

# Une silice de nouvelle génération pour pneumatiques

**Yves Bomal\*** responsable laboratoire applicabilité renforcement et consolidation, **Philippe Cochet\*\*** ingénieur application pneumatique, **Bernard Dejean\*\*** technicien application pneumatique, **Patrick Fourré\*\*** responsable R & D de l'entreprise pneumatique et caoutchouc de Rhône-Poulenc, **Dominique Labarre\*** ingénieur applicabilité renforcement et consolidation

## A new generation silica for pneumatics

Amorphous precipitated silicas are commonly used as a reinforcing filler in rubber applications. To give the best performances in tyre applications, Rhône-Poulenc has developed a new generation silica.

The new generation silica is characterized by a specific aggregate morphology and, above all, by a much higher dispersibility than the traditional silicas, as it is demonstrated with two analytical tests. Because of its higher dispersibility and compared to traditional silicas, the new generation silica improves the rheological properties of the green compounds and the mechanical properties of the vulcanized compound. Moreover, the new generation silica allows to use smaller quantities of coupling agent if equivalent properties are sought.

The new generation silica is used to substitute carbon black in the new tyres of low rolling resistance. Due to its much higher rubber performances : high dispersibility and its low dusting, it improves the treadwear and leads to a better processability.

*Silice, renforcement, pneumatique, dispersibilité, caoutchouc.*

*Silica, reinforcement, pneumatic, dispersibility, rubber.*

Les silices précipitées amorphes sont traditionnellement utilisées comme charges renforçantes dans les applications du caoutchouc. Dans les semelles de chaussures de sport, premier marché des silices précipitées, ces charges claires renforçantes apportent de la résistance à l'usure et l'accès à toutes les colorations possibles, contrairement à l'autre grande charge renforçante qu'est le noir de carbone. Dans les pièces techniques en caoutchouc, la silice est souvent utilisée pour augmenter la résistance au déchirement ou diminuer l'échauffement interne. Dans les pneumatiques, la silice est traditionnellement utilisée pour améliorer la résistance au déchirement des pneus de camions et engins de chantier et, également, pour améliorer l'adhésion entre les renforts métalliques des pneus radiaux et le caoutchouc.

\* Centre de recherches Rhône-Poulenc, 52, rue de la Haie Coq, 93300 Aubervilliers. Tél. : (1) 49.37.62.62. Fax : (1) 49.37.61.00.

\*\* Rhône-Poulenc, 15, rue Pierre Pays, BP 52, 69660 Collonges-au-Mont-d'Or. Tél. : 78.98.84.84. Fax : 78.98.84.99.

Rhône-Poulenc a été le premier chimiste mondial à mettre au point une silice de nouvelle génération qui améliore les performances des pneumatiques. La morphologie des silices précipitées est un paramètre important des propriétés de renforcement [1, 5]. L'aire de l'interface de contact charge/polymère et les interactions entre les particules de charge sont les paramètres clefs [6]. La silice de nouvelle génération a donc été spécialement conçue pour optimiser la morphologie des particules de silice et améliorer leur aptitude à la dispersion (dispersibilité) dans le caoutchouc.

Après avoir brièvement présenté le principe de fabrication des silices précipitées, cet article présente les avantages en termes de morphologie et, surtout, de dispersibilité de cette silice de nouvelle génération par rapport aux silices traditionnelles. Dans une troisième partie, la corrélation entre dispersibilité des silices et performances du caoutchouc est établie. Enfin, nous présentons les avantages de l'utilisation de cette nouvelle silice dans la bande de roulement des pneumatiques pour voiture en remplacement du noir de carbone.

Cette nouvelle silice a notamment permis le développement de pneus à faible résistance au roulement et dont les autres propriétés (longévité et adhérence) sont maintenues ou améliorées.

## Fabrication des silices précipitées

Le schéma 1 résume brièvement le procédé de fabrication des silices précipitées. Les silices précipitées résultent de la

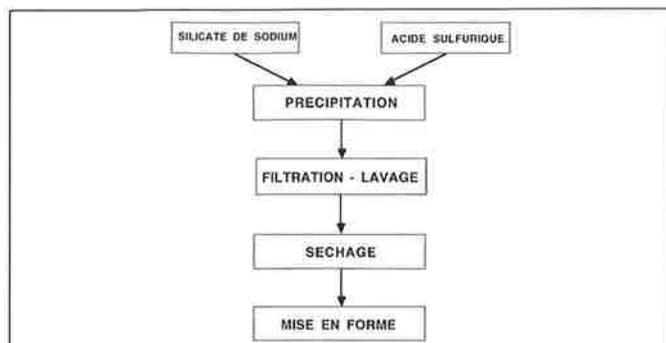


Schéma 1 - Procédé de fabrication des silices précipitées.

neutralisation d'une solution de silicate de sodium par une solution d'acide, le plus souvent de l'acide sulfurique. Cette réaction chimique, dite étape de précipitation est effectuée dans un réacteur agité. On obtient ainsi une silice hydratée amorphe et sans danger pour la santé. Le sulfate de sodium sous-produit est éliminé lors de l'étape de filtration-lavage. La silice est ensuite séchée et, éventuellement, mise en forme pour être utilisable dans son application finale.

De façon simplifiée, on peut dire que l'étape de précipitation détermine la morphologie microscopique des particules, qui sera présentée plus loin, et la dispersibilité de la silice, tandis que les étapes en aval assurent la pureté et la présentation macroscopique de la silice. Toutefois, et nous le verrons plus loin, ces étapes aval ont également une influence très significative sur la morphologie et la dispersibilité des silices.

## Morphologie de la silice

Il y a différentes échelles de taille au sein des objets macroscopiques de silice tels qu'issus du procédé de fabrication (schéma 2). La taille des particules ultimes est très faible, typiquement de 5 à 40 nm ; cette taille détermine la surface spécifique des silices qui peut varier de 25 à 350 m<sup>2</sup>/g. Néanmoins, ces particules ne sont jamais accessibles individuellement, car elles sont chimiquement liées pour former des agrégats de l'ordre de 50 à 500 nm. Ces liaisons chimiques ne peuvent être brisées même dans le cas où un cisaillement très intense est appliqué à un mélange silice-caoutchouc. Ces agrégats sont donc les plus petites entités que l'on peut trouver à l'état dispersé dans le mélange caoutchouc.

Dans le procédé de précipitation, ces agrégats se rassemblent pour former des agglomérats de quelques microns à quelques dizaines de microns. Les liaisons entre ces agglomérats sont

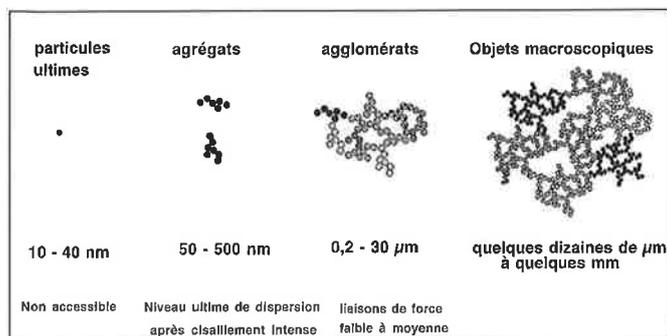


Schéma 2 - Les différentes échelles de taille dans la silice.

pour l'essentiel des liaisons physiques. Néanmoins, ces liaisons sont plus ou moins fortes et peuvent même évoluer vers des liaisons chimiques si la maîtrise du procédé n'est pas parfaite. La dispersibilité de la silice correspond à l'aptitude des agglomérats à se diviser en agrégats sous l'influence d'une énergie mécanique telle que celle apportée lors du mélangeage silice-caoutchouc.

Enfin, la silice est traditionnellement commercialisée sous forme de poudre (10 à 100 µm) ou de granulés (quelques mm). Dans l'industrie du caoutchouc, les poudres ont l'inconvénient d'être difficilement manipulables et d'être génératrices de poussière. Les granulés sont faciles à manipuler mais sont généralement plus difficiles à disperser.

Rhône-Poulenc utilise une technologie spécifique de séchage par atomisation qu'il a développée et brevetée. Celle-ci conduit à des particules sphériques de 250 à 300 µm, appelées micropertes qui sont facilement manipulables et non génératrices de poussière.

La mesure de porosité au mercure permet de décrire la morphologie de la silice (figure 1). Les plus grands pores (entre 50 et 100 µm) correspondent à l'empilement des micropertes. Le domaine de pores de tailles comprises entre 10 et 0,1 µm correspond à l'empilement des agglomérats. La dernière marche du porogramme correspond à l'empilement des agrégats. Pour les silices de nouvelle génération de Rhône-Poulenc, cette dernière marche se situe vers 25 nm, ce qui correspond à une taille d'agrégats de l'ordre de 75 à 100 nm. Cette marche centrée sur 25 nm est beaucoup plus raide avec la silice de nouvelle génération de Rhône-Poulenc qu'avec les silices traditionnelles. Cela signifie que la distribution de taille des agrégats est plus étroite et en particulier qu'il y a moins de gros agrégats.

Rhône-Poulenc a ainsi mis au point un procédé global qui permet de :

- créer à la précipitation une silice de morphologie et dispersibilité optimales,
- préserver ces caractéristiques dans les étapes aval du procédé.

## Dispersibilité de la silice

Nous avons comparé la dispersibilité de la silice de nouvelle génération de Rhône-Poulenc à celles de silices précipitées traditionnelles de même surface spécifique (170 m<sup>2</sup>/g) (tableau 1). Les silices A et B (silices traditionnelles) ont été évaluées soit sous forme de granulés, soit sous forme de

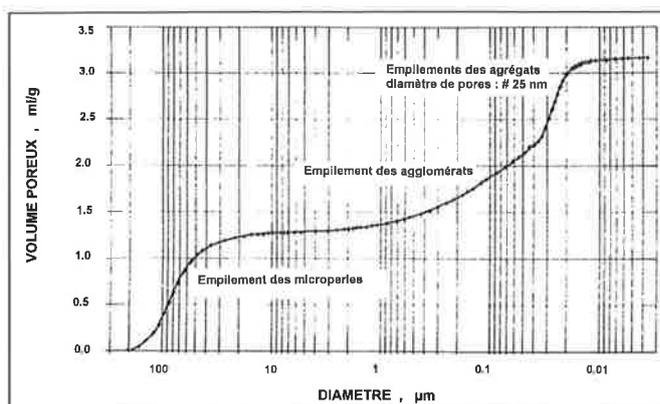


Figure 1 - Porogramme de la silice de nouvelle génération.

Tableau I - Caractéristiques des silices précipitées.

|               | Présentation (1) | surface spécifique m <sup>2</sup> /g BET (2) | taille des objets | humidité % (3) | pH (4) |
|---------------|------------------|--|-------------------|----------------|--------|
| Silice A      | poudre           | 175  | 15-20 µm          | 6,2            | 6,0    |
|               | granulés         | 173  | > 1mm             | 5,8            | 6,0    |
| Silice B      | poudre           | 174  | 15-20 µm          | 6,8            | 6,2    |
|               | granulés         | 170  | > 1mm             | 6,4            | 6,2    |
| Silice RP NGS | micropertes      | 168  | ≈ 250 µm          | 5,9            | 6,5    |

(1) Les silices A et B sont des silices traditionnelles.

(2) Mesure de surface à 1 point Iso 5794/1.

(3) Perte de masse après 2 h à 105 °C.

(4) Iso 787/9.

poudre. La silice de nouvelle génération de Rhône-Poulenc est référencée RP NGS dans cet article (nom commercial : Zéosil 1165 MP).

Afin de pouvoir caractériser l'aptitude des silices à se disperser dans le caoutchouc, nous avons développé des tests de laboratoire dont le principe est de décrire directement ou indirectement la répartition granulométrique de la silice après apport d'une certaine quantité d'énergie.

**Désagglomération sous ultrasons en milieu aqueux**

Ce test consiste à suivre l'évolution de la taille des agglomérats de silice en suspension dans de l'eau et soumis à des ultrasons de puissance contrôlée [7-10].

Une suspension de concentration donnée en silice (5 % en masse) subit pendant un certain temps (420 s) un traitement ultrasons (sonde Vibracel 600 W).

A l'aide d'un granulomètre laser, on mesure sur cette suspension diluée la répartition granulométrique des objets de diamètre supérieur à 0,1 µm (limite de la technique granulométrique) : on en extrait un diamètre moyen, le D<sub>50</sub>.

Le traitement par ultrasons génère, surtout dans le cas des silices dispersibles, des particules très fines (inférieures à 0,1 µm) qui ne sont pas détectées par le granulomètre. Pour évaluer cette quantité de fines, on ajuste le volume de suspension de silice introduit dans le granulomètre de façon à avoir une concentration optique (CO) proche de 0,2.

On en déduit un facteur de désagglomération Fd :

$$Fd = (10 \times \text{volume de suspension introduite}) / CO.$$

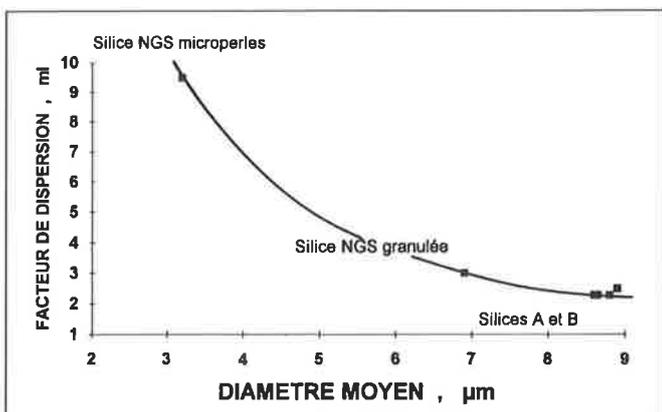


Figure 2 - Test ultrasons : relation entre Fd et D<sub>50</sub>.

Un faible D<sub>50</sub> et un grand Fd correspondent à une haute dispersibilité de la silice.

Les résultats de ce test sont présentés sur la figure 2.

La silice de nouvelle génération se démarque de façon importante des autres silices avec un Fd plus élevé et un D<sub>50</sub> plus faible. On constate également que lorsque la silice NGS est granulée, elle se disperse moins bien que la silice NGS "micropertes" (Fd petit et D<sub>50</sub> plus élevé) mais reste cependant plus dispersible que les silices traditionnelles granulées ou en poudre.

**Mesure de viscosité dans la DOP après broyage à sec**

On effectue, dans un premier temps, un broyage mécanique à sec de la silice. Puis on prépare, à partir de la silice broyée, une suspension dans la DOP (dioctylphtalate) sur laquelle on effectue une mesure de viscosité. La valeur de la viscosité est un moyen indirect de remonter à la taille des objets présents dans la suspension : plus la silice est facile à disperser, plus la taille des objets obtenus après broyage mécanique est petite et plus la surface développée est grande. Cette augmentation de surface entre la charge et le milieu organique entraîne une augmentation de viscosité.

Le broyage à sec est effectué à 20 000 tours/min dans un broyeur Retsch ZM, avec une vitesse d'introduction de la silice de 25 g/min.

Puis, on prépare une suspension à 8 % en masse de silice broyée dans la DOP dont on mesure la viscosité sur un Brookfield RTV.

La figure 3 représente l'évolution de la viscosité de la silice en suspension dans la DOP en fonction du nombre de broyages successifs. Les suspensions de silice RP NGS ont toujours une viscosité beaucoup plus élevée que les suspensions obtenues à partir des silices traditionnelles. On constate de plus que la dispersion de la silice RP NGS évolue en fonction du nombre de broyages alors que, avec les autres silices, on atteint dès le deuxième broyage un palier de viscosité. Cela signifie qu'en deçà d'une certaine taille, les agglomérats des silices traditionnelles se cassent très difficilement, voire même ne se cassent plus. Cela se traduira par la présence de gros agglomérats non dispersés dans le cas des mélanges de caoutchouc chargés avec des silices traditionnelles. Les deux tests précédents mettent en évidence la dispersibilité beaucoup plus grande de la silice de nouvelle génération de Rhône-Poulenc.

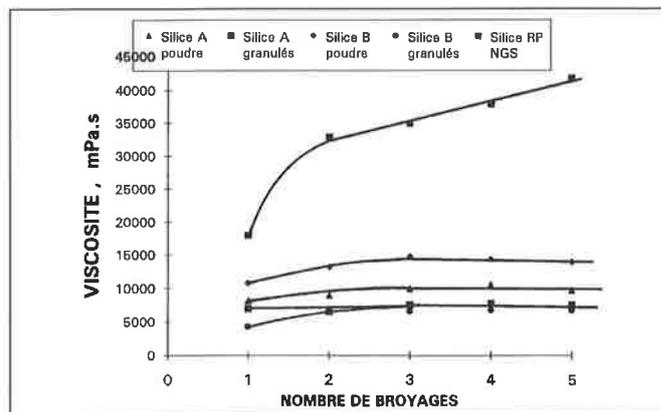


Figure 3 - Résultats du test de viscosité dans la DOP.

Tableau II - Formulation utilisée dans le test de macrodispersion (quantités exprimées en phr).

|                   |     |
|-------------------|-----|
| IR 1205           | 60  |
| SBR 1509          | 40  |
| Silice            | 35  |
| Huile             | 15  |
| PEG 4000          | 2,2 |
| Oxyde de zinc     | 2   |
| acide stéarique   | 0,5 |
| Santocure NS      | 1   |
| Accélérateur TMTM | 0,5 |
| Soufre T 300      | 1,5 |

TMTM : monosulfure de tétraméthylthiurame ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCS)<sub>2</sub>S.

NS : N-t-butyl-2-benzothiazolesulfénamide.

Tableau III - Mesure de macrodispersion : procédure de mélangeage, préparation des échantillons et méthode d'observation et d'exploitation.

**1- procédure de mélangeage****1re étape**

|                   |           |  |
|-------------------|-----------|--|
| mélangeur interne | T= 0 min  | introduction du IR et SBR à 50 °C et 80 rpm                  |
|                   | T= 1 min  | puis de la silice, l'huile, le PEG 4000 et l'acide stéarique |
|                   | T=3,5 min | puis du ZnO et du santocure NS                               |
|                   | T=5 min   | fin du mélangeage, la température est voisine de 125 °C      |

**2e étape**

|                      |                                   |
|----------------------|-----------------------------------|
| malaxeur à cylindres | introduction du soufre et du TMTM |
|----------------------|-----------------------------------|

**2- Préparation de l'échantillon**

Peser 2,7 g de l'échantillon précédemment préparé, le presser à froid entre 2 feuilles de terphane sous 200 bars.

**3- Observation**

Microscopie optique, grandissement x100, 3 clichés par échantillon.

**Macrodispersion dans le caoutchouc**

Ce dernier test consiste à préparer un mélange silice-caoutchouc et à observer par microscopie optique sur ce mélange la macrodispersion, c'est-à-dire la proportion et la répartition granulométrique d'objets de taille supérieure à 50 µm.

Afin de quantifier la macrodispersion, on définit un indice de dispersion *ID* dont la formule littérale est :

$$ID = 4a + b$$

a = nombre d'objets de taille supérieure à 125 µm

b = nombre d'objets de taille comprise entre 50 µm et 125 µm.

Plus *ID* est faible, meilleure est la dispersibilité de la silice étudiée.

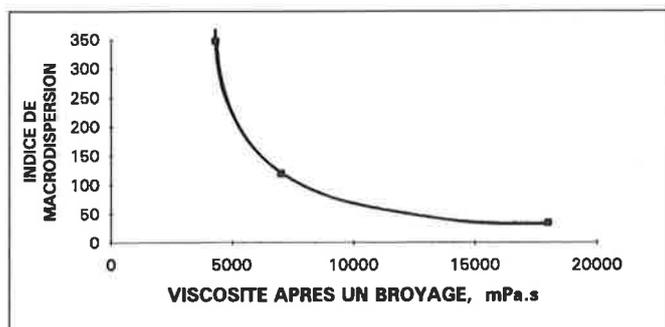


Figure 4 - Corrélation entre indice de macrodispersion et test de viscosité dans la DOP.

Les mélanges silice-caoutchouc ont une formulation adaptée et sont préparés dans un mélangeur interne Banbury (tableaux II et III). Afin d'obtenir des échantillons observables en microscopie optique, on presse ces mélanges entre une feuille de terphane et un carton noir qui servira de fond, la silice apparaissant en blanc. Le comptage des particules est effectué sur 1,5 mm<sup>2</sup> par analyse d'image et permet d'accéder aux valeurs de a et b.

Cette technique utilise la microscopie optique : elle ne donne donc accès qu'à une certaine classe granulométrique représentant la macrodispersion (ici supérieure à 50 µm). Nous estimons toutefois que l'état de microdispersion est corrélé à l'état de macrodispersion. La figure 4 montre que l'état de dispersion est d'autant meilleur que la viscosité dans la DOP est plus élevée, c'est-à-dire que la dispersibilité est plus grande : la silice RP NGS est évidemment la silice la mieux dispersée.

**Conclusion**

Tous ces résultats mettent en évidence la meilleure dispersibilité de la silice de nouvelle génération de Rhône-Poulenc. L'étape de précipitation génère une silice de structure et dispersibilité nettement améliorées.

Ces résultats montrent également que la technologie microperle représente une mise en forme idéale de la silice. Elle préserve la structure et la dispersibilité de la silice tout en conduisant à une silice moins génératrice de poussière que les silices granulées (figure 5) et très facile à manipuler.

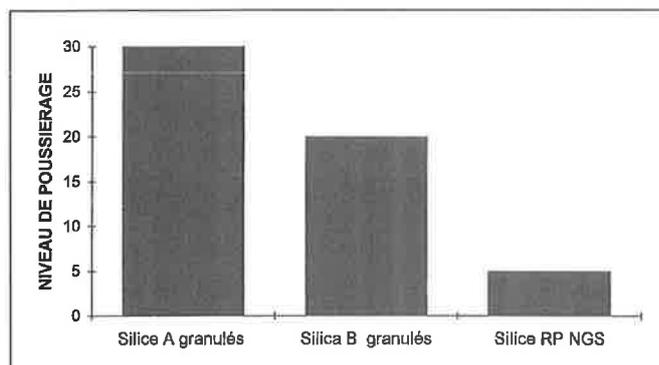


Figure 5 - Comparaison du niveau de dépoussiérage des silices traditionnelles et de nouvelle génération.

**Performances des caoutchoucs chargés**

Les propriétés mécaniques des caoutchoucs chargés sont plus ou moins sensibles à l'état de dispersion de la charge.

Funt [12] ainsi que Dizon & Papazian [13] constatent, sur les mélanges caoutchouc-noir de carbone, une amélioration de la résistance à la traction, au déchirement et à la fatigue lorsque l'on améliore la macrodispersion.

Nous avons étudié quelques unes de ces propriétés dans des mélanges vulcanisés soit silice-SBR en absence d'agent de couplage (tableau IV), soit silice-BR+SBR avec agent de couplage (tableau V). (SBR = copolymère styrène-butadiène, BR = polybutadiène *cis*-1,4).

Les conditions de vulcanisation sont définies à partir des résultats rhéométriques à 150 °C mesurés sur un rhéomètre Monsanto M 100 S selon la norme ASTM D-2084.

On obtient :

Tableau IV - Préparation des échantillons en SBR sans agent de couplage.

| 1-Formulation       |      |
|---------------------|------|
| SBR 1509            | 100  |
| Silice              | 40   |
| Rosine SP80         | 10   |
| Oxyde de zinc       | 2,5  |
| PEG 4000            | 2    |
| acide stéarique     | 2    |
| accélérateur MBTS*  | 1,80 |
| accélérateur DOTG** | 0,75 |
| Soufre T300         | 2    |

**2- Procédure de mélangeage**

1<sup>re</sup> étape dans un mélangeur interne "Farrel Bridge BR" / température initiale = 65 °C

| temps (min.) | réactif introduit  |
|--------------|--|
| 0            | SBR 1509   |
| 1            | 2/3 de la silice + acide stéarique +<br>PEG + ZnO + SP80 |
| 2,5          | 1/3 restant de la silice                                 |
| 5,5          | fin du malaxage/température final<br>= 130 °C            |

2<sup>e</sup> étape dans un malaxeur à cylindres à 60 °C

Ajout du soufre + MBTS + DOTG

Homogénéisation : 3 passages sur le malaxeur

Calandrage 2,5 mm d'épaisseur

\*MBTS : disulfure de mercaptobenzothiazole.

\*\*DOTG : diorthotolylguanidine.

Tableau V - Préparation des échantillons en SBR +BR avec agent de couplage.

| Formulation              |            |
|--------------------------|------------|
| SSBR (Buna VSL 1955 S25) | 75         |
| BR                       | 25         |
| Silice                   | 51         |
| Silane X505*             | 6,1 ou 8,2 |
| CB N330 compensation     | 2,1 ou 0   |
| Oxyde de zinc            | 1,82       |
| Acide stéarique          | 1,1        |
| AOX 6PPD                 | 1,45       |
| Accélérateur CBS**       | 1,30       |
| Accélérateur DPG***      | 1,45       |
| Soufre T300              | 1,1        |

**Procédure de mélangeage**

1<sup>re</sup> étape dans un mélangeur interne "Farrel Bridge BR" / température initiale = 55° C

| temps (min.) | réactif introduit  |
|--------------|--|
| 0            | SSBR + BR  |
| 1            | 12/3 de la silice + sillane X505                             |
| 2            | 1/3 de la silice +CB N330 + acide stéarique +<br>ZnO + 6 PPD |
| 5            | fin du malaxage/température final = 165 °C                   |

2<sup>e</sup> étape dans un malaxeur à cylindres à 30 °C

Ajout du soufre + CBS + DPG

Homogénéisation + 18 coupes A/R

Calandrage 3,5 mm d'épaisseur

\*X505 : bis-(triéthoxy silyl propyl-3)-tétrasulfure supporté sur noir de carbone.

\*\*CBS : N-cyclohexyl 2-benzothiazyl sulfénamide.

\*\*\*DPG : diphényl guanidine.

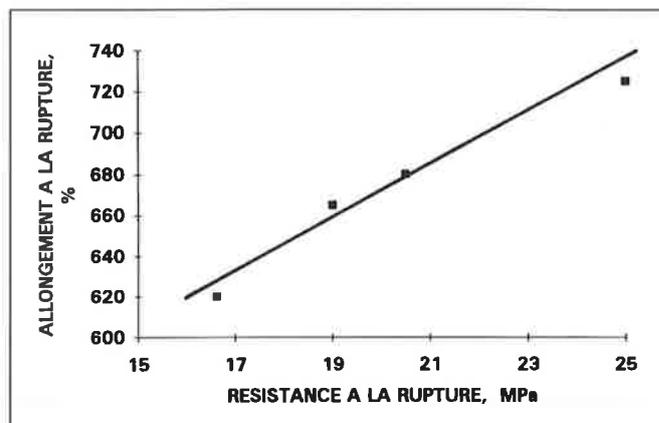


Figure 6 - Corrélation entre résistance à la rupture et allongement à la rupture.

- pour le SBR en émulsion une température de 150 °C pendant un temps égal au T90,

- pour le mélange BR + SBR en solution une température de 150 °C pendant 40 minutes.

Les propriétés en traction sont mesurées selon la norme ASTM D-412.

La dureté (Shore A) est mesurée après 15 secondes selon la norme ASTM D-2240.

La résistance à l'abrasion est déterminée à partir du test Din 53516.

**Propriétés spécifiques****Propriétés mécaniques des mélanges SBR sans agent de couplage**

On observe qu'une amélioration de la dispersibilité de la silice induit une augmentation de la résistance à la rupture et de l'allongement à la rupture. La figure 6 montre qu'il existe une relation linéaire entre ces deux propriétés, observation également faite par Dizon & Papazian sur des noirs de carbone [13].

Sans agent de couplage, le paramètre qui agit principalement sur la résistance à la traction est l'état de dispersion de la silice dans le caoutchouc et donc sa dispersibilité (figure 7).

La silice de nouvelle génération de Rhône-Poulenc possède une haute dispersibilité. L'état de dispersion plus fin de la silice au sein de l'élastomère permet d'accroître l'interface silice-caoutchouc par rapport à des silices traditionnelles et ainsi améliorer les propriétés en traction.

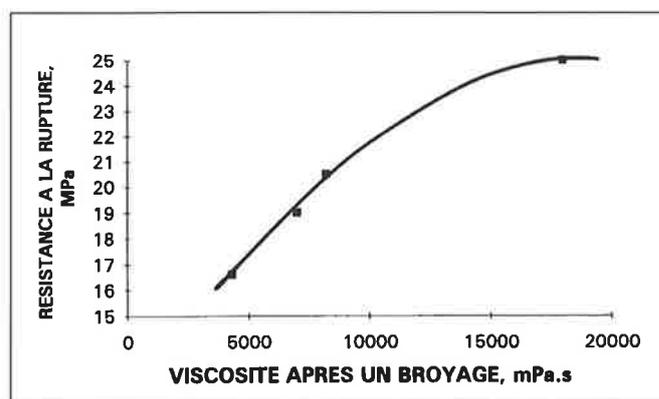


Figure 7 - Corrélation entre résistance à la rupture et test de viscosité dans la DOP.

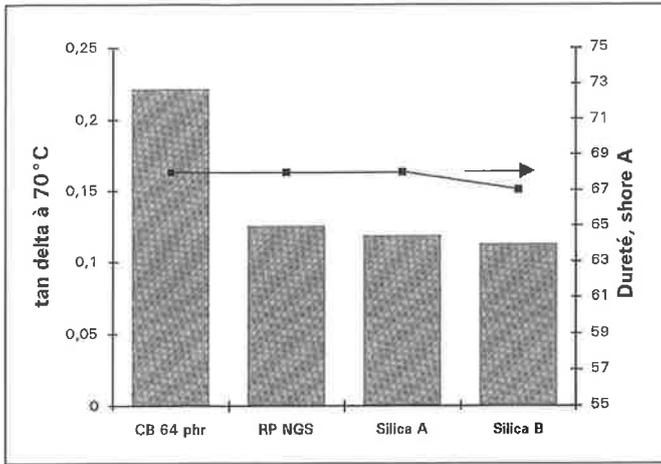


Figure 8 - Comparaison des propriétés dynamiques à 70 °C entre le noir de carbone et les silices (formulation du tableau III sauf utilisation de SSBR Buna VSL 1924 S 25 au lieu de 1955 S 25).

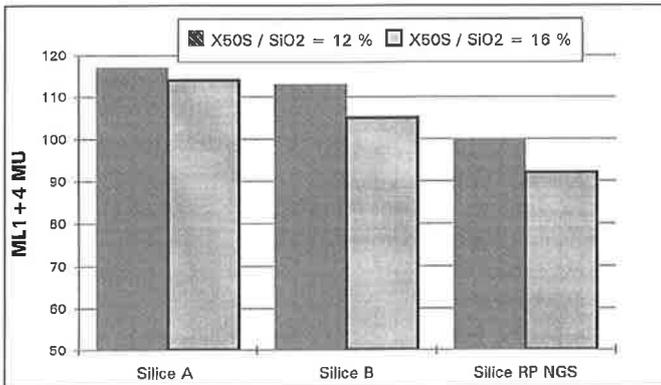


Figure 9 - Viscosité Mooney obtenue avec les différentes silices.

**Propriétés mécaniques de mélanges silice-caoutchouc avec agent de couplage, représentatifs des bandes de roulement**

L'utilisation de la silice comme charge renforçante pour diminuer la résistance au roulement est de plus en plus revendiquée par les fabricants de pneumatiques [15-21]. La silice remplace partiellement, voire totalement le noir de carbone dans la bande de roulement du pneumatique. On utilise alors un agent de couplage qui permet d'assurer la liaison entre les particules de silice et l'élastomère.

Autrefois, lorsqu'on voulait améliorer la résistance au roulement, c'était en général aux dépens des propriétés d'adhérence sur sol humide [21].

Rappelons que les propriétés de résistance au roulement et d'adhérence sont corrélées aux propriétés dynamiques du caoutchouc et, notamment, au rapport du module visqueux sur le module élastique (tan  $\delta$ ). La résistance au roulement est d'autant meilleure que la valeur de tan  $\delta$  mesurée à haute température (50 à 70 °C) est faible alors que les propriétés d'adhérence évoluent dans le même sens que tan  $\delta$  mesurée à basse température (-20 à 0 °C). Quand on remplace le noir de carbone par de la silice, la valeur de tan  $\delta$  à haute température diminue (figure 8) alors que la valeur de tan  $\delta$  à basse température ne change pas et même augmente [21] : la silice apporte à la fois une diminution de 30 à 35 % de la résistance au roulement due au pneumatique [17] mais également un maintien, voire une

augmentation des propriétés d'adhérence sur sol humide, plus particulièrement avec la silice NGS(17-21).

Nous avons comparé les silices granulées classiques A et B à la silice de nouvelle génération de Rhône-Poulenc(NGS) dans des formulations SBR + BR en présence d'un agent de couplage (le bis-(triéthoxy silyl propyl-3)tétrasilicofluorure supporté sur du noir de carbone (X50S) (tableau V). Nous avons utilisé deux taux d'agent de couplage X50S : 12 et 16 % par rapport à la silice.

**Viscosité Mooney**

Quel que soit le taux d'agent de couplage, la viscosité Mooney (figure 9) obtenue avec la NGS est inférieure à celle obtenue avec les silices traditionnelles A et B : ce résultat est significatif d'un meilleur état de dispersion de la silice de nouvelle génération par rapport aux granulés A et B. Cette plus basse viscosité Mooney est importante car elle conduira à des procédés de fabrication de pneumatiques plus faciles à mettre en œuvre. En terme de rhéologie, un gain sur la quantité d'agent de couplage apparaît possible avec la silice de nouvelle génération.

**Propriétés mécaniques (traction et abrasion)**

Le module à 300 % d'allongement (M300) ainsi que le rapport M300/M100 sont plus élevés avec la silice NGS (figure 10).

La résistance à la rupture est 15 à 25 % plus élevée avec la silice NGS (figure 11).

Enfin, la silice de nouvelle génération de Rhône-Poulenc

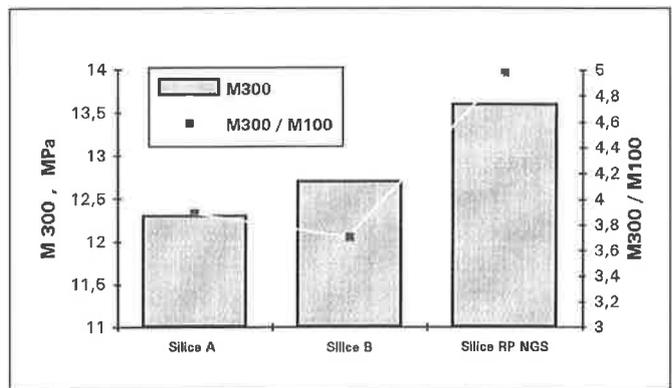


Figure 10 - Modules d'allongement avec les différentes silices.

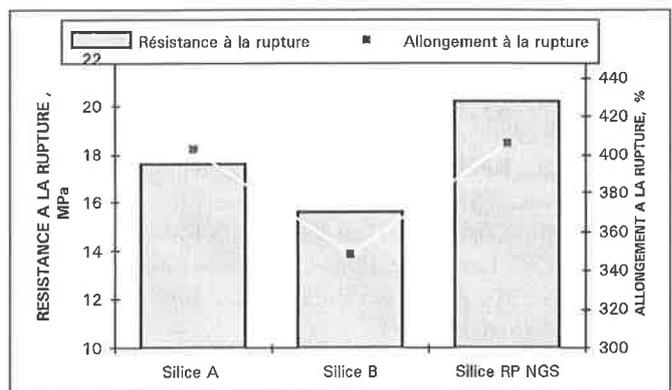


Figure 11 - Résistance et allongement à la rupture (formule SBR solution + BR).

donne une meilleure résistance à l'abrasion. La résistance à l'abrasion tend à décroître lorsque le taux d'agent de couplage diminue ; cependant, la silice NGS reste la plus performante, même avec un taux de X50S de 12 % (figure 12).

### Conclusion

La longévité du pneumatique étant directement liée aux propriétés mécaniques que nous venons de décrire, on peut conclure que cette silice de nouvelle génération conduira à une plus grande longévité du pneumatique que les silices traditionnelles. Il apparaît possible de diminuer le taux d'agent de couplage et donc de diminuer le coût de formulation si des propriétés équivalentes à celles obtenues avec des silices traditionnelles sont recherchées.

### Conclusion

Nous avons développé des tests de laboratoire permettant de caractériser l'aptitude à la dispersion de la silice dans le caoutchouc. Ces tests mettent en évidence l'aptitude beaucoup plus grande à se disperser de la silice de nouvelle génération de Rhône-Poulenc (Zéosil 1165 MP).

Nous avons également établi des corrélations entre l'aptitude à la dispersion et les propriétés mécaniques des mélanges caoutchouc.

Les résultats de tests de désagglomération sous ultrasons et de mesures de viscosité dans la DOP sont particulièrement bien corrélés à la résistance et à l'allongement à la rupture : ces propriétés sont d'autant plus améliorées que la silice est bien dispersée, ce qui confirme les observations faites sur les noirs de carbone [13].

La substitution du noir de carbone par cette silice de nouvelle génération de Rhône-Poulenc permet d'abaisser fortement la résistance au roulement des pneumatiques tout en préservant ou même améliorant les propriétés d'adhérence. Sa dispersibilité très supérieure à celles des silices traditionnelles améliore les propriétés rhéologiques et mécaniques des mélanges caoutchouc. Il en résulte une mise en œuvre facilitée des mélanges caoutchouc et une longévité accrue des pneumatiques par rapport aux mélanges utilisant des silices traditionnelles.

### Références

- [1] Bomal Y., Cochet Ph., Dejean B., ACS Rubber Division, paper 39, Denver, États-Unis, 18 au 21 mai 1993.
- [2] Davies K.M., Lionnet R., Rubbercon'81, Harrogate, England, paper G4, 8 au 12 juin 1981.
- [3] Wolff S., *Tire Sci. Technol.*, 1982, 15, p. 276.
- [4] Wolff S., *Rubber Chem. Technol.*, 1987, 55, p. 967.
- [5] Wolff S., Tan E.H., ACS Rubber Division, paper n°66, New York, USA, 8 au 11 avril 1986.
- [6] Wang M.J., Wolff S., Tan E.H., ACS Rubber Division, paper n°60, Louisville, États-Unis, 19 au 22 mai 1982.
- [7] Ciftioglu M., Akinc A., Burkhart L., *American Society Bull.*, 1986, 65, p. 1591.
- [8] Thoma S.G., Ciftioglu M., Smith D.M., *Powder Technol.*, 1991, 68, p. 63.
- [9] Thoma S.G., Ciftioglu M., Smith D.M., *Powder Technol.*

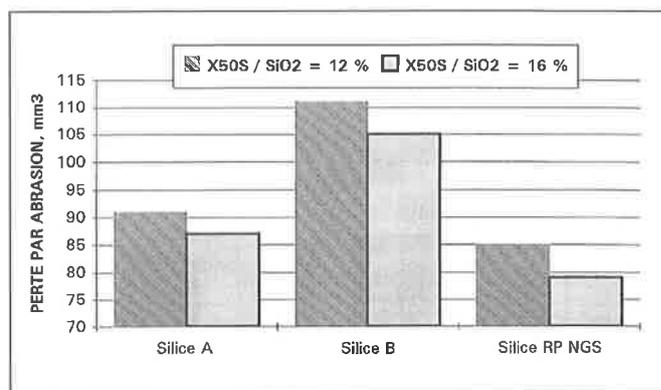


Figure 12 - Perte par abrasion pour les différentes silices.

1991, 68, p. 71.

- [10] Jansen J., Kraus G., *Rubber Chem. Technol.*, 1980, 53, p.48.
- [11] Parkinson C., Matsumoto S., Sherman P., *J. Coll. Interf. Sci.*, 1970, 53, p. 150.
- [12] Funt J.M., *Rubber World*, 1986, fév., p. 21.
- [13] Dizon E.S., Papazian L.A., *Rubber Chem. Technol.*, 1977, 50, p. 765.
- [14] Bomal Y., Gelling I., *Rubber World*, 1993, juin, p. 33.
- [15] EP 501 227, 1992.
- [16] O. Lemaître, French-German Rubber Conference, Mulhouse, France, octobre 1993.
- [17] EP 620 250, 1994.
- [18] EP 623 650, 1994.
- [19] EP 628 597, 1994.
- [20] EP 643 098, 1995.
- [21] Agostini G., Bergh J., Materne T., Akron Rubber Group Meeting, 27 octobre 1994.