text{Eq.I.11})$$

Le tracé de $\dot{\gamma}_{app}$ en fonction de $1/R$, pour une contrainte de cisaillement donnée, donne une droite de pente $4V_g$ et d'ordonnée à l'origine $\dot{\gamma}_{sg}$ (taux de cisaillement apparent sans glissement) (Fig.I.22).

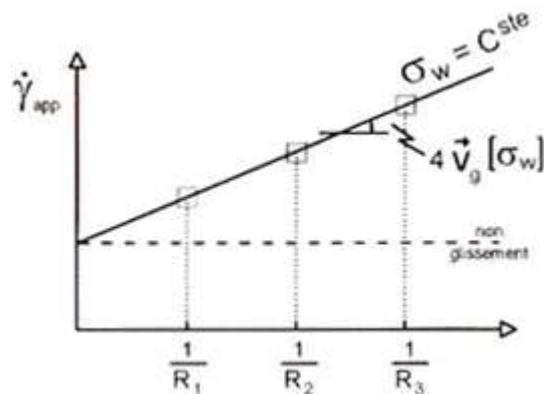


Fig.I.22. Détermination de la vitesse de glissement par la méthode de Mooney

En répétant cette opération pour différentes valeurs de contrainte de cisaillement, un faisceau de droites est obtenu, avec les valeurs correspondantes de V_g et de $\dot{\gamma}_{s,g}$. Les vitesses de glissement et le comportement corrigé du matériau sont ainsi déduits.

L'approche de Mooney, reposant sur une hypothèse de glissement en capillaire due à l'état local, est la plus simple. En effet, la contrainte de cisaillement à la paroi est homogène le long du capillaire. Le glissement peut alors se produire de façon homogène sans remettre en cause les autres hypothèses de dépouillement.

Dimier (2003) a montré que, pour un mélange NR/noir de carbone, l'utilisation de la méthode de dépouillement de Mooney était possible en adoptant la loi de Norton-Hoff pour la loi de glissement et le modèle de Cross pour la loi d'écoulement (Fig.I.23).

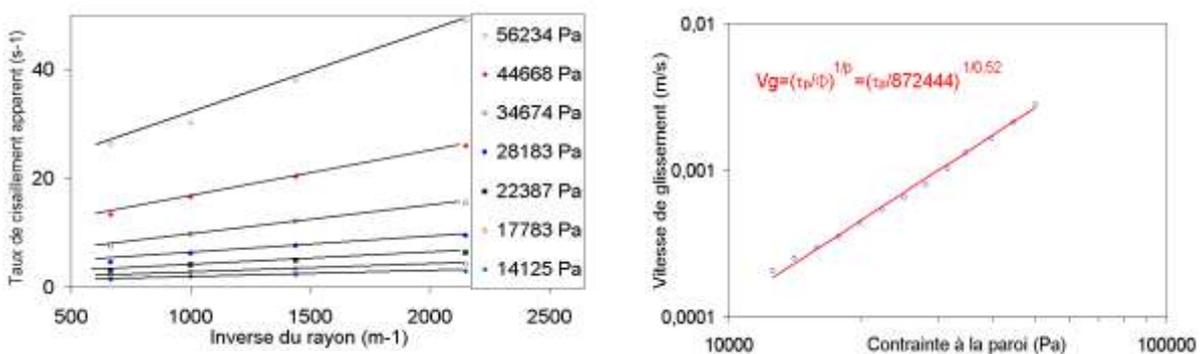


Fig.I.23. Application de la méthode de Mooney (Dimier, 2003)

Koscher (2003) utilise avec succès la méthode de Mooney pour dépouiller ses données en terme de glissement en branche I et obtient des vitesses de glissement très faibles allant de 0,1 à 1 mm/s. Pour décrire l'évolution de la vitesse de glissement avec la contrainte, il utilise une loi de type puissance très proche de celle utilisée par Mourniac (1991).

Karam (1995) utilisa aussi la méthode de Mooney pour quantifier les vitesses de glissement pour un mélange SBR. Si le dépouillement semble correct à la température de 80°C, il est plus questionnable pour les températures de 100 et 120°C. En effet, comme le montre la figure I.24, pour ces deux températures, beaucoup de droites ont une ordonnée à l'origine négative. Ceci est un non sens physique, car cela signifie que la vitesse de glissement à la paroi est supérieure à la vitesse moyenne de l'écoulement.

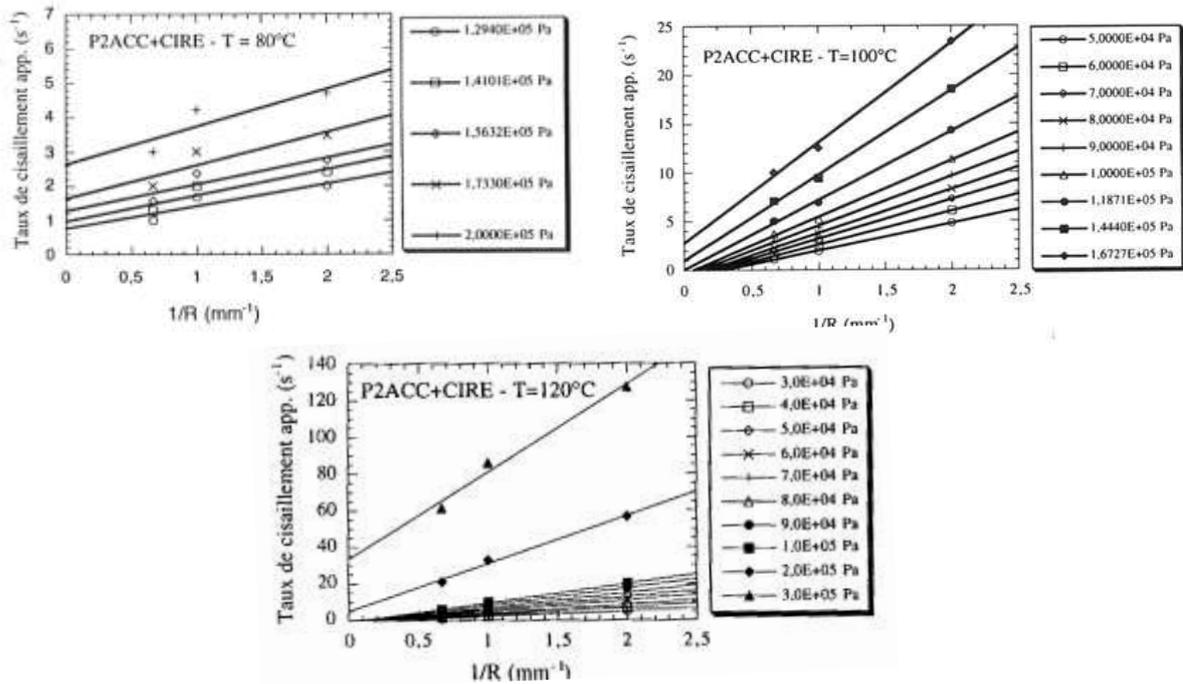


Fig.1.24. Application de la méthode de Mooney (Karam, 1995)

De nombreux auteurs (Geiger (1989), Wiegrefe (1991), Mourniac (1991), Karam (1995), etc...) ont montré que la méthode de Mooney peut être mise en défaut, comme dans le cas de Karam : soit donner des ordonnées à l'origine négatives ou présenter une non-linéarité des profils de taux de cisaillement en fonction de $1/R$. Ces observations mènent à penser que la vitesse de glissement V_g dépend alors d'autres paramètres que la seule contrainte de cisaillement à la paroi du capillaire. De nouvelles méthodes, dans lesquelles la vitesse de glissement est fonction non seulement de la contrainte de cisaillement à la paroi mais aussi de la géométrie, ont alors été proposées. Ces méthodes sont présentées aux paragraphes suivants. En fait, cette dépendance de la géométrie, qui n'a pas vraiment de sens physique, indique simplement que d'autres paramètres que la contrainte interviennent dans le glissement, comme la pression par exemple.

Un autre problème lié à l'utilisation de la méthode de Mooney a été signalé par Dimier et al. (2002, 2003) et Mezry (1995). Il mène à des interprétations très différentes. Comme le montre la figure 1.25.a, on peut observer, pour des essais avec des capillaires de diamètres différents, des courbes distinctes à bas taux de cisaillement et qui se superposent à fort taux de cisaillement. Mezry (1995), sur des mélanges d'EPDM chargés en noirs de carbone, obtient des courbes de ce type et en conclut qu'il y a du glissement à faibles contraintes de cisaillement, qui s'annihile à fort cisaillement. Au contraire, selon Dimier et al. (2002, 2003), le glissement existe quel que soit le taux de cisaillement. Par contre, à faible cisaillement, l'écoulement dû au glissement est plus important que l'écoulement dû au cisaillement. C'est l'inverse qui se produit aux fortes contraintes de cisaillement (Fig. 1.25.b).

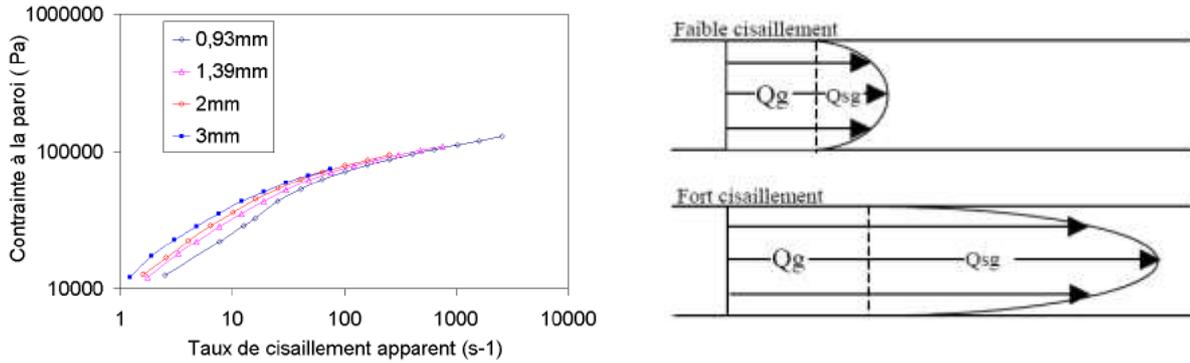


Fig.1.25. a. Mise en évidence du glissement à la paroi à 117°C ; b. Interprétation du comportement de la figure 1.25.a. (Dimier, 2002 et 2003)

Cette divergence dans les interprétations montre à quel point il est difficile d’appréhender le phénomène de glissement à la paroi.

1.1.2.3.b. Méthode de Geiger

Geiger (1989), sur des mélanges d’EPDM chargés en noir de carbone et huile, extrudés en filières plates, remet en cause l’hypothèse de Mooney (Fig.1.26.a). Il suppose alors une dépendance de la vitesse de glissement en fonction de la contrainte de cisaillement à la paroi et de la géométrie de la filière, c’est-à-dire ici son entrefer h : $V_g = f(\tau_p, h)$. Il postule que le taux de cisaillement apparent et le taux de cisaillement apparent corrigé du glissement $g(\tau_p)$ sont reliés de la façon suivante :

$$\dot{\gamma}_{app} = g(\tau_p) \cdot \exp(f(\tau_p)/h) \quad (\text{Eq.I.12})$$

La vitesse de glissement vérifie toujours la relation de Mooney, d’où, avec les hypothèses précédentes, l’expression de la vitesse de glissement suivante :

$$V_g(\tau_p, h) = h \cdot g(\tau_p) \left[\exp\left(\frac{f(\tau_p)}{h}\right) - 1 \right] \quad (\text{Eq.I.13})$$

L’obtention de droites de pente $f(\tau_p)$ et d’ordonnée à l’origine $g(\tau_p)$, en traçant les graphes $\ln(\dot{\gamma}_{app}) = f(1/h)$ à τ_p constant, permet le calcul de la vitesse de glissement $V_g(\tau_p, h)$.

Geiger applique cette méthode avec succès pour son système EPDM chargé noir de carbone et huile (Fig.1.26.b.). Cependant, aucune justification n’est donnée quant à l’utilisation d’une exponentielle. Cette méthode n’a d’intérêt que de ne jamais donner de vitesses de glissement irréalistes.

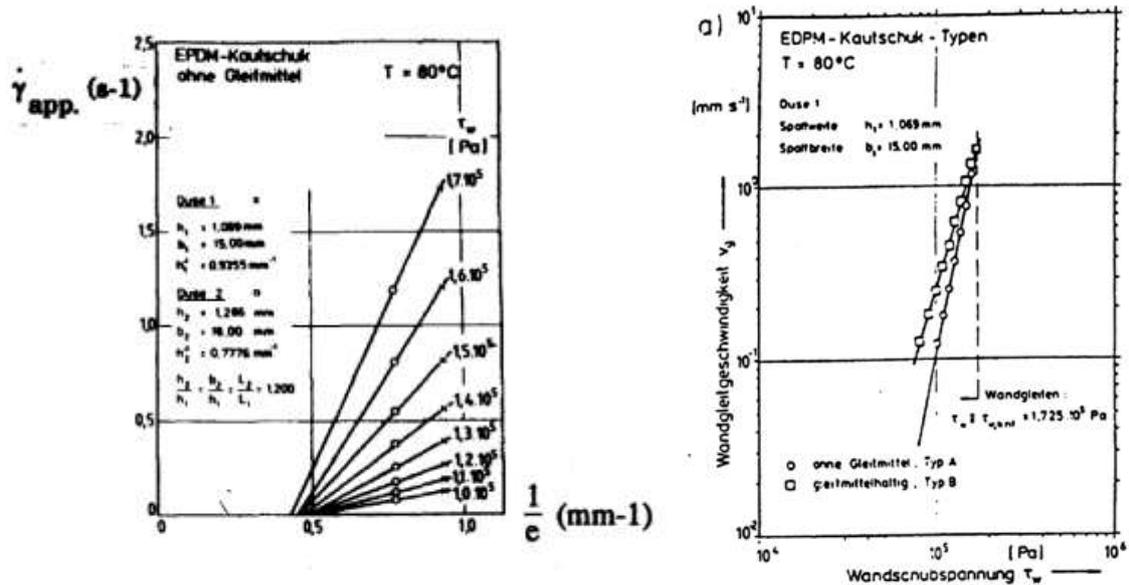


Fig.1.26. a. Exemple de la non applicabilité de la méthode de Mooney ; b. Evolution de la vitesse de glissement suite au dépouillement avec la méthode de Geiger (Geiger,1989)

1.1.2.3.c. Méthode de Wiegrefe

Wiegrefe (1991) étudie l'écoulement d'un EPDM et d'un SBR contenant chacun 4% de stéarate de zinc en rhéométrie capillaire et filière plate. Il fait l'hypothèse, comme Mooney, que le débit volumique total est la somme de deux composantes, l'une due au glissement, l'autre due à l'écoulement en cisaillement. Il suppose aussi, sans en préciser la raison « physique », que la vitesse de glissement est inversement proportionnelle au rayon. Le taux de cisaillement apparent s'écrit alors :

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4V_g}{R} + A(\tau_p) \quad (Eq.I.14)$$

avec

$$V_g = \frac{a(\tau_p)}{R} \quad (Eq.I.15)$$

D'où :

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4a(\tau_p)}{R^2} + A(\tau_p) \quad (Eq.I.16)$$

L'évolution de $\dot{\gamma}_{app}$ est alors tracée, pour une contrainte de cisaillement donnée, en fonction de $1/R^2$ et non pas de $1/R$ (méthode de Mooney). L'évolution de la vitesse de glissement est ensuite reportée en fonction de la contrainte de cisaillement à la paroi (Fig.1.27).

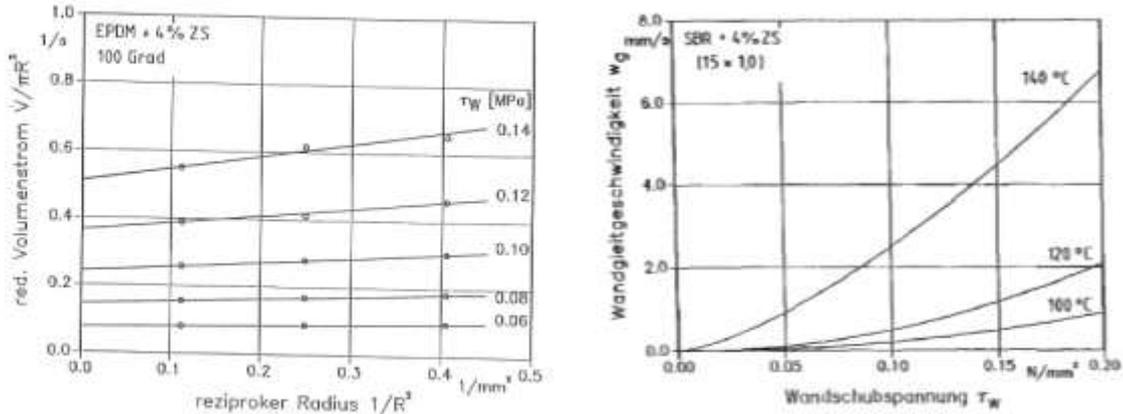


Fig.1.27. Dépouillement de Wiegrefe et vitesses de glissement correspondantes (Wiegrefe,1991)

Cette méthode en $1/R^2$ permet d’obtenir un meilleur alignement des points quand ces derniers ne sont pas alignés avec la méthode de Mooney en $1/R$. Cependant, elle ne garantit pas des ordonnées à l’origine positive, condition pour que la vitesse de glissement ait un sens physique.

1.1.2.3.d. Méthode de Mourniac

Mourniac (1991) a montré que la méthode de Mooney ne s’appliquait pas sur ses résultats de caractérisation en filière plate d’un mélange SBR chargé en noir de carbone. En effet, suite à sa caractérisation avec trois filières d’épaisseurs différentes mais de rapport L/e identique, il observe que le dépouillement de Mooney mène à des ordonnées à l’origine toutes négatives (Fig. 1.28).

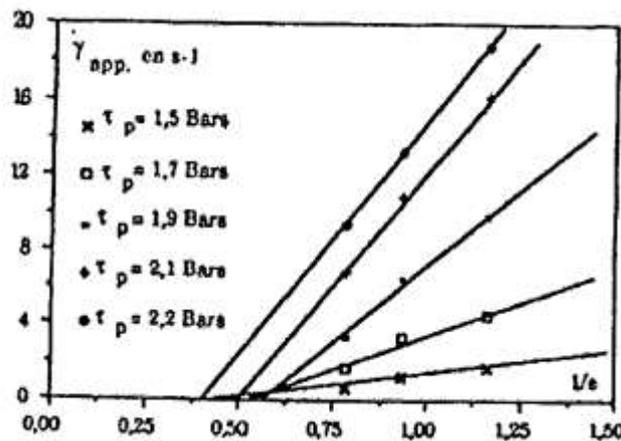


Fig.1.28. Dépouillement selon la méthode de Mooney (Mourniac, 1991)

Il propose donc à son tour une nouvelle méthode de dépouillement de ses données rhéologiques. Comme l’a fait Mooney, Mourniac suppose que le débit total Q est la somme de deux débits : un débit de cisaillement et un débit dû au glissement. En calculant analytiquement le débit dû au cisaillement, il détermine le débit dû au glissement, Q_g par différence :

$$Q_g = Q - Q_{cis} \tag{Eq.1.17}$$

Si l’on se place en rhéométrie capillaire, on obtient ainsi directement la valeur de la vitesse de glissement :

$$V_g = \frac{Q - Q_c}{\pi R^2} \tag{Eq.1.18}$$

Pour calculer le débit de cisaillement, il faut connaître la viscosité du mélange sans glissement à la paroi. Pour ce faire, Mourniac réalise des mesures à l'aide d'un viscosimètre à rotor bi-conique rainuré. Pour valider les résultats ainsi obtenus, il effectue aussi des mesures en filières plates construites en résine époxyde. La courbe maîtresse qu'il obtient indique l'absence de glissement à la paroi. De plus, Mourniac obtient une bonne corrélation lorsqu'il compare les courbes de viscosité obtenues à l'aide de ces deux appareils, pour le même mélange à température donnée.

En supposant que le matériau suit une loi puissance, le débit de cisaillement s'écrit :

$$Q_c = \pi \frac{m}{3m + 1} \left(\frac{\Delta P}{2KL} \right)^{\frac{1}{m}} R^{3 + \frac{1}{m}} \quad (\text{Eq.I.19})$$

Ce qui donne, pour la vitesse de glissement :

$$V_g = R \left(\frac{m_{exp}}{3m_{exp} + 1} \left(\frac{\tau_p}{K_{exp}} \right)^{1/m_{exp}} - \frac{m}{3m + 1} \left(\frac{\tau_p}{K} \right)^{1/m} \right) \quad (\text{Eq.I.20})$$

où K_{exp} et m_{exp} sont respectivement la consistance et l'indice de pseudoplasticité obtenus avec un dépouillement classique.

Le comportement réel du matériau peut alors être déterminé en calculant le taux de cisaillement corrigé par :

$$\dot{\gamma}_{sg} = \frac{3}{4} \dot{\gamma}_{app} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{d \log \dot{\gamma}_{app}}{d \log \tau_p} \right) - \frac{3V_g}{R} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{d \log V_g}{d \log \tau_p} \right) \quad (\text{Eq.I.21})$$

C'est ainsi que Mourniac montre que la vitesse de glissement est toujours inférieure à la vitesse moyenne de l'écoulement. Dans le cas étudié (Fig.I.29), il montre que le débit de glissement représente plus de 40% du débit total.

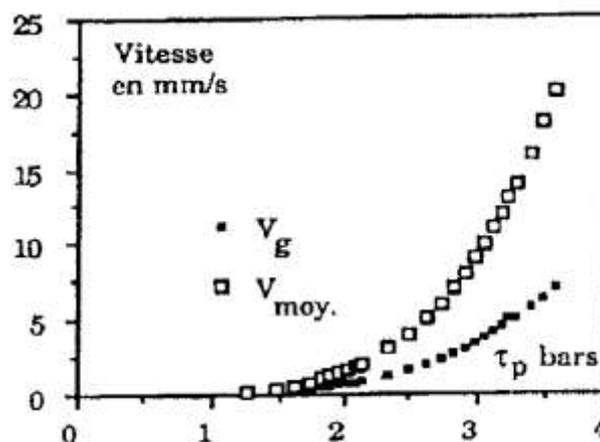


Fig.I.29. Evolution des vitesses de glissement et moyenne (Mourniac, 1991)

La difficulté de cette méthode réside dans l'obtention d'une mesure correcte du débit sans glissement.

I.1.3. Cristallisation sous contrainte

Le phénomène de cristallisation sous contrainte est observé dans le cas du caoutchouc naturel. Ce phénomène peut être mis en évidence par des essais mécaniques, tels que des essais de traction, ou par des essais rhéologiques, tels que ceux réalisés en rhéométrie capillaire. Notons que, de façon générale, les essais mécaniques sont pour la plupart, sauf précision, effectués sur des échantillons de caoutchouc naturel vulcanisés, tandis que les essais rhéologiques sont réalisés avec des échantillons crus. Après une synthèse bibliographique rapide sur la mise en évidence du phénomène de cristallisation sous contrainte sous chargement mécanique, nous nous intéresserons plus amplement au phénomène de cristallisation sous contrainte de cisaillement, concernant principalement des essais en rhéométrie capillaire.

I.1.3.1 Cristallisation sous contrainte sous chargement mécanique

Toki et al. (2000) ont mis en évidence l'existence d'un phénomène de cristallisation sous contrainte pour des déformations supérieures ou égales à 200% par l'apparition de pics sur les mesures de diffractions aux rayons X aux grands angles lors d'essais mécaniques, (Fig.I.30).

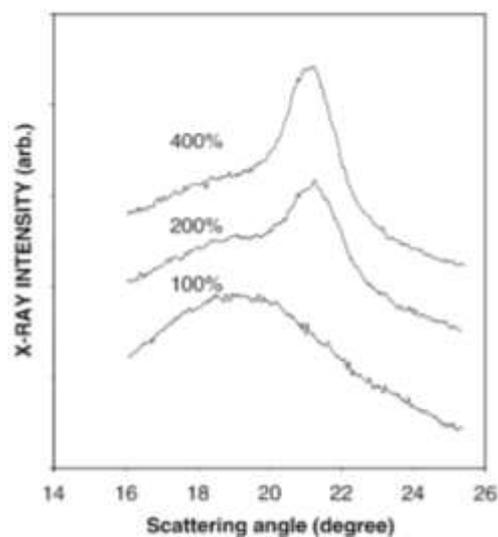


Fig.I.30. Diffractomètre WAXS pour le caoutchouc naturel étiré, à la température de 25°C, pour différentes déformation

Toki et al. (2000) ont aussi montré qu'une relaxation de contrainte pouvait être observée, avec en parallèle une augmentation du taux de cristallinité, lorsque l'échantillon est maintenu à la déformation maximale (Fig.I.31). Cette augmentation du taux de cristallinité dépend uniquement du temps et est indépendante de la contrainte. Cette dépendance au temps peut être expliquée par la formation de cristallites à chaînes repliées, différentes de celles créées lors de la déformation, permettant l'augmentation du nombre de cristallites et une diminution du niveau de contraintes au cours du temps (Toki et al., 2004).

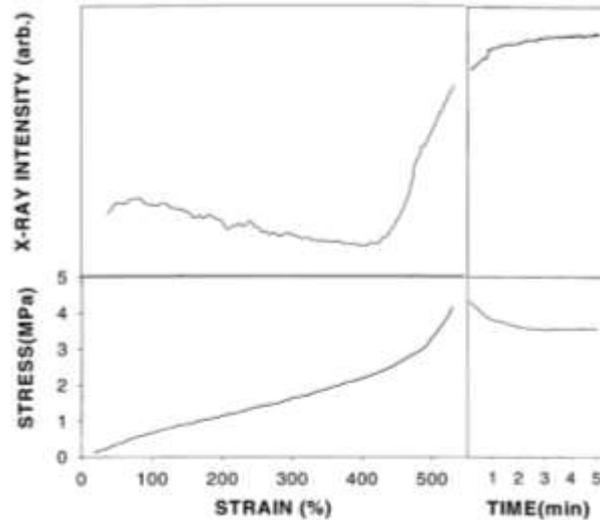


Fig.I.31. Evolution de la contrainte et de l'intensité rayon X en fonction de la déformation et du temps lors de l'étirage et après maintien de l'échantillon de caoutchouc naturel à la déformation maximale, à 25°C

Tosaka et al. (2004), lors d'essais de traction à un taux de déformation de 10 mm/min sur du caoutchouc naturel (vulcanisé) à la température de 25°C, ont observé une augmentation de la contrainte sur la courbe d'évolution de la contrainte en fonction du taux d'élongation (rapport de longueur entre celle de l'échantillon une fois étiré et celle de l'échantillon avant étirage) (Fig.I.32). Cette augmentation de contrainte lors de la traction, est observée pour un taux d'élongation supérieur à 4. L'existence de la phase cristalline a été mise en évidence à l'aide de mesures au synchrotron (Fig.I.33). La figure I.33 montre bien l'existence de cristaux dès que le taux d'élongation est supérieur à 4. Elle montre aussi que, dès la mise en place de la cristallisation sous contrainte, les cristallites sont très orientées (Fig.I.33.c). Notons cependant, qu'une grande partie du matériau reste amorphe même pour un taux d'élongation de 800 % (Fig.I.33.d). Lors de la relaxation (phase de relaxation où on relâche l'échantillon), on peut remarquer que la phase cristalline disparaît petit à petit (Fig.I.33.d à g).

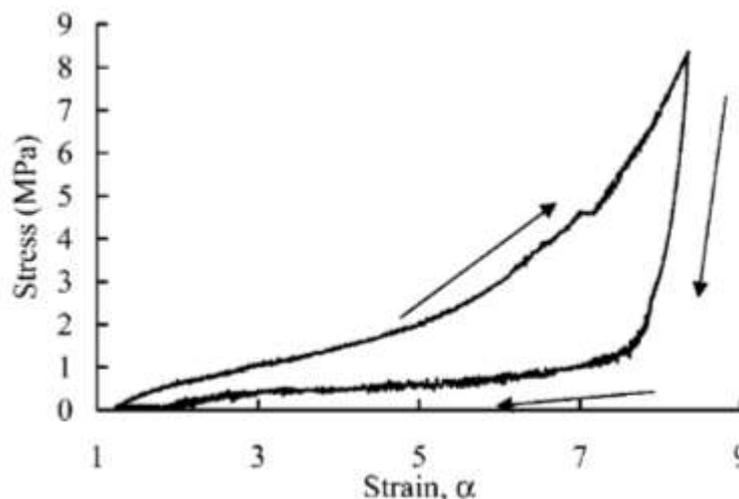


Fig.I.32. Courbe d'évolution de la contrainte en fonction de la déformation (α est le taux d'élongation défini par le rapport de longueur entre celle de l'échantillon une fois étiré et celle de l'échantillon avant étirage). La direction de la déformation est indiquée par les flèches (Tosaka et al., 2004)

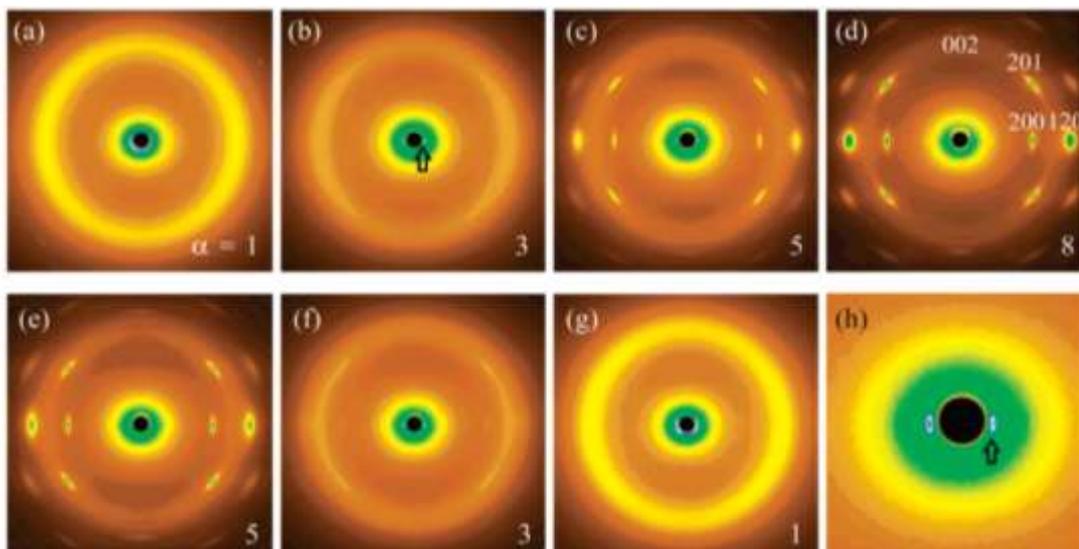


Fig.1.33. Images obtenues au synchrotron pour des échantillons de caoutchouc naturel vulcanisés, prélevés pour différentes valeurs de déformations (a à d : déformation croissante lors de l'étirage, e à h : déformation décroissante, relaxation). Les valeurs de déformation sont indiquées en bas de chacune des images et les valeurs des indices de la phase cristalline sont notées sur l'image d (Tosaka et al., 2004)

Tosaka et al. (2004) proposent le schéma suivant de la déformation d'un réseau de chaînes (network chains) pour un caoutchouc vulcanisé :

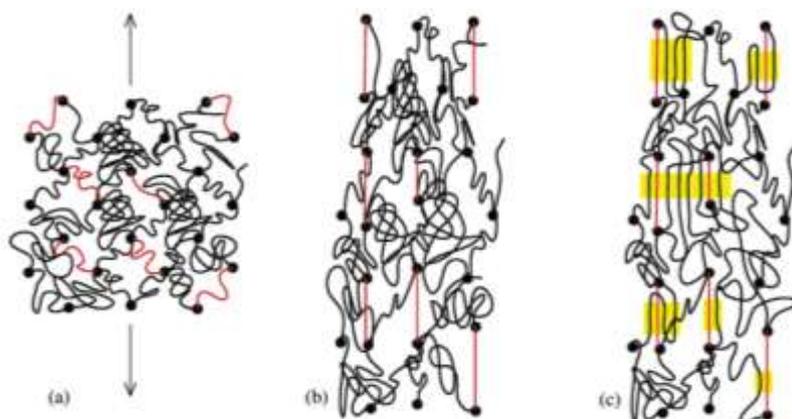


Fig.1.34. Modèle de nucléation et de cristallisation pour un NR vulcanisé (Tosaka et al., 2004) (les points de réticulation sont représentés par les cercles pleins noirs)

Selon eux, le fait que, dès le début de la mise en place de la cristallisation sous contrainte, les cristallites sont très orientées, signifie qu'elles ont été initiées par des points de nucléation orientés. Ces points de nucléation consistent en fait en des chaînes très orientées lors de la traction (Fig.1.34.b). Le cristal peut alors croître avec les chaînes environnantes. On obtient alors une croissance latérale du cristal (Fig.1.34.c).

Toki et al. (2009) ont mis en évidence, grâce à une observation par diffraction aux rayons X aux grands angles lors des essais mécaniques, l'existence du phénomène de cristallisation d'un échantillon de caoutchouc naturel cru à la température de 25°C, pour une déformation nominale supérieure à 4 (Fig.1.35). Ces résultats sont donc en accord avec ceux de Tosaka et al. (2004) obtenus, quant à eux, sur du caoutchouc naturel vulcanisé.

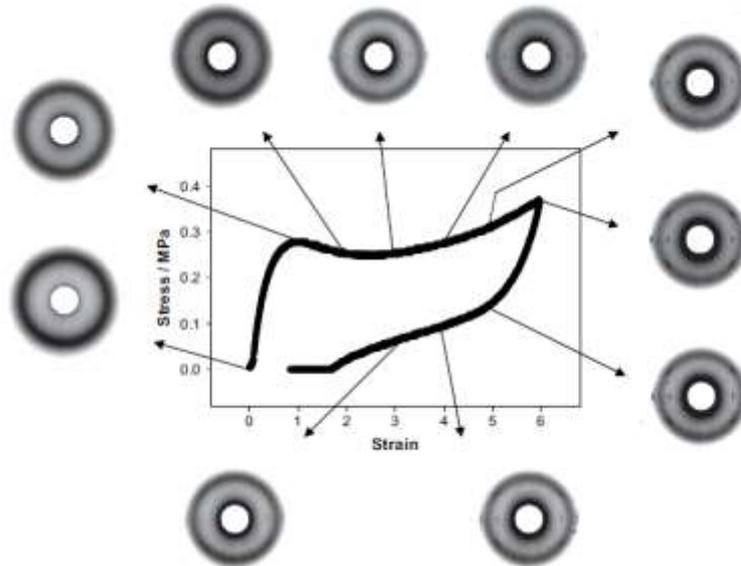


Fig.1.35. Relation contrainte-déformation et imageries de diffraction aux rayons X aux grands angles (WAXD) lors de l'extension et de la rétraction d'un échantillon de caoutchouc naturel non vulcanisé, à la température de 25°C (Toki et al., 2009)

Cette valeur d'étirage pour la mise en place de la cristallisation sous contrainte a aussi été observée par Chenal et al. (2007) sur du caoutchouc naturel vulcanisé. De plus, ils ont étudié l'influence des charges sur le phénomène de cristallisation sous contrainte et l'orientation des cristaux. Ils ont montré que, bien que la présence de charges favorise la cristallisation sous contrainte, l'orientation des cristaux est cependant moins prononcée dans les matériaux chargés en comparaison avec la gomme pure. Selon eux, ceci résulte probablement de la perturbation du champ de contrainte du fait de la présence d'inclusions rigides dans le matériau. En effet, dans la gomme pure, les chaînes peuvent s'étirer assez facilement de façon uniaxiale et cristalliser, ce qui n'est pas le cas dans le matériau chargé, dans lequel le champ de contrainte est complexe et où la croissance des cristallites se fait le long de ces contours complexes. Cette diminution dans l'orientation des cristallites par l'ajout de charges dans la matrice NR a aussi été observée par Trabelsi et al. (2003). Ces derniers ont montré que la déformation nécessaire pour un début de cristallisation sous contrainte diminue avec l'ajout de charge. Selon eux, ceci est dû à l'amplification de la déformation dans le matériau chargé. Selon Rault et al. (2006), les charges (noirs de carbone) se comportent comme des points de nucléations pour les cristallites. Ceci est certainement dû à l'extension non uniforme des chaînes. Autour de la charge, comme en fond de fissure, les chaînes sont très déformées et le phénomène de cristallisation se voit donc accéléré.

I.1.3.2 Cristallisation sous contrainte de cisaillement du caoutchouc naturel

Van der Vegt et Smit (1967) ont été les premiers à avoir mis en évidence le phénomène de cristallisation sous contrainte (de cisaillement) lors d'essais en rhéométrie capillaire. Ils ont effectué leurs premières études sur un polypropylène, puis avec d'autres polymères tels que le polyéthylène, ainsi que sur des élastomères crus tels que le polybutadiène et le polyisoprène (naturel et synthétique). Lors de leur caractérisation du polypropylène, ils ont observé une forte augmentation de la viscosité. Cette augmentation, lors d'une représentation graphique de la viscosité en fonction de la contrainte, peut être délimitée par une ligne à taux de cisaillement constant (Fig.1.36). Suite à cette augmentation de viscosité, ils ont aussi observé une solidification totale du polymère pour un taux de cisaillement critique. Le

polypropylène étant un polymère semi-cristallin, ils ont interprété cette forte augmentation de viscosité comme étant la signature d'une cristallisation. Selon eux, cette cristallisation à haute température est possible grâce aux conditions expérimentales (pression élevée et chaînes de polymères orientées). Afin de vérifier leur hypothèse, ils ont effectué des analyses de diffraction aux rayons X sur un échantillon pour lequel l'écoulement est « classique » (viscosité attendue, pas de cristallisation) (Fig.I.37.a) et sur un échantillon qui s'est solidifié lors de l'écoulement (cristallisation) (Fig.I.37.b). Le signal obtenu avec ce deuxième échantillon montre qu'il a une structure bien plus cristalline, comparé à l'échantillon classique, pour lequel on obtient une cristallisation purement aléatoire et isotrope. Leurs études sur le polyéthylène (haute densité) et sur les élastomères ont mené aux mêmes conclusions. C'est ainsi que Van der Vegt et Smit ont été les premiers à mettre en évidence le phénomène de cristallisation sous contrainte lors d'un écoulement en rhéométrie capillaire du caoutchouc naturel. Notons cependant que leurs essais sur le polypropylène ont été réalisés à la température de 180°C, soit une température proche de la température de cristallisation du polymère. Ceci peut aussi expliquer la facilité à cristalliser du matériau dans cette étude.

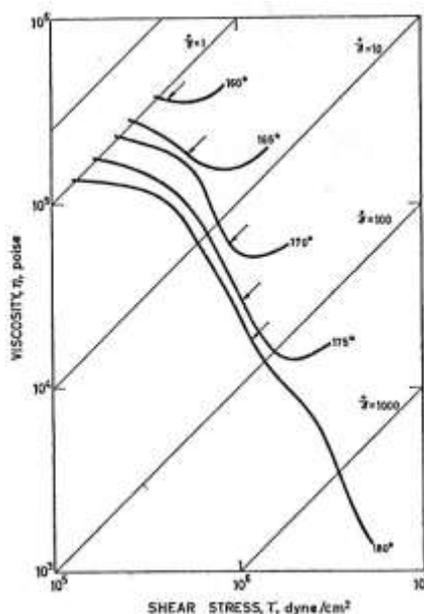


Fig.I.36. Courbes de viscosité à différentes températures pour le polypropylène (Van der Vegt et Smit, 1967)

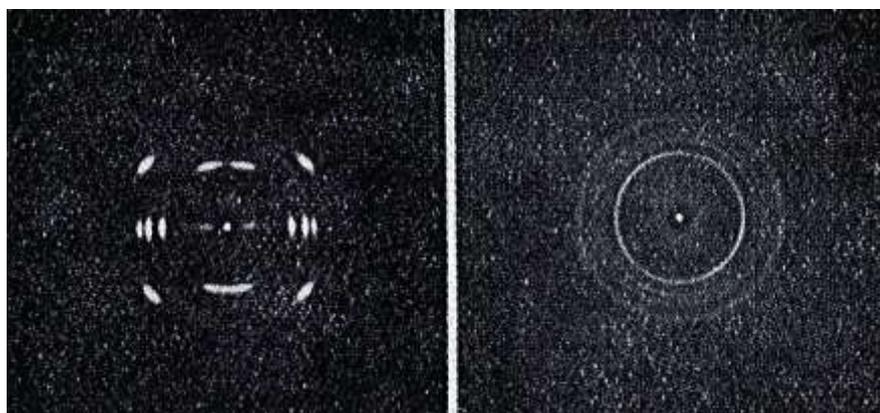


Fig.I.37. Diffraction aux rayons X :

a. Echantillon issu d'un écoulement classique (sans cristallisation sous contrainte) ; b. Echantillon s'étant solidifié lors de l'écoulement (ie avec cristallisation sous contrainte) (Van der Vegt et Smit, 1967)

Folt et al. (1971 a) ont étudié le comportement rhéologique du caoutchouc naturel cru en rhéométrie capillaire. A la température de 126°C (Fig.I.38), ils observent bien le comportement rhéofluidifiant du caoutchouc naturel, comme signalé dans la littérature. Cependant, à des températures plus basses ($56^{\circ}\text{C} \leq T \leq 76^{\circ}\text{C}$), un écoulement bien différent est observé. En effet, pour un certain taux de cisaillement, une augmentation de la pression est constatée. Cette augmentation de pression peut être très grande (jusqu'à 500 MPa) et très rapide. A ce stade, une augmentation importante de la force est nécessaire afin de permettre l'écoulement de la matière dans le capillaire. On constate alors des fluctuations de force qui concordent avec un écoulement pulsé de la matière en sortie. Selon eux, ceci est le signe d'une cristallisation naissante qui n'est pas suffisamment complète dans cette gamme de températures pour entraîner une solidification massive du matériau dans le capillaire, amenant à un arrêt de l'écoulement. Notons que sur la figure I.38, les pointillés traduisent le durcissement du matériau.

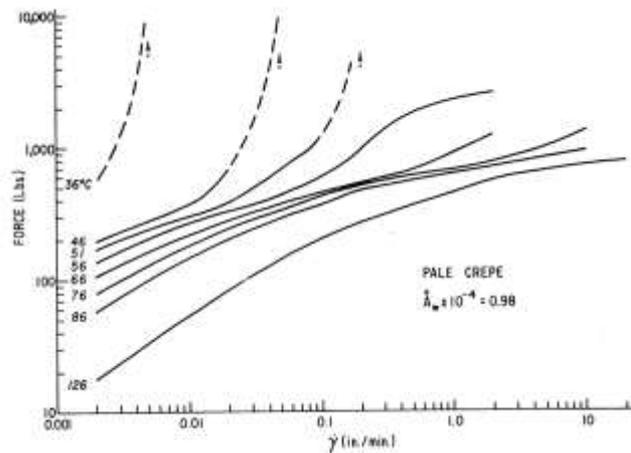


Fig.I.38. Courbes d'écoulement du caoutchouc naturel à différentes températures (Folt et al., 1971,a.)

Ong et Lim (1982 a), lors de leur étude du comportement rhéologique de différents grades de caoutchouc naturel, remarquent une rupture sur la courbe d'évolution de la viscosité avec le taux de cisaillement (Fig.I.39.a). Au niveau de cette rupture de pente, ils remarquent que la viscosité reste constante ou tend à augmenter avec l'augmentation du taux de cisaillement. En parallèle, ils observent une distorsion de la surface de l'extrudat. Ils ont relié cette rupture au phénomène de cristallisation sous contrainte de cisaillement. Selon eux, la cristallisation sous contrainte se produit à une contrainte dite « critique ». Cette dernière dépend de la température et de la géométrie du capillaire. L'effet de la géométrie du capillaire est discuté plus loin. Ainsi, ils ont observé à la température de 100°C et avec un capillaire d'un diamètre de 1,5 mm et un ratio L/D de 20, une valeur de contrainte critique autour de 0,35 MPa (Fig.I.39.b). La valeur de la contrainte critique est repoussée vers des valeurs plus élevées lorsque l'on augmente la température d'essai ou le malaxage (Folt et al. 1971 a ; Ong et Lim 1982 a & b).

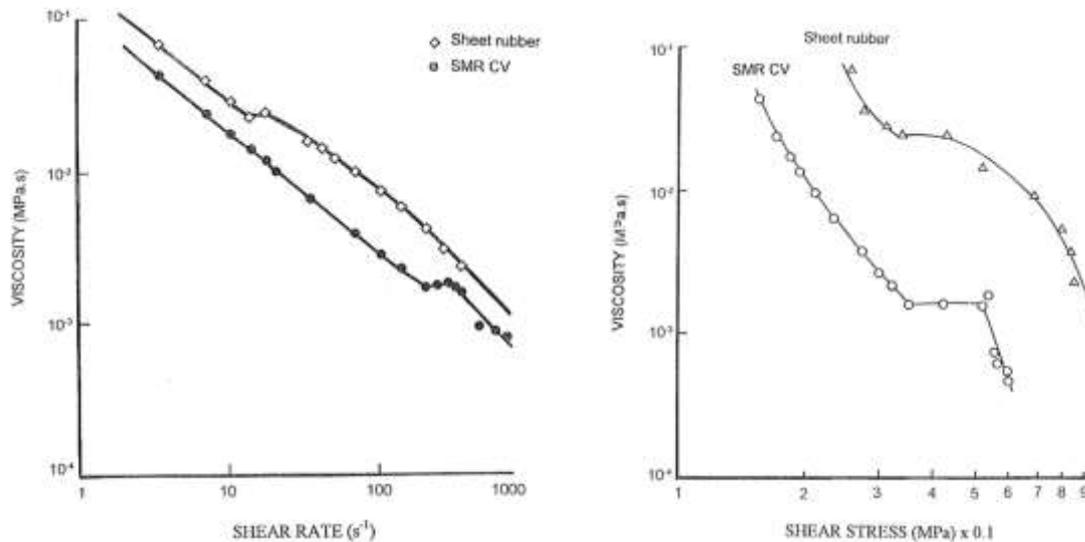


Fig.1.39. a. Evolution de la viscosité avec le taux de cisaillement pour différents grades de caoutchoucs naturels ; b. Evolution de la viscosité avec la contrainte pour différents grades de caoutchoucs naturels (Ong et Lim, 1982 a & b)

Comme l'ont souligné Van der Vegt et Smit, la cristallisation sous contrainte lors d'un écoulement dans un capillaire est possible grâce aux pressions élevées et à l'orientation des chaînes lors de l'écoulement. Le phénomène de cristallisation est donc influencé par les conditions expérimentales. C'est ce qu'ont montré Folt et al. (1971 a, b, c).

1.1.3.2.a. Influence des conditions expérimentales

Dans cette partie est présentée l'influence du taux de cisaillement, de la température et des caractéristiques du capillaire sur le phénomène de cristallisation sous contrainte en écoulement de cisaillement.

○ Influence du taux de cisaillement :

Folt et al. (1971 a) ont étudié l'influence du taux de cisaillement sur la cristallisation du caoutchouc naturel cru. Ils ont observé, à température fixée, que le phénomène de cristallisation sous contrainte de cisaillement est d'autant plus important (augmentation de la viscosité plus importante) que le taux de cisaillement augmente (Fig.1.40). De même, Ong et Lim (1982 a) ont remarqué, eux aussi, une augmentation de la viscosité avec le taux de cisaillement lors du phénomène de cristallisation sous contrainte de cisaillement (Fig.1.39.a).

○ Influence de la température :

Folt et al. (1971 a) ont étudié l'influence de la température sur la mise en place de la cristallisation sous contrainte de cisaillement. Comme dit précédemment, ils observent (Fig.1.40) une absence de cristallisation à 126°C, une cristallisation naissante pour la gamme de températures allant de 76°C à 56°C. En diminuant encore la température ($T \leq 51^\circ\text{C}$), une cessation de l'écoulement dans le capillaire a lieu pour un taux de cisaillement dit « critique ». Ceci est, selon eux, la manifestation d'une cristallisation massive du caoutchouc naturel dans le capillaire.

Ils remarquent que le taux de cisaillement critique, pour lequel l'augmentation de force (ou de viscosité) est constatée, est d'autant plus faible que la température de l'essai est basse.

On remarque donc bien ici l'influence de la température sur le phénomène de cristallisation sous contrainte (de cisaillement), qui mène à l'observation possible de trois cas d'écoulements :

- Un écoulement rhéofluidifiant
- Un écoulement avec une cristallisation naissante
- Un écoulement avec une cristallisation massive, entraînant sa cessation.

Ces trois types d'écoulement peuvent être observés lors d'un essai, à température et caractéristiques filières fixées, pour lequel un balayage en taux de cisaillement est effectué. Notons aussi que les limites entre ces trois zones dépendent non seulement de la température d'essai, mais aussi des caractéristiques filières ainsi que des caractéristiques du matériau étudié.

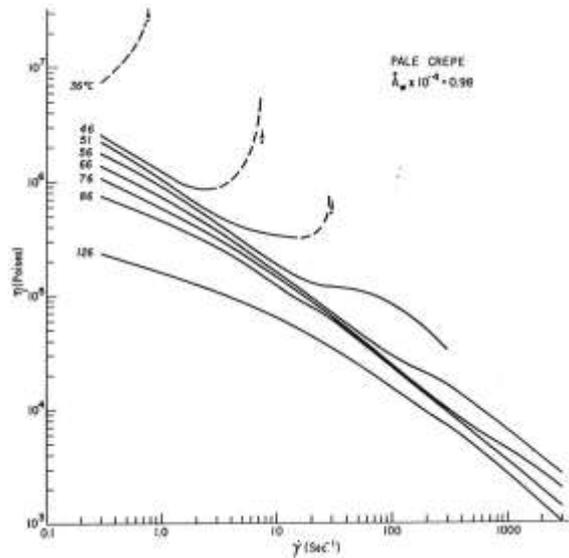


Fig.I.40. Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour un caoutchouc naturel à différentes températures (Folt et al., 1971, a.)

Ramos De Valle et Aramburo (1981) ont observé une rupture de pente sur les courbes de viscosités (Fig.I.41) obtenues lors de la caractérisation de différents polyisoprènes naturels et synthétique crus (chargés ou non). Cette rupture de pente se produit pour un taux de cisaillement d'autant plus faible que la température est basse. Ils ont remarqué, après cette rupture de pente, une diminution moins rapide de la viscosité. Ceci est, selon eux, la signature d'une cristallisation sous contrainte.

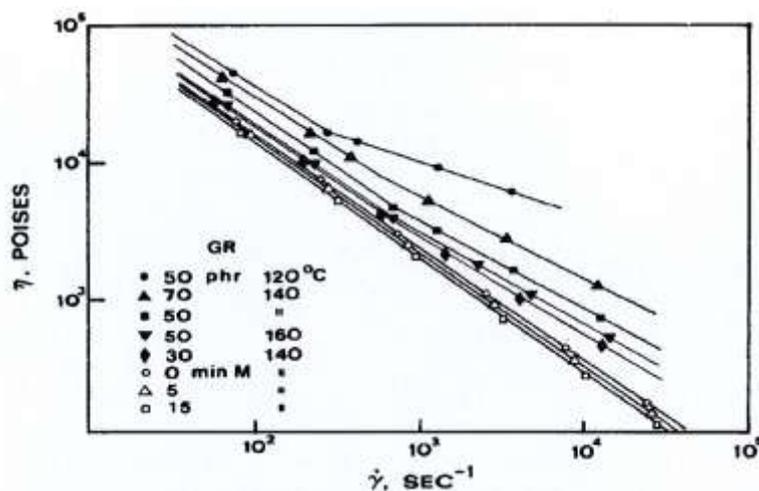


Fig.I.41. Courbes de viscosités pour un « Guayule rubber », pour différents temps de malaxage, différentes températures et différents taux de charges (Ramos de Valle et Aramburo, 1981)

○ **Influence du capillaire (diamètre et longueur de filière) :**

Folt (1971 b) a étudié l'influence du capillaire utilisé (diamètre et longueur) sur la mise en place de la cristallisation sous contrainte de cisaillement pour du caoutchouc naturel cru (Tableau I.1). Pour une masse molaire donnée (la viscosité intrinsèque, notée I.V, valant ici 4,72, est la viscosité à concentration nulle, reliée à la masse molaire par la relation de Mark-Houwink), à longueur de capillaire fixée, une réduction du diamètre (de 1,524 mm à 1,27 mm) induit une réduction du taux de cisaillement critique (de $0,43 \text{ s}^{-1}$ à $0,3 \text{ s}^{-1}$), ce qui signifie que la cristallisation a lieu plus tôt. De plus, ils remarquent aussi que la cristallisation est d'autant plus facile et prononcée que la longueur du capillaire est grande. Selon eux, en-dessous d'une certaine longueur critique de capillaire, le matériau ne cristallise pas massivement et seule de la cristallisation naissante peut prendre place. Les auteurs n'apportent pas d'explications quant à l'effet de la géométrie qu'ils constatent. L'effet du diamètre est à relier au niveau de contrainte et à l'observation d'Ong et Lim (1982 a). Dans un petit diamètre, à débit donné, les contraintes sont plus importantes et la contrainte critique est alors atteinte plus rapidement, soit pour un taux de cisaillement plus faible comparé à un capillaire de plus gros diamètre. Notons ici que, pour la longueur de capillaire de 25,4 mm, le taux de cisaillement donné dans le tableau I.1 pour le diamètre de 0,51 mm représente en fait le plus faible taux de cisaillement pouvant être atteint dans les conditions d'essais. Pour ce taux de cisaillement, aucune cristallisation massive n'a eu lieu.

Longueur du capillaire (mm)	Diamètre du capillaire (mm)			
	0,51	0,76	1,52	1,27
101,6			0,3	0,43
50,8		< 1,39	1,5	1,74
25,4	< 4,69	1,39	7,5	ABS
12,7				ABS
6,35				ABS
3,05				ABS

Tableau I.1. Effet des dimensions du capillaire sur le taux de cisaillement critique à la température de 70°C (cases vides = pas d'essai effectué ; ABS = absence de cristallisation) (Folt, 1971 b)

Lors de l'étude de l'influence de la masse molaire, Folt (1971 b) remarque qu'une réduction du diamètre du capillaire permet la cristallisation d'échantillons de faible masse molaire à des températures auxquelles ils ne cristallisaient pas en diamètre supérieur. De même, en réduisant le diamètre du capillaire, une cristallisation peut être induite pour des températures plus élevées (Tableau I.2).

Température (°C)	Diamètre du capillaire (mm)		
	0,51	0,76	1,52
126	23,44		
136	46,87	138,9	ABS
146	234,4	ABS	

Tableau I.2. Effet du diamètre du capillaire ($L=101,6 \text{ mm}$) sur le taux de cisaillement critique pour différentes températures (cases vides = pas d'essai effectué ; ABS = absence de cristallisation) (Folt, 1971 b)

Comme nous venons de le voir, le phénomène de cristallisation sous contrainte de cisaillement du caoutchouc naturel est influencé par les conditions expérimentales (taux de cisaillement, température et caractéristiques du capillaire utilisé). Par ailleurs, les caractéristiques du matériau (ou mélange) caractérisé (par exemple : masse molaire, additifs, teneur en noir de carbone...) jouent aussi un rôle.

1.1.3.2.b. Influence des caractéristiques du matériau

En plus des paramètres expérimentaux, les caractéristiques du matériau telles que sa masse molaire, sa stéréorégularité, ainsi que le fait de lui ajouter des charges et/ou des additifs modifient son comportement général et donc a fortiori son comportement en cristallisation sous contrainte.

○ **Influence de la masse molaire :**

Folt (1971 b) a étudié l'influence de la masse molaire sur la facilité à cristalliser pour un caoutchouc naturel cru. Les valeurs de viscosités intrinsèques sont utilisées comme paramètres de mesure de la masse molaire. A la température de 71°C (Fig.1.42), il observe qu'un faible cisaillement suffit pour induire de la cristallisation lorsque la masse molaire est suffisamment grande. A la température de 71°C, une diminution de la masse molaire de moitié (Ech. A à Ech. E) nécessite un taux de cisaillement 50 fois plus grand ($\dot{\gamma}_c(Ech.A) = 0,3s^{-1}$; $\dot{\gamma}_c(Ech.E) = 15s^{-1}$) pour observer le phénomène de cristallisation massive.

Folt remarque aussi qu'il existe une masse molaire critique au-dessous de laquelle aucune cristallisation (massive) n'a lieu. En effet, sur la figure 1.42, l'échantillon F, ayant la plus faible masse molaire (I.V = 2,71), ne montre qu'un phénomène de cristallisation naissante et aucune cristallisation massive.

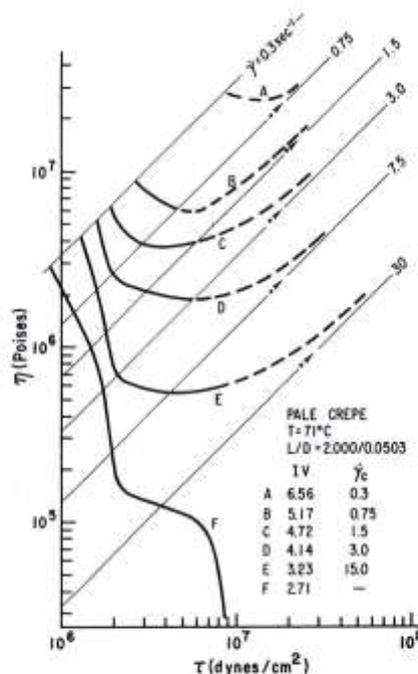


Fig.1.42. Effet de la masse molaire sur le phénomène de cristallisation sous contrainte du caoutchouc naturel en rhéométrie capillaire à la température de 71°C (Folt, 1971 b)

○ **Influence de la stéréorégularité de la structure cis1,4 :**

Van der Vegt et Smit (1967) ont étudié la cristallisation sous contrainte de cisaillement pour un caoutchouc naturel et un polyisoprène synthétique à 92% de configuration cis. Il faut savoir que le caoutchouc synthétique, composé de cis-1,4 (à plus de 98%) ainsi que de cis-3,4, 1,2 et du trans-1,4 en faible quantité dans le monomère isoprène, présente une stéréorégularité plus faible que le caoutchouc naturel dont la chaîne principale est constituée de la structure cis-1,4 du monomère isoprène. Ces deux élastomères ont donc peu de différences dans leur « pureté stérique » mais présentent cependant un comportement bien différent vis-à-vis de la cristallisation sous contrainte (Fig.1.43). En effet, pour le

caoutchouc naturel, pour des températures de 50°C et inférieures, des taux de cisaillements supérieurs à 10 s^{-1} ne peuvent être atteints, alors que, pour le caoutchouc synthétique, une caractérisation à 25°C est possible.

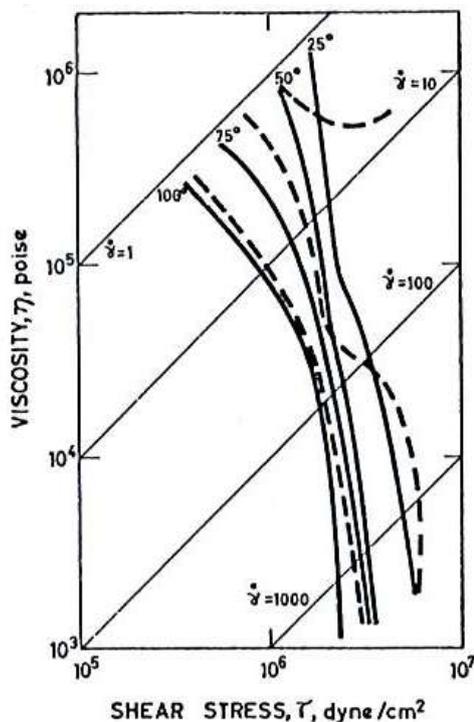


Fig.1.43. Courbes de viscosités pour un caoutchouc naturel (traits pointillés) et pour un polyisoprène synthétique IR 305 (traits pleins) à différentes températures (Van der Vegt et Smit, 1967)

Folt (1971 b) a étudié l'influence de la stéréorégularité de la structure cis-1,4 du monomère isoprène, constituant la chaîne principale du caoutchouc naturel, sur la cristallisation. Pour ce faire, il a utilisé des échantillons de caoutchoucs synthétiques qu'il a comparés à un échantillon de caoutchouc naturel. Comme le montre la figure 1.44, une discontinuité de la configuration cis-1,4 induit des changements importants sur la mise en place de la cristallisation sous contrainte du matériau. En effet, seule l'introduction de 0,3% de 3,4 suffit à multiplier par 10 le taux de cisaillement nécessaire à la cristallisation massive. De plus, en augmentant la concentration de 3,4 jusque 0,8% (et plus) dans la chaîne polymère, aucune cristallisation massive n'est observée (dans les conditions d'essais utilisées). Seule une cristallisation naissante est visible. Folt conclut que c'est uniquement la discontinuité dans la stéréorégularité de la chaîne qui permet de repousser l'apparition du phénomène de cristallisation et non l'ajout de groupes 3,4 dans la chaîne.

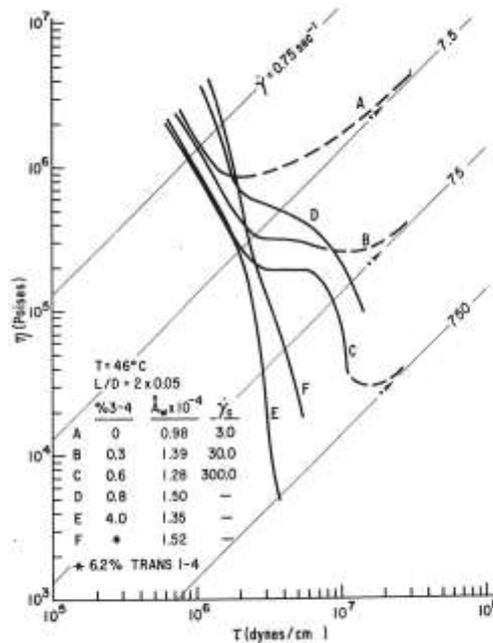


Fig.1.44. Evolution de la viscosité avec la contrainte pour différents cis-polyisoprènes synthétiques (et comparaison au caoutchouc naturel pur (Ech.A)) (Folt, 1971 b)

○ **Influence de la teneur en noir de carbone :**

L'étude de l'influence de la teneur en noir de carbone sur le comportement du caoutchouc naturel cru est importante. En effet, dans la majorité des cas, afin d'améliorer les propriétés du caoutchouc naturel, du noir de carbone en forte quantité y est ajouté.

Folt (1971 c) a étudié l'influence du noir de carbone sur le comportement de cristallisation sous écoulement du caoutchouc naturel cru. Il a choisi un mélange chargé à 50 pce en noir de carbone (soit 33% en masse).

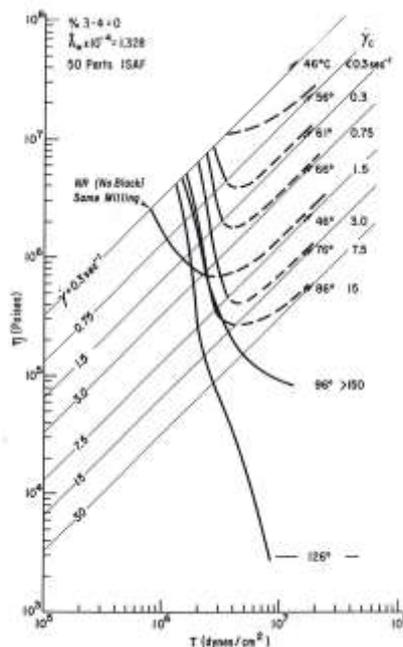


Fig.1.45. Effet du noir de carbone sur la cristallisation sous contrainte du caoutchouc naturel en rhéométrie capillaire (Folt, 1971 c)

A la température de 46°C (Fig.1.45), on remarque que la cristallisation se passe plus tôt pour le caoutchouc naturel contenant du noir de carbone ($\dot{\gamma}_c < 0.3s^{-1}$) que pour le caoutchouc naturel pur ($\dot{\gamma}_c = 3s^{-1}$).

La même conclusion a été faite par Ramos De Valle et Aramburo (1981). Ils ont remarqué que la cristallisation se met en place pour un taux de cisaillement d'autant plus faible que la teneur en noir de carbone augmente (Fig.1.46). Notons cependant que les taux de cisaillements atteints ici semblent très importants. La courbe en pointillés représente, quant à elle, la cristallisation du matériau lors de son écoulement dans le capillaire avec une augmentation importante de la viscosité et tendant vers l'infini le long d'une ligne de taux de cisaillement constant.

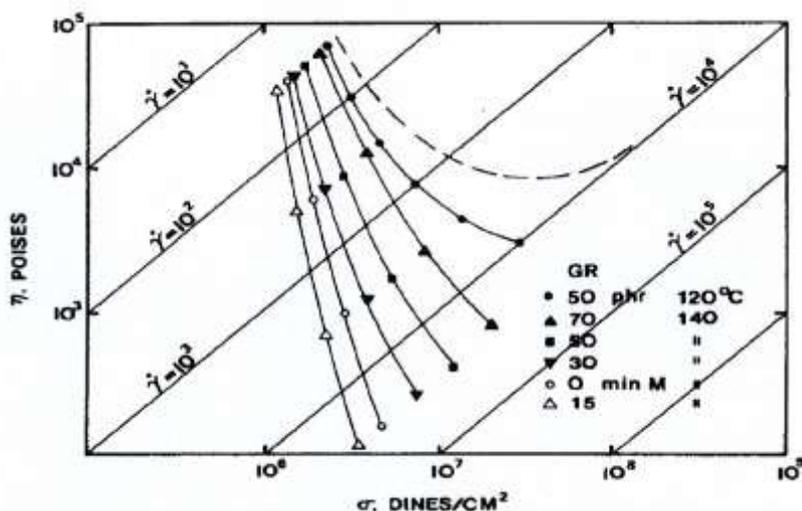


Fig.1.46. Courbes de viscosités pour un « Guayule rubber », pour différents temps de mastication/malaxage, à différentes températures et différents taux de charges (Ramos de Valle et Aramburo, 1981)

L'ajout de noir de carbone accélère donc le phénomène de cristallisation sous contrainte. Ceci est dû au fait que les charges agissent, en premier lieu, comme des points de réticulation et amplifient, de façon locale, la déformation de la chaîne. Cependant, d'après Chenal et al. (2007) qui ont réalisé des études sur des NR vulcanisés, selon la densité de réticulation de la matrice de caoutchouc naturel, les interactions charges/élastomères peuvent augmenter (accélérer) ou diminuer (ralentir) le phénomène de cristallisation sous contrainte.

○ **Influence des additifs (huile) :**

Dans l'industrie du pneumatique, dans le but de faciliter la mise en œuvre des mélanges élastomères, des additifs tels que des huiles sont ajoutés. Folt (1971 c) a étudié l'influence des huiles sur la mise en place du phénomène de cristallisation du caoutchouc naturel cru. Des teneurs allant de 0 à 50 pce ont été ajoutées au caoutchouc naturel.

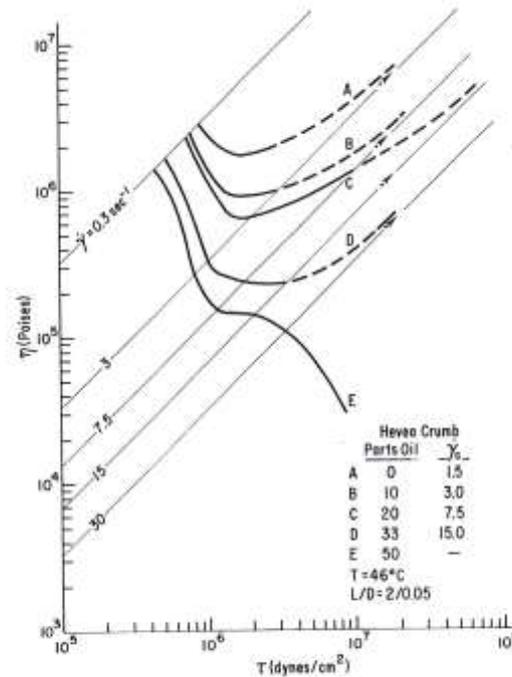


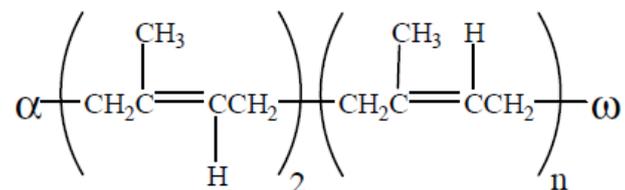
Fig.I.47. Effet de l'ajout d'huile sur la cristallisation du caoutchouc naturel en rhéométrie capillaire à 46°C (Folt, 1971 c)

D'après la figure I.47, on remarque que le taux de cisaillement critique décroît avec la diminution de la teneur en huile. La présence d'huile ralentit le processus de cristallisation et le ralentit d'autant plus que la teneur en huile est élevée. Dans le cas d'une teneur en huile égale à 50 pce, seule de la cristallisation naissante est observée à la température de 46°C et dans les conditions d'essais choisies par Folt (1971 c).

I.1.3.3 Origines du phénomène de cristallisation du caoutchouc naturel

Avant de discuter sur les origines du phénomène de la cristallisation du caoutchouc naturel (NR), une synthèse bibliographique sur le NR est effectuée.

Le caoutchouc naturel le plus utilisé est celui extrait de l'*Hevea brasiliensis*. Sa structure est constituée d'un groupe initial α , 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 ω (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).

La principale différence entre le caoutchouc naturel et le polyisoprène synthétique réside dans la présence de fonctions chimiques spécifiques et d'impuretés dans l'élastomère obtenu naturellement (de l'*Hevea brasiliensis*). Ces impuretés, incluant des lipides, des protéines, des carbohydrates, des acides, des amines et certains constituants inorganiques, peuvent affecter les propriétés de l'élastomère. Le tableau I.3 indique les concentrations typiques de tels composants dans un caoutchouc naturel :

Composition	Fraction massique (%)
Particules de caoutchouc	93,7
Lipides	3,4
Protéines	2,2
Carbohydrates	0,4
Autres	0,3

Tableau I.3. Composition du caoutchouc naturel (Eng & Ong 2001)

Les impuretés, en particulier les protéines, ont pour conséquence un plus grand module élastique pour le caoutchouc naturel par rapport au polyisoprène synthétique (Gregg et Macey, 1973). Les protéines sont des entités qui sont susceptibles de se lier aux fonctions anormales (lactone (Gregg et Macey, 1973), ester (Eng et al., 1994 et 1997), époxyde (Burfield, 1974) et aldéhyde (Subramaniam, 1977 ; Eng et al., 1997) de la chaîne élastomère pour former des gels. Ce type de ramification n'est pas le seul existant dans le caoutchouc naturel. En effet, il existe aussi de longues chaînes d'acides gras, saturées et insaturées (environ 1%), qui, suite à une réaction d'estérification avec la chaîne élastomère, vont former, elles aussi, des ramifications. Ainsi, dans le caoutchouc naturel, on retrouve deux types de points de ramifications : les gels formés par les protéines qui se lient avec la chaîne élastomère et ceux qui résultent d'une réaction d'estérification entre les longues chaînes d'acides gras et la chaîne élastomère (Tanaka et al. 1997; Allen & Bristow 1963; Yunyongwattanakorn et al. 2003). Tanaka et al. (1997) proposent alors la représentation schématique suivante, de la structure du caoutchouc naturel après déprotéinisation et transestérification (Fig.I.48):

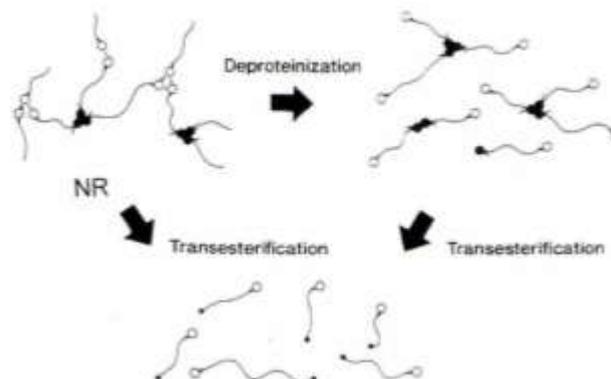


Fig.I.48. Représentation schématique de la structure du NR après déprotéinisation et transestérification (Tanaka et al., 1997)

Yunyongwattanakorn et al. (2003) ont confirmé l'existence de ces deux types de ramifications en mesurant la teneur en gel dans du caoutchouc naturel après déprotéinisation avec une enzyme protéolytique en présence de surfactant et après transestérification. Ils observent une diminution de la teneur en gel après déprotéinisation mais aussi après transestérification, ce qui confirme l'existence des deux types de ramifications citées plus haut.

Du fait de sa rigidité et de sa structure très enchevêtrée, le caoutchouc naturel est difficile à mettre en œuvre sans dégradation des chaînes au préalable, soit une étape de plastification. Le caoutchouc naturel est plastifié à l'aide de cylindres (calandrage) ou de rotors (mélangeur interne). Cette plastification permet une diminution de la viscosité (par rupture des chaînes) et une augmentation de la mobilité des chaînes. La plastification se fait via deux mécanismes de dégradation :

- **Une dégradation mécanique à basse température** : une rupture des chaînes a lieu sous l'action de contraintes sans que les macromolécules n'aient le temps de relaxer, formant

alors des plus petites molécules. Le taux de scission dépend des contraintes de cisaillement et d'élongation ainsi que de la nature du polymère et de la température. En effet, lorsque la température augmente, les chaînes de polymères étant plus mobiles, les temps de relaxation diminuent, ce qui provoque une diminution de la dégradation mécanique.

- **Une thermo-oxydation à haute température** : ici la rupture des chaînes est provoquée par une réaction d'ordre chimique. Cette réaction est une réaction d'oxydation qui est facilitée avec la température. Les radicaux formés lors de la mastication du NR peuvent réagir avec l'oxygène pour former des radicaux peroxy (ROO^\bullet) qui deviennent ensuite des formes cycliques telles que des diperoxydes ou des groupes hydroperoxydes (ROOH). Cette étape de thermo-oxydation peut être accélérée par l'utilisation de catalyseurs appelés agents peptisants.

L'addition de ces deux phénomènes de dégradation mécanique et de thermo-oxydation mène à une courbe en forme de « U » avec une région, pour les températures comprises entre 100°C et 130°C, où l'efficacité de rupture des chaînes est faible (Fig.I.49).

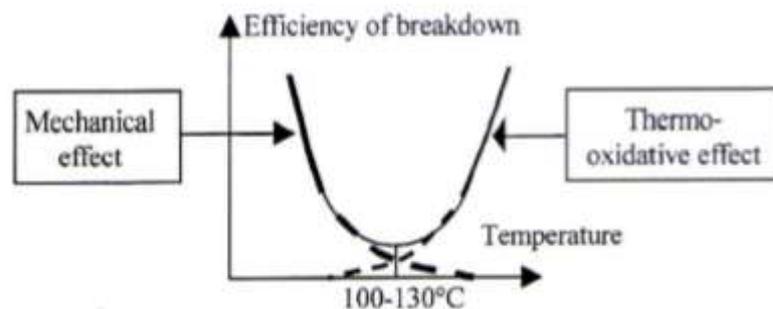


Fig.I.49. Processus de scission des chaînes pour le NR lors de la mastication (mélangeur interne) (Dimier et al., 2004)

Comme dit plus haut, l'utilisation de peptisants peut accélérer l'étape de thermo-oxydation. Leur efficacité est plus importante à température de mastication élevée. Les peptisants favorisent la dépolymérisation oxydative en facilitant la formation des radicaux primaires ou en accélérant la décomposition des radicaux peroxy ou hydroperoxydes formés spontanément (Engels et Abele, 1991). L'ajout de peptisants entraîne un décalage du minimum d'efficacité de scission des chaînes vers des températures plus basses (Fig.I.50).

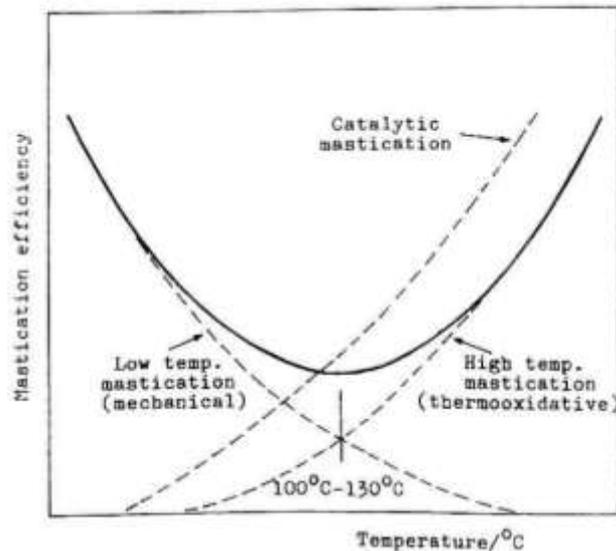
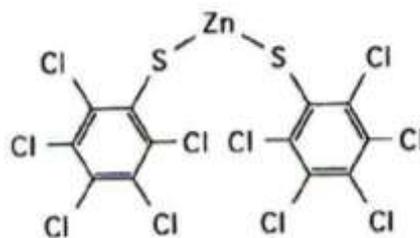


Fig.I.50. Effet des peptisants sur le processus de scission des chaînes du NR en mélangeur interne (Kadivec et al., 1994)

L'action des agents peptisants permet une réduction du temps de prémastication pour atteindre la viscosité désirée. La durée de préparation des mélanges peut alors être réduite, ce qui limite ainsi l'échauffement du mélange. L'action des peptisants se voit stoppée dès l'ajout des charges (Kadivec et al., 1994).

Les agents peptisants les plus utilisés industriellement sont (Engels et Abele, 1991) :

- Le pentachlorothiophénol et ses dérivés



Sel de zinc pentachlorothiophénol (Bartels et al., 1993)

- Le dibenzamido-diphényl
- Les composés complexes du fer.

Notons néanmoins que certains composants, comme les anti-oxydants, peuvent aussi jouer un rôle dans la rupture de chaînes lors de la dégradation oxydative. En effet, afin d'éviter un vieillissement du matériau, des composants tel que le 6PPD (diamine N(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylene)) sont utilisés. Cet agent protège l'élastomère contre l'ozone et l'oxygène. Ainsi il montre une action contre la dégradation et cause une diminution du niveau de scission des chaînes et de la thermo-oxydation (Narathichat et al., 2010). En effet, comme on peut le voir sur la figure I.51, pour des mêmes conditions de mélange (en mélangeur interne à 160°C pendant 10 min), l'ajout de 6PPD au caoutchouc naturel provoque une diminution de la valeur de $\tan\delta$ par rapport au NR ne contenant pas d'anti-oxydant, ce qui indique une diminution de la mobilité moléculaire.

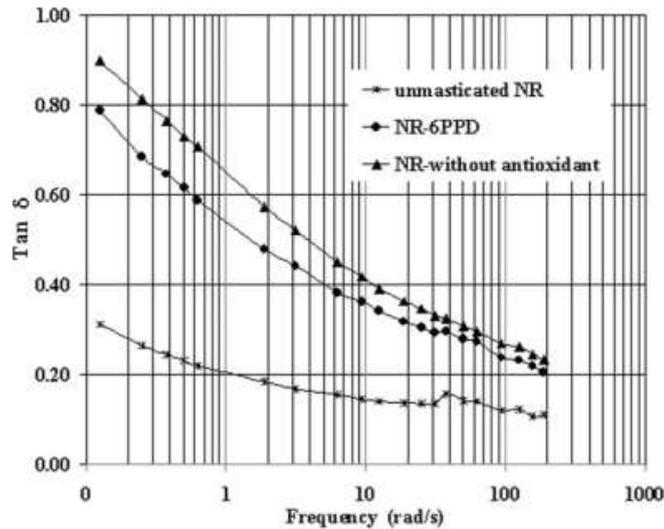


Fig.I.51. Evolution de $\tan\delta$ en fonction de la fréquence pour un NR n'ayant pas subi de mastication, un NR contenant 0,04 % d'anti-oxydant 6PPD et un NR ne contenant pas d'anti-oxydant

Nous venons de voir que la cristallisation sous contrainte de cisaillement du caoutchouc naturel dépendait non seulement des conditions de la caractérisation en rhéométrie capillaire, mais aussi des caractéristiques du matériau (intrinsèques et induites par le mélange élastomère). Selon les auteurs (Van der Vegt et Smit, 1967 ; Folt et al., 1969 et 1971 a), le caoutchouc naturel cristallise en entrée de capillaire (à l'intersection entre l'entrée conique et le début de la partie cylindrique du capillaire). Cette cristallisation est possible grâce à la combinaison de deux phénomènes : les pressions élevées et l'orientation des chaînes lors de l'écoulement au travers de telles géométries. On peut cependant se demander pourquoi l'on rencontre ce type de phénomène dans le cas du caoutchouc naturel et non avec d'autres élastomères tels que le SBR. En effet, Ramos De Valle et Aramburo (1983) ont étudié le phénomène de cristallisation pour différents élastomères. Dans le cas du SBR, aucun phénomène de cristallisation n'a été observé (Fig.I.52). Le caoutchouc naturel, comme précisé plus haut, dont la chaîne principale est constituée de la structure cis-1,4 du monomère isoprène, présente une grande stéréorégularité. C'est cette stéréorégularité qui permet la cristallisation du caoutchouc.

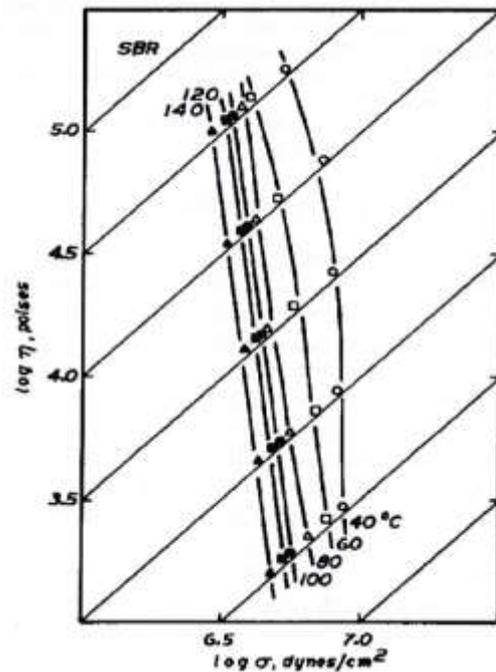


Fig.I.52. Evolution de la viscosité en fonction de la contrainte pour un SBR à différentes températures (Ramos de Valle et Aramburo, 1983)

Si l'on s'attarde un peu plus sur le point de vue structure/chimie pour expliquer la cristallisation sous contrainte de cisaillement, il est montré que c'est la phase gel, phase non soluble dans le toluène, contenue dans le caoutchouc naturel cru qui est responsable de ce phénomène (Toki et al., 2009 ; Amnuaypornsrri et al., 2008). Cette phase gel est l'une des phases du caoutchouc naturel cru, la seconde étant la phase sol qui est, quant à elle, soluble dans le toluène. Cette phase gel est composée du « réseau naturel » connecté qui est constitué de segments linéaires polyisoprène connectés (Toki et al., 2009). La formation de ce « réseau naturel » est possible grâce aux protéines et aux phospholipides présents dans le caoutchouc naturel. Ces entités, réagissant avec les bouts de chaînes (groupes terminaux de la chaîne isoprène), permettent de former le réseau et jouent un rôle important dans l'orientation des molécules isoprène permettant la cristallisation sous contrainte lors d'un écoulement ou d'une déformation (Amnuaypornsrri et al., 2008).

1.2. Extrusion des mélanges élastomères

L'extrusion des mélanges élastomères se fait à l'aide d'une extrudeuse monovis. Il faut savoir qu'il existe deux types d'extrudeuses monovis : simple et double étage. Une vis double étage, contrairement à une vis simple étage, possède un étranglement situé en amont d'une zone de dégazage, séparant ainsi la vis en deux étages. Ces deux types d'extrudeuses monovis peuvent être utilisées pour le caoutchouc. Nos essais d'extrusion, dans ces travaux, se réalisant avec une monovis simple étage, l'étude bibliographique n'est réalisée que sur ce type de vis. Bien que, dans l'industrie du pneumatique, l'entrée de la matière dans l'extrudeuse se fasse à l'aide d'un galet bourreur, peu d'études de l'extrusion des mélanges élastomères ont été réalisées dans ces conditions.

I.2.1. Observation du remplissage dans les vis d'extrudeuse

Afin de pouvoir décrire l'écoulement dans les vis d'extrudeuse, les auteurs ont étudié leur remplissage en observant la distribution du caoutchouc le long de celles-ci. Dans le cas d'une monovis simple étage, des études sur l'influence du mode d'alimentation sur le remplissage de la vis ont été effectuées.

Kubota et al. (1987) ont étudié l'écoulement de deux mélanges de caoutchoucs, à base respectivement de caoutchouc naturel et de SBR/BR, dans une extrudeuse monovis. Pour ce faire, ils ont utilisé trois vis (et trois extrudeuses) différentes (Fig.I.53) :

- Une vis « A » (pour extrudeuse NRM) : rapport L/D de 20, diamètre de 37,5 mm, ayant une profondeur de chenal et un pas constant le long de la vis,
- Une vis « B » (pour extrudeuse Monsanto) : rapport L/D de 10, diamètre de 44,82 mm, ayant un double filet,
- Une vis « C » : rapport L/D de 12, diamètre de 32 mm, vis utilisée normalement pour l'injection du caoutchouc.

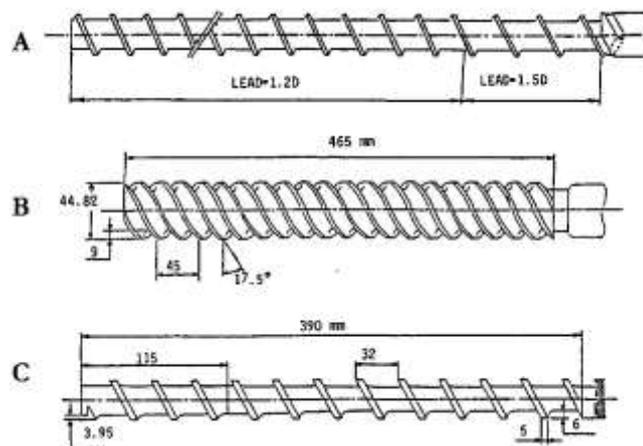


Fig.I.53. Types de vis (Kubota et al., 1987)

L'alimentation de l'extrudeuse se fait à l'aide de bandes froides. Kubota et al. (1987) ont tout d'abord observé les évolutions du débit en fonction de la pression pour les vis A et B, soit les courbes caractéristiques des vis. Ils remarquent que le débit est indépendant de la pression mais dépendant de la vitesse de la vis (Fig.I.54).

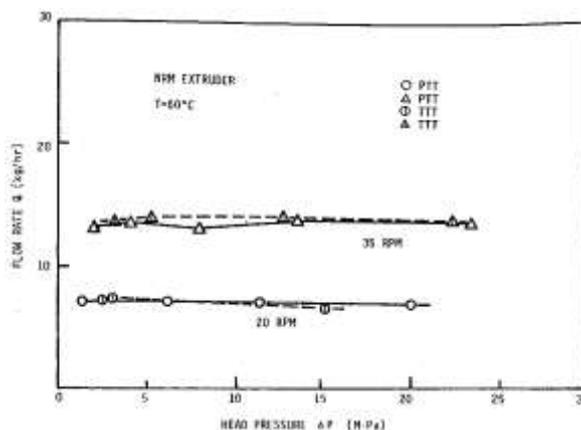


Fig.I.54. Courbes caractéristiques pour la vis A (Kubota et al., 1987)

Ils étudient ensuite le remplissage des vis en effectuant un démontage après une vulcanisation du mélange dans l'extrudeuse. Ils observent que le remplissage de la vis est identique quel que soit le mélange utilisé, mais qu'il est différent d'une vis à l'autre. La figure 1.55 montre la distribution du caoutchouc le long de la vis A. Trois zones différentes peuvent être distinguées :

- Zone 1 : zone où le remplissage est incomplet, cette zone s'étend de la zone d'alimentation jusqu'à un point où la largeur occupée dans le chenal par le matériau commence à augmenter,
- Zone 2 : zone courte où l'on observe une augmentation de la largeur occupée jusqu'à atteindre la largeur du chenal,
- Zone 3 : zone en bout d'extrudeuse qui s'étend sur deux ou trois tours de vis, où la matière est mise en pression et où elle occupe tout le chenal.

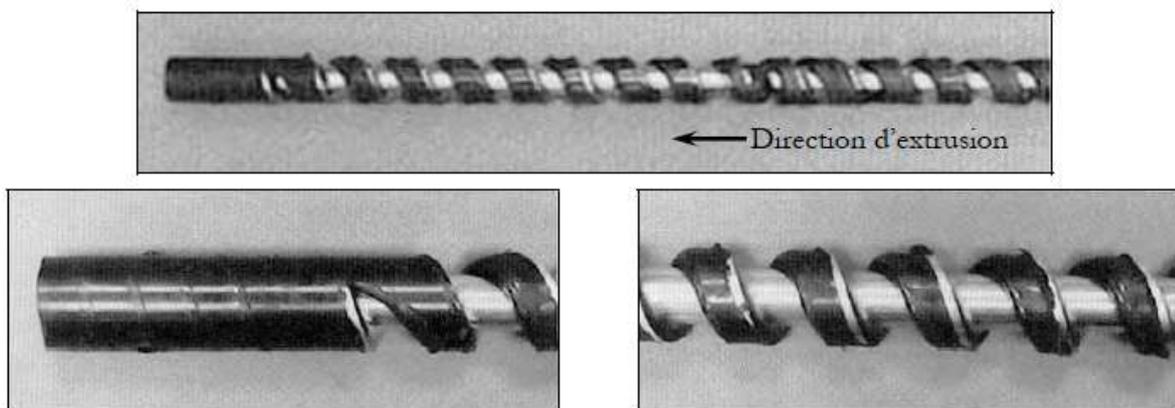


Fig.1.55. Distribution du caoutchouc le long de la vis A (Kubota et al., 1987)

Notons que, dans les cas des vis B et C, Kubota et al. (1987) observent un remplissage total.

Bennani (1987) a effectué le même type d'étude sur un mélange Butyl avec deux vis à doubles filets ($D = 80$ mm, $L/D = 4,7$). La différence entre ces deux vis réside dans le pas. Une des vis à un pas constant tandis que l'autre possède un pas variable. Quelle que soit la vis utilisée, il observe un remplissage total de la vis.

Notons que le remplissage de la vis est conditionné par le débit imposé en entrée d'extrudeuse (soit par la zone d'alimentation) et par la pression en tête de vis nécessaire pour faire passer ce débit à travers la filière. En effet, c'est seulement lorsque le chenal est entièrement rempli qu'il peut y avoir mise en pression de la matière dans l'extrudeuse. Ainsi, dans le cas d'une vis longue, le remplissage nécessaire à la mise en pression peut être inférieur à la longueur totale de la vis et le débit sera alors le débit d'alimentation. Ceci n'est pas le cas d'une vis courte, pour laquelle le remplissage pourra être complet et influencer sur les conditions d'alimentation et ainsi limiter le débit possible de la machine.

Des auteurs ont étudié l'influence des **modes d'alimentation** de l'extrudeuse sur le remplissage.

Kubota et al. (1987) ont étudié cette influence avec les vis B et C. Ils ont réalisé des essais avec ou sans système d'alimentation et en jouant sur les dimensions des bandes d'alimentation. Bien que les auteurs ne donnent pas de précision sur le système d'alimentation utilisé, on suppose qu'il s'agit d'un galet bourreur, qui est le système d'alimentation couramment utilisé pour l'extrusion des élastomères. Ils constatent que l'utilisation d'un système d'alimentation permet un remplissage total de la vis, alors qu'un remplissage partiel et non régulier est obtenu en l'absence d'un système d'alimentation (Fig.1.56). Ainsi,

une meilleure homogénéisation de l'alimentation est obtenue lorsque l'extrudeuse est munie d'un galet bourreur.

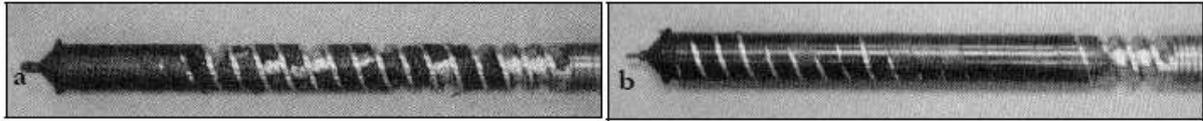


Fig.I.56. Influence du mode d'alimentation sur le remplissage de la vis : a. Sans système d'alimentation ; b. Avec un système d'alimentation (Kubota et al., 1987)

Koscher (2003), lors d'essais d'extrusion sur des mélanges d'EPDM, a mis en évidence l'influence de la vitesse du galet bourreur sur les débit et pression ainsi que sur le remplissage de la vis pour une vitesse de vis de 30 tr/min. Il observe que le débit augmente avec la vitesse du galet bourreur et se stabilise à une valeur maximale. Ceci s'explique par le fait que, pour certaines valeurs de vitesses du galet bourreur, la zone d'alimentation est remplie ; ainsi la vis ne peut débiter plus. Dans son cas, cette valeur de la vitesse du galet bourreur vaut 10 tr/min. De même, la vitesse du galet bourreur a une influence sur la pression. Pour des vitesses faibles du galet bourreur (inférieures ou égales à 3 tr/min), la pression est faible. Ceci montre que la vis n'est pas remplie. Koscher montre qu'il faut des vitesses de galet bourreur supérieures à 5 tr/min pour avoir un remplissage de la vis. Enfin, il effectue un démontage des vis afin d'observer leur remplissage (Fig.I.57). Pour une vitesse de galet bourreur nulle, seul un remplissage partiel a lieu (Fig.I.57.a), alors que pour une vitesse de galet bourreur de 30 tr/min, un remplissage total est obtenu (Fig.I.57.b). Ces résultats sont donc en accord avec ceux de Kubota et al. (1987).

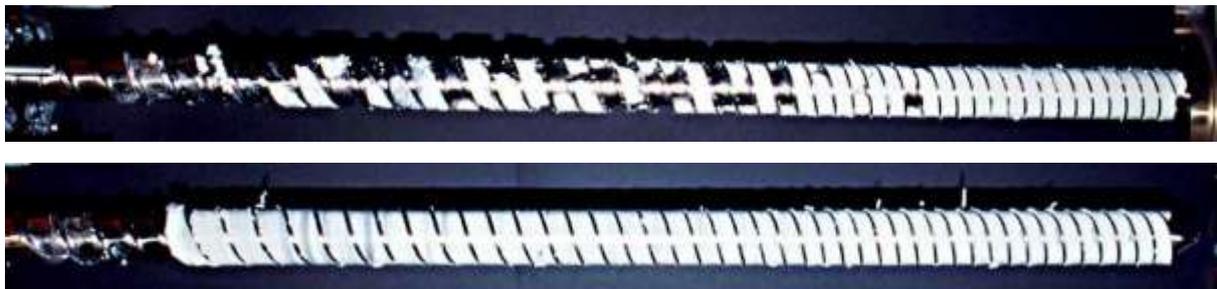


Fig.I.57. a. Remplissage de la vis pour une vitesse de galet bourreur de 0 tr/min ; b. Remplissage de la vis pour une vitesse de galet bourreur de 30 tr/min (Koscher, 2003)

En jouant sur les dimensions des bandes utilisées pour alimenter l'extrudeuse, Kubota et al. (1987) ont montré qu'une augmentation de la largeur de bande permettait d'obtenir un remplissage complet de la vis (Fig.I.58.a). Cependant, il existe une valeur limite (égale à 25 mm) au-delà de laquelle l'influence est nulle, du fait que la vis est déjà remplie. Cette valeur limite est proche de la largeur du chenal (égale à 25,5 mm). Ceci indique qu'il n'y a pas lieu d'alimenter l'extrudeuse avec des bandes plus larges que le chenal de la vis. Cette constatation est confortée par l'observation qui montre que le débit se voit amélioré par l'augmentation des largeurs de bandes, ceci jusqu'à une certaine limite au-delà de laquelle le débit devient constant (Fig.I.58.b).

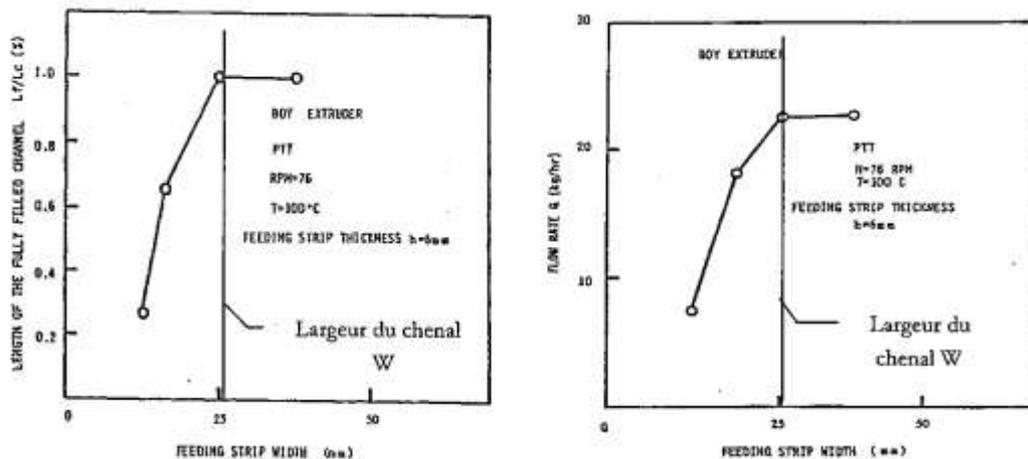


Fig.1.58. a. Evolution de la longueur remplie avec la largeur du chenal pour la vis C ; b. Evolution du débit en fonction de la largeur de la bande d'alimentation pour la vis C (Kubota et al., 1987)

1.2.2. Description des écoulements et du mélange dans les vis d'extrudeuse

Afin de mieux comprendre l'écoulement dans une vis d'extrudeuse, des visualisations d'écoulement transverse de la matière dans les vis ont été réalisées. Pour ce faire, les auteurs introduisent simultanément des bandes de différentes couleurs de caoutchoucs (en général noires et blanches) dans l'extrudeuse. C'est Menges et Lehen (1969) qui, les premiers, ont réalisé ce type d'études dans le but de visualiser le mélange. Ils ont comparé le mélange selon différents profils de vis. Ils observent qu'une vis ayant deux sections de mélange est celle permettant une meilleure homogénéité. Kubota et al. (1987) ont montré que le mélange dépendait non seulement du profil de vis utilisé, mais aussi des conditions d'extrusion. En effet, de leurs coupes transverses, ils observent une meilleure homogénéité avec les vis A et C en comparaison de la vis B (Fig.1.59). Ceci est dû à la plus grande profondeur du chenal de vis permettant un écoulement de recirculation plus important.

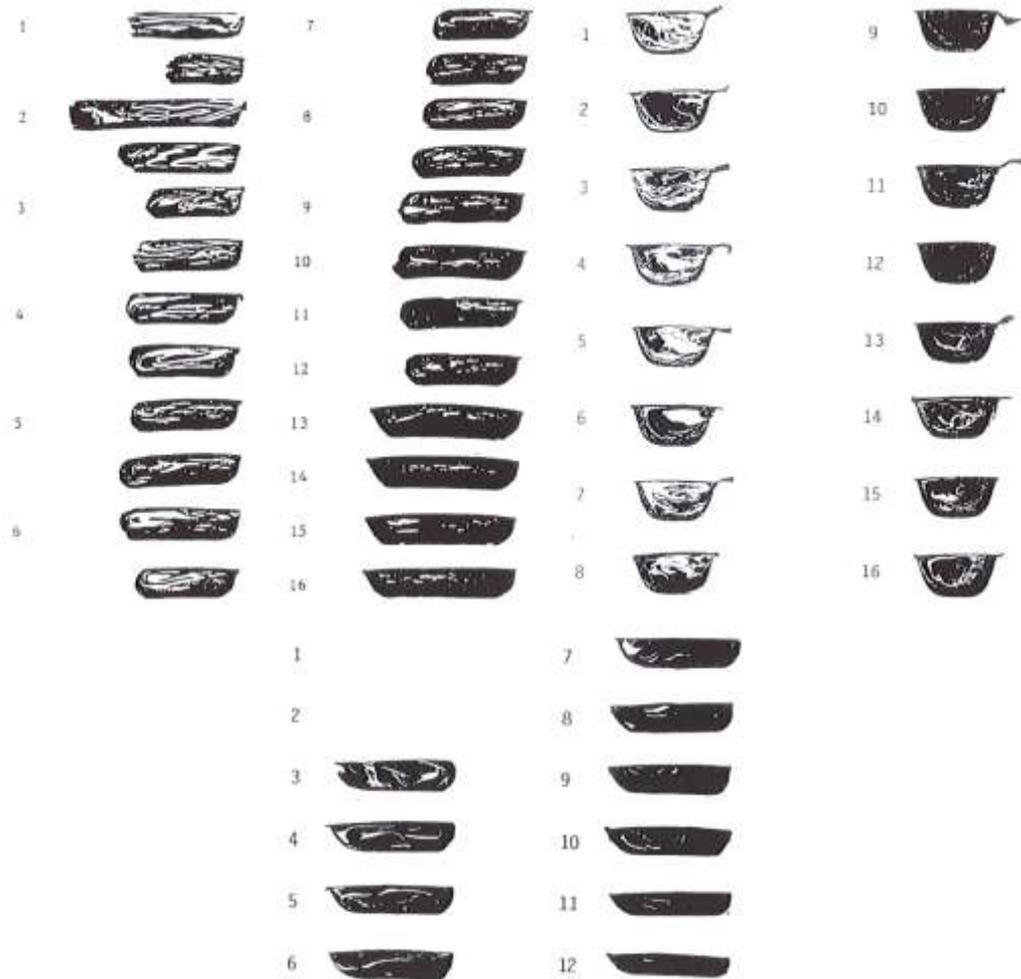


Fig.I.59. Coupes transverses pour le mélange à base de caoutchouc naturel pour les vis
 a. (en haut à gauche) A ; b. (en haut à droite) C ; c. (en bas) B (Kubota et al., 1987)

Ils montrent aussi qu'en augmentant la longueur de la filière, et donc la pression dans celle-ci, l'homogénéité du mélange dans la vis est considérablement amélioré. En effet, comme on peut le voir sur la figure I.60, en augmentant la pression, l'écoulement des marqueurs blancs se voit diminué, signe d'un bon mélange.



Fig.I.60. Homogénéité de l'extrudat en fonction de la pression en tête pour la vis B (a. $P=2,9$ MPa, b. $P = 10,3$ MPa ; c. $P = 22$ MPa) (Kubota et al., 1987)

Les coupes transverses ne servent pas qu'à étudier le mélange. En effet, de nombreux auteurs ont ainsi étudié l'écoulement de la matière à l'aide de ces coupes transverses.

Kubota et al. (1987) ont mis en évidence l'existence de l'écoulement transverse dans les vis d'extrudeuse. Pour chacun des mélanges étudiés, les coupes réalisées montrent clairement l'existence d'un écoulement

transverse important (Fig.I.59). L'écoulement transverse est aussi observé dans les zones partiellement remplies.

Les coupes transverses réalisées par Brzoskowski et al. (1986) ont permis de mettre en évidence la présence d'un mouvement de rotation dans le sens transverse du chenal. Ce mouvement n'est pas symétrique. Brzoskowski et al. proposent de le schématiser de la façon suivante (Fig.I.61):

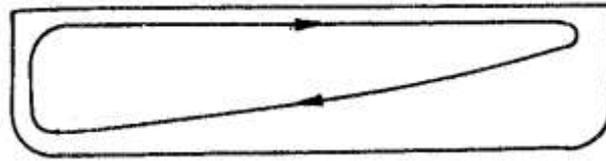


Fig.I.61. Schéma de recirculation observé dans les coupes transverses (Brzoskowski et al., 1986)

Sur le filet d'attaque de la vis, le mélange tend à changer de direction d'écoulement de façon brutale et à s'écouler le long de lignes souvent non parallèles ni au fourreau, ni à la surface de la vis. Ils observent ce type de comportement aussi bien dans les parties totalement remplies que dans les zones partiellement remplies.

1.3. Modélisation de l'extrusion des mélanges élastomères

La majorité des travaux sur la modélisation de l'extrusion est consacrée aux matériaux thermoplastiques. La modélisation de l'extrusion des caoutchoucs, en raison de la complexité des phénomènes, a été beaucoup moins étudiée.

1.3.1. La simulation du procédé d'extrusion et ses approximations (Agassant et al., 1996)

Dans le cas de l'extrusion de mélanges élastomères, le mélange ne subissant pas de changement de phase et étant au-dessus de la température de transition vitreuse (T_g), seule la zone de pompage existe. Nous nous intéresserons donc uniquement à cette partie.

1.3.1.1 Approximations classiques

Afin de pouvoir modéliser le procédé d'extrusion, des approximations sont nécessaires. Ces approximations sont les hypothèses classiques faites pour la modélisation de l'extrusion des thermoplastiques (Tadmor et Klein, 1970).

La première approximation faite vient de la complexité à décrire les écoulements de la matière entre la vis et le fourreau dans un repère fixe par rapport au fourreau. C'est pourquoi l'on considère que la vis est fixe et que le fourreau tourne à une vitesse angulaire opposée. De plus, l'entrefer vis/fourreau étant faible par rapport au diamètre de la vis, on peut dérouler cette géométrie hélicoïdale pour se ramener à une géométrie plus simple. Le chenal de la vis est alors considéré comme un parallélépipède fixe et le fourreau comme une plaque plane se déplaçant avec une vitesse V_F par rapport au chenal, dans une direction faisant un angle θ avec l'axe du chenal (Fig.I.62).

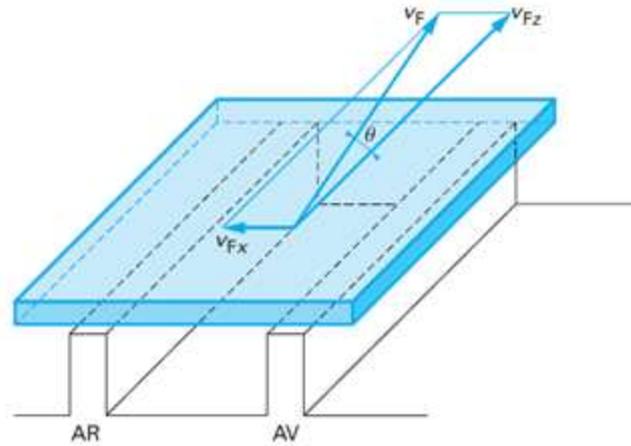


Fig.I.62. Déroulement du système vis/fourreau (vis fixe, fourreau tournant) (Vergnes et Puissant, 2002)

De plus, la profondeur du chenal étant supposée faible devant sa largeur, les effets de bords sont négligeables.

Un contact collant entre le matériau et les surfaces de la vis et du fourreau est supposé et l'utilisation d'une loi de type loi puissance peut être utilisée pour décrire le comportement pseudoplastique du matériau.

Le chenal est alors découpé en tranches élémentaires. La résolution des équations de la mécanique et de la thermique dans chaque tranche permet de calculer, pour un débit donné, l'évolution du gradient de pression, de la température moyenne et du champ de vitesse tout le long de la vis. Notons que, dans chaque tranche de l'écoulement, la profondeur et la largeur du chenal sont supposées constantes.

I.3.1.2 Etude de l'écoulement longitudinal

Dans le cas où l'existence d'un jeu entre l'arête de filet et le fourreau est négligée, le débit de l'extrudeuse est déterminé par l'écoulement longitudinal.

Pour un fluide newtonien, le débit total s'exprime en fonction du débit dit « de cisaillement », noté Q_c et du débit dit « de contre-pression », noté Q_p :

$$Q = V_{FZ} \frac{H}{2} W - \frac{H^3}{12\eta} \frac{\Delta P}{Z_p} W = Q_c - Q_p \quad (\text{Eq.I.22})$$

où H est la profondeur de filet, W la largeur du chenal, η la viscosité du matériau étudié et ΔP la perte de charge.

Le débit de cisaillement est le débit maximal de la zone de pompage que l'on obtiendrait en l'absence d'une filière. Ce débit est indépendant des caractéristiques de la filière. Le débit de contre-pression dépend de la surpression à la fin de la zone de pompage et donc de la filière adaptée en sortie d'extrudeuse. Le champ de vitesse peut s'exprimer comme suit :

$$w(y) = V_{FZ} \frac{y}{H} \left[1 + 3 \frac{Q_p}{Q_c} \left(\frac{y}{H-1} \right) \right] \quad (\text{Eq.I.23})$$

L'évolution du profil de vitesse longitudinal en fonction des débits de cisaillement et de contre-pression est donnée à la figure I.63. On peut observer que, dès que le rapport Q_p/Q_c est supérieur à $1/3$, un écoulement dirigé vers l'amont de la zone de pompage apparaît.

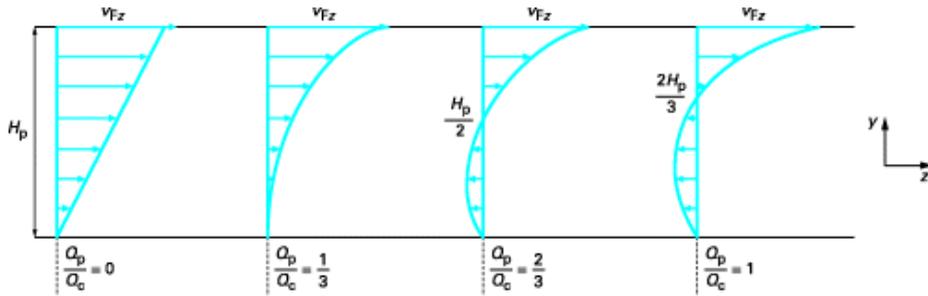


Fig.I.63. Evolution du profil de vitesse longitudinal en fonction du rapport Q_p/Q_c (Vergnes et Puissant, 2002)

Il semblerait que cet écoulement de retour se fasse à la partie inférieure du chenal. En fait, pour saisir son sens physique réel, il est nécessaire de prendre en compte simultanément l'écoulement longitudinal et l'écoulement transversal.

I.3.1.3 Etude de l'écoulement transversal

Le deuxième écoulement à prendre en compte est l'écoulement transversal. Dans cette partie, le polymère se déplace de l'avant vers l'arrière du chenal dans le tiers supérieur, puis revient de l'arrière vers l'avant dans les deux tiers inférieurs (Fig.I.64). Cet écoulement crée une mise en pression entre le filet avant et le filet arrière, qui vaut :

$$\Delta P = \frac{6\eta}{H^2} V_{Fx} W \quad (\text{Eq.I.24})$$

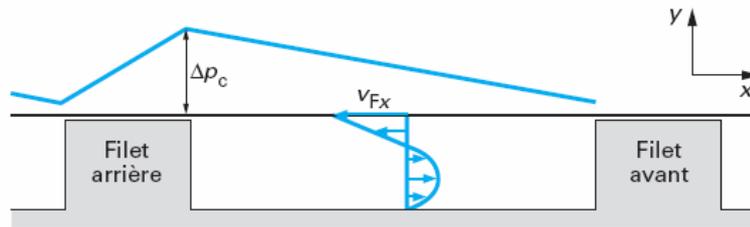


Fig.I.64. Profil de vitesse dans l'écoulement transverse (Vergnes et Puissant, 2002)

En fait, dans la zone de pompage, les deux écoulements (longitudinal et transversal) existent. L'avancée de la matière s'effectue selon une trajectoire hélicoïdale (Fig.I.65) : une particule située initialement au niveau du fourreau (point A) parcourt à très grande vitesse le segment AB, descend le long des arêtes du filet (BC), puis revient légèrement et à faible vitesse en arrière (segment CD), avant de remonter le long du filet avant pour se retrouver à nouveau dans la configuration A. Notons que le pas de ces hélices peut être différent suivant la position initiale de la particule et le rapport Q_p/Q_c .

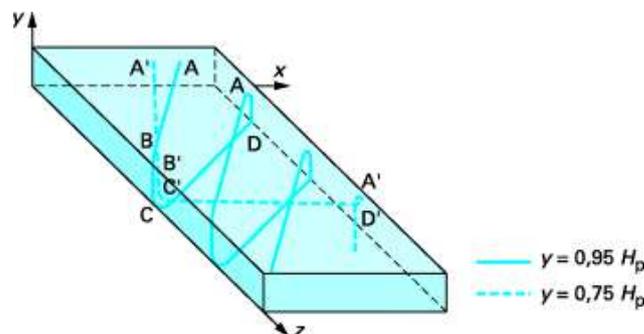


Fig.I.65. Trajectoire d'une particule de polymère fondu dans la zone de pompage pour $Q_p/Q_c > 2/3$ (Vergnes et Puissant, 2002)

I.3.1.4 Facteurs de forme

L'utilisation de facteurs de forme est nécessaire lorsque la largeur du chenal est petite devant son épaisseur. En effet, dans ce cas, les effets de bords sont importants et on corrige les débits par l'utilisation de facteurs de forme F_d et F_p . L'expression du débit total devient alors :

$$Q = F_d Q_c - F_p Q_p \quad (\text{Eq.I.25})$$

Pour un fluide newtonien, les facteurs de corrections ne sont fonctions que du rapport hauteur sur largeur et valent (Tadmor et Klein, 1970) :

$$F_d = \frac{16W}{\pi^3 H} \sum_{i=1,3,5}^n \left(\frac{1}{i^3} \tanh\left(\frac{i\pi H}{2W}\right) \right) \quad (\text{Eq.I.26})$$

$$F_p = 1 - 192 \frac{H}{\pi^5 W} \sum_{i=1,3,5}^n \left(\frac{1}{i^5} \tanh\left(\frac{i\pi W}{2H}\right) \right) \quad (\text{Eq.I.27})$$

I.3.1.5 Courbes caractéristiques

La notion de courbe caractéristique (extrudeuse et filière) est très importante puisque qu'elle permet de définir le point de fonctionnement réel d'un système extrudeuse/filière. En effet, il est important de garder à l'esprit qu'une extrudeuse ne fonctionne qu'avec une filière fixée à son extrémité et que c'est ce couple qu'il faut considérer globalement. Ceci permettra d'optimiser le procédé.

Une courbe caractéristique n'est autre que l'évolution du débit en fonction de la perte de charge. Nous obtenons une courbe caractéristique pour l'extrudeuse et une courbe caractéristique pour la filière. Le point de fonctionnement de l'ensemble sera donné par l'intersection des droites caractéristiques.

Pour l'extrudeuse, nous avons vu, dans la zone de pompage, que le débit total s'écrivait :

$$Q = V_{FZ} \frac{H}{2} W - \frac{H^3}{12\eta} \frac{\Delta P}{Z_p} W = Q_c - Q_p \quad (\text{Eq.I.28})$$

La courbe caractéristique de l'extrudeuse est donc une droite décroissante, d'ordonnée à l'origine égale à Q_c (soit le débit de cisaillement) et de pente négative. Notons que lorsque l'on augmente la vitesse de rotation, on effectue un décalage de cette droite vers les débits les plus élevés (Fig.I.66).

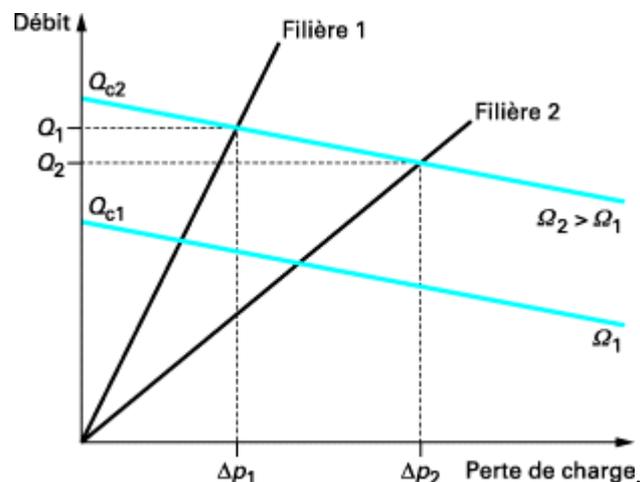


Fig.I.66. Détermination du débit et de la pression en tête d'extrudeuse et effet de la vitesse (Vergnes et Puissant, 2002)

Concernant la filière, en supposant que le polymère a un comportement newtonien et isotherme, le débit et la perte de charge sont reliés par l'équation suivante :

$$Q_v = K_v \Delta P \quad (\text{Eq.I.29})$$

avec K_v la caractéristique de la filière, fonction de sa géométrie et de la viscosité du polymère.

La courbe caractéristique de la filière est donc une droite croissante passant par l'origine.

1.3.1.6 Prise en compte de la thermique

La prise en compte de la thermique dans les écoulements de polymères est complexe. En raison de leur forte viscosité, d'importantes dissipations d'énergie sont provoquées lors de leur écoulement dans les outillages. Notons cependant que ces dissipations d'énergie sont limitées par la thermodépendance de la viscosité. C'est pourquoi, afin de limiter ces dissipations d'énergie, la plupart des outillages sont régulés en température. Cependant, les matériaux polymères possèdent une faible conductivité thermique, ce qui limite alors les échanges de chaleur avec l'extérieur.

L'équation de la chaleur, pour un écoulement unidirectionnel selon l'axe z , entre deux plaques parallèles ou dans un tube, en régime permanent, s'écrit :

$$\rho c_p Vol \bar{V}_z \frac{d\bar{T}}{dz} = \dot{Q} + \dot{W} \quad (\text{Eq.I.30})$$

avec ρ la masse volumique du polymère, c_p sa capacité calorifique, Vol le volume, \bar{V}_z la vitesse moyenne, \bar{T} la température moyenne, \dot{Q} la puissance totale reçue à travers la surface et \dot{W} la puissance totale dissipée dans le volume Vol .

Le terme \dot{Q} représente en fait la conduction aux parois et vaut :

$$\dot{Q} = \sum_{i=1}^{np} h_{Ti} (T_{pi} - \bar{T}) S_{pi} \quad (\text{Eq.I.31})$$

où np est le nombre de parois considérées, h_{Ti} le coefficient de transfert thermique entre le polymère et la paroi considérée, T_{pi} la température de régulation de la paroi, \bar{T} la température moyenne et S_{pi} la surface de contact entre la paroi et le polymère.

Le terme \dot{W} représente la dissipation visqueuse, et vaut $\dot{W} = \iiint \eta \dot{\gamma}^2 Vol$ pour un fluide newtonien ou $\dot{W} = \iiint K \dot{\gamma}^{m+1} Vol$ pour un fluide pseudoplastique (en loi puissance).

Le nombre de Brinkman (Eq.I.32), rapport entre la dissipation visqueuse et la conduction, permet de connaître l'importance d'un des termes par rapport à l'autre.

$$B_r = \frac{\eta \bar{V}^2}{k(T_{paroi} - \bar{T})} \quad (\text{Eq.I.32})$$

Ainsi, si B_r est petit, la température du polymère évolue avec la conduction ; tandis que, si B_r est grand, c'est la dissipation visqueuse qui sera à l'origine de l'évolution de la température.

La résolution de l'équation de la chaleur permet de connaître la température moyenne ou la distribution de la température d'un milieu. Cependant, afin de pouvoir la résoudre, il est nécessaire de connaître la répartition initiale de la température ainsi que les conditions aux limites. Concernant la température

initiale, elle est souvent connue ; ce qui n'est pas toujours le cas pour les conditions aux limites. On classe généralement les conditions aux limites selon deux façons différentes :

- Selon le type de conditions mathématiques :
 - Température imposée, condition limite dite de Dirichlet :

$$T = T_{paroi} \quad (\text{Eq.I.33})$$

- Flux de chaleur imposé, condition limite dite de Neumann :

$$q = h_T(T_{paroi} - T_{infini}) \quad (\text{Eq.I.34})$$

avec h_T le coefficient de transfert entre le polymère et la paroi.

- Selon le type de milieu avec lequel le polymère est en contact :
 - Avec un outillage réglé à une certaine température
 - Avec un fluide (air ou eau)
 - Avec une surface de même température.

La résolution de l'équation de la chaleur se fait le plus souvent de façon couplée avec les équations de la mécanique. Cette résolution peut s'effectuer à l'aide de différentes méthodes de calcul : par tranches, par différences finies ou par éléments finis, méthodes indispensables afin de traiter les écoulements dans des géométries complexes ou dans des conditions fortement anisothermes. Notons cependant que des méthodes approchées peuvent suffire pour le traitement de cas simples et peuvent permettre une première approximation d'ordre de grandeur de l'évolution de la température dans des cas complexes.

Il faut savoir que le profil de température, lors de l'écoulement d'un polymère, met un certain temps avant de se stabiliser. On parle alors de régime thermique. Si l'on considère l'écoulement d'un fluide newtonien, à la température initiale T_0 , dans un tube (régulé à la même température que celle du polymère), **trois régions successives** peuvent être définies (Fig.I.67).

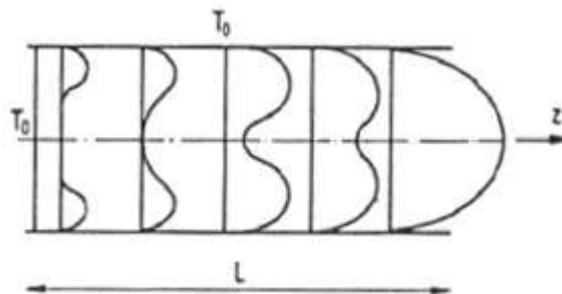


Fig.I.67. Evolution du profil de température lors de l'écoulement d'un polymère dans un tube (Agassant et a.l, 1996)

Au début de l'écoulement, près de l'entrée du tube, l'échauffement du polymère par rapport aux parois est faible. De ce fait, peu de chaleur est évacuée par conduction avec les parois et la puissance dissipée se retrouve dans l'échauffement du polymère. Tout ce passe comme si le polymère était isolé de l'extérieur, on parle alors de **régime adiabatique**. Plus loin dans l'écoulement, l'échauffement devient important et la puissance dissipée se répartit entre l'échauffement du polymère et un échange avec l'extérieur. Ce régime est le **régime transitoire**. Enfin, encore plus loin dans l'écoulement, l'échauffement atteint la limite pour laquelle un équilibre entre la conduction et la dissipation est obtenu. On obtient alors un profil de température stationnaire, ce **régime** est dit **d'équilibre**. Notons que dans la plupart des cas, la température du polymère est différente de la température de régulation de la paroi. La conduction peut alors jouer un rôle dès le début de l'écoulement, plus ou moins important selon la différence de

température entre le polymère et les parois. On peut alors dans certains cas ne pas avoir de régime adiabatique.

Afin de connaître dans quel régime thermique on se situe, on peut calculer le nombre de Cameron (Eq.I.35). Ce nombre représente le rapport entre les termes de conduction et de convection.

$$C_a = \frac{aL}{\bar{V}h^2} \quad (\text{Eq.I.35})$$

avec a la diffusivité thermique, \bar{V} la vitesse moyenne de l'écoulement, h la hauteur de l'écoulement et L la longueur de l'écoulement.

Si le nombre de Cameron est faible (inférieur à 10^{-2}), la conduction est négligeable devant la convection axiale, la température moyenne évolue de façon linéaire dans l'écoulement ; c'est le signe d'un régime adiabatique. Lorsque ce nombre est élevé (supérieur à 1), la température est constante et peut être contrôlée par la température de régulation des parois, le régime est à l'équilibre. Enfin si ce nombre se situe entre ces deux valeurs, le régime est transitoire.

1.3.2. Approche de l'extrusion des élastomères

Limper et Schramm (2001, 2002) ont développé une méthode itérative 2D pour modéliser le procédé d'extrusion pour un fluide non newtonien (en loi puissance avec prise en compte de la thermodépendance) pour des écoulements isothermes et non isothermes. Des facteurs de corrections afin de prendre en compte les effets de bords sont utilisés. En effet, ils montrent que l'absence de ces facteurs (dans le modèle) peut entraîner des erreurs sur le débit pouvant être de 30%. Les auteurs montrent aussi l'importance de la prise en compte du phénomène de glissement et d'une loi rhéologique précise. En effet, ils observent un manque de précision lié à la loi rhéologique qu'ils ont prise en compte dans leur modèle. Cette dernière, issue d'une extrapolation des données rhéologiques obtenues à « haute température » (80-110°C), ne permet pas de rendre compte du comportement du matériau. Ceci est lié au fait que l'alimentation de l'extrudeuse se fait à froid (avec des bandes froides), ainsi la température du matériau en entrée est autour de 30°C. Il est donc nécessaire, pour une meilleure précision, d'utiliser une loi rhéologique obtenue autour de cette température.

Comme on peut le voir, la simulation de l'extrusion des élastomères est complexe et la prise en compte de phénomènes tel que le glissement à la paroi semble importante. De plus, contrairement à un modèle d'extrusion de thermoplastiques, un paramètre supplémentaire est à connaître. C'est celui de la longueur de la zone remplie.

1.3.2.1 Prise en compte du remplissage

Dans un modèle 1D isotherme en utilisant un modèle de fluide à seuil pour décrire le comportement du matériau, Brzoskowski et al. (1987) montrent qu'il est important de ne prendre en compte qu'un remplissage partiel de la vis (si tel est le cas). En effet, ils effectuent des simulations dans des cas différents (Fig.I.68): totalité de la vis remplie (cas 1) et vis partiellement remplie (cas 2). On peut remarquer que c'est le cas 2 qui représente le mieux les résultats expérimentaux, c'est-à-dire le cas où l'on prend en compte un remplissage partiel de la vis. On remarque donc ici l'influence de la longueur de remplissage sur le débit.

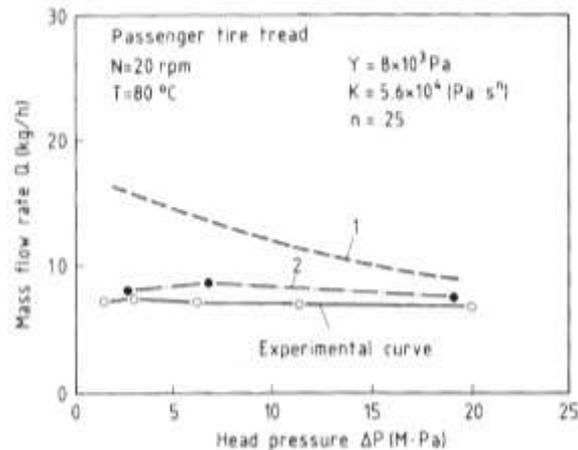


Fig.I.68. Comparaison de l'évolution du débit avec la pression, obtenues par expérience et par simulation avec deux longueurs de remplissage (Brzoskowski et al., 1987)

Cependant, notons que dans la démarche de Brzoskowski et al. (1987), la longueur de remplissage prise en compte dans la simulation est celle tirée de l'expérience.

Koscher (2003), dans un modèle 1D, commence les calculs en partant de la filière et en remontant vers l'entrée. Ainsi, il n'a pas besoin de connaître au préalable la longueur de remplissage de la vis. En effet, en faisant ainsi, la pression va décroître jusqu'à atteindre la pression atmosphérique, signe qu'à partir de ce point, la vis n'est plus remplie. Le modèle prend alors en compte la température d'entrée du caoutchouc dans l'extrudeuse et est itératif. La température de sortie sera alors modifiée tant que la température d'entrée n'est pas approchée à +/- 1°C.

I.3.2.2 Prise en compte du glissement

Comme nous l'avons vu, dans le cas des élastomères, un phénomène de glissement aux parois des outillages peut avoir lieu. Sa prise en compte dans la simulation reste importante, même si la définition d'une loi reste un exercice difficile. En effet, une loi de glissement s'exprime en fonction de plusieurs paramètres caractérisant les matériaux présents et leurs contacts mécaniques.

C'est une loi de glissement de type linéaire que Meijer et Verbraak (1988) utilisent dans leur modèle :

$$y = 0 \quad u = u_0 \quad \tau = -c_0 u_0 \quad (\text{Eq.I.36})$$

$$y = H \quad u = u_h = U - u_s \quad \tau = -c_h u_s \quad (\text{Eq.I.37})$$

Il est possible d'affecter au fourreau et à la vis des coefficients différents. La figure I.69 montre l'importance de la prise en compte du glissement sur le profil de vitesse.

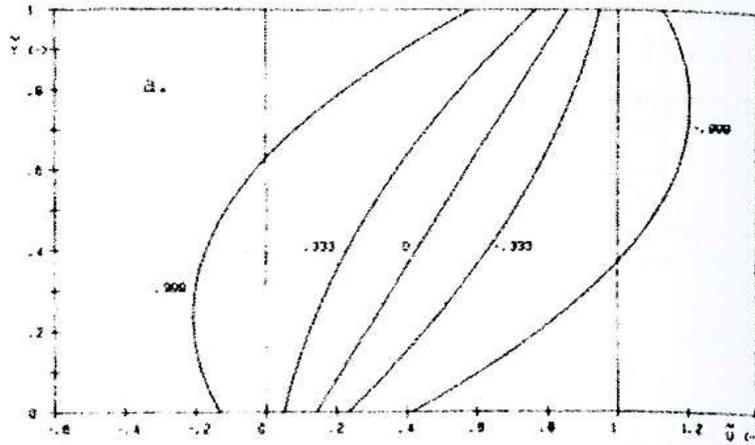


Fig.I.69. Profils de vitesses pour différentes valeurs du rapport Q_p/Q_c et pour un glissement identique sur le fourreau et sur la vis (Meijer et Verbraak, 1988)

On remarque que, lorsque le rapport Q_p/Q_c augmente, la vitesse augmente aussi bien sur la vis que sur le fourreau. Meijer et Verbraak montrent que le débit diminue avec l'augmentation du glissement. Ceci a été confirmé par Lawal et Kaylon (1997) (Fig.I.70), qui utilisent aussi une loi de glissement linéaire :

$$u_s = \beta \tau_w \tag{Eq.I.38}$$

où β est le coefficient de glissement de Navier et τ_w la contrainte à la paroi.

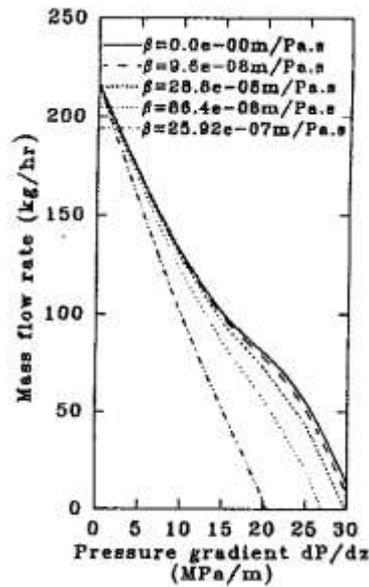


Fig.I.70. Evolution du débit avec le gradient de pression pour différentes valeurs de glissement (Lawal et Kaylon, 1997)

Dans une autre étude, Lawal et Kaylon (1994) montrent l'influence relative du glissement sur la vis et le fourreau (Fig.I.71). Pour ce faire, ils définissent le rapport du coefficient de glissement sur le fourreau et du coefficient de glissement sur la vis. Ce rapport est noté φ .

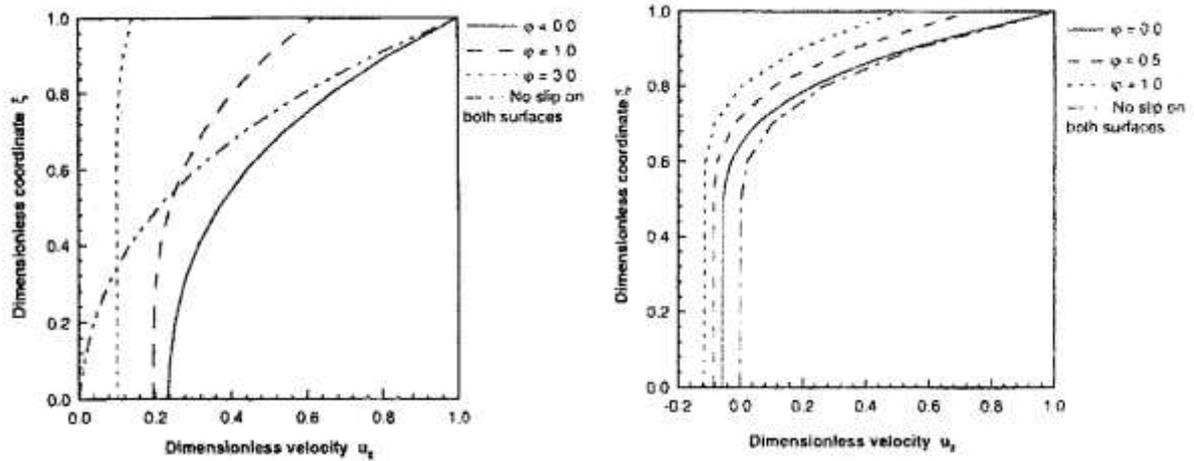


Fig.I.71. Profils de vitesse pour différentes valeurs de ϕ avec un gradient de 15 MPa/m (à gauche) et 50 MPa/m (à droite) (Lawal et Kaylon, 1994)

Potente et Ridder (2002) étudient l'influence du glissement sur les relations débit-pression pour le procédé d'extrusion monovis dans le cas de fluides non newtoniens. Ils se placent dans des cas isothermes et utilisent une loi de glissement, donnée par Hatzikiriakos (1993), du type :

$$V_{sl}^* = a \sinh \left[b \left(\frac{\tau_{sl}^*}{\tau_c^*} - 1 \right) \right] \quad (\text{Eq.I.39})$$

où τ_{sl}^* est la contrainte de glissement, τ_c^* la contrainte critique au-dessus de laquelle il y a glissement, a et b deux constantes et V_{sl}^* la différence de vitesse entre les parois et le matériau.

Notons que la présence de l'astérisque signifie que les données sont adimensionnées.

Lors de la mise en équation du problème, ils montrent qu'il existe un point de discontinuité lors de l'écoulement du polymère dans le capillaire. Il est alors nécessaire de faire la distinction entre les deux cas suivant : $\tau_c^* \geq 1$ et $\tau_c^* < 1$. Ils étudient l'influence du glissement sur les relations pression-débit dans ces deux cas avec :

$$\pi_p = \frac{H^{1+n}}{6Kv_{0z}^n} \frac{\partial p}{\partial z} \quad (\text{Eq.I.40})$$

$$\pi_V = \frac{\dot{V}}{\frac{1}{2}HBv_{0z}} \quad (\text{Eq.I.41})$$

Pour $\tau_c^* \geq 1$, c'est l'adhérence aux parois qui prévaut au début, puis lorsque la valeur absolue du gradient de pression adimensionné, notée $|\pi_p|$, augmente, un glissement unilatéral sur la vis ou sur le fourreau a lieu. Enfin, lorsque $|\pi_p|$ augmente plus fortement, un glissement bilatéral est observé (Fig.I.72). Dans le cas où $\tau_c^* < 1$, c'est un glissement bilatéral qui prévaut dès le début. Ce glissement deviendra unilatéral avec l'augmentation du gradient de pression pour redevenir bilatéral lorsque le gradient de pression devient encore plus important.

Dans le cas d'un fluide newtonien, ils obtiennent les relations pression-débit suivantes (Fig.I.72) :

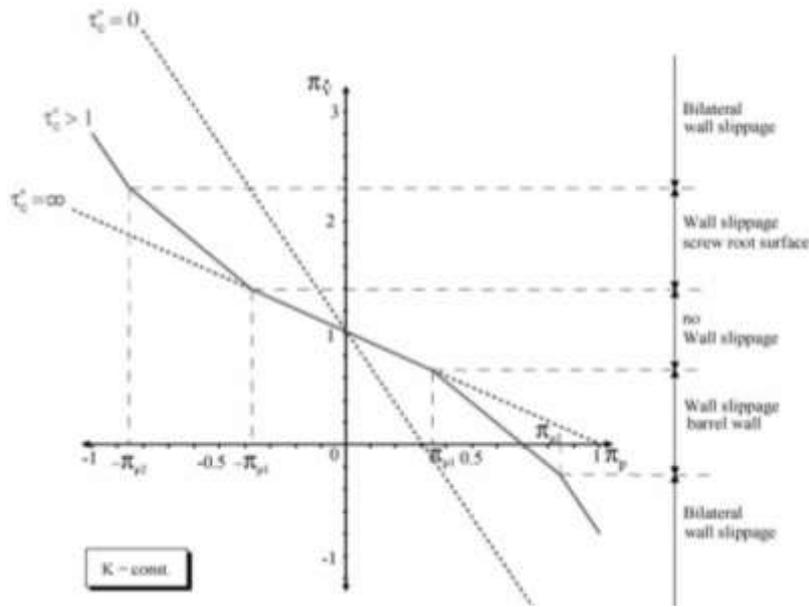


Fig.I.72. Influence du glissement sur les relations pression-débit pour $\tau_c^* \geq 1$ (Potente et Ridder, 2002)

Ils obtiennent, toujours dans le cas d'un fluide newtonien, pour différents gradients de pression, les profils de vitesses suivants (Fig.I.73) :

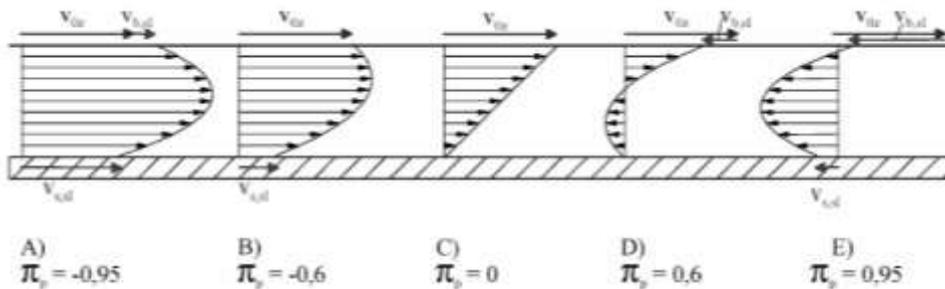


Fig.I.73. Profils de vitesses pour différents gradients de pression, pour $\tau_c^* = 2,2$ (Potente et Ridder, 2002)

Potente et al. (2006) ont étendu le modèle utilisé précédemment au cas d'un fluide non-newtonien. Ils déterminent analytiquement les solutions selon les différentes conditions limites (de glissement sur un côté (vis ou fourreau) ou sur la vis et le fourreau) puis comparent ces résultats avec ceux issus d'une simulation numérique réalisée par éléments finis à l'aide du logiciel Polyflow. Ils obtiennent un bon accord entre les résultats analytiques et les résultats de la simulation numérique avec seulement une divergence observée pour les forts gradients de pression (Fig.I.74). Ils expliquent cette différence par la non prise en compte de l'influence des effets de bords ($B \gg H$) dans la simulation numérique. De même, ils montrent qu'un bon accord est obtenu concernant les profils de vitesses (entre les résultats analytiques et de la simulation numérique) (Fig.I.75).

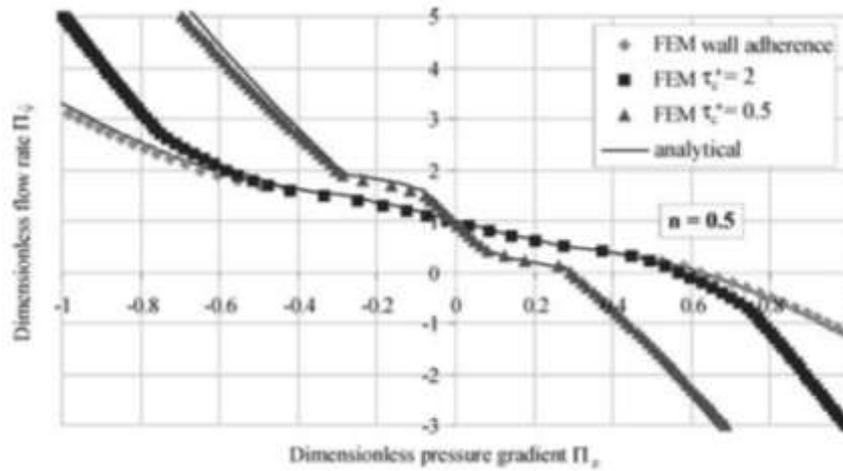


Fig.I.74. Comparaison des résultats analytiques et de la simulation numérique obtenus pour les relations pression-débit pour un fluide non-newtonien ($n=0,5$) (Potente et al., 2006)

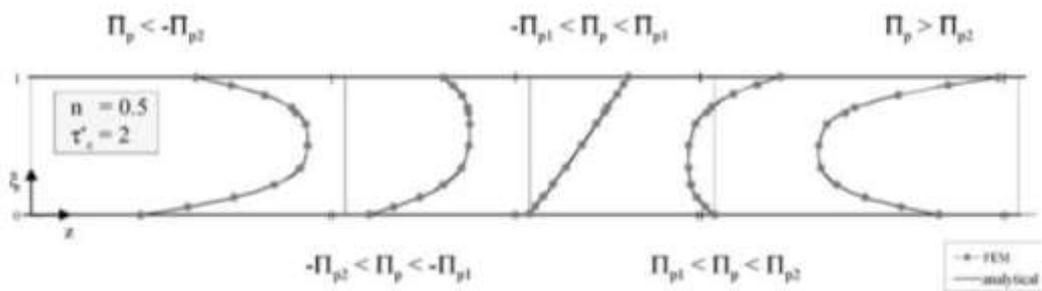


Fig.I.75. Comparaison des profils de vitesses obtenus analytiquement et par simulation numérique pour différents gradients de pression, pour $\tau_c^* = 2$ et un fluide non newtonien ($n=0,5$) (Potente et al., 2006)

I.4. Conclusions

Nous venons de voir que la caractérisation rhéologique des élastomères chargés peut-être gênée par des phénomènes difficiles à appréhender. Le premier est celui du glissement à la paroi. Ce phénomène ne pouvant être mesuré directement, plusieurs auteurs ont mis en place des méthodes afin de le quantifier. Cependant, comme nous avons pu nous rendre compte, certaines méthodes reposant sur des hypothèses pas toujours physiques peuvent mener à des interprétations erronées. Dans la bibliographie, de nombreuses études en rhéométrie capillaire ont été vouées à l'étude de ce phénomène, malheureusement encore mal défini. La caractérisation rhéologique existante a le plus souvent été réalisée à des températures supérieures à la gamme de température de notre étude et afin d'étudier le phénomène de glissement à la paroi et non pas dans le but de déterminer une loi rhéologique. Dans le cas du caoutchouc naturel, un autre phénomène peut être rencontré. Ce phénomène est celui de la cristallisation sous contrainte. En effet, le caoutchouc naturel peut cristalliser lorsqu'il s'écoule au travers d'un capillaire. De nombreux paramètres, aussi bien procédé (méthode de caractérisation) que matériau, influencent ce phénomène. De nombreux auteurs se sont intéressés à la cristallisation sous contrainte des élastomères lors d'essais de traction mais, malheureusement, peu d'auteurs se sont intéressés à ce phénomène lors d'essais de rhéométrie capillaire, les études existantes datant de plus de 30 ans.

Ces phénomènes (glissement et cristallisation sous contrainte) présents à de hautes températures (100°C et plus) vont être de plus en plus gênants lorsque l'on diminuera la température. En effet, en diminuant la température, ces phénomènes vont apparaître pour des faibles vitesses (taux de cisaillement), soit plus tôt. Dans ces travaux de thèse, la gamme de température allant de 90°C à 40°C, des difficultés de caractérisations du fait de l'apparition de ces phénomènes sont attendues.

Après nous être intéressés aux travaux existants sur la caractérisation rhéologique et les phénomènes pouvant y être rencontrés, nous nous sommes intéressés au procédé d'extrusion ainsi qu'à sa simulation. Les études de coupes transverses ont pu nous montrer à quel point les écoulements dans les vis d'extrudeuse de caoutchouc sont complexes. Enfin, concernant la simulation du procédé, en raison de la complexité des phénomènes rencontrés, elle a été peu étudiée. Du fait de ces difficultés, peu d'auteurs se sont intéressés depuis les années 2000 à l'extrusion des élastomères ainsi qu'à sa simulation. La littérature est plus riche pour les matériaux thermoplastiques. Contrairement à ces derniers, la longueur de remplissage lors de l'extrusion de caoutchoucs n'est souvent pas connue et reste à déterminer. De plus, nous avons pu voir que la prise en compte du glissement dans la simulation semble importante, même si elle reste difficile.