



HAL
open science

Cristallisation des caoutchoucs chargés et non chargés sous contrainte : Effet sur les chaînes amorphes

Jeanne Marchal

► **To cite this version:**

Jeanne Marchal. Cristallisation des caoutchoucs chargés et non chargés sous contrainte : Effet sur les chaînes amorphes. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Paris Sud - Paris XI, 2006. Français. NNT: . tel-00105646

HAL Id: tel-00105646

<https://theses.hal.science/tel-00105646v1>

Submitted on 11 Oct 2006

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

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

N° d'ordre :

UNIVERSITÉ PARIS XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY
ÉCOLE DOCTORALE

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY

par

Jeanne MARCHAL

Sujet

Cristallisation des caoutchoucs chargés et non chargés sous
contrainte : Effet sur les chaînes amorphes

Soutenue le 21 Juin 2006 devant la Commission d'examen

Président Patrick Judeinstein

Rapporteurs Roland Seguela
Srecko Valic

Examineurs Jacques Rault
Pierre-Antoine Albouy

Invités Jean-Michel Favrot
Kerstin Haug



Remerciements

Ce travail a fait l'objet d'une collaboration entre la manufacture Michelin et le Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay. Je remercie Jean-Michel Favrot et Jean-Paul Pouget de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires respectifs.

Je remercie Roland Seguela et Srecko Valic d'avoir accepté de rapporter mon travail de thèse et Patrick Judeinstein, Jean-Michel Favrot et Kerstin Haug d'avoir fait partie de mon jury. Merci à tous pour leur lecture approfondie du mémoire et leurs remarques.

Mes remerciements vont aussi à mes directeur et co-directeur de thèse, Jacques Rault et Pierre-Antoine Albouy qui ont accepté de diriger cette thèse et m'ont fait profiter de leurs compétences scientifiques durant ces trois années. Merci pour l'enthousiasme dont ils ont fait preuve et la confiance qu'ils m'ont témoigné en me laissant suffisamment d'autonomie dans la progression de mon travail.

Patrick Judeinstein et toute son équipe du I.C.M.M.O. (Orsay) m'ont initié à la RMN et m'ont permis d'utiliser leur matériel. Je les remercie pour leur accueil toujours très chaleureux, leur assistance et leurs bons conseils à chaque fois que j'en ai eu besoin.

Au cours de cette thèse, plusieurs montages ont été conçus et fabriqués par des personnes d'une habileté sans pareil: je remercie donc les ingénieurs et les techniciens (du LPS et de chez Michelin dont j'ai oublié les noms de familles et je m'en excuse) qui se sont souvent surpassés, ont fait preuve d'une grande ingéniosité et sans qui rien n'aurait été possible : Merci à Daniel Breus, Brahim Kasmi, Jean Pierre Wagner, Hervé Mezière, Vincent Klein, Sambath Saranga, Gilles Guiller, Jean-Louis Signoret, Sandrine Billoir, Didier Dallé, Chantal, Sandrine, ...(et j'en oublie sans doute), auprès de qui j'ai toujours trouvé des conseils pertinents, une grande gentillesse, une aide rapide et efficace.

Mention spéciale à Vincent Klein, Sambath Saranga et Denis Peterman qui ont répondu avec gentillesse et souplesse aux permanentes modifications de montage réclamées par cette thèse.

Cette thèse s'est déroulée au sein des groupes Rayons X et Polymère, qui m'ont fourni un environnement de travail très favorable. Je remercie tous leurs membres pour leur aide et leurs

multiples conseils. Je tiens aussi à remercier vivement les chercheurs avec qui j'ai pu collaborer pour ce travail et qui m'ont fourni des conseils et des échantillons d'une grande qualité :

Philippe Johnson, Jean-Michel Favrot et Kerstin Haug, ainsi que la Manufacture Française des Pneumatiques Michelin (Département des matériaux, centre technologique de Ladoux, Clermont Ferrand).

Merci à Sylvain Ravy, Bertrand Deloche, Paul Sotta, Gilles Abramovicci, Frédéric Restagno, Didier Long, Liliane Leger, Michèle Veber, Alexandre Moradpour, Pascale Foury, Pascale Launois, Roger Moret, Marianne Impéror, Patrick Davidson, Stéphane Rouzière, Michel Héritier, Pierre Garoche, André Thiaville, Odile Stéphan, Jean-Pierre Jamet, Jean Doucet, Nicolas Vernier, Maria-Dolores Nunez-Regueiro, Claude Pasquier, Pascal Lederer, Anuradha Jagannathan, Marc Bernheim, Jean Charvolin, qui chacun à sa manière a enrichi mon séjour au laboratoire.

Mille mercis à Pawel Wzietek (pour son intérêt pour mon travail, ses programmes ses conseils et sa choucroute inoubliable), David Le Bolloc'h « le poète » et Doru Constantin pour les cafés, les discussions scientifiques et moins scientifiques fort agréables.

Un grand merci au personnel technique informatique et administratif du LPS : Jean Pierre Sauvage, Hervé Ballans, Christophe Millien, Eric Moge, Yvette Dufour, Sylvette Leroux Dominique Imhoff, M et Mme Calteau, Véronique Condé, My-Anh Dang, Anne Despallières, Sylvie Falcinelli, Brigitte Le Guevel, Marie-France Mariotto qui sont toujours présents pour résoudre avec beaucoup de gentillesse nos problèmes quotidiens.

Un grand merci aussi à Bernard Coqblin, Roberto Iglesias et Anadi Bhattacharjee avec qui j'ai passé d'excellents moments, merci pour nos charmantes virées en voiture et nos agréables conversations.

Merci encore à mes parents et amis (Lucile, Momo, Etienne, Bertrand, Benoit, Elke, le dédè, Schnuck..) pour ce magnifique et mémorable pot que vous m'avez organisé, et pour votre soutien quotidien pendant ce voyage initiatique qu'a été la thèse...

Pour finir, je ne peux oublier l'exceptionnelle et effervescente équipe des thésards, post-doc et nouveaux entrants sans qui la thèse m'aurait sans doute paru plus longue...Des pensées particulières pour Claire (partie dans les contrées obscures et glaciales de Groningen.. mais où est-ce au fait ?), Benoit (ne part pas trop tard du labo c'est dangereux), Stéphane (notre pro du vélo), Jérôme et Feng lei (qui reviendront un jour à Paris on le sait tous), David (et Juliette), Vincent et Axel (les rois du foot), Antonin (tu écris bien, tu cuisines bien, tu est un pro du piano..qu'est ce que tu fais mal ?), Imen (chez qui j'ai squatté jusqu'à point d'heure), Nada (ça s'écrit : kukuxumus), François, Jean-Noël, Doru, Mark-Olivier, Lionel (décalcomanies ?), Catherine, Samy, Eric, Sébastien, Andrès (dit « résto colombien »), Aurélie, Siwar, Stephano, Attila, Mohamed, Mireille, Mahassine, Christophe, César, Karol, Dario (merci pour les films), Katia, Jean-Paul...Je suis triste de quitter cette ambiance drôle, agréable, intelligente faite souvent d'échanges passionnants ...

Enfin, un grand merci à mes amis et amies pour leurs soutien de chaque jour, et une douce pensée à mon dulciné...

Cristallisation des caoutchoucs chargés et non chargés sous contrainte : Effet sur les chaînes amorphes

Jeanne Marchal

Nous avons étudié les propriétés de cristallisation sous traction du 1,4 poly-cis-isoprène naturel (CN) en fonction de la température, du taux de réticulation et du pourcentage de charge ajoutée (noir de carbone). Le taux de cristallinité a été mesuré par diffraction X et l'orientation des chaînes polymères dans la phase amorphe par RMN du deutérium. Nous avons pu établir que l'hystérésis mécanique observée lors d'un cycle de traction était essentiellement due au phénomène de cristallisation sous traction. Dans le cas des échantillons non chargés, le début de la cristallisation se traduit par un adoucissement de la contrainte ; ceci est observé jusqu'à une cristallinité de 15% environ, au-delà de laquelle on observe au contraire un durcissement apparaissant à une extension critique qui varie selon le matériau et les adjuvants contenus dans le caoutchouc. Durant la phase de décharge, on observe fréquemment une instabilité géométrique correspondant à la séparation macroscopique d'une phase amorphe et d'une phase semi-cristalline (« striction inverse ») ; cet effet a été étudié en détail. Il est vraisemblable que le même phénomène de micro-striction se produise localement dans les matériaux où la striction inverse n'est pas visible. Dans le cas des matériaux chargés, seule la phase de durcissement est visible.

La quantité d'énergie dissipée H liée à l'hystérésis mécanique n'est fonction que du taux de cristallinité maximale χ_{\max} atteint durant le cycle. Nous avons montré que la composante viscoélastique de cette hystérésis est faible ($H_{\text{visco}} < 10\%$ lorsqu'il y a cristallisation) : la résistance à la rupture de ces matériaux est donc essentiellement due à la cristallisation sous contrainte.

Nous avons en outre pu établir que dans les matériaux chargés, l'effet de durcissement dû à la cristallisation était fortement amplifié par la présence des charges.

Dans le cas de matériaux non chargés, la RMN a permis de mettre en évidence la relaxation des chaînes due à la cristallisation : ce phénomène est observé y compris dans la phase de durcissement.

Des études complémentaires ont été menées sur d'autres types d'élastomères : polybutadiène, polychloroprène, butyl ... Le lien entre renforcement et cristallisation a pu également y être mis en évidence.

Mots clefs : Elastomère, Cristallinité, Cycle de traction, Hystérésis, Diffraction X, RMN du deutérium

Crystallisation of rubbers filled and unfilled under strain. Effect on the amorphous chains.

We studied the properties of stress-induced crystallization of the natural rubber, as a function of temperature, cross-link density and percentage of added carbon black. The crystallinity was measured by X-ray diffraction and the orientation of the polymeric chains in the amorphous phase by ^2H NMR. We could establish that the mechanical hysteresis observed during a cycle of traction was primarily due to the phenomenon of crystallization. In the case of unfilled samples, the crystallization onset results in a stress softening; this is observed until a crystallinity of approximately 15% is reached, beyond which one observes on the contrary a hardening. That cross-over occurs at a critical extension which varies according to material and additives contained in rubber. During recovery, one frequently observes a geometrical instability corresponding to the macroscopic separation of an amorphous phase and a semi-crystalline phase ("inverse yielding"); this effect was studied in detail. A similar phenomenon of micro-yielding probably occurs at a microscopic level in the other materials which do not display any visible yielding. In the case of filled rubbers, only hardening is visible. The dissipated energy H , related to the mechanical hysteresis, is function only of the rate of crystallinity χ_{\max} reached at the highest extension during the cycle. We showed that the viscoelastic component of this hysteresis is weak ($H_{\text{visco}} < 10\%$ when there is crystallization): the breaking strength of these materials is thus primarily due to deformation-induced crystallization. Moreover we could establish that in filled rubbers, the effect of hardening due to crystallization was strongly amplified by the presence of carbon black. In the case of unfilled rubbers, NMR experiments made it possible to highlight the relaxation of the chains due to crystallization: this phenomenon is observed even during the hardening phase. We studied other elastomers like polybutadiene, butyl and polychloroprene. The same relation between hardening and crystallisation has been observed.

Key words: Rubber, Crystallinity, successive stretching, Hysteresis, X-rays diffraction, NMR of deuterium.

Table des matières

Introduction générale	5
chapitre 1 Propriétés générales des élastomères	9
1.1 Qu'est-ce qu'un polymère ?	9
1.2 Propriétés des élastomères : Entropie et énergie	11
1.2.1 Module d'Young.....	11
1.2.2 Modèle thermodynamique de l'élasticité	12
1.2.3 Modèle statistique de l'élasticité simplifié	13
1.3 Théorie de l'élasticité caoutchoutique.....	14
1.3.1 Elasticité d'une chaîne isolée fortement étirée:	14
1.3.2 Cas d'un ensemble de chaînes :.....	16
1.4 Elastomères chargés	23
1.4.1 Les noirs de carbone	23
1.4.2 Quelques exemples de renforcements	24
1.4.3 Effet Mullins.....	28
chapitre 2 Matériaux et techniques employées	35
2.1 Familles de polymères (semi-cristallin, amorphes, élastomères).....	35
2.1.1 Caoutchouc naturel : Structure chimique, isométrie, domaine de température	35
2.1.2 Nos élastomères synthétiques.....	36
2.2 Cristallisation et fusion des élastomères sous tension	38
2.2.1 Morphologie et dimensions caractéristiques	38
2.3 Système et techniques de caractérisation.....	47
2.3.1 La diffraction des rayons X appliquée à la mesure des taux de cristallinité.....	47
2.3.2 Résonance Magnétique Nucléaire	61
2.4 Conclusion	79
chapitre 3 Caoutchouc naturel (CN)	83
3.1 Généralités : Cristallisation et fusion du CN sous tension	83
3.1.1 Procédure expérimentale	84
3.2 Description d'un cycle de traction lente à température ambiante	86
3.2.1 Traction aller : parcours (OABC).....	86
3.2.2 Rétraction : Relaxation : parcours (CDEO)	88
3.2.3 Influence de la vitesse de traction.....	90
3.3 Explication: Variation entropique du système.....	93
3.3.1 Procédure expérimentale	95
3.3.2 Résultats : traction statique à température ambiante	96
3.3.3 Effet Mullins.....	100
3.3.4 Rôle de la température	101
3.3.5 Relation entre la taille de l'hystérésis et les cristallites, énergies en jeu	106
3.3.6 Etude énergétique pour la phase de traction (et non du cycle).....	110

chapitre 4	Effet de la réticulation	122
4.1	Comparaison du CN avec trois taux de réticulations	122
4.2	Effet de la réticulation sur le module.....	127
4.3	Hystérèse et cristallinité.....	129
4.3.1	Aire d'hystérèse : effet de la réticulation sur l'hystérésis	130
4.3.2	Ordre de grandeur des énergies	134
4.3.3	Relaxation des chaînes amorphes	134
4.3.4	Conclusion	139
4.4	Striction inverse	139
4.4.1	Procédure Expérimentale.....	141
4.4.2	Dispositif expérimental.....	142
4.4.3	Procédure	143
4.4.4	Calcul de la cristallinité	144
chapitre 5	Caoutchoucs naturels chargés	154
5.1	Effet Mullins dans les chargés.....	154
5.2	Cycles de traction et amplification	157
5.3	Facteur d'amplification.....	158
5.4	Relation entre l'hystérésis et la présence de cristallites, énergies mises en jeux ...	175
5.4.1	Energies mises en jeu au cours de la traction	178
5.5	Réticulés et chargés	180
5.5.1	Elongation locale	181
5.5.2	Aire d'hystérèse.....	182
5.5.3	Renforcement, énergie dissipée au cours d'une traction	183
5.6	Conclusion	187
chapitre 6	Autres Matériaux	191
6.1	Procédure expérimentale	191
6.2	Matériaux.....	192
6.3	Butyle.....	194
6.3.1	Effet Mullins.....	194
6.4	Comparaison du caoutchouc synthétique (CS) et du caoutchouc naturel (CN)	195
6.4.1	Effet Mullins.....	195
6.4.2	Etude du cycle de traction	196
6.4.3	Effet de la réticulation sur le module.....	199
6.5	Chloroprène	201
6.5.1	Effet Mullins.....	201
6.5.2	Rayons X	203
6.5.3	RMN	205
6.6	Polybutadiène 1,4 cis (PBcis) et Polybutadiène 1,4 trans (PBtrans)	207
6.6.1	Effet Mullins.....	207
6.6.2	Cristallinité	208
6.6.3	RMN et rayons X.....	210

ANNEXE 219

**Détermination par 4 méthodes de la longueur moyenne des chaînes dans le polymère
..... 219**

1. Densité des nœuds de réticulation : technique de gonflement..... 219
2. Mooney-Rivlin..... 225
3. Propriétés mécaniques dynamiques - mesure du module..... 227
4. Méthode théorique de Graessley-Ewdards 234

Introduction générale

Le caoutchouc naturel (produit du latex) est un matériau extrêmement original dans la mesure où il s'agit d'un liquide qui ne coule que très lentement (visqueux) ou même pas du tout lorsqu'il est vulcanisé (réticulé au soufre), peut être semi-cristallin sous tension (ou bien, quand il est détendu, à basse température), et qui possède des propriétés élastiques importantes et une résistance mécanique exceptionnelle. De plus, l'ajout de charges au caoutchouc a permis d'améliorer ses propriétés mécaniques et de diminuer le coût de production.

L'existence d'une coexistence de phase dans les élastomères stéréospécifiques sous tension n'est pas une découverte récente. Le phénomène a été observé par Feuchter avant 1940 sur le caoutchouc naturel à température ambiante lorsqu'il est étiré.

Pourtant, après 50 ans d'investigations expérimentales et théoriques, cette coexistence de phases continue de susciter l'intérêt, car de nombreuses questions restent sans réponse.

- Quelle est l'influence de la cristallisation sous tension sur les propriétés de ces matériaux (durcissement) ?
- Quels sont les effets de la charge et de la réticulation sur le phénomène de cristallisation sous tension ? La charge est-elle un simple réticulant ?
- Quels sont les effets de cristallisation sur les propriétés de relaxation du caoutchouc ?
- Quelle est l'origine de l'hystérésis dans un cycle de traction mécanique ?

C'est à ces questions que nous avons essayé de répondre au cours de cette thèse en modifiant progressivement les paramètres de l'expérience :

- En premier lieu : étude d'un cycle de traction mécanique classique d'un caoutchouc naturel
- Ensuite avec une variation du taux d'élongation des cycles
- En modifiant la température à laquelle est effectuée l'expérience
- étude d'un caoutchouc contenant différents taux de réticulant (soufre)
- puis étude d'un caoutchouc contenant différents taux de charges (noir de carbone)
- enfin impact de la modification de la morphologie des chaînes (autres caoutchoucs)

par des mesures de RMN et diffusion de rayons X.

L'originalité de ce travail vient du fait qu'il s'agit de tractions de caoutchoucs à de grandes élongations, souvent jusqu'à des extensions proche de la rupture du matériau. Les expériences dynamiques et en température ont été combinées aux rayons X afin de déterminer la structure du matériau et l'orientation des cristallites à chaque instant. Là encore il s'agit d'une expérience novatrice. Le complément à cette étude de la partie cristalline a été l'étude de la partie amorphe du polymère lors d'un cycle de traction mécanique par le biais de la RMN du liquide. La RMN a permis d'étudier par le biais de sondes deutérées introduites dans le caoutchouc l'extension locale du polymère fluide (partie amorphe) pendant un cycle de traction mécanique.

Ce mémoire s'organise en quatre parties. Dans le premier chapitre nous rappellerons brièvement ce qu'est un élastomère et nous exposerons les principales propriétés qui lui sont propres telles que le module, l'élasticité, la cristallisation sous tension et les effets de la présence de noir de carbone.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les élastomères (fabriqués par la manufacture Michelin) sur lesquels nous avons travaillé et donnerons leur composition. Nous verrons les types de cristallites qui peuvent se former dans le matériau, et nous présenterons le principe des techniques d'analyse utilisées (diffraction de rayons X aux grands angles et RMN du liquide). Nous rappellerons la procédure pour déterminer la cristallinité, la morphologie et l'orientation des cristallites, et l'orientation des chaînes amorphes. Nous détaillerons également comment sont exploités les clichés de diffraction obtenus pour un caoutchouc semi-cristallin sous tension.

Les chapitres 3, 4 et 5 traitent la cas du caoutchouc naturel. Dans le chapitre 3, nous décrivons un cycle de traction mécanique classique, comparé à un cycle à l'équilibre, pour aider à la compréhension des mécanismes qui entrent en jeu. Puis nous avons fait varier la température et le taux d'élongation du cycle afin de trouver le lien entre la cristallinité et la présence de l'hystérèse au cours d'un cycle. Nous avons complété cette étude par des cycles mécaniques de caoutchouc en RMN du liquide afin de déterminer les élongations locales des chaînes amorphes au cours d'un cycle.

Nous avons fait cette étude systématique sur des caoutchoucs naturels contenant différents taux de réticulant (chapitre 4) et de charge (chapitre 5) afin de mettre en évidence leur rôle respectif (en fonction de leur quantité) dans le durcissement et la cristallinité du caoutchouc. Nous avons par ailleurs étudié une striction (Chapitre 4) (coexistence de phases cristalline et caoutchoutique) dans un caoutchouc peu réticulé afin de déterminer la structure et l'orientation moyenne des cristallites dans la zone de transition séparant les deux domaines amorphe et semi-cristallin, et la façon dont elle se produit. Je résumerai les résultats obtenus dans un dernier paragraphe du chapitre 5.

Le sixième chapitre sera consacré aux autres matériaux (butyl, polybutadiène, chloroprène...) afin de les comparer au caoutchouc naturel et de rendre compte de l'impact de la (structure) morphologie des chaînes sur la cristallisation de l'élastomère. Nous commencerons par cycler les caoutchoucs afin de mettre en évidence l'effet Mullins. Puis pour les caoutchoucs présentant un intérêt, c'est-à-dire présentant les qualités suivantes :

- structure semi-cristalline
- supportant les fortes extensions
- ne présentant pas de cristallinité à l'état relaxé à température ambiante
- etc ...,

nous avons continué l'étude comme pour le caoutchouc naturel, en faisant varier la température et l'élongation des matériaux. Nous avons là encore complété ce travail par une étude de l'orientation des chaînes amorphes par RMN.

Dans la conclusion générale du manuscrit, nous reprendrons et discuterons les principaux résultats obtenus.

En annexe, nous présenterons trois méthodes de gonflement des élastomères utilisées pour déterminer la densité des nœuds de réticulation et la longueur moyenne d'une chaîne de polymère entre deux nœuds.

CHAPITRE 1

Chapitre 1	Propriétés générales des élastomères.....	9
1.1	Qu'est-ce qu'un polymère ?	9
1.2	Propriétés des élastomères : Entropie et énergie	11
1.2.1	Module d'Young.....	11
1.2.2	Modèle thermodynamique de l'élasticité	12
1.2.3	Modèle statistique de l'élasticité simplifié	13
1.3	Théorie de l'élasticité caoutchoutique.....	14
1.3.1	Elasticité d'une chaîne isolée fortement étirée:.....	14
1.3.2	Cas d'un ensemble de chaînes :	16
1.4	Elastomères chargés	23
1.4.1	Les noirs de carbone	23
1.4.2	Quelques exemples de renforcements	24
1.4.3	Effet Mullins.....	28

Chapitre 1 Propriétés générales des élastomères

1.1 Qu'est-ce qu'un polymère ?

Polymère vient du grec « poly » qui signifie plusieurs et « meros » parties ou unités. Un polymère est une macromolécule constituée de longues chaînes formées par la répétition d'un motif unitaire « le monomère », qui peut être toujours le même (homopolymère) ou de nature variable (copolymère).

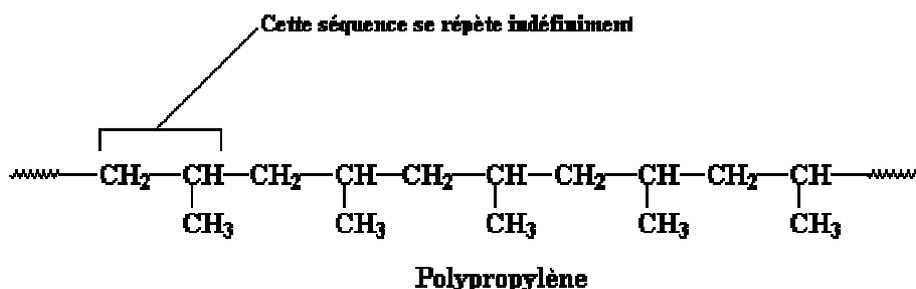
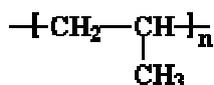


Figure 1-1: Exemple du polypropylène : son motif, constitué d'un atome de carbone avec deux atomes d'hydrogène suivi d'un atome de carbone avec un atome d'hydrogène et un groupe méthyle, se répète tout le long de la chaîne. Cette structure périodique est appelée *motif constitutif*.

Pour simplifier l'écriture, on représente généralement juste un motif constitutif, comme ceci :



L'indice n représente le nombre de motifs de la chaîne de polymères (il peut y en avoir de 500 à 200 000 selon les composés).

Les caoutchoucs (ou élastomères) sont un type de matériau polymérique qui présente une grande capacité de déformation. Ces composés ont la capacité, lorsqu'ils subissent un étirement pouvant aller jusqu'à 1000% dans certains cas, de ne pas rompre et de retrouver leur forme d'origine, en restituant la majeure partie de l'énergie apportée pour les déformer (Figure 1-2).

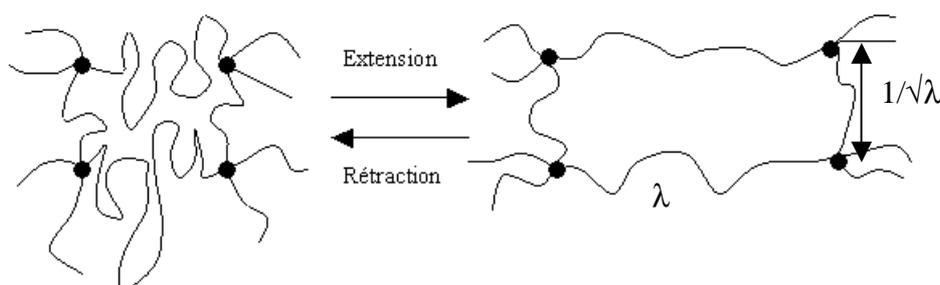


Figure 1-2 : Représentation de l'élasticité d'un réseau de chaînes d'un caoutchouc au niveau microscopique et réversibilité de la déformation. Chaque point représente une réticulation.

Il n'acquiert ses propriétés qu'après une opération dite de **réticulation** qui consiste à créer des liaisons chimiques fortes entre les chaînes de macromolécules constituant le matériau. Cette transformation chimique est irréversible et le matériau est qualifié de thermdurcissable. En générale la réticulation s'effectue grâce au soufre (on parle alors de vulcanisation) mais elle peut aussi être créée grâce aux peroxydes ou à certaines résines. La vulcanisation s'effectue à une température comprise entre 150 et 200°C pendant une durée de 2 à 15 minutes. Ce processus est illustré sur la figure ci-dessous :

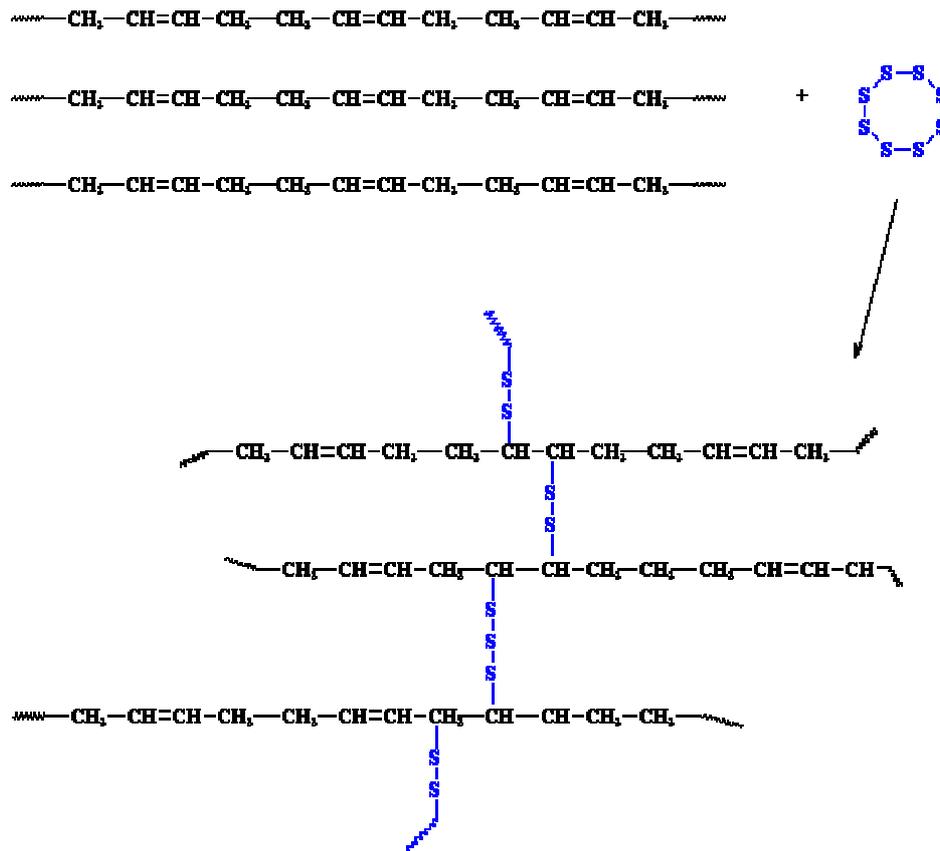


Figure 1-3 : Réaction de vulcanisation du polybutadiène avec du soufre.

Après vulcanisation, les chaînes polymères forment un « filet » à trois dimensions plus communément appelé réseau de polymère. Les points de réticulation ou nœuds bloquent la diffusion des chaînes. Cela confère au réseau un caractère solide à de grandes échelles spatiales ($\sim 0,1 \mu\text{m}$). C'est la raison pour laquelle ce type de matériau ne coule pas et conserve sa forme. Localement, les chaînes gardent la possibilité de se reconfigurer, ce qui donne au matériau les caractéristiques d'un liquide à cette échelle. Cette dualité liquide-solide confère au réseau polymère des propriétés élastiques de type caoutchoutique, leur permettant de subir de façon réversible de grandes déformations.

Les polymères linéaires sont repliés et enchevêtrés à l'état amorphe. Les **enchevêtrements** agissent comme des points de réticulation physique quand le matériau est soumis à une contrainte pendant un temps court ; mais si la déformation est lente, le matériau non ponté se désenchevêtre. En fin de polymérisation un réseau réticulé est imparfait car le milieu est très visqueux et le pontage ne permet pas un réarrangement régulier des chaînes. Les thermodurcissables n'atteignent ainsi jamais leur résistance mécanique théorique.

Les polymères stéréospécifiques, donc réguliers, peuvent cristalliser au dessus d'une certaine température. Dans le cas de certains élastomères, on observe un phénomène remarquable : ils cristallisent spontanément au-delà d'une certaine extension alors qu'ils sont au-dessus de leur température de fusion normale. Le phénomène de la cristallisation a été observé par Feuchter avant 1940 sur le caoutchouc naturel à température ambiante lorsqu'il est étiré. En 1947, Flory élabore les bases de la cristallisation sous tension des élastomères. La capacité à cristalliser dépend de la stéréo régularité, de la dispersion des masses moléculaires, et des degrés de branchement des chaînes. Mais l'origine de ce phénomène, lorsque le caoutchouc est étiré, est thermodynamique comme nous allons le voir après. Ce phénomène intéressant est le centre de cette thèse car il est mal compris et confère au matériau des propriétés exceptionnelles.

La **température de transition vitreuse** (T_g : pour "glass température") est en dessous de la température ambiante pour le caoutchouc naturel. On définit la T_g comme étant la température critique de changement d'état du polymère. Cela entraîne des variations importantes de ses propriétés mécaniques (chute du module d'élasticité par exemple). En dessous de cette température, le polymère est dit vitreux (état solide à l'échelle de temps des expériences) et présente le comportement d'un corps solide élastique. Au dessus il présente un comportement viscoélastique, puis un plateau caoutchoutique. La transition vitreuse (dépend de la durée ou de la fréquence d'observation) est réversible et s'observe sur tous les polymères non cristallins, qu'ils soient réticulés ou non. La valeur de T_g dépend du polymère, de la longueur des chaînes, du taux de réticulation du matériau, et de la fréquence de l'excitation.

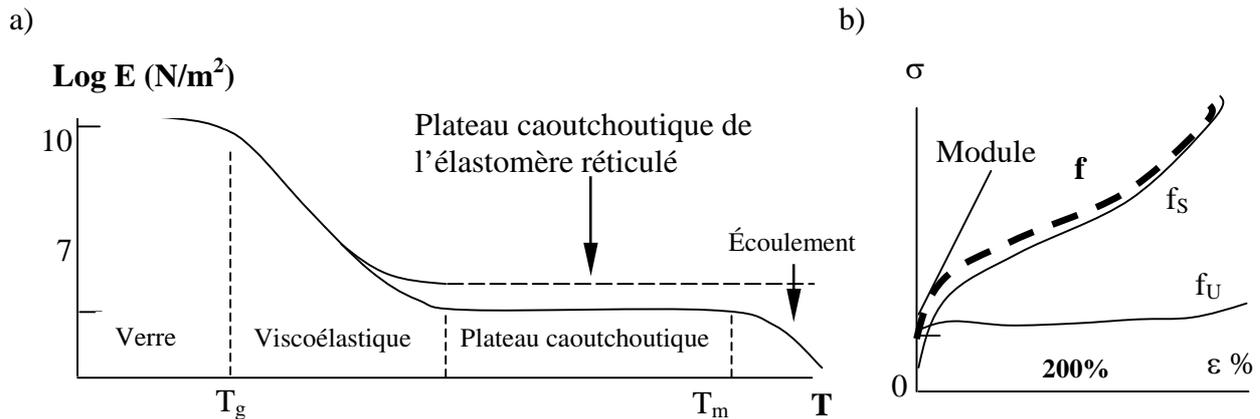


Figure 1-4: a) Module et diagramme de phase d'un caoutchouc en fonction de la température. Il y a quatre domaines : l'état vitreux, viscoélastique, l'état caoutchoutique et visqueux. En pointillés la courbe d'un élastomère réticulé qui ne s'écoule donc pas. b) Courbe contrainte-déformation d'un caoutchouc $f = f_s + f_U$ avec f : force totale, f_s : force d'origine entropique et f_U : force à l'origine d'une variation d'énergie interne.

Dans le domaine du plateau caoutchoutique, les propriétés du polymère tel que le module ne dépendent ni du temps, ni de la température (faible dépendance) (Figure 1-4). Lorsque l'on se rapproche de la transition vitreuse les propriétés deviennent dépendantes et de la température et de la fréquence. (Loi WLF, équivalence temps-température).

1.2 Propriétés des élastomères : Entropie et énergie

1.2.1 Module d'Young

Le module d'Young est la constante élastique qui, pour un matériau homogène isotrope, lie la contrainte à la déformation. On l'exprime en MPa.

Ce coefficient caractérise la raideur du matériau. Quand on parle de module d'élasticité, on sous-entend "en traction", il conviendrait, en toute rigueur, de préciser à chaque fois quel mode de chargement a servi à le déterminer. En effet, selon les matériaux (c'est le cas de composites) le module d'élasticité n'est pas le même en traction, en compression ou en flexion.

Pour déterminer le module d'élasticité E d'un matériau isotrope, on réalise un essai de traction et on enregistre le couple contrainte-déformation. La pente de la courbe dans sa partie linéaire correspond au module d'élasticité en traction du matériau. Sur la Figure 1-4 b, la contrainte σ est tracée en fonction de la déformation $\epsilon = (L - L_0) / L_0$ du caoutchouc naturel. On constate que le module croît au début de la déformation quand elle dépasse 2 à 5%.

1.2.2 Modèle thermodynamique de l'élasticité

Plusieurs auteurs ont développé la thermodynamique de l'élasticité caoutchoutique : Kelvin , Kuhn, Guth, Mark et James, Treloar et Flory. On se propose de donner les principaux éléments de cette théorie, qui permet de calculer la force de traction.

La force de tension exercée sur la chaîne rencontre une résistance d'origine entropique appelée force de rétraction, qui va favoriser le retour à la forme initiale, à l'équilibre.

Soit l'énergie de Helmholtz : $F = U - TS$
où U est l'énergie interne et S désigne l'entropie.

La variation d'énergie interne est donnée par : $dU = dQ - dW$
où dW est le travail donné par le système au cours de la déformation : $dW = pdV - fdL$, avec P la pression, dV la variation de volume et dL l'élongation.

dQ est donné par le deuxième principe de la thermodynamique : $dQ = TdS$.

On obtient donc la variation d'énergie libre : $dF = dU - TdS - SdT = -pdV - SdT + fdL$

La force f est donnée par : $f = \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V}$

Comme dF est une différentielle totale exacte, on a la relation : $-\left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V,L}$

$$D'où : f = \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,V} + T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V,L}$$

$$f_{\text{total}} = f_{\text{énergétique}} + f_{\text{entropique}}$$

Deux contributions interviennent dans la force rétractrice (voir Figure 1-5) :

- La variation d'énergie interne : c'est la valeur à l'origine de la courbe (F,T).
- La réduction d'entropie : c'est la pente de la courbe (F,T).

Ces deux contributions ne sont pas d'amplitude comparable, la force entropique étant considérée comme très grande par rapport à l'énergétique. On peut écrire : $f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V}$

Cela signifie que la force de traction, dans le cas des caoutchoucs, est liée à l'entropie des chaînes amorphes, soit à l'orientation des chaînes de la partie amorphe.

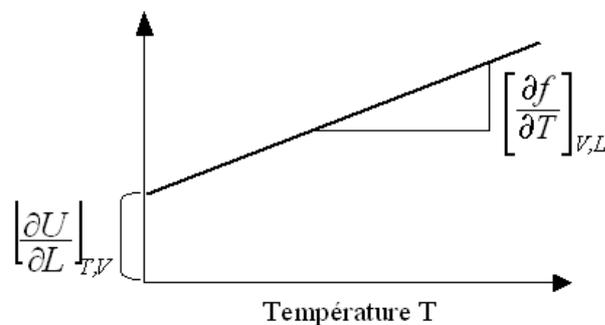


Figure 1-5 : Détermination des deux composantes énergétique et entropique de la force de rétraction à partir de la variation de la force de traction en fonction de la température.

1.2.3 Modèle statistique de l'élasticité simplifié

Le modèle statistique de l'élasticité (développé dans le paragraphe I.3) est basé principalement sur l'hypothèse de la déformation affine (Figure 1-6). Les chaînes de caoutchouc entre deux nœuds se déforment avec le même taux d'extension $\lambda = L/L_0$ où L et L_0 sont les longueurs de l'échantillon de caoutchouc à l'état étiré et à l'état détendu respectivement.

Par hypothèse, les chaînes entre deux nœuds de réticulation sont considérées comme gaussiennes dans l'état isotrope et déformé. Soit Ω_0 le nombre de configurations correspondant à une chaîne à l'état isotrope (OB) dont l'une des extrémités O est fixée à l'origine alors que l'autre se trouve au point B(x_0, y_0, z_0) (voir Figure 1-6).

$$\Omega_0 = \left(\frac{\beta^2}{\pi} \right)^{3/2} \exp(-\beta^2(x_0^2 + y_0^2 + z_0^2)) \quad \text{avec} \quad \beta = \left(\frac{3}{2nl^2} \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad \langle r^2 \rangle^{1/2} = (nl)^{1/2}$$

où n désigne le nombre de monomères de la chaîne considérée et l la longueur du monomère.

L'entropie s'écrit : $S = k \ln \Omega_0$.

La variation d'entropie due à la déformation est donnée par : $\Delta S = k \ln \frac{\Omega_1}{\Omega_0}$

avec Ω_1 : le nombre de configurations de la même chaîne après avoir subi une extension λ .

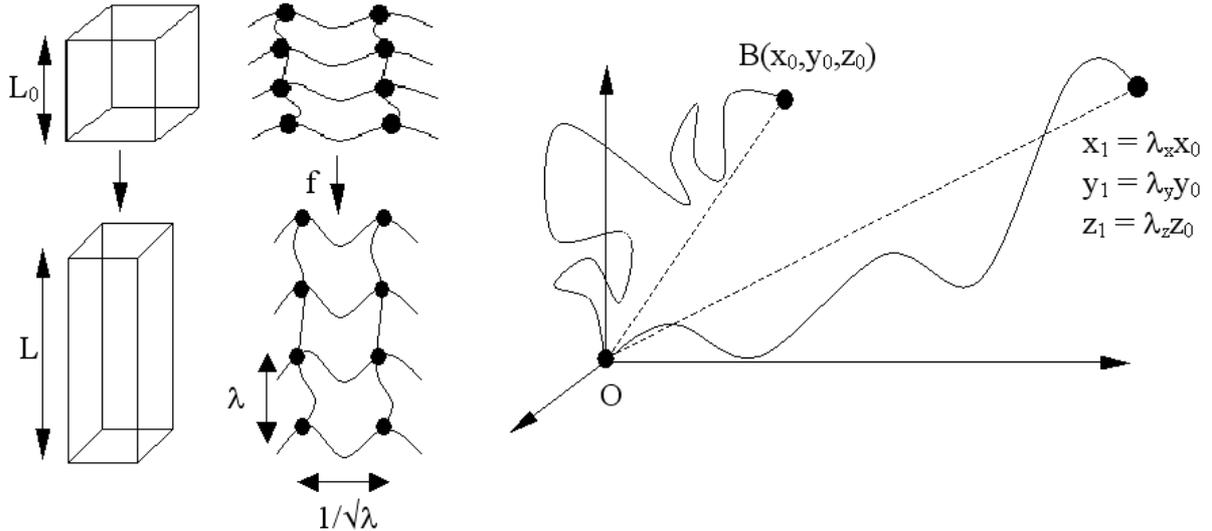


Figure 1-6 : Schéma représentatif de déformation affine.

On se place dans le cas d'une déformation uniaxiale suivant l'axe (Ox), sans variation de volume (donc $\lambda = \lambda_x$ et $\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$). On obtient alors $\lambda_y = \lambda_z = 1/\sqrt{\lambda_x}$. Dans ce cas, la variation d'entropie ΔS due à la déformation sera donnée par la relation suivante :

$$\Delta S = -\frac{vk}{2} \left[\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right]$$

avec v le nombre de chaînes entre deux points de réticulation.

On peut alors exprimer la force de rétraction en fonction du taux d'extension λ :

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_{T,V} \approx -T \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial L} \right)_{T,V} = -\frac{T}{L_0} \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial \lambda} \right)_{T,V} \quad \text{puisque} \quad L = \lambda L_0$$

on obtient donc : $f = \frac{\nu k T}{L_0} \left[\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right]$

La contrainte nominale (force divisée par la section de l'échantillon détendu) sera donnée sous cette forme :

$$\sigma_N = nkT \left[\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right]$$

n étant le nombre de chaînes par unité de volume.

Cette équation introduit une grandeur physique donnée par le module élastique $E = nkT$.

1.3 Théorie de l'élasticité caoutchoutique

Ainsi que nous l'avons souligné en introduction, un élastomère est un matériau unique dans la mesure où il peut être soumis à des élongations allant jusqu'à 1000% et retrouver sa forme initiale. Il allie donc d'une certaine façon les propriétés d'un liquide (totalement déformable) et d'un solide (il possède une forme hors contrainte bien définie). L'explication de cette propriété remarquable a été donnée dans les années 40 indépendamment par *W.Kuhn* et *H.M.James* et *E.Guth*[23] : un élastomère est constitué de chaînes fondues (caractère liquide) liées par des nœuds de réticulation (caractère solide). Chaque chaîne constitue ce que l'on a appelé un « ressort entropique » : la traction tend à orienter dans même direction ; par contre, l'agitation thermique tend à lui conférer une orientation aléatoire, ce qui donne lieu à une force de rétraction [23]. C'est ce cas qui sera traité dans le paragraphe I-1. La réponse élastique d'un ensemble de chaînes liées par des jonctions permanentes sera abordé dans le paragraphe I-2 : c'est un problème infiniment plus complexe à traiter et seuls les modèles les plus simples seront mentionnés. Un excellent résumé de cette question peut être trouvé dans la référence [22].

1.3.1 Elasticité d'une chaîne isolée fortement étirée:

Nous considérerons tout d'abord une chaîne isolée constituée de N maillons indépendants de longueur b ; par maillon indépendant (ou « de Kuhn »), on entend un groupement de monomères dont les mouvements de rotation soient indépendants de ceux des autres groupements de même taille. Selon la rigidité des liaisons inter-monomères, le maillon statistique peut comprendre un ou plusieurs monomères. Le vecteur \vec{r} relie les deux extrémités de la chaîne.

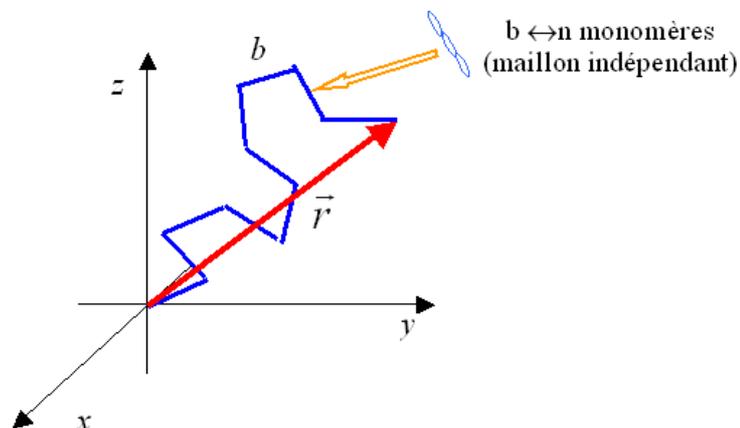


Figure I-7 : une chaîne isolée constituée de N maillons indépendants de longueur b

Lorsqu'elle n'est soumise à aucune contrainte et du fait de l'agitation thermique permanente de ses maillons constitutifs, la chaîne adopte une configuration en pelote. Si l'on suppose que les orientations de deux segments adjacents sont non corrélées, on en déduit que :

$$\langle r^2 \rangle = \sum_i \langle r_i^2 \rangle + \sum_i \sum_{j \neq i} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = Nb^2$$

où $b = \langle r_i^2 \rangle, \forall i$; la distance moyenne entre extrémités vaut donc typiquement :

$$r_0 \approx \sqrt{\langle r^2 \rangle} = b\sqrt{N} \quad \text{(Équation 1-1)}$$

Soit $dP(\vec{r}) = W(r) \cdot d^3r$ la probabilité d'observer la distance \vec{r} à d^3r entre extrémités ; on montre

facilement que $W(r) = \left(\frac{3}{2\pi \langle r^2 \rangle} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2\langle r^2 \rangle} \right)$, d'où le nom de chaîne gaussienne.

Supposons maintenant que nous saisissons les deux extrémités de la chaîne pour la tendre : chaque maillon est soumis à un couple tendant à l'orienter dans le sens de la traction, alors que l'agitation thermique tend à lui conférer une orientation aléatoire. **C'est cet effet qui est à l'origine de la force de rétraction caoutchoutique.** L'extension de la chaîne n'est a priori associée à aucune variation d'énergie interne, dans la mesure où (i) les rotations et torsions entre chaînons statistiques sont libres et (ii) les distances moyennes (et donc les énergies d'interaction) entre monomères ne varient pas durant la traction (solide incompressible) ; la force de rétraction est d'origine purement entropique, c'est à dire associée à la tendance à revenir vers un état de plus grande probabilité. Cette hypothèse a été testée par des mesures thermodynamiques relativement délicates sur différents élastomères. On peut voir sur le tableau I [24](qui concerne évidemment des échantillons massifs et non des chaînes isolées) qu'il existe en fait une certaine variation d'énergie interne associée à une traction. Cette contribution est essentiellement **intra-chaîne** et provient du fait qu'une traction peut favoriser ou défavoriser certaines conformations. Ainsi dans un élastomère de polyéthylène, les conformations *trans* sont favorisées par rapport aux *cis*. L'extension de la chaîne s'accompagne d'une baisse d'énergie interne, car une conformation *trans* est associée à une moindre énergie (d'où le signe négatif).

polymère	Fraction de la force totale d'origine énergétique
cis-1,4 polyisoprène	0.18*
cis-1,4 polybutadiène	0.13
polyéthylène	-0.42

Tableau 1-1* D'autres études donnent plutôt 0.13

L'expression de la force de rétraction peut être obtenue par un calcul simple, qui a de plus l'avantage de donner un résultat valable à toute élongation [25]. Soit f_{el} la force de rétraction. Chaque unité élémentaire est soumise à un couple tendant à l'aligner dans le sens de la traction. Soit θ l'angle qu'elle fait à un instant donné avec l'axe de traction :



L'énergie nécessaire pour l'amener d'un angle nul à θ vaut $E(\vartheta) = f_{el} \cdot b \cdot (1 - \cos \vartheta)$. La projection d'une unité par rapport à l'axe de traction vaut donc en moyenne :

$$\langle X \rangle = \int_0^\pi b \cos \vartheta \cdot \exp\left(-\frac{E(\vartheta)}{k_B T}\right) \cdot \frac{\sin \vartheta \cdot d\vartheta}{2} \bigg/ \int_0^\pi \exp\left(-\frac{E(\vartheta)}{k_B T}\right) \cdot \frac{\sin \vartheta \cdot d\vartheta}{2}$$

et donc $\langle X \rangle = b \cdot \left(\coth\left(\frac{f_{el} b}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{f_{el} b} \right) = b \cdot L\left(\frac{f_{el} b}{k_B T}\right)$ où L est la fonction de Langevin (on

remarquera l'analogie de ce calcul avec celui l'orientation d'une molécule polaire d'un gaz dans un champ électrique appliqué). Au final :

$$\langle X_{total} \rangle = N \langle X \rangle = Nb \cdot L\left(\frac{f_{el} b}{k_B T}\right) \text{ et donc : } f_{el} = \frac{k_B T}{b} L^{-1}\left(\frac{\langle X_{total} \rangle}{Nb}\right).$$

Avant extension, $\langle X_{total} \rangle_0 = b\sqrt{N}$ (voir plus haut); après extension d'un facteur λ ,

$$\langle X_{total} \rangle = \lambda \cdot \langle X_{total} \rangle_0 \text{ et donc } f_{el} = \frac{k_B T}{b} L^{-1}\left(\frac{\lambda}{\sqrt{N}}\right) = \frac{k_B T}{b} L^{-1}\left(\frac{\lambda r_0}{Nb}\right) \quad [2].$$

L'extension maximale de la chaîne correspond à $\langle X_{total} \rangle = Nb$, soit $\lambda_{max} = \sqrt{N}$. Pour l'évaluer numériquement, on peut employer le développement limité suivant :

$$L^{-1}(\varepsilon) = 3\varepsilon + \frac{9}{5}\varepsilon^3 + \frac{297}{175}\varepsilon^5 + \frac{1539}{875}\varepsilon^7 + \dots \text{ Pour les faibles élongations } (\varepsilon = \frac{\lambda}{\sqrt{N}} \ll 1), \text{ on retrouve}$$

$$\text{le cas dit gaussien : } f_{el} \approx \frac{3k_B T}{Nb^2} \cdot r = \frac{3k_B T}{\sqrt{N} b} \cdot \lambda.$$

Le calcul de la force de rétraction se fait habituellement en passant par une évaluation de la variation d'entropie associée à l'extension : $f_{el} = \left(\frac{\partial F}{\partial \langle X \rangle}\right)_T = -T \left(\frac{\partial S}{\partial \langle X \rangle}\right)_T$. On obtient ainsi immédiatement :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \langle X \rangle}\right)_T = -\frac{k_B}{b} L^{-1}\left(\frac{\langle X \rangle}{Nb}\right) - \frac{3k_B}{b} \left(\frac{\langle X \rangle}{Nb} + \frac{3}{5} \left(\frac{\langle X \rangle}{Nb}\right)^3 + \frac{99}{175} \left(\frac{\langle X \rangle}{Nb}\right)^5 + \dots\right), \text{ ce qui donne après}$$

$$\text{intégration : } S(\langle X \rangle, T) = S_0(T) - \frac{3k_B}{Nb^2} \langle X \rangle^2 - \frac{9k_B}{20N^3 b^4} \langle X \rangle^4 - \dots \text{ Le terme du second ordre}$$

correspond à l'**approximation gaussienne**. Cette formule sera utilisée dans la partie consacrée à la théorie de *P.J.Flory* [1] de la cristallisation sous tension.

1.3.2 Cas d'un ensemble de chaînes :

1.3.2.1 Taux de réticulation :

Charles Goodyear découvre la vulcanisation par le soufre en 1839. Grâce à la création de quelques liaisons à base de soufre entre les chaînes, il est possible d'éviter l'écoulement du matériau, sans supprimer la flexibilité des chaînes. Cela permet d'étirer le caoutchouc et ainsi de déployer les chaînes, sans les faire glisser les unes par rapport aux autres. Le taux de réticulation de l'élastomère dépend de la quantité de soufre introduite. Un premier paramètre permettant de caractériser le réseau ainsi créé est de définir le nombre N_c de chaînes (de masse molaire moyenne : M_c) par unité de volume créées par réticulation[1]. Si ρ désigne la masse volumique de l'échantillon et N_A le nombre

d'Avogadro : $N_c = \frac{\rho N_A}{M_c}$. On doit en fait tenir compte des extrémités libres qui ne participent pas à la force de rétraction. Une chaîne originelle, de masse molaire moyenne M_i , va contenir $\frac{M_i}{M_c}$ nœuds, ce qui donne $\frac{M_i}{M_c} - 1$ chaînes efficaces et deux extrémités libres inefficaces (**Figure 1-8**):

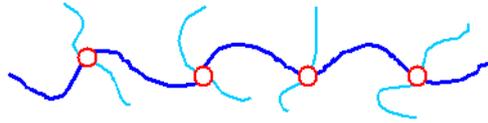


Figure 1-8 : division d'une chaîne par des nœuds

La proportions de chaînes efficaces est donc donnée par $\frac{M_i/M_c - 1}{M_i/M_c + 1} \approx 1 - \frac{2M_c}{M_i}$ (en supposant $M_c \ll M_i$), ce qui donne une densité de chaînes actives : $N_{act} = \frac{\rho N_A}{M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M_i} \right)$ (**Équation 1-2**).

Remarque : effet des enchevêtrements.

De longues chaînes ont tendance à s'enchevêtrer, ce qui forme des nœuds de réticulation physique temporaires (Figure 1-9).

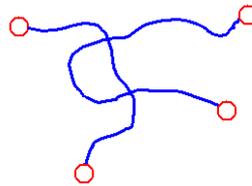


Figure 1-9 : enchevêtrement

La distance entre enchevêtrements dépend de la nature chimique du polymère considéré. Un certain nombre de masses molaires (ou de nombre de monomères) caractéristiques sont données dans le Tableau 1-2. Elles peuvent être calculées à partir de mesures de viscosité ou des propriétés élastiques du matériau non réticulé.

polymère	Masse molaire entre enchevêtrement, M_e (g/mol)	Nombre de monomère entre enchevêtrements
cis-1,4 polybutadiène	7000	130
cis-1,4 polyisoprène	14000	206
poly(diméthylsiloxane)	29000	392

Tableau 1-2

Le nombre de chaînes créées par ces enchevêtrements est typiquement : $N_e = \frac{\rho N_A}{M_e}$. On peut ainsi modifier la formule : $N_{act} = \rho N_A \left(\frac{1}{M_e} + \frac{1}{M_c} \right) \left(1 - \frac{2M_c}{M_i} \right)$ (**Équation 1-3**).

Avec la masse $\frac{1}{M^*} = \frac{1}{M_e} + \frac{1}{M_c}$, dite masse effective entre nœuds de réticulation.

1.3.2.2 Force de rétraction : les modèles fantômes

Dans un réseau fantôme, on considère que les chaînes polymères n'interagissent entre elles que via les nœuds de réticulations qui les relient de façon permanente. Deux modèles fantômes ont été développés successivement. Tout d'abord le **modèle affine** dans lequel on considère que les nœuds de

réticulation sont ancrés dans la matrice dont ils suivent fidèlement les mouvements, d'où le nom de modèle affine (Figure 1-10).

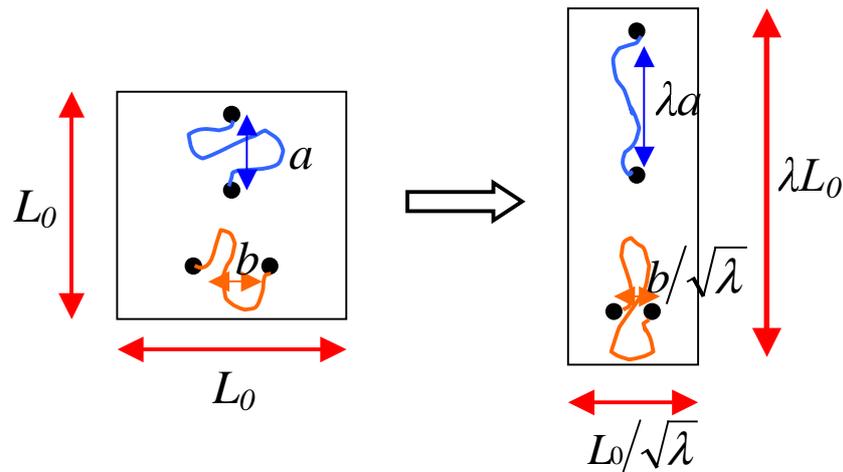


Figure 1-10 : modèle affine

La critique essentielle que l'on peut faire à ce modèle est le caractère fixe des nœuds par rapport à la matrice : pourquoi les maillons de la chaîne seraient-ils libres de fluctuer tandis que les nœuds resteraient fixes ? C'est pourquoi *H.M.James* et *E.Guth* [23] ont proposé un modèle à priori plus réaliste dans lequel seuls les nœuds situés à la surface de l'échantillon sont ancrés, les autres étant libres de fluctuer selon les degrés de liberté qui leur sont laissés par les chaînes auxquelles ils sont liés (Figure 1-11). C'est le modèle du **réseau fantôme** proprement dit.

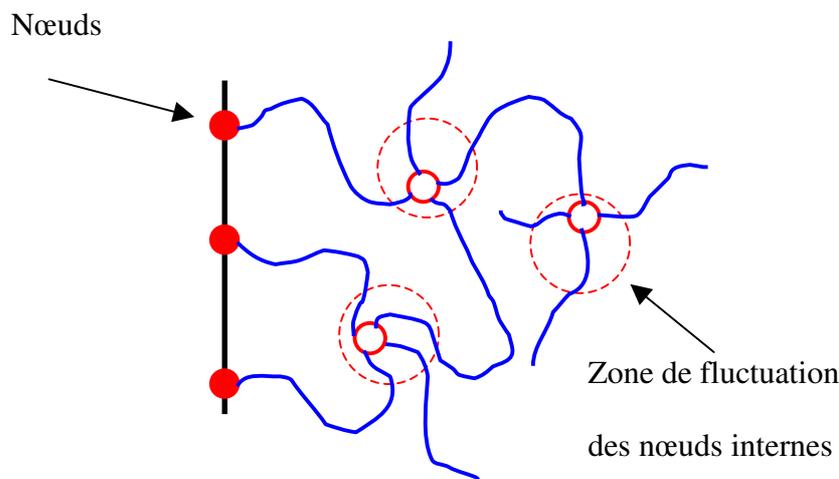


Figure 1-11 : le modèle fantôme

Un second problème vient de la nécessité de traduire le fait que, selon la position d'origine de leurs extrémités, certaines chaînes vont se trouver plus ou moins étendues et d'autres plus ou moins comprimées durant une extension (voir par exemple la Figure 1-10). Le premier modèle rendant compte de ceci a été développé par James et Guth (1943) et consiste à placer les chaînes sur les côtés d'un réseau cubique (Figure 1-12). On appelle r_0 la distance moyenne entre deux nœuds de réticulation dans l'élastomère non-étiré, distance que l'on suppose être égale à la distance moyenne entre les deux extrémités d'une chaîne de N maillons : $r_0 = b\sqrt{N}$; N correspondant au nombre de maillons d'une chaîne efficace (voir plus haut). On suppose de plus l'échantillon incompressible.

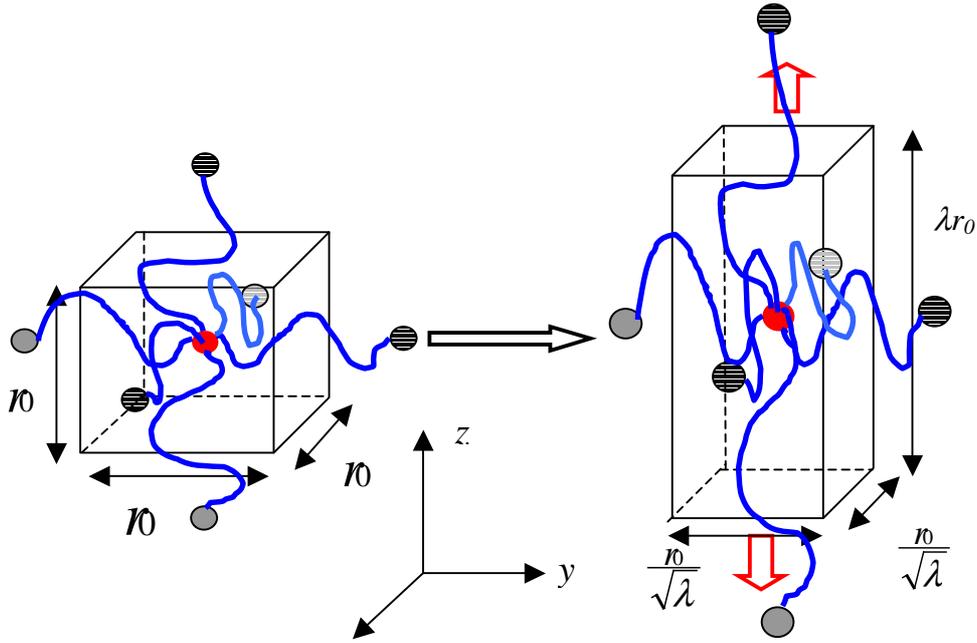


Figure 1-12 : le réseau à trois chaînes de H.M.James et E.Guth

Pour finir, plaçons nous dans l'hypothèse du **réseau affine** (voir plus haut), c'est à dire qu'une élongation λ se traduit à un niveau microscopique par une élongation de même valeur. Chaque nœud est relié à six chaînes et le cube considéré contient donc un nœud (marqué en rouge) et trois chaînes (soit six demi-chaînes).

Soit δf la force exercée sur les faces Oxy du parallélépipède, correspondant à une contrainte nominale $\tau = \frac{\delta f}{r_0^2}$. Le travail élémentaire associé à une traction d'amplitude $dz = r_0 d\lambda$ vaut donc (deux demi-chaînes en extension, quatre en compression) :

$$dW = \frac{k_B T}{b} \left[r_0 d\lambda \cdot L^{-1} \left(\frac{\lambda}{N^{1/2}} \right) - 2 \frac{r_0 d\lambda}{2\lambda^{3/2}} L^{-1} \left(\frac{1}{N^{1/2} \lambda^{1/2}} \right) \right].$$

Sachant que $dW = \delta f \cdot dz$, on obtient immédiatement $\tau = \frac{k_B T}{r_0^3} N^{1/2} \left[L^{-1} \left(\frac{\lambda}{N^{1/2}} \right) - \frac{1}{\lambda^{3/2}} L^{-1} \left(\frac{1}{N^{1/2} \lambda^{1/2}} \right) \right]$.

Le nombre de chaînes actives par unité de volume vaut $N_{act} = \frac{3}{r_0^3}$, ce qui donne finalement :

$$\tau = \frac{N_{act} k_B T}{3} N^{1/2} \left[L^{-1} \left(\frac{\lambda}{N^{1/2}} \right) - \frac{1}{\lambda^{3/2}} L^{-1} \left(\frac{1}{N^{1/2} \lambda^{1/2}} \right) \right] \quad \text{(Équation 1-4).}$$

En utilisant le développement limité donné plus haut, on obtient l'expression suivante de la contrainte nominale :

$$\tau = \frac{f}{\Sigma_0} = N_{act} k_B T \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \left\{ 1 + \frac{3}{25N} \left(3\lambda^2 + \frac{4}{\lambda} \right) + \frac{297}{6125N^2} \left(5\lambda^4 + 8\lambda + \frac{8}{\lambda^2} \right) + \dots \right\} \quad \text{(Équation 1-5).}$$

Dans le cadre de l'approximation gaussienne (petites extensions : $\lambda \ll \sqrt{N}$), la formule se réduit à :

$$\tau \approx N_{act} k_B T \cdot \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad \text{(Équation 1-6)}.$$

On ne peut dans ce cas qu'accéder à N_{act} , alors qu'une mesure comprenant les fortes extensions fournit également le paramètre N : on peut ainsi en déduire la taille du segment statistique.

Ce modèle à trois chaînes a le mérite de donner des formules analytiques, mais il tient a priori mal compte du fait que les directions des chaînes sont uniformément réparties dans l'espace. D'autres modèles (quatre chaînes : nœud au centre d'un tétraèdre, modèle continu) ont été proposés par la suite mais ils ne donnent pas d'expressions analytiques simples. Un modèle à huit chaînes a récemment été développé par Arruda et Boyce (1993)[27], qui a l'avantage à la fois de donner des expressions analytiques et de permettre de mieux rendre compte des observations dans des situations de contraintes complexes. C'est pourquoi il est actuellement très utilisé et nous le décrirons brièvement. (il ne diffère qu'aux extensions limites du modèle à trois chaînes)

Comme on peut le voir sur la Figure 1-14, ces différents modèles donnent des résultats très similaires en traction uniaxiale, tant que l'on n'est pas trop proche de l'extensibilité limite. On considère à nouveau un nœud de réticulation au centre d'un cube, mais huit chaînes partent de ce nœud selon les grandes diagonales (par souci de simplification, les côtés du cubes ont été normalisés à 1 ; seules les demi-chaînes situées dans le cube sont indiquées).

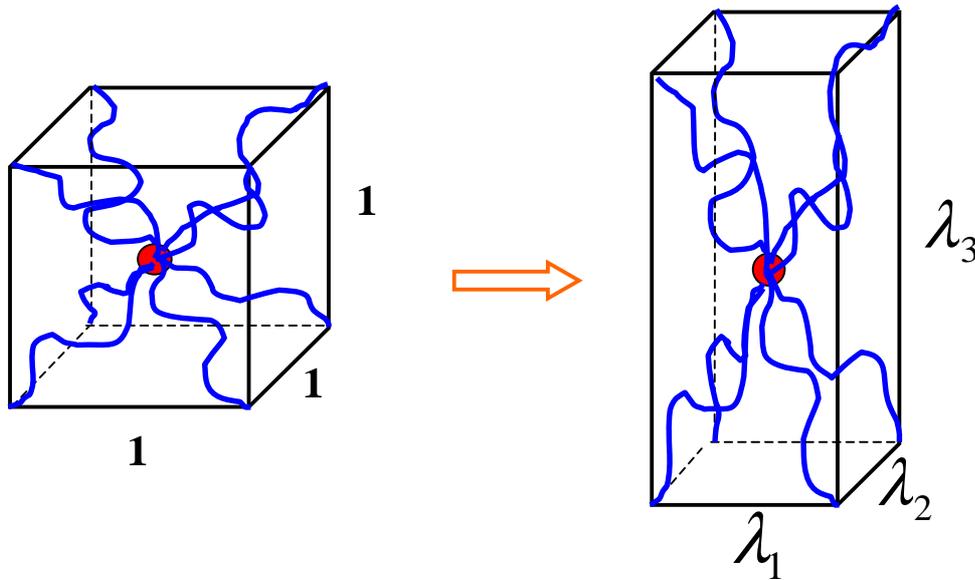


Figure 1-13 : le réseau à huit chaînes

La longueur initiale moyenne d'une chaîne est $\sqrt{3}$; après extension, elle devient : $\sqrt{\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2}$,

d'où une extension moyenne de chaque chaîne $\lambda = \sqrt{\frac{\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2}{3}}$. Dans le cas d'une traction simple

selon Oz , $\lambda_1 = \lambda_2$; $\lambda_2 = \lambda_3 = \frac{1}{\sqrt{\lambda_z}}$, et donc $\lambda = \frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt{\lambda_z^2 + \frac{2}{\lambda_z}}$; l'extensibilité limite des

chaînes $\lambda_{Max} = \sqrt{N}$ correspond à une extensibilité limite macroscopique $\lambda_z^{Max} \approx \sqrt{3N}$, à comparer à \sqrt{N} pour le modèle à trois chaînes. Comme précédemment, la force de rétraction s'obtient en considérant le travail élémentaire développé lors d'une traction élémentaire selon l'axe Oz .

La force de rétraction exercée par chaque chaîne se fait donc selon une grande diagonale du parallélépipède rectangle. On obtient ainsi :

$$\tau = \frac{N_{act} k_B T \sqrt{N}}{3\lambda} \cdot L^{-1} \left(\frac{\lambda}{\sqrt{N}} \right) \cdot \left(\lambda_z - \frac{1}{\lambda_z^2} \right) \quad (\text{Équation 1-7}).$$

Comme précédemment, cette formule se réduit à (Équation 1-6) dans le cas des faibles élongations.

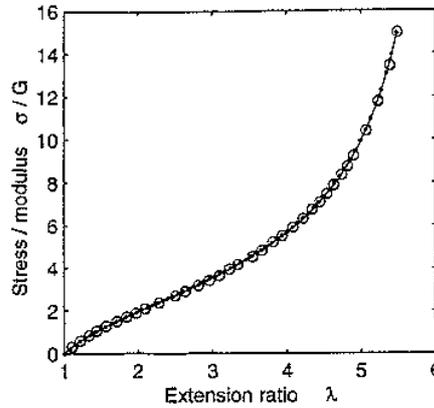


Figure 1-14: comparaison des modèles à trois (trait), quatre (cercles ouverts) et huit chaînes (points). Une même extensibilité limite des chaînes est imposée dans les trois cas ($\lambda_m = 6.45$)

On peut voir sur la Figure 1-14 que ces formules donnent des résultats très semblables sur une grande gamme d'extensions.

1.3.2.3 Effet des enchevêtrements : Correction de Mooney-Rivlin

D'après la formule (Équation 1-6), $\frac{\tau}{\lambda - 1/\lambda^2} \approx N_{act} k_B T \approx Cte$ aux petites élongations. Il a été très tôt montré que ce résultat n'était pratiquement jamais vérifié et Mooney a proposé de remplacer cette formule par :

$$\frac{\tau}{\lambda - 1/\lambda^2} = 2 C_1 + 2 C_2 / \lambda ,$$

où C_1 et C_2 sont deux constantes (le facteur 2 est conventionnel)[28]. C_1 et C_2 dépendent de la mobilité des chaînes dans l'élastomère(Figure 1-15). Quand C_1 est grand, les chaînes sont très mobiles. Quand C_2 est grand le matériau dissipe rapidement la chaleur fournie.(adhérence). Dans l'industrie on essaye de trouver un compromis entre l'adhérence du caoutchouc au revêtement (aptitude à dissiper l'énergie cinétique, augmente la consommation d'énergie) et la résistance aux roulements pour diminuer la consommation d'énergie (mesure de l'énergie dissipée par la mesure de la déformation). On cherche un compromis entre le confort lié à l'aptitude à l'amortissement et à l'usure lié à l'adhérence : voir Figure 1-15 où cette dernière formule est valide tant que l'on considère des extensions faibles.

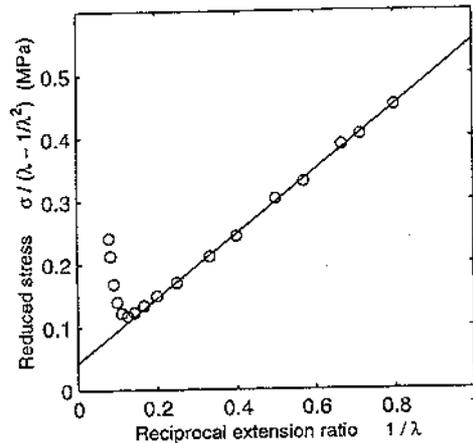


Figure 1-15 : tracé du rapport $\frac{\tau}{\lambda - 1/\lambda^2}$ en fonction de $1/\lambda$; on obtient une droite jusqu'aux fortes extensions.

La remontée aux grandes déformations est due soit à l'extensibilité finie des chaînes soit à la cristallisation

L'existence du terme correctif C_2 a pu être justifiée par Rivlin en se basant sur des considérations de symétrie de l'expression de l'énergie élastique. On identifie généralement le terme $2C_1$ et $N_{act}k_B T$; par contre, l'interprétation physique de ce terme fait encore couler beaucoup d'encre. Il semble maintenant acquis que cette correction provient de l'existence des enchevêtrements mentionnés plus haut : des compilations exhaustives [28] du rapport C_2/C_1 montrent en effet que :

- Ce rapport est d'autant plus petit que le taux de réticulation est élevé, c'est à dire les chaînes plus courtes et moins enchevêtrées.
- Lorsque l'on gonfle un élastomère avec un solvant, ce qui a pour effet de diminuer le nombre d'enchevêtrements, ce rapport diminue.
- Un élastomère réticulé à l'état gonflé, c'est à dire désenchevêtré, présente un apport quasi-nul.

De plus des simulations numériques redonnent le terme de Mooney-Rivlin dès lors que des enchevêtrements sont introduits.

1.3.2.4 Caractérisation des échantillons :

En ce qui nous concerne, nous avons simplement besoin d'une formule générale, qui nous permette d'ajuster les courbes contrainte/élongation et d'accéder aux paramètres de réticulation. Pour cela, nous avons adopté le point de vue de B.Meissner, qui rajoute une correction de Mooney-Rivlin aux formules (5) ou (7)[29]. Ceci donne pour le modèle à trois chaînes (avec $\lambda_m = \sqrt{N}$ extensibilité limite):

$$\tau = 2 C_1 \frac{\lambda_m}{3} \left(L^{-1} \left(\frac{\lambda}{\lambda_m} \right) - \frac{1}{\lambda^{3/2}} L^{-1} \left(\frac{1}{\lambda_m \lambda^{1/2}} \right) \right) + 2 C_2 \left(1 - \frac{1}{\lambda^3} \right) \quad (\text{Équation 1-8})$$

On peut obtenir de façon équivalente une formule correspondant au modèle à huit chaînes. Il s'est avéré que le modèle à trois chaînes semblait donner de meilleurs ajustements aux grandes élongations (ils sont équivalents en-deça) et nous avons donc systématiquement utilisé la formule (Équation 1-8).

1.4 Elastomères chargés

1.4.1 Les noirs de carbone

Les élastomères sont en général utilisés en mélange avec du noir de carbone, ou de la silice. On peut aussi modifier les interactions entre élastomère et la charge en modifiant la nature et le taux des fonctions chimiques en surface de la charge (oxydation, graphitisation du noir). L'addition de ces charges fonctionnelles, a pour objectif de « renforcer » les élastomères. Par renforcer on entend accroître le module, diminuer les pertes par hystérèse, augmenter les caractéristiques à la rupture, la résistance à la fatigue, ou encore diminuer l'usure [30]. Renforcer c'est améliorer les propriétés d'usage ; les propriétés sont différentes selon les parties du pneumatique (amortisseur ou bande transporteuse).

Le noir de carbone est obtenu par combustion incomplète d'hydrocarbures. Le procédé le plus répandu est l'obtention par pyrolyse, qui consiste à obtenir le noir dans une flamme de gaz naturel (1400°C) à l'intérieur du four, puis le retirer et le refroidir brutalement par pulvérisation d'eau. Divers traitements de surface peuvent être appliqués afin de limiter le nombre d'interactions chaînes-noir : par acide, par plasma ou par eau [31]. Le noir se présente sous forme de particules sphériques (de diamètre 10 à 600 nm) assemblés en agrégats. Les particules au sein d'un agrégat ont fusionné et ne peuvent être détachées lors des opérations de mélange avec l'élastomère. Il existe des agrégats plus ou moins compacts, plus ou moins arborescents selon le mode de fabrication.

Le noir de carbone est caractérisé par la surface spécifique de ses particules (finesse de grains). Les noirs sont classés en 9 groupes (types de structures) avec différentes finesses de grains. Un type donné de noir ne contient pas de particules tous identiques, mais un pourcentage de chaque classe. La surface spécifique varie de $150 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ à quelques dizaines de m^2g^{-1} , elle peut être déterminée par adsorption BET d'azote. La masse volumique des particules et agrégats de noirs de carbone est de $1,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ alors que celle du caoutchouc naturel est de $0,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (cela permet de déterminer la fraction volumique). Le milieu physique est constitué d'une dispersion aléatoire de particules de charge dans la matrice caoutchoutique. A faible fraction en volume de charge (noté ϕ), les particules sont réparties en agrégats (indivisibles), mais ces amas sont bien distincts les uns des autres.

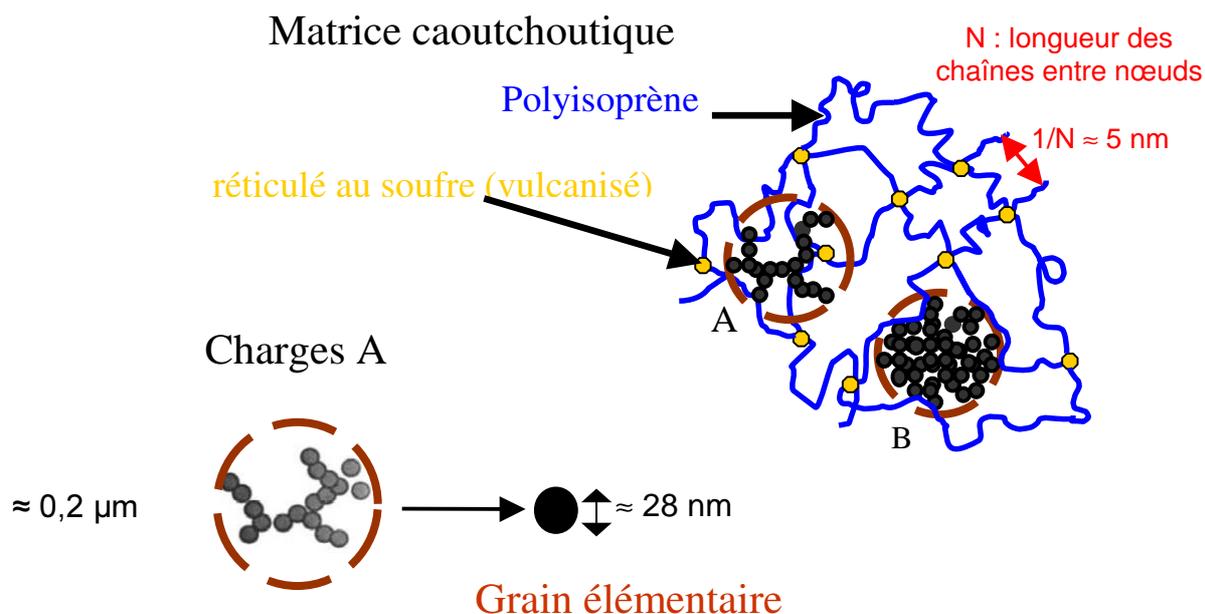


Figure 1-16 : Représentation de la matrice caoutchoutique avec différents types d'agrégats de noir de carbone (A est plus arborescent que la structure compacte B. Nos charges sont de type A).

Une attraction faible entre agrégats conduit à la formation d'une structure secondaire, les agglomérats, destructibles sous l'action d'une contrainte mécanique. Lorsque la concentration en charge augmente, des amas entrent en contact et créent un réseau continu de charges à travers le milieu. Mele [32] a noté que, pour $\phi > 15\%$, on passe d'une population mixte d'agrégats et d'agglomérats à uniquement des agrégats. Le seuil de percolation, ϕ_c , est atteint lorsqu'il y a apparition du premier chemin continu de charges reliant deux faces opposées de l'échantillon. Au delà d'une concentration en noir de carbone de 20%, on note une forte augmentation du module [33]. En outre le seuil de percolation est mis en évidence par une variation de résistivité électrique car le noir de carbone est conducteur (elle dépend de l'anisotropie de l'objet) [34].

1.4.2 Quelques exemples de renforcements

L'usage est d'exprimer la teneur en charge en « pce » : partie pour 100 g d'élastomère (ou « phr » : « parts per hundred parts of resin »).

Si dans un mélange on introduit une quantité croissante de noir de carbone, bien que la quantité d'élastomère dans l'éprouvette diminue, la contrainte de rupture croît. De plus l'introduction de charge augmente la taille de l'hystérésis et accroît le module. Grosch et Payne ont établi l'existence d'une relation entre l'énergie de rupture et l'hystérésis. Quand le taux de noir de carbone augmente, l'hystérèse augmente et on commence à créer un réseau de noir de carbone. La force augmente, la rigidité s'accroît. Il y a amplification des déformations des chaînes de polymère. Les cristallites semblent jouer un rôle similaire à celui d'une charge.

L'introduction dans une matrice de particules de rigidité supérieure à celle de la matrice entraîne un accroissement du module élastique. Dans notre cas, les charges ne sont pas des sphères compactes, construire un modèle réaliste est donc difficile car la forme que prennent les charges peut être extrêmement complexe.

1.4.2.1 Modèle semi empirique pour agrégats

La variation du module avec la fraction en volume, dans le cas d'agrégats structurés de noir de carbone peut être décrite par l'expression de Guth et Gold pour les particules anisotropes. Cependant, la taille à considérer, est plus élevée que celle que l'on peut déduire de l'anisométrie des agrégats déterminée à partir d'observations en microscopie électronique, ce qui a conduit Medalia à introduire la « gomme occluse ». Il considère une fraction en volume de charge effective, supérieure à la fraction réelle de charge dans le mélange.

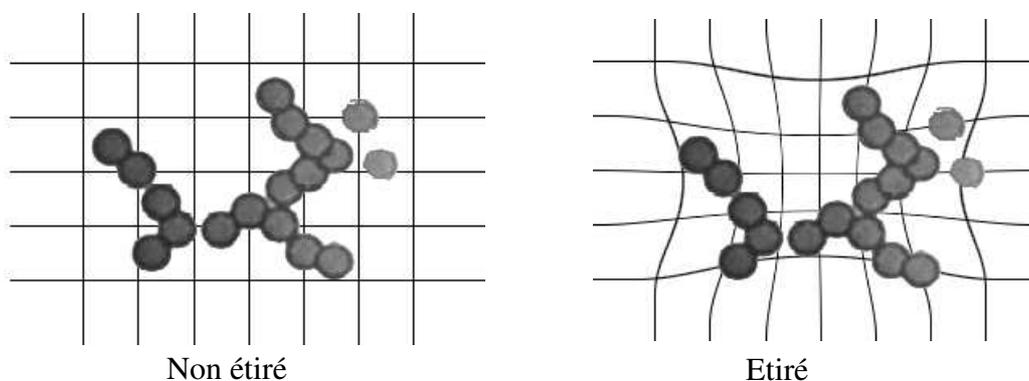


Figure 1-17 : Déformation d'un élastomère au voisinage de modèles bidimensionnels d'agrégats.

Dans la Figure 1-17 est représenté l'effet d'une déformation sur l'élastomère au voisinage d'une charge bidimensionnelle. Lorsque la charge présente une forme structurée, une partie de la gomme

située entre les particules ne subit qu'une déformation très réduite ou presque nulle lors de l'extension de l'élastomère, dans certains cas. Cette gomme dite occluse, doit être considérée comme venant s'ajouter à la fraction en volume de la charge structurée.

Lorsque les agrégats sont séparés et éloignés les uns des autres, la gomme occluse est exclusivement d'origine intra-agrégat. Au contraire, lorsque des agrégats sont en contact les uns avec les autres, en raison d'une fraction en volume élevée ou d'une dispersion insuffisante, à la gomme occluse intra-agrégat vient s'ajouter à la gomme occluse inter-agrégats. La gomme occluse est liée à la structure des agrégats et peut être estimée, selon Medalia [35], à partir de la quantité DBP (dibutylphtalate) qu'il est nécessaire d'introduire dans le noir par malaxage pour remplir les espaces libres laissés entre les agrégats de noirs.

La fraction en volume effective à considérer pour la charge serait alors [6] :

$$\phi_{\text{eff}} = \phi / 2 (1 + 0,02139 \text{ DBP} / 1,46)$$

avec ϕ fraction en volume de la charge.

Grâce à l'équation de Guth et Gold [2] on peut calculer G le module de cisaillement du matériau chargé (G_m étant celui de la matrice) en utilisant ϕ_{eff} :

$$G = G_m (1 + 2,5 \phi_{\text{eff}} + 14,1 \phi_{\text{eff}}^2)$$

Remarque : La gomme occluse ne doit pas être confondue avec la gomme liée (gomme qui ne peut être dissoute dans un solvant.). L'équation de Guth et Gold sous-estime le module mesuré expérimentalement aux forts taux de charges [38] car elle ne tient pas en compte cette gomme liée.

La quantité de gomme liée augmente linéairement avec la quantité de charge (pour des extensions modérées) [36] et avec la surface spécifique des particules. L'adhésion des chaînes se crée lors du malaxage du caoutchouc par des liaisons Van der Waals[37]. Selon le procédé de fabrication on peut avoir des couches de polymères plus ou moins liées à la charge (la gomme liée peut même connecter plusieurs charges). La diminution de la mobilité des charges varie donc avec d'un matériau à l'autre et avec les propriétés de surface des charges. Plusieurs familles de modèles ont été élaborées, traitant la gomme incluse soit comme une couche rigide à la surface du noir de carbone [39], soit par une couche polymère ayant un comportement allant graduellement de l'état vitreux à l'état caoutchoutique [40].

En conclusion l'inclusion de charges modifie les propriétés mécaniques du polymère, notamment en renforçant le module élastique. L'effet de l'adsorption des chaînes à la surface peut être interprété comme induisant une fraction effective de charge plus élevée. On peut aussi le voir en terme de renforcement du polymère par création de nœuds de réticulation (modèle de Maier et Göritz [41]) car les chaînes connectent des charges voisines.

1.4.2.2 Amplification de déformation

La charge est indéformable ; donc lorsque l'on déforme un échantillon d'élastomère chargé, la déformation macroscopique ϵ_0 que l'on impose à l'échantillon est inférieure à la déformation moléculaire de certaines chaînes. Partant de ces considérations géométriques, Bueche a calculé le rapport entre la déformation macroscopique ϵ_0 et locale ϵ_{mol} dans le cas d'un arrangement de sphères de même diamètre de concentration ϕ , calcul dans lequel il considère une adhésion totale entre la charge et l'élastomère.

$$\epsilon_{\text{mol}}/\epsilon_0 = (1 - \phi^{1/3})^{-1}$$

Dans une autre approche, on considère que le module de l'élastomère chargé provient d'une plus grande déformation du caoutchouc. Pour le matériau chargé on a :

$$\sigma = E^* \epsilon_0$$

où E , le module d'Young peut s'exprimer en fonction du module de l'élastomère E_m et de la fraction en volume de charge ϕ :

$$E = E_m [F(\phi)] = E_m A$$

En remplaçant E on obtient $\sigma = E_m^*(A\varepsilon_0)$

Le matériau chargé se comporte comme l'élastomère pur soumis à une déformation moléculaire :

$$\varepsilon_{mol} = A\varepsilon_0$$

Guth et Gold ont proposé que le facteur d'amplification A (qui tient compte de la gomme occluse) s'écrive sous la forme :

$$A = 1 + 2,5 \phi_{eff} + 14,1 \phi_{eff}^2$$

Dans cette relation, on fait l'analogie entre le module d'un système chargé avec la viscosité d'un fluide contenant des particules solides. La relation précédente est alors la relation d'Einstein donnant la viscosité en fonction de la concentration de particules solides. ϕ_{eff} est une concentration effective qui tient compte des chaînes absorbées. Les auteurs concluent que le facteur A , déduit de la relation empirique, donne l'amplification des contraintes $A = \varepsilon/\varepsilon_0$. On verra par la suite que cette méthode pour estimer la déformation moléculaire de l'élastomère n'est pas appropriée.

1.4.2.3 Effet Payne, non linéarité

L'effet Payne est illustré par le fait que les élastomères chargés présentent une diminution importante du module dynamique avec l'amplitude de la déformation. C'est une non linéarité qui intervient à des déformations extrêmement faibles. Cet effet de non linéarité apparaît pour des fractions en volume de charge ϕ qui correspondent au seuil de percolation. Elle s'accroît quand on augmente ϕ . Il existe une réversibilité partielle de cet effet, mais le retour à la valeur initiale nécessite un temps long à température ordinaire [42] ou de chauffer l'échantillon. On a déjà indiqué que l'apparition de cette non linéarité était associée à la fraction de volume de charge égale ou supérieure au seuil de percolation. Payne et Voet ont relié la chute du module dynamique G' à une destruction partielle du réseau de charges suite à une déformation de la matrice [43]. Il schématise différentes contributions au module à faible déformation ; il en répertorie trois :

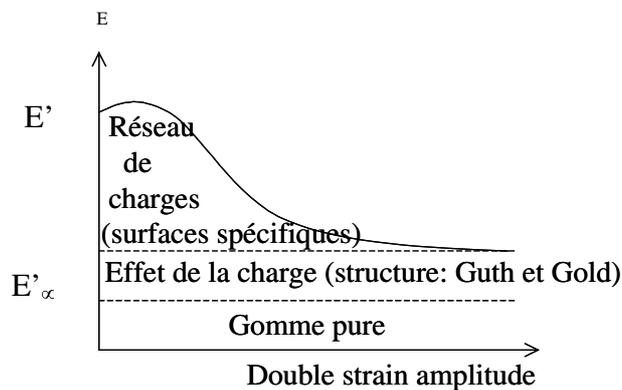


Figure 1-18 :Schématisation des différentes contributions au module et de la surface spécifique de la structure.

- l'une des contributions est due à la vulcanisation dans la gomme pure,
- une autre à la structure des charges, décrit par l'expression de Guth et Gold avec ϕ_{eff} ,
- enfin la troisième à la surface spécifique due au réseau de charges (interactions entre les agrégats de noir de carbone).

Aux plus grandes amplitudes de déformations, seules les deux premières contributions subsistent.

Modèle de Kraus

Parmi les différents modèles qui ont été proposés pour interpréter l'effet de non linéarité, celui du modèle de Kraus [17] est à détailler. L'effet Payne est considéré comme la rupture et la reformations continue du réseau d'agglomérat. Le taux de cassure R_b au sein du réseau est proportionnel au nombre de contacts entre les particules N_0 et à l'amplitude de déformation du réseau f_b .

$$R_b = k_b N f_b$$

Le taux de reformations R_m , est proportionnel au nombre de contacts rompus entre les particules N et à l'amplitude de déformation du réseau f_m . La chute du module serait donc due à la réduction du nombre de contact entre les charges.

$$R_m = k_m (N_0 - N) f_m$$

A l'équilibre le taux de reformation est égal au taux de rupture, ce qui permet d'accéder au taux de contact N :

$$N = \frac{N_0}{1 + \left(\frac{k_b f_b}{k_m f_m} \right)}$$

L'idée de départ est que la force de rappel du réseau de charge est due aux forces de Van der Waals entre particules d'agrégats différents. Entre deux particules sphériques de rayon « a » situé au plus près à une distance « δ », il existe un potentiel « V » dont la variation avec δ a l'allure donnée Figure 1-19, auquel correspond une force de rappel $F(\delta)$.

Pour deux agrégats séparés par une distance δ_0 , l'application d'une force σ va entraîner une variation de la distance $d\delta$ et une énergie élastique stockée $\cong (d\delta)^2 K_0$ où K_0 est la « constante de force » due aux interactions de Van der Waals. S'il y a N_0 contacts effectifs entre agrégats par unité de volume, Kraus obtient :

$$E'_0 - E'_\infty \cong 1/3 * 1/2 * N_0 * K_0 * R^2$$

où R est la distance entre centre d'agrégats. E'_0 est le module élastique à déformation nulle. On estime N_0 à partir de la fraction en volume de noir ϕ , de la surface spécifique S , de la distance qui sépare les agrégats δ , et de la structure, ce qui permet d'obtenir la relation :

$$E'_0 - E'_\infty \cong \phi^2 * S * \alpha^{0.57} * (2 + 18.5 \alpha^2 \phi^2)$$

Où α est le rapport du volume effectif occupé par un agrégat sur le volume de la charge contenu dans l'agrégat $\alpha = 2/\Pi * (1 + \rho DBP)$ et ρ la densité.

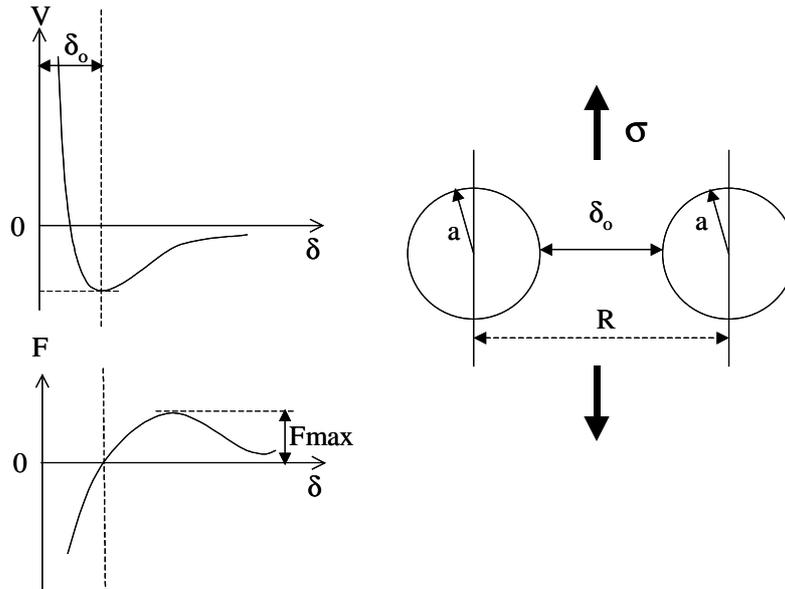


Figure 1-19 : Schéma du potentiel et de la force entre 2 agrégats de noir de carbone.

Il a aussi obtenu une relation entre E'' et $(E'_0 - E'_\infty)$. Ainsi Kraus a établi :

$$E'' - E''_\infty = Cste \cdot \epsilon_0^m \cdot (E'_0 - E'_\infty) / (1 + (\epsilon_0 / \epsilon_c)^{2m})$$

$$(E' - E'_\infty) / (E'_0 - E'_\infty) = 1 / (1 + (\epsilon_0 / \epsilon_c)^{2m})$$

avec :

- ϵ_0 l'amplitude maximale de la déformation sinusoïdale $\epsilon = \epsilon_0 \sin \omega t$,
- ϵ_c est la valeur de la déformation pour laquelle $(E' - E'_\infty) = 1/2(E'_0 - E'_\infty)$,
- E'' est l'excès de module de perte par rapport à la déformation infinie, ce qui correspond à la dissipation d'énergie associée à la rupture et à la reformation des liaisons
- m est un paramètre ajustable qui exprime la destruction des contacts avec l'amplitude de la déformation. m est proportionnel au nombre de cassures du réseau.

Hubert et Vigis [44] ont repris le modèle de Kraus en tenant également compte de la structure fractale des charges et du nombre de connections des chaînes sur ces particules. Wang [45] indique qu'il y a aussi libération de la gomme incluse lors de la rupture du réseau de charge. Dans le modèle de Maier et Göritz [41], les charges sont considérées comme des nœuds de réticulation. Le glissement des chaînes faiblement adsorbées à la surface du noir, sous l'effet de la traction ou de la température, induit une diminution du module G' . Ce modèle ne prend en compte que la gomme liée et pas la gomme occluse ni le mouvement des charges. Enfin Funt [46] considère lui que cette chute de G' provient d'un désenchevêtrement des chaînes polymères entre les parties « libres » et les parties liées aux charges.

L'effet Payne résulte donc à la fois de mécanisme d'agglomération/désagglomération des charges lors de faibles tractions mais aussi de l'interaction des chaînes polymères avec les charges (désorption, enchevêtrements...) qui est visible aux plus grandes déformations.

1.4.3 Effet Mullins

Les élastomères chargés ont une particularité dans leur comportement sous traction qui est la modification de la courbe de traction au moins lors des quatre premières courbes de tractions. Cette évolution est schématisée Figure 1-20.

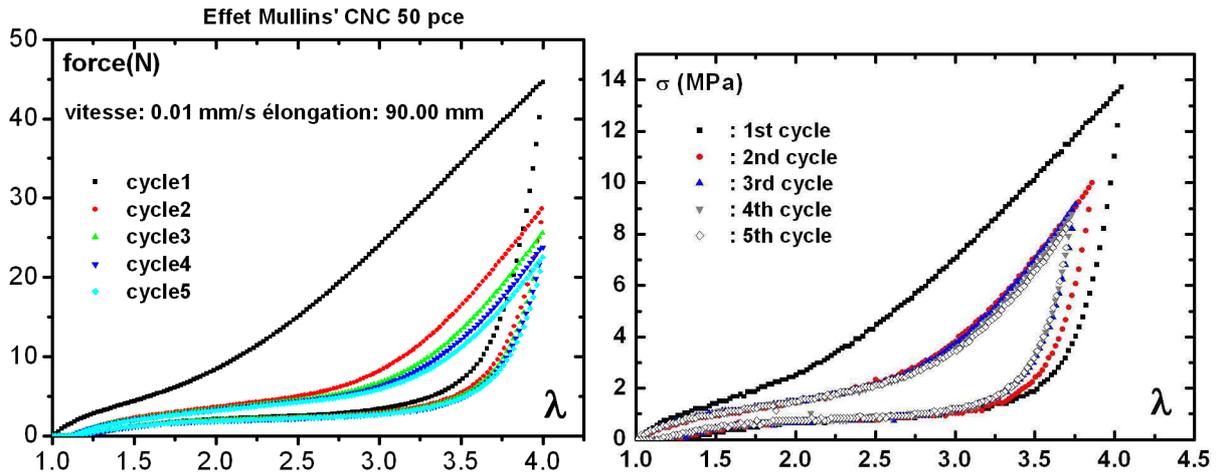


Figure 1-20 : Courbe contrainte élongation schématisant l'effet Mullins (à gauche sans chauffage entre les cycles et à droite avec chauffage entre les cycles pour un caoutchouc naturel chargé avec 50pce de noir de carbone).

Lors de la première traction on obtient la plus grande des courbes (phénomène irréversible car lors du premier cycles de nombreuses chaînes ou liaisons se rompent). La seconde traction montre une force nettement plus réduite. A partir de la 4^{ème} traction les courbes sont superposées les unes aux autres.

Les courbes de traction entre première et deuxième étirage, font apparaître une différence entre la surface de l'hystérèse. La différence d'aire entre les deux courbes, qui correspond à la modification du matériau, est l'hystérèse de Mullins. L'aire entre la courbe de deuxième traction et la courbe de deuxième rétraction évolue peu lors des cycles suivants (Elle se stabilise le plus souvent après le 4^{ème} cycle).

Si on chauffe l'échantillon ou si on le maintient au repos un temps long (Figure 1-20, droite), les courbes de tractions sont superposables à partir de la deuxième traction (Figure 1-20 à droite). L'effet Mullins est appelé adoucissement ou « Stress softening ». L'hystérèse dite répétable, est attribuée à des dissipations viscoélastiques lors de la déformation du matériau modifié par l'effet Mullins (cf chapitre3 §3.4.2.1) . Si on fait les 5 tractions d'affilée sans chauffer l'échantillon entre chaque traction, on obtient ce que l'on voit sur la Figure 1-20 à gauche. Après chauffage ou longue période de repos, l'échantillon ne recouvre pas sa longueur initiale, mais il recouvre le comportement du deuxième cycle en traction. Il ne s'agit donc pas d'une dégradation irréversible. L'aire entre la courbe de premier étirage et de première rétraction est l'hystérésis totale. L'hystérésis au cours des cycles suivants est constante. d'après Payne il y a une relation entre cet hystérésis (extrapolée pour les fortes extensions) et l'énergie de rupture. Au cours de déformations cycliques (essais de fatigue) l'élévation de la température est due à cet hystérésis.

Pour suivre la recouvrance de façon quantitative on peut considérer la variable réduite définie dans la Figure 1-21. Son évolution avec le temps de repos à différentes températures a été étudiée pour le SBR chargé [20].

Il s'avère que le comportement de recouvrance est très lent, même à 103°C il est de l'ordre d'une dizaine d'heures. A température ordinaire, ce temps est encore beaucoup plus long.

Un changement de conductivité est également associé à l'effet Mullins dans les chargés. Après déformation, la résistance au repos augmente et, pour obtenir le retour à sa valeur initiale, il faut un traitement thermique de quelques dizaines d'heures à 100°C dans le cas du SBR chargé avec 50pce de noir de carbone [21].

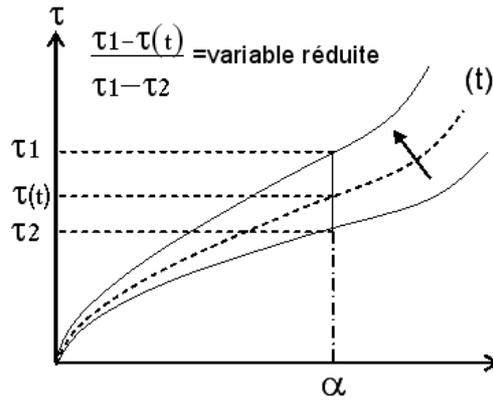


Figure 1-21 : Recouvrance de l'effet Mullins (définition de la variable réduite).

Modèles théoriques

L'abaissement de la contrainte subie au cours des toutes premières tractions a suscité de nombreux travaux et diverses controverses parmi les théoriciens des polymères.

Mullins attribue la non recouvrance à la réorganisation des agrégats et à leur réorientation. Mullins et Tobin [47], constatant la similarité entre la 2^{ème} traction et la traction d'un caoutchouc non chargé, postulent que le système est constitué d'une phase molle et d'une phase dure inextensible (où présentant une élongation réduite dans le modèle de Gent[48]). Les pertes sont imputées à des phénomènes visco-élastiques. Ces modèles biphasiques donnent globalement une bonne estimation de courbes de traction.

D'autre part, Hardwood, Mullins et Payne[49] estiment que la destruction et la reconstruction du réseau de noir de carbone au cours du cycle crée par elle-même une hystérèse spécifique.

Bueche [50] attribue l'effet Mullins à la rupture des chaînes reliant les agrégats de noir. Il estime la probabilité de rupture et montre qu'elle dépend de l'énergie de surface des agrégats, de la distance inter-particule et de la longueur de la chaîne. En supposant que les charges suivent la déformation de manière affine, la force subie par le réseau, étiré à λ' , dont une chaîne est cassée est :

$$F \left(\frac{\lambda'}{\lambda'_c} \right) = \frac{\gamma k T}{l} \frac{\lambda' / \lambda'_c}{\gamma + 1 - \gamma \lambda' / \lambda'_c}$$

où γ est une constante, et λ'_c est l'élongation de rupture (étirement complet de la chaîne). Enfin il calcule le nombre de chaînes qui se rompent au cours de la traction. L'accord avec les courbes de traction est relativement bon.

Dannenberg[51], prolongeant les travaux de Boonstra[52], explique l'effet Mullins par le glissement des chaînes sur les particules de noir de carbone. Une chaîne reliant deux agrégats et complètement étirée ne rompt pas tout de suite ; ses points d'ancrage sur le noir « glissent » sur la surface de façon à relaxer la contrainte. De manière théorique, on considère que les extrémités des chaînes sautent d'un site d'acrochage à l'autre suivant un processus stochastique régi par la loi d'Eyring (modèle de Rigbi[53]). Ces modèles n'ont pas été complètement confrontés aux expériences.

Ces multiples modèles tentent d'intégrer les différents phénomènes qui semblent survenir lors de l'effet Mullins ; malgré leur complexité, l'accord avec l'expérience est souvent bon. Mais aucune interprétation (rupture des chaînes, réarrangement) n'est à privilégier. Le point essentiel sur lequel elles concordent est que la présence des charges impose localement des élongations très fortes, à la limite de l'extensibilité des chaînes.

Références :

- [1] P.J. Flory, *J.Chem.Phys.*, **15** 397 (1947)
- [2] R.J. Gaylord, *J.Polym.Sci. Polym.Phys.Ed.*, **14** 1827 (1976)
- [3] W.L. Wu, *J.Polym.Sci. Polym. Phys. Ed.*, **16** 1671 (1978)
- [4] A. Kloczkowski, J.E. Mark, M.A. Sharaf et B. Erman, dans “*Synthesis, Characterization, and Theory of Polymeric Networks and Gels*”, p.227-241, Plenum Press, New York (1992).
- [5] R.J. Gaylord, *Polym. Lett. Ed.*, **13** 337 (1975)
- [6] S.Trablesi (thèse 2002)
- [7] E. Guth, *J. Appl. Phys.*, **16** 20 (1945) (payne)
- [8] E. Guth, O.Gold, *Phys. Rev.*, **53** 322 (1938) (payne)
- [9] F. Carmona, *An. Chim Fr.*, **13** 394 (1988) (percolation)
- [10] N. Probst, ch.8 dans “*Carbon Black*” 2nd Edition, (percolation) - J.B. Donnet, R.C. Bansal, M.J. Wang, ed. *Science and Technologie* (1993)
- [11] A.B.Davey, A.R.Payne, “*Rubber in Engineering Practice*”, Palmenton Publ., New York
- [12] A.I. Medalia, *Rubb. Chem. Technol.*, **51** 437 (1978) (payne)
- [13] *Colloque Internationnal du C.N.R.S. Obernai* (1975)
- [14] G. Kraus, Ed. “*Reinforcement of Elastomeres*”, Interscience (1965)
- [15] G. Kraus, *Adv. Polym.Sci.*, **8** 155 (1971)
- [16] G. Kraus, *Rub. Chem. Technol.*, **51** 297 (1978)
- [17] G. Kraus, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.* **39** 75 (1984)
- [18] A.I. Medalia, *Rubb. Chem. Technol.*, **60** 45 (1987)
- [19] A.N. Gent, Ed. “*Engineering with Rubber*”, Hanser, Munich, 1992
- [20] F. Bueche, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5** 271 (1961)
- [21] G. Kraus, C.W. Childers, K.W. Rollman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10** 229 (1966)
- [22] M. Rubinstein et S .Panyukov, *Macromolecules*, **35** 6670 (2002)
- [23] H.M. James et E.Guth, *J.Chem.Phys.*, **11** 455 (1943)
- [24] J.E. Mark et B. Erman, « *Rubberlike Elasticity. A Molecular Primer* », Wiley-Interscience, New York (1988)
- [25] L.R. G Treloar dans “*The physics of rubber elasticity*”, 3rd ed.Oxford: Clarendon Press (1975)
- [26] « *Science and Technology of Rubber* », p.7, édité par J.E.Mark, B.Erman et F.R.Eirich, Academic Press (1994)
- [27] E.M. Arruda et M.C. Boyce, *J. Mech. Phys. Solids*, **41** 389 (1993)
- [28] J.E. Mark, *Rubb. Chem. Technol.*, **48** 495 (1975)
- [29] B. Meissner, *Polymer*, **41** 7827 (2000)
- [30] M.-N. Bouchereau, *Génie Mécanique des Caoutchoucs*, APPOLOR, INPL (1997)
- [31] H. Serisawa et al., *Pol. J.*, **15**, 201 (1983) – A. Tressaud et al., 3rd int. Conf. On Carbon Black (2000) – J. B. Donnet, *Carbon*, **6**, 61 (1968)
- [32] P. Mele et al., *Polymer*, **43**, 5577 (2002)
- [33] N. Agarwal et al., *J. Coat. Technol.*, **71**, 61 (1999)
- [34] A.I. Medalia et al., *Rubb. Chemical Technol.*, **59**, 432 (1986) – A.R. Payne, *Rubb. Chemical Technol.*, **44**, 440 (1971) - W.M. Hess, *Rubb. Chemical Technol.*, **64**, 386 (1991)
- [35] A.I. Medalia, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 115 (1970)
- [36] A. Gessler et al., *Plastic and Rubb. Process.* **3**, **4**, 141 (1978)
- [37] L.L. Ban et al., *Colloq. Internat. du CNRS*, Edition du CNRS (1973)
- [38] G. Kraus, *Adv. Polym. Sci.*, **8**, 155 (1971)
- [39] N.K. Dutta et al., *Rubb. Chem. Technol.*, **2**, 260 (2001)
- [40] J. Berriot et al., *Europhysics Letters*, **64**, 50 (2003)
- [41] P.G. Maier et al., *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **49**, 18 (1996)
- [42] L. Chazeau et al., *Polym. Comp.*, **21**, 202 (2000)
- [43] A.R. Payne, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **6**, 368 (1962) – A. Voet, *Colloq. Internat. CNRS Obernai*, **247** (1975)
- [44] G. Hubert et al., *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **52**, 102 (1999)
- [45] M.J. Wang, *International Rubber Conference*, CNIT (1998)
- [46] J.M. Funt, *Rubb. Chem. Technol.*, **61**, 842 (1988)

- [47] L Mullins, N.R. Tobin, *3rd Rubber Tech. Conf.*, 397 (1956)
- [48] A.N. Gent, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **18**,1397-1406 (1974)
- [49] J.A.C. Hardwood, L. Mullins, A.R. Payne, *J. of the I.R.I.*, **1**, 17-27 (1967)
- [50] F. Bueche, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **5**, 15 271-281 (1961)
- [51] E.M. Dannenberg, trans. I.R.I., **42**, 26 (1966)
- [52] B.B. Boonstra, “*Reinforcement of Elastomers*”, chap. 16, Interscience (1965)
- [53] Z. Rigbi, *Adv. Polym. Sci.*, **36**, 21-68 (1980)

CHAPITRE 2

Chapitre 2 Matériaux et techniques employées	35
2.1 Familles de polymères (semi-cristallin, amorphes, élastomères)	35
2.1.1 Caoutchouc naturel : Structure chimique, isométrie, domaine de température	35
2.1.2 Nos élastomères synthétiques	36
2.2 Cristallisation et fusion des élastomères sous tension	38
2.2.1 Morphologie et dimensions caractéristiques	38
2.3 Système et techniques de caractérisation.....	47
2.3.1 La diffraction des rayons X appliquée à la mesure des taux de cristallinité	47
2.3.2 Résonance Magnétique Nucléaire	61
2.4 Conclusion	79

Chapitre 2 Matériaux et techniques employées

Dans ce chapitre nous présenterons les élastomères avec lesquels nous avons travaillé et nous donnerons leur composition. Nous verrons également les types de cristallites qui peuvent se former dans le matériau. Nous rappellerons enfin les notions de rayons X et de RMN utiles à la compréhension de la présente étude. En ce qui concerne les rayons X, dans un premier temps, nous ferons quelques rappels de cristallographie, puis nous expliquerons l'analyse d'un cliché de rayons X ; enfin nous expliquerons comment mesurer l'orientation, la taille et la quantité de cristallites dans un caoutchouc sous tension. Pour la RMN, nous décrirons d'abord comment le profil d'un spectre de RMN du deutérium permet d'analyser les mouvements moléculaires dans les milieux fluides anisotropes, puis l'importance de la nature ou de la quantité de solvant introduite dans le caoutchouc.

Ce chapitre n'est pas un exposé complet des concepts de base des rayons X ni de la RMN. Pour un traitement détaillé, nous renvoyons le lecteur aux références [1], [2] et [3] par exemple.

2.1 Familles de polymères (semi-cristallin, amorphes, élastomères)

En 2000 la production de caoutchouc naturel a été de 6.9 millions de tonnes, alors que sa consommation est de 7.3 millions de tonnes. La proportion de caoutchouc naturel dans la consommation des élastomères est passée au dessus de 40% par rapport aux caoutchoucs synthétiques.

2.1.1 Caoutchouc naturel : Structure chimique, isométrie, domaine de température

Le caoutchouc naturel (noté CN par la suite) ou polyisoprène 1,4 cis dont la formule générale est $(C_5H_8)_n$, fait partie de la famille des diènes. Il peut être récolté à partir de la sève de l'hévéa, mais il peut aussi être synthétisé par le procédé de polymérisation Ziegler-Natta, à partir d'hydrocarbures insaturés.



Dans le cas de la récolte du caoutchouc naturel, une entaille est effectuée dans l'écorce de l'hévéa, le latex exsude de l'entaille faite dans l'arbre. Il est ensuite filtré, dilué à l'eau et traité avec de l'acide formique ou acétique pour faire coaguler les particules de caoutchouc en suspension (sous forme de globules de diamètre moyen $0.5\mu\text{m}$). Il est enfin pressuré entre des rouleaux et séché à l'air.

Il existe plusieurs types d'Hévéa, la provenance de l'arbre conditionnant la masse moléculaire des chaînes de caoutchouc, la conformation de ses chaînes et les défauts de motif.

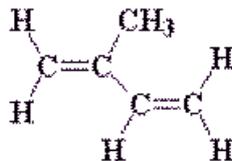


Figure 2-1 : l'isoprène présente des double liaisons

Ses propriétés physico-chimiques sont une conséquence directe de la conformation spatiale des molécules. Les défauts peuvent être une entrave à la cristallisation.

Les monomères qui composent cette macromolécule présentent une double liaison (Figure 2-1). Lorsque la double liaison $C=C$ s'ouvre, la liaison ainsi libérée permet soit la vulcanisation du matériau (il se crée alors un pontage entre chaînes polymères), soit son oxydation (particulièrement sous l'effet de la lumière), entraînant ainsi la détérioration de ses propriétés mécaniques. Depuis différents systèmes de vulcanisation ont été essayés, mais ce sont les systèmes contenant du soufre qui donnent la meilleure résistance mécanique. Dans les élastomères, le squelette de la chaîne est formé de carbones simplement ou doublement liés, l'énergie de ces liaisons étant supérieure à celle d'une liaison entre deux soufres. Si la chaîne subit une surtension locale la liaison pontale cède sans provoquer la rupture de la chaîne de polymère. La vulcanisation au soufre implique la présence de double liaisons dans les monomères, sensibles à l'attaque d'ozone et d'oxygène mais grâce aux antioxydants, le bilan reste positif.

2.1.2 Nos élastomères synthétiques

Un pneumatique est composé de différentes couches de caoutchoucs, dont certains sont synthétiques, et qui présentent chacun des propriétés particulières.

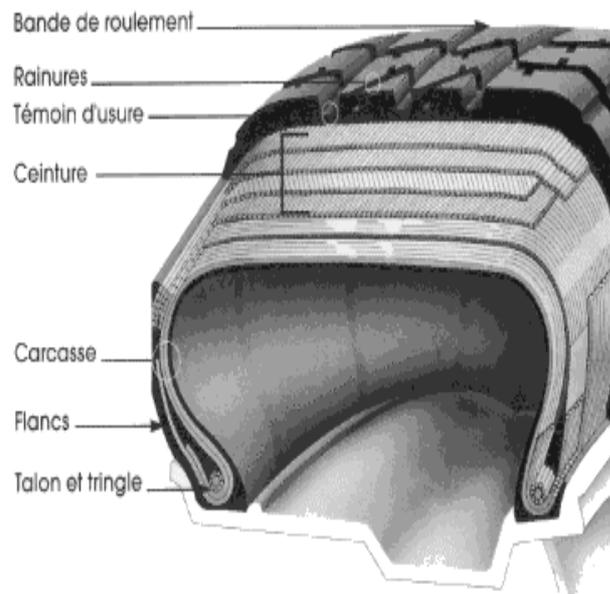


Figure 2-2: Coupe de pneumatique

Voici les principaux élastomères synthétiques semi-cristallins (dont certains entrent dans la composition du pneumatique), que nous avons étudiés et leurs applications dans l'industrie: le polyisoprène synthétique, le polybutadiène (cis et trans), l'isobutylène, le polychloroprène.

Le polyisoprène synthétique nous a intéressé car il est directement comparable au caoutchouc naturel, même s'il ne contient que 92% de conformation cis au lieu de 99.8% pour le naturel (à la limite de détection). Il cristallise donc moins bien sous tension. Ses propriétés sont les suivantes : il supporte bien la contrainte de traction, a une bonne tenue à l'abrasion, résiste au déchirement, il absorbe les chocs et permet l'atténuation des vibrations. Mais comme le caoutchouc naturel, il résiste mal à la lumière, à l'ozone et à la chaleur. Il n'a aucune résistance aux huiles et fuels.

Ce caoutchouc est utilisé pour les pneumatiques, les suspensions antivibratoires, supports élastiques, tubes, tuyaux, bandes transporteuses ou rouleaux.

Le polybutadiène (PB) : Le 1,4-cis-polybutadiène est le principal concurrent du caoutchouc naturel car il lui est très similaire, par sa tenue à l'abrasion, sa bonne absorption des chocs et la capacité qu'il a de diminuer les vibrations. Par ailleurs, il est intéressant pour les applications aux basses températures. Le

1,4-trans-polybutadiène (PB) est un thermoplastique dont la température de fusion est 140°C. A basse température le PB trans et le PB cis cristallisent plus vite que le CN; par contre, à haute température (à $T > 20^\circ\text{C}$) et sous tension, le CN cristallise plus rapidement. Le PB a une mauvaise résistance à la lumière, à l'ozone et à la chaleur. Il a aussi une moins bonne tenue à la contrainte que le caoutchouc naturel.

Ce caoutchouc est utilisé pour les ceintures, durites, joints. D'autres pièces automobiles sont faites en polybutadiène, parce qu'il reste stable aux basses températures.

Le butyle est un copolymère de butadiène et d'isoprène. Ses qualités sont une très bonne résistance aux intempéries, à la chaleur, au froid, acides dilués, aux bases et aux acides forts, aux diélectriques. Mais son principal intérêt est sa très bonne imperméabilité aux gaz. Cet élastomère est peu élastique, et ne résiste ni aux huiles ni aux fuels. Le butyle est souvent utilisé comme matériau isolant dans les câbles. Ses autres applications concernent les tuyaux pour vapeur, eau chaude et surchauffée, pour gaz.

Le butyle que nous avons étudié est apparu non cristallin aux rayons X. Après analyse par DSC rien n'est apparu. Sa température de transition vitreuse est -65°C . Sa cristallinité est inférieure à 10%, et elle a très peu d'effet. On obtient un hystérèse à petites déformations (effet Payne). Au contraire à grandes déformations il n'y a pas d'hystérésis et on ne voit pas de cristallisation au rayons X.

Le chloroprène a de bonnes propriétés dynamiques (élasticité et flexion), et mécaniques ; il supporte bien le vieillissement (ozone, chaleur). C'est un matériau ininflammable, apprécié pour sa grande stabilité. Ses points négatifs sont une mauvaise résistance aux solvants aromatiques et aux cétones. Il est utilisé pour des applications mécaniques : bandes transporteuses, rouleaux, courroies trapézoïdales, joints, profilés d'étanchéité (bâtiment - fenêtres).

Un des problèmes qui nous a préoccupé est de savoir pourquoi la cristallisation au repos est très rapide pour le polybutadiène 1,4 trans et le polybutadiène 1,4 cis alors qu'elle est très lente pour le butyle et le polyisoprène 1,4 cis. Par contre, sous tension, la cristallisation est très lente et faible pour le polybutadiène 1,4 trans et le polybutadiène 1,4 cis alors qu'elle est instantanée et importante pour le butyle et le polyisoprène 1,4 cis. Sachant que le polyisoprène cristallise quand les chaînes sont parallèles alors que le PB cristallisent en chaînes repliées.

La composition chimique des caoutchoucs étudiés présente une spécificité qui est le taux de soufre introduit comme agent de réticulation et la quantité en charge de noir de carbone. Les autres ingrédients restent inchangés en général. Lors de notre étude, nous précisons pour chaque cas la valeur de ces variables. La quantité en soufre la plus courante dans nos études est 1.2g de soufre pour 100g de caoutchouc.

Le caoutchouc, qu'il soit naturel ou synthétique, s'utilise presque exclusivement mélangé à d'autres ingrédients :

- des charges renforçantes ou non, la principale étant le noir de carbone (d'où la couleur des produits en caoutchouc)
- des huiles, aussi appelées plastifiants (non précisé dans nos échantillons)
- des agents de protection, contre les UV ou la lumière par exemple
- des produits servant à la vulcanisation (soufre, oxyde de zinc, accélérateurs, peroxydes, etc.)
- des produits divers tels que des colorants, des agents gonflants, des produits anti-feu, etc.(non précisé dans nos échantillons)

2.2 Cristallisation et fusion des élastomères sous tension

Les polymères semi-cristallins possèdent des propriétés mécaniques intéressantes du fait de leur microhétérogénéité. En revanche leurs propriétés optiques sont médiocres car la morphologie du polymère provoque la diffusion de la lumière.

Le phénomène de cristallisation dans les polymères est complexe du fait de la présence de longues chaînes moléculaires qui induit une échelle de dimensions qui va de la dizaine de nanomètre (cristallites sous formes de lamelles) jusqu'au micromètre (assemblage de cristallites sous formes de sphérolites). A l'intérieur des sphérolites, les lamelles sont séparées par des fractions de polymère resté à l'état amorphe. Ainsi, même lorsque les sphérolites envahissent le matériau dans sa totalité par un mécanisme de croissance, le taux de cristallinité χ n'atteint jamais l'unité.

Dans un premier temps nous décrirons la morphologie rencontrée dans les polymères semi cristallins.

Dans un deuxième temps nous verrons le phénomène de cristallisation à un niveau microscopique : la germination et la croissance. Puis nous verrons enfin le processus de fusion.

Nous chercherons l'influence que peut avoir la structure moléculaire sur la température de fusion des matériaux polymères.

APTITUDE DES POLYMERES A CRISTALLISER

L'aptitude des polymères à cristalliser est favorisée par :

- La simplicité structurale de l'unité de répétition (exemple : polyéthylène). La symétrie associée à des interactions intermoléculaires fortes. Mais ce n'est pas une condition suffisante (exemple : polyisobutylène).
- L'étirage peut aider la cristallisation
- Le taux élevé de réticulation peut aussi limiter la cristallisation.
- Une flexibilité importante des chaînes abaisse la température de cristallisation.

La caractérisation de l'état obtenu après cristallisation est difficile, du fait de la large gamme de dimensions caractéristiques présentes. Un certain nombre de techniques complémentaires sont nécessaires selon l'information que l'on désire obtenir : la taille des cristallites ou des sphérolites, le taux de cristallinité, leur orientation... Parmi les techniques les plus employées, on peut noter :

- microscopie optique
- microscopie électronique et à force atomique
- la calorimétrie
- la spectroscopie IR ou Raman
- la diffusion de rayons X aux grands et en petits angles
- la RMN

2.2.1 Morphologie et dimensions caractéristiques

Un cristal est une structure ordonnée tridimensionnelle. La nature du réseau dépend de l'interaction des atomes qui le constituent.

Les liaisons ioniques, hydrogène et de Van der Waals sont des liaisons à caractère électrostatique plus ou moins orientées. Les ions et les molécules se placent dans le cristal de manière à minimiser le niveau d'énergie potentielle par leur position et leur orientation. Dans le polymère l'énergie d'interaction entre chaînes est d'un ordre de grandeur inférieur à celui de l'énergie de rotation interne des chaînes. Il en résulte que les chaînes peuvent être considérées comme isolées car leur conformation est celle d'une chaîne isolée.

On définit trois principes pour l'arrangement des macromolécules dans un cristal :

- l'axe cristallographique correspond à l'axe de la molécule (souvent appelé *c* par convention), les motifs de répétition occupent des positions géométriques équivalentes dans le cristal.
- la conformation est proche de celle qu'aurait une chaîne isolée dans son état énergétique potentiel minimal. La compacité du réseau détermine la conformation de la chaîne.
- Les distances interchaînes sont voisines des distances que l'on observe entre petites molécules.

Naturellement, pour qu'un cristal de polymère puisse se former il faut que les chaînes puissent s'assembler de façon régulière et compacte. La situation favorable est donc donnée par des chaînes linéaires et symétriques. Les interactions interchaînes de type polaire, hydrogène stabilisent la structure et augmentent la température de fusion.

Si une chaîne de polymère possède des groupes latéraux portés par des carbones asymétriques, seuls les formes régulières syndiotactiques et isotactiques formeront des cristaux (la forme atactique peut cependant cristalliser si les groupes substitués sont de faibles encombrement).

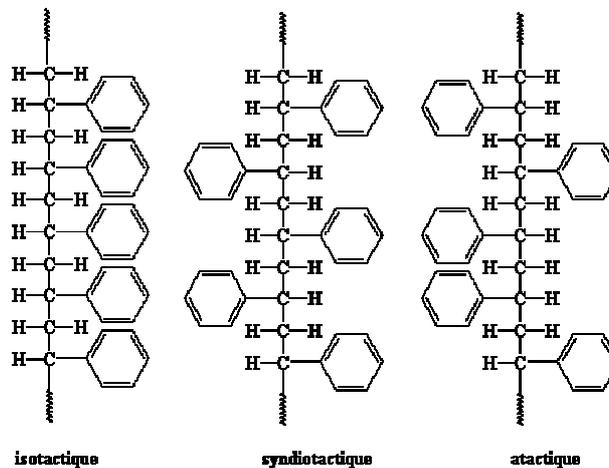


Figure 2-3 : Illustration de chaînes « isotactique », « syndiotactique » et « atactique ».

Structure cristalline du caoutchouc naturel

Le caoutchouc naturel a une structure cristalline monoclinique $P2_1/a$, identifiée par C.W. Bunn en 1942 [4]. L'angle β vaut 92° dans le groupe d'espace monoclinique. L'axe des chaînes correspond à l'axe *c* par convention. En 1975 Benedetti, Corradini et Pedone [5], étudient le désordre statistique dans l'agencement des chaînes (étudié auparavant par Nyburg en 1954) ; dans ce modèle on considère le polyisoprène comme un orthorhombique $Pbca$.

Les paramètres de la maille sont : $a = 1,246$ nm, $b = 0,889$ nm, $c = 0,81$ nm (mesures effectuées par Nyburg [6] à basse température). Ces paramètres de maille augmentent d'environ 1% quand la température passe de -40°C à 20°C .

Un cristal de polyisoprène est composé de quatre chaînes, dont deux ont les groupements méthyles orientés vers le haut et les deux autres ont les groupements méthyles orientés vers le bas. Les chaînes dans un cristal se présentent comme ci-dessous :

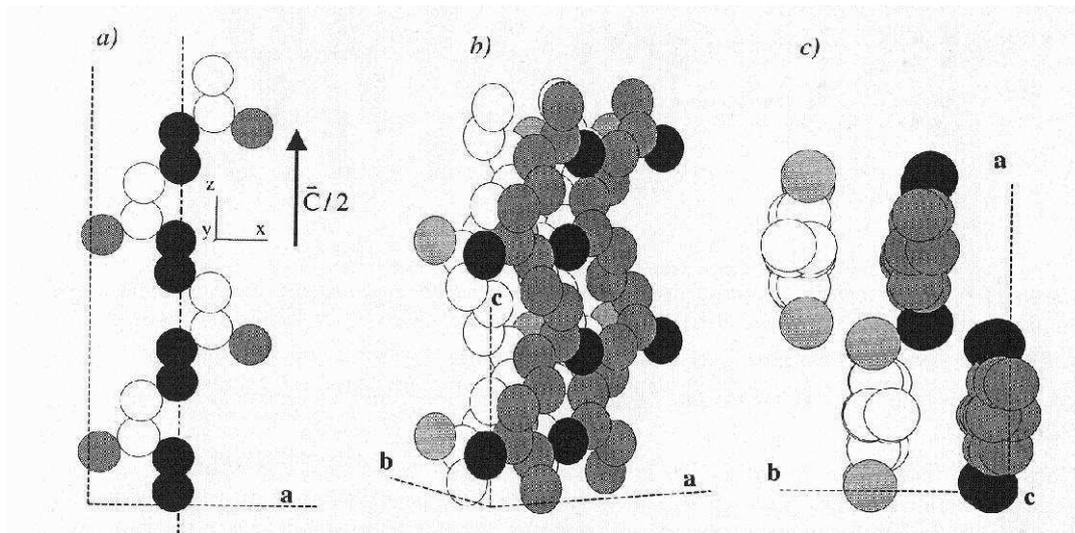


Figure 2-4 : a) Chaîne de polyisoprène (sphère noire : simple liaison entre 2 carbone, sphère blanche : double liaison, sphère grise : groupe méthyle), b) et c) Empaquetage des chaînes dans la maille cristalline.

Dans notre travail nous avons utilisé les taches de Bragg correspondant aux réflexions des plans réticulaires d'indices (200) et (120). On aurait aussi pu utiliser la tache de Bragg correspondant aux réflexions (002), mais cela suppose d'incliner l'échantillon. Sur le schéma ci-dessous on peut voir les plans réticulaires correspondants aux réflexions (200) et (120) (voir paragraphe I.4.1).

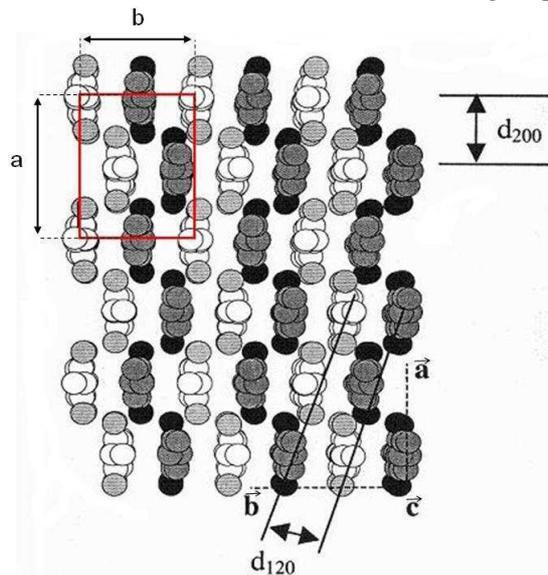


Figure 2-5 : Représentation des chaînes dans le plan (a, b), avec c l'axe de traction et l'axe des chaînes. En haut à gauche représentation d'une maille élémentaire avec les paramètres de maille a et b. Positions des plans réticulaires (200) et (120).

Les plans (120) forment un angle de 92° avec l'axe b. Ces réflexions vont nous donner des informations sur la quantité de cristallites dans ce matériau (voir la partie taux de cristallinité). On peut remarquer que les plans (200) sont associés à une alternance régulière de chaînes « méthyles vers le haut » et « méthyles vers le bas » : cela peut correspondre à des plans de repliements. La réflexion (002) correspond à des plans perpendiculaires à l'axe des chaînes. Cette tache de Bragg permet d'avoir accès à la taille des cristallites dans la direction de traction.

Morphologie des polymères semi cristallins

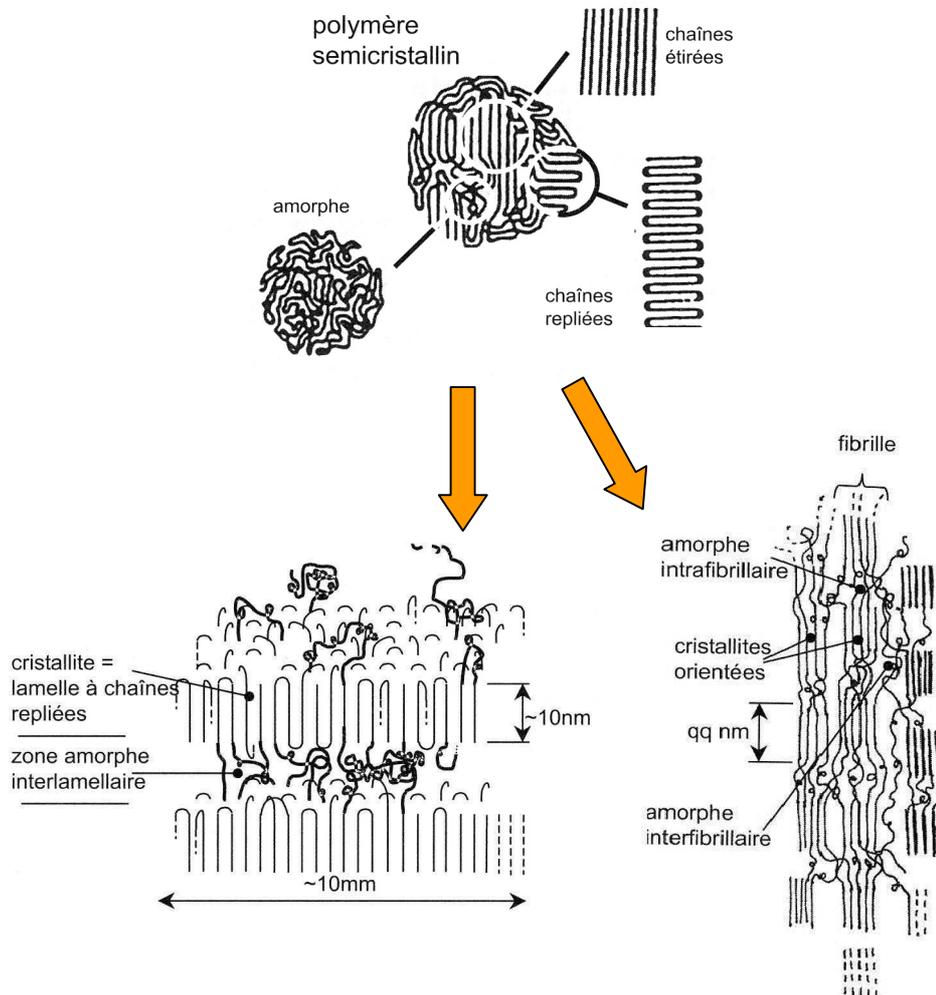


Figure 2-6 : en haut : Les différents modes d'organisation (schématique) des chaînes dans un polymère partiellement cristallisé. En bas : Détail de l'arrangement des chaînes dans un polymère partiellement cristallisé, (gauche) un modèle de cristallites à partir de chaînes repliées, (droite) un modèle de cristallites à partir de chaînes étirées.

Les différents modes d'organisation des chaînes dans un polymère partiellement cristallisé ont été étudiés par diffraction de rayons X [7] aux petits angles et par microscopie électronique par transmission (TEM) [8][9][10][11][12][13] entre autre, dans le but de déterminer le type d'arrangement cristallin qui se formait (lamellaire, fibrilles, sphérolites).

La cristallisation des polymères est complexe car elle nécessite la mobilité des chaînes macromoléculaires. La cristallisation peut donc se produire à la suite :

- d'une contrainte mécanique (induite par étirage) [9][10][13]
- d'un traitement thermique (à partir d'une solution diluée) [10][11][13]

Chaque mode conduit à une morphologie particulière.

Dans le cas d'un élastomère tel que le cis-polyisoprène, la cristallisation d'un échantillon non déformé est de type lamellaire (morphologie sphérolitique [14]). L'application d'une traction conduit à la diminution de l'extension latérale des lamelles et à l'augmentation de leur épaisseur [9][10][13][7]. Yeh [7] et Philips [12] ont suggéré l'existence d'une transformation progressive lamellaire/fibrille au

voisinage de la température de fusion de l'isotrope. S. Trabelsi a établi que les cristallites étaient fibrillaires au dessus de $\lambda=3$.

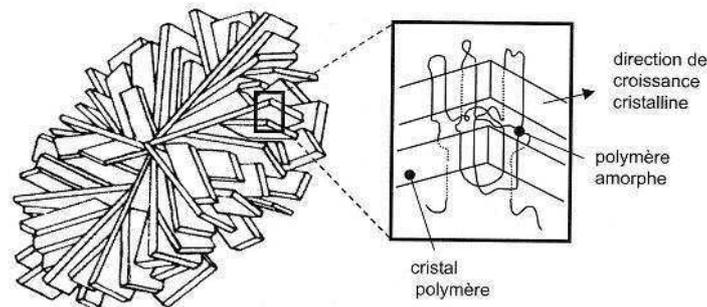


Figure 2-7 : Morphologie sphérolitique.

La cristallisation peut être induite par la déformation, en général les cristaux qui se développent sont des micelles frangées. Dans le cas du polyisoprène étiré une structure un peu particulière appelée « shish-kebab » se développe (Figure 2-8) dans certains cas. C'est une structure constituée à la fois de fibrilles et de chaînes repliées [15].

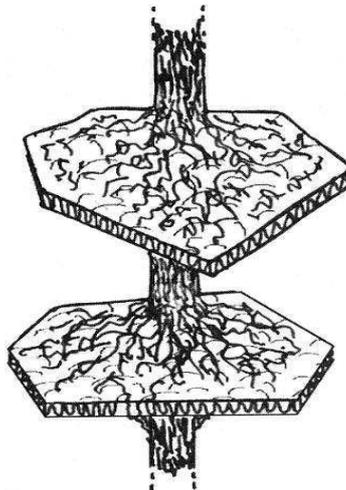


Figure 2-8 : Structure particulière « shish-kebab » obtenue après cristallisation sous déformation.

Les études cinétiques confirment le passage d'une croissance lamellaire à fibrillaire des cristallites (voir calcul d'Avrami).

Etude Thermodynamique : Cristallisation des élastomères sous tension

La structure même des chaînes macromoléculaires ajoute des paramètres dont il faut tenir compte lors de la cristallisation :

- une même chaîne peut appartenir à la phase amorphe et à plusieurs cristallites,
- les cristallites peuvent être constituées de chaînes repliées
- les cristallites présentent des propriétés anisotropes.

Cela a plusieurs conséquences :

- l'énergie de surface $S_e\sigma_e$ est très supérieure à l'énergie de surface $S\sigma$,
- la croissance des lamelles à chaînes repliées ne peut s'effectuer que dans deux dimensions et l'augmentation de l'épaisseur des lamelles est un processus complexe et difficile.

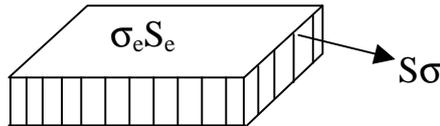


Figure 2-9 : Aspect anisotrope de l'énergie de surface des cristallites de polymères.

Les cristaux se développent à partir des germes par apport de segments de macromolécules sur les faces latérales. Cela signifie que l'épaisseur initiale est sensiblement conservée en régime isotherme.

Germination primaire

Sous l'effet de variations thermiques quelques domaines organisés ont une probabilité non nulle de se former. Le germe cristallin ainsi formé peut soit se développer, soit disparaître spontanément, cela dépend du bilan énergétique résultant (il est conditionné par la température). On note :

- σ = énergie libre d'interface cristal/liquide par unité de surface.
- Δg = enthalpie libre de fusion (passage du cristal vers le liquide) par unité de volume.

La taille critique du germe est atteinte lorsque le bilan énergétique du processus de croissance devient négatif. Son épaisseur l^* et sa largeur d^* vérifient alors :

$$\left. \frac{\partial G}{\partial l} \right|_{l^*} = \left. \frac{\partial G}{\partial d} \right|_{d^*} = 0$$

où G est l'énergie libre du système.

Or : $\Delta G(l, d) = -\Delta g \cdot l d^2 + 2\sigma_e \cdot d^2 + 4\sigma \cdot l d$

On obtient : $l^* = \frac{4\sigma_e}{\Delta g}$ et $d^* = \frac{4\sigma}{\Delta g}$, ce qui peut s'écrire sous la forme : $l^* = \frac{4\sigma_e T_f}{\Delta h_f \Delta T}$.

Si la température de cristallisation augmente, la surfusion ΔT diminue, et l'épaisseur des lamelles augmente.

En cas de faible surfusion, ce bilan détermine le mécanisme de croissance du germe. La situation favorable est la croissance par dépôt de segments sur une marche déjà formée sur une face latérale de lamelle. Quand une marche est complète, un segment isolé se dépose sur la surface mais cette étape est défavorable énergétiquement : il faut nécessairement qu'il y ait le dépôt simultané de plusieurs segments adjacents. La cinétique de la croissance sur chacune des faces du germe détermine la géométrie finale de la cristallite.

Cristallinité à l'équilibre :

Le degré de cristallinité χ , l'amplitude de la force, ou la température de fusion T_f ont été étudiés dès 1947 par Flory [16]. Dans son modèle, les cristallites se présentent sous forme de fibrilles orientées selon l'axe de traction. Depuis de nombreux auteurs tels que Alexander [18] et Nyberg [17] se sont penchés sur le taux de cristallinité en fonction du taux d'extension (statique). La synthèse des résultats montre que le taux de cristallinité maximum atteint à $\lambda=9$ est de l'ordre de 30% et que celui-ci varie linéairement avec le taux d'extension (Voir figure 6 référence [18]).

Le degré de cristallinité à l'équilibre est une fonction du taux d'extension et de la température de cristallisation:

$$\chi = 1 - \left[\frac{\frac{3}{2} - \varphi(\lambda)}{\frac{3}{2} - \theta(T)} \right] \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi(\lambda) = \lambda \left[\frac{6}{\pi m} \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{m} \left[\frac{\lambda^2}{2} + \frac{1}{\lambda} \right] \\ \theta(T) = -\frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f^0} \right] \end{array} \right.$$

T_f^0 est la température de fusion des cristallites dans le fondu isotrope, $\Delta H = 4,8$ kJ/mol est l'enthalpie de fusion des cristallites, m est le nombre de segments statistique entre deux nœuds de réticulation.

Le degré de cristallinité à l'équilibre : donné par Flory est une fonction de la force f et de l'élongation :

$$\chi = \frac{f_0 - f}{f_0 \left[\frac{6m}{\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right]^{-1} - f}$$

f_0 est la force appliquée avant le début de la cristallisation et m le nombre de segments statistiques entre deux nœuds de réticulation.

Relaxation de la force : en fonction du degré de cristallisation

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_e = \frac{\rho RT}{M_n (1 - \chi)} \left[\left[\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right] - \left[\frac{6}{\pi m} \right]^{\frac{1}{2}} \chi \right]$$

F étant l'énergie libre.

Modèle d'Avrami

Si on considère un germe initialement de forme sphérique, dont la vitesse de croissance est u , son volume en fonction du temps s'écrit : $v_p = \frac{4}{3} \pi [u(t - \tau)]^3$ où τ est la date de germination.

Le volume de la phase cristallisée v_c obéit à la relation suivante :

$$\frac{dv_c}{dt} = v_{liq} v_p I$$

Où I est la constante de vitesse de la réaction de formation des germes : $I = \frac{dN}{dt}$ où N est le nombre de germes dans le matériau.

Ce qui nous permet d'obtenir la fraction cristalline X :

$$X = \frac{v_c}{v_{liq}} = \int_0^t v_p I d\tau$$

Après développement, on trouve la loi d'évolution de X en fonction du temps :

$$1 - X(t) = \exp(-Kt^n)$$

C'est l'équation d'Avrami, où K est une constante et n un exposant critique caractéristique du mécanisme de cristallisation (homogène ou hétérogène), appelé exposant d'Avrami.

Fusion des polymères semi cristallins

Flory a calculé la température de fusion T_f en fonction du taux d'extension et du taux de réticulation de l'échantillon [16], en supposant que les cristallites se développent uniquement dans la direction de la traction. On ne peut donc pas déterminer la température de fusion de l'isotrope ($\lambda=1$) par le biais de cette formule. Son expression est donnée par la relation :

$$\frac{1}{T_f^0} - \frac{1}{T_f} = \frac{R}{\Delta H_n} \left[\left[\frac{6}{\pi m} \right]^{\frac{1}{2}} \lambda - \frac{\lambda^2}{2m} - \frac{1}{\lambda m} \right]$$

Il faut noter que les températures de fusion déterminées par la relation ci-dessus surestiment aux faibles extensions [19] et sous-estiment aux fortes extensions les données expérimentales (de Gent par exemple [22]). Krigbaum et Roe ont établi une autre relation entre la température de fusion et la déformation appliquée, dans laquelle T_f et T_f^0 convergent pour $\lambda=1$ [20]. Ils ont néanmoins conclu que la relation établie par Flory présentait un meilleur ajustement aux fortes déformations [21].

D'autres modèles ont été proposés par Gaylord ou Smith. Smith [23] s'est intéressé au modèle de Flory en tenant compte du degré d'orientation des cristallites, tandis que Gaylord a essayé d'établir la morphologie des cristallites en fonction de l'arrangement moléculaire (fibres ou lamelles).

La corrélation entre la structure et la température de fusion se détermine par la thermodynamique. L'énergie libre du système s'écrit : $G = H - TS$, où H et S sont respectivement l'enthalpie et l'entropie du système. Au point de fusion T_f l'énergie libre de la partie cristalline G_c est égale à celle de la partie amorphe G_a , et la variation de l'énergie libre due à la fusion est nulle :

$$\Delta G_f^0 = 0 = \Delta H_f^0 - T \Delta S_f^0 \text{ d'où } T_f = \left(\frac{\Delta H_f^0}{\Delta S_f^0} \right)$$

Avec ΔH_f^0 la variation d'enthalpie due à la différence entre les interactions intermoléculaires qui s'exercent dans la partie cristalline et la partie amorphe et ΔS_f^0 la variation d'entropie due à la variation du nombre de conformations des chaînes dans l'état fondu et cristallin.

Relation de Gibbs-Thomson

Les cristaux formés ont une dimension finie et une épaisseur l . Gibbs et Thomson [24][25] ont établi une équation qui relie la température de fusion T_f des cristallites à l'épaisseur des lamelles dans un système non étiré. Il serait intéressant de l'appliquer à la fusion des cristallites dans un système étiré (avec T_f qui dépend de λ) via l'équation de Flory ou de Smith.

$$T_f = T_f^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta H_f^0} \right)$$

où T_f^0 est la température de fusion d'un cristal infini dans le fondu isotrope, σ_e est l'énergie de surface à l'équilibre et ΔH_f^0 est l'enthalpie de fusion.

Cette relation permet de déterminer la température de fusion T_f^0 des polymères cristallins à partir d'un fondu isotrope et la valeur de l'énergie de surface σ_e (en traçant T_f en fonction de $1/l$). La valeur à l'origine donne T_f^0 et la pente permet de calculer σ_e .

Equation d'Hoffman : Température de cristallisation T_c et température de fusion T_f

Les cristallites fondent lors que la température devient supérieure à la température à laquelle ils ont été formés (température de cristallisation $T_c(l)$ de cristaux d'épaisseur l). On appelle T_f cette température de fusion. La présence d'interfaces entre le cristal et le polymère amorphe, donc la taille du cristal, va conditionner la température de fusion T_f des cristallites du polymère. Donc T_f est inférieure à la température d'équilibre T_f^0 mais supérieure à la température de cristallisation T_c .

La température de fusion d'une cristallite d'épaisseur l s'écrit [24][25]:

$$T_f = T_f^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta h_f l} \right)$$

La formule de Thomson montre que la température de fusion décroît si l'épaisseur des lamelles diminue (les cristallites de faible épaisseur fondent à plus basse température).

Il a été déterminé expérimentalement la température d'équilibre cristal/liquide, en traçant la température de fusion en fonction de la température de cristallisation (maximum). Par extrapolation on obtient T_f^0 , quand ces deux températures sont égales (ce qui correspond à une épaisseur de lamelle l infinie). Exemple du polyisoprène ci-dessous :

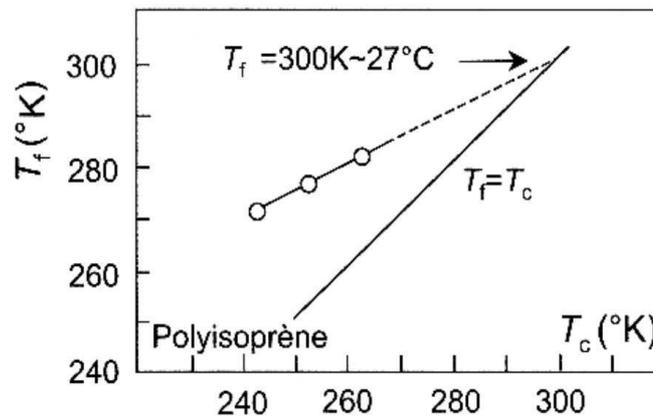


Figure 2-10 : Détermination de la température de fusion du cristal supposé parfait et de taille infinie : en trait plein, droite $T_f=T_c$, égalité valide pour un cristal parfait et infini, symboles ouverts : T_f et T_c pour différentes tailles de cristaux. L'intersection des deux droites donne la température d'équilibre cristal/liquide.

Hoffman dit que l'épaisseur des cristallites est une fonction de la surfusion $\Delta T = T_f - T_c$. L'épaisseur est donnée par la relation :

$$l_c^* = \left(\frac{2\sigma_e T_f}{(T_f - T_c) \Delta H_f^0} \right) + C_2$$

$l_c = \gamma l_c^*$ ou l_c^* est la taille critique du cristal.

En combinant l'équation de Gibbs-Thomson et celle de l_c , on obtient l'équation d'Hoffman [26][27] qui lie la température de fusion à la température de cristallisation :

$$T_f = T_f^0 \left[1 - \frac{1}{\gamma} \left[\frac{T_f^0 - T_c}{T_f^0} \right] \left[\frac{1}{1 + \frac{C_2 \Delta H_f^0 (T_f^0 - T_c)}{2 \sigma_e T_f^0}} \right] \right] \quad (\text{Hoffman})$$

Avec C_2 une constante.

2.3 Système et techniques de caractérisation

Un paramètre essentiel à déterminer est le taux de cristallinité en masse X_m ou en volume V_x . Le taux de cristallinité en masse est le rapport :

$$X_m = \frac{\text{MasseDePhaseCristalline}}{\text{MasseTotale}}$$

Différentes techniques peuvent être utilisées, basées sur les propriétés respectives de la phase cristallisée et de la phase amorphe.

Les plus couramment employées sont :

- mesures calorimétriques (capacité et conductivité thermiques)
- mesure de masse volumique
- diffraction des rayons X
- mesure de module d'élasticité dynamique
- méthodes optiques : spectre d'absorption IR, diffusion Raman, Résonance Magnétique Nucléaire

Nous décrirons deux d'entre elles :

- la diffraction des rayons X (nous étudierons la partie cristalline du polymère)
- la Résonance Magnétique Nucléaire (nous étudierons la partie fondue du polymère).

2.3.1 La diffraction des rayons X appliquée à la mesure des taux de cristallinité

2.3.1.1 Diffraction par les zones cristallines [28]

Comme nous l'avons vu précédemment, un polymère semi-cristallin est constitué de cristallites dispersées dans une matrice amorphe. Chacune de ces deux phases donne un signal de diffraction particulier qu'il convient d'isoler. Chaque cristallite peut être partitionné en famille de plans parallèles et équidistants, repérés par les indices de Miller (h, k, l). Les photons X ne peuvent se réfléchir sur ces plans que s'ils satisfont à la relation de Bragg:

$$2 d_{h,k,l} \sin\theta = n\lambda$$

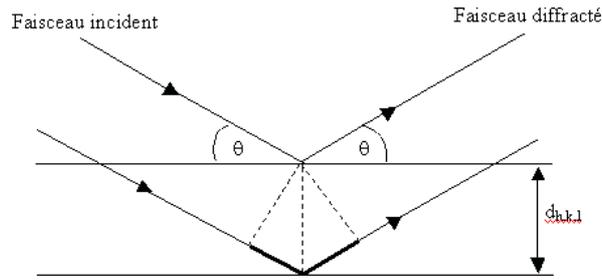


Figure 2-11 : condition de Bragg sur une série de plan (h,k,l).

où d_{hkl} est la distance inter réticulaire, θ est l'angle de Bragg, λ la longueur d'onde et n est un entier.

2.3.1.2 Principe de la diffraction X par un cristal

Pour interpréter géométriquement les phénomènes de diffraction des rayons X, on utilise une construction que l'on doit à P. Ewald. Cette construction s'appuie sur les deux conditions d'existence d'une diffraction élastique :

- condition de diffusion élastique : les vecteurs de d'onde de l'onde incidente et de l'onde diffusée ont des modules égaux, qui valent $2\pi/\lambda$.
- condition de Laue : le vecteur de diffusion \vec{S} appartient au réseau réciproque

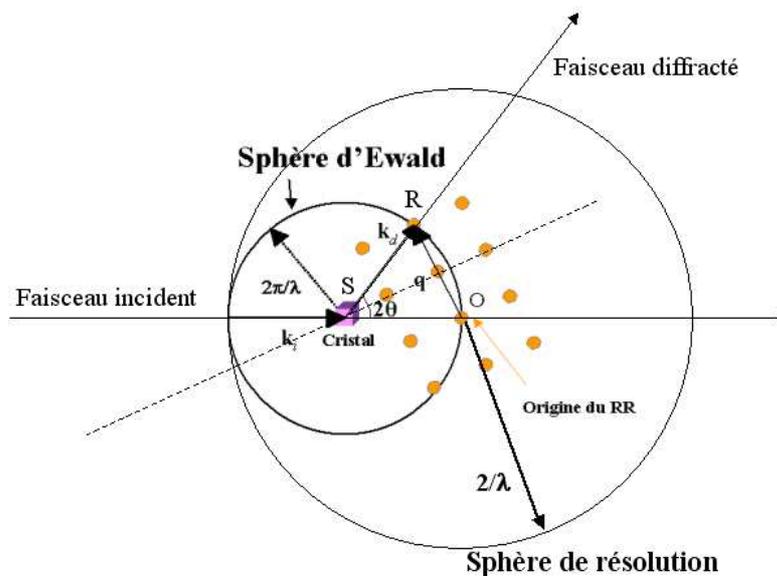


Figure 2-12 : Construction de la sphère d'Ewald.

Le cristal est situé au centre d'une sphère de rayon $SO=2\pi/\lambda$ appelée sphère d'Ewald. Partant du cristal, l'extrémité du vecteur d'onde diffusé est sur cette sphère. L'origine du réseau réciproque O est placée à l'intersection du faisceau incident et de la sphère d'Ewald (Figure 2-12) et S est le centre de la sphère de diffraction. Le vecteur de diffusion \vec{S} devant appartenir au réseau réciproque, on observe une tâche de diffraction lorsqu'un nœud du réseau réciproque est sur la sphère d'Ewald.

La construction d'Ewald permet de faire le lien avec la relation de Bragg. Le vecteur de diffusion \vec{S} est égal à un vecteur du réseau réciproque \vec{G}_{hkl} .

On obtient :

$$\frac{2\pi \sin \theta}{\lambda} = \frac{G_{hkl}}{2}$$

$$\text{or } G_{hkl} = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

ainsi, on retrouve la loi de Bragg : $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$

La résolution en vecteur de diffusion est limitée car, pour que la condition de Bragg puisse être vérifiée, il faut que $n\lambda/(2d) > 1$, soit $d > \lambda/2$.

Ainsi, sur un spectre de diffusion de rayons X, on observe des pics de Bragg à certaines valeurs de 2θ , donc $I = f(2\theta)$.

$$S = \frac{2\pi}{d_{hkl}}, \text{ donc } S = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

Si un monocristal est placé en position fixe sur le trajet d'un faisceau de rayons X monochromatique, il est probable qu'il ne diffracte dans aucune ou peu de directions. Un réseau immobile ne présente en général qu'un fort petit nombre (voir aucun) de nœuds en coïncidence avec la sphère d'Ewald. Pour un monocristal, il est indispensable, pour pouvoir observer les faisceaux diffractés correspondant aux divers nœuds réciproques accessibles à la longueur d'onde utilisée, de faire tourner le cristal dans le faisceau de rayons X incident. Ainsi au cours de ce mouvement de rotation les nœuds du réseau réciproque traversent successivement la surface de la sphère d'Ewald. Cette technique expérimentale utilisée est « la méthode du cristal tournant ». Notre caoutchouc sous tension peut être assimilé à un système dans lequel les cristallites ont une orientation aléatoire, pour chaque direction de diffraction potentielle, on trouve des cristallites présentant la bonne orientation: on obtient ainsi des cercles de diffractions, ainsi qu'il est représenté sur la figure Figure 2-13.

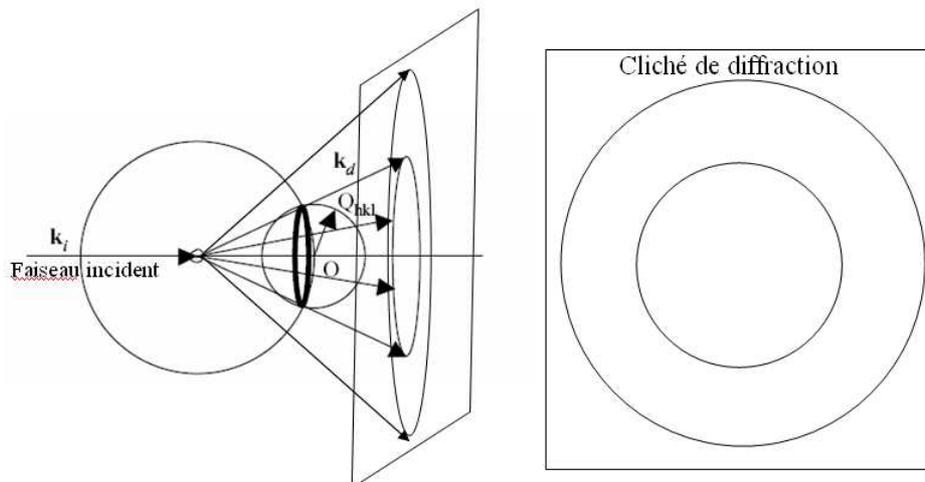


Figure 2-13 : Construction d'Ewald pour une poudre. Une sphère de rayon S_{hkl} coupe la sphère d'Ewald en un cercle (en gras) sur lequel s'appuie le cône de diffraction.

Si l'échantillon est soumis à une traction, les cristallites adoptent préférentiellement certaines directions et les anneaux de diffractions se structurent : on obtient alors un diagramme de structure dont l'analyse permet en particulier de remonter à l'orientation des cristallites (Figure 2-14).

Diffraction par une fibre cristalline :

Lorsqu'il est sous tension, les chaînes polymère cristallines dans notre matériau possèdent une orientation préférentielle uniaxiale. Les extrémités des vecteurs de diffusion Q_{hkl} de ce système forment des cercles concentriques autour de l'axe de la fibre. Le diagramme de diffraction présente des taches discontinues qui résultent de l'intersection des cercles avec la sphère d'Ewald.

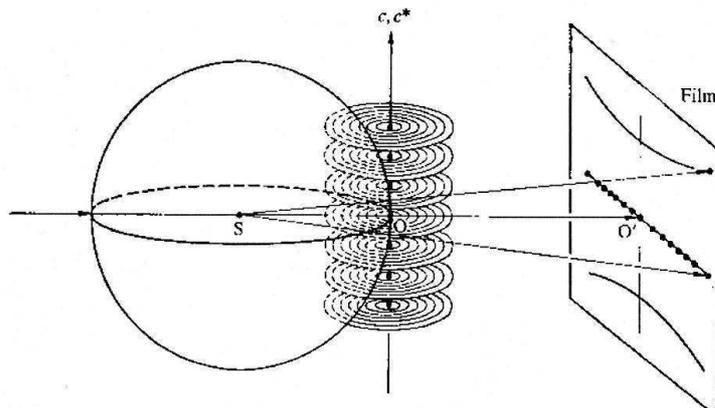


Figure 2-14 : Construction d'Ewald pour une fibre [29]

2.3.1.3 Diffraction par les zones amorphes

Dans les zones amorphes, la structure présente un ordre à courte distance. On observe alors en diffraction X des maxima diffus correspondant à des distances entre proches voisins d'occurrence fréquente.

L'analyse des spectres WAXS permettent de distinguer deux pics correspondant aux distances courtes: entre plus proches voisins (intra chaînes) et aux distances plus longues inter-chaînes. Dans le polyisoprène, Figure 2-15, les deux premiers pics représentent respectivement la diffraction inter-chaînes et la diffraction intra-chaînes (généralement associée à des distances plus courtes et s'observent donc à plus grands angles). La séparation des deux contributions est bien évidemment plus facile dans le cas d'un caoutchouc étiré.

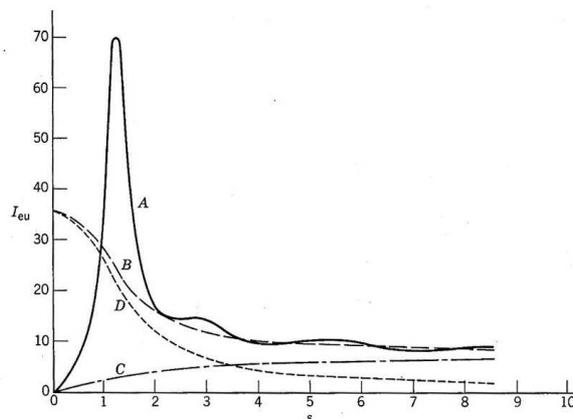


Figure 2-15 : spectre de diffraction d'un échantillon amorphe de poly-isoprène synthétique : A) spectre expérimental, B) diffraction indépendante totale, C) diffraction incohérente, D) diffraction indépendante et cohérente [30]

Dans la Figure 2-15, on a représenté sur le même graphe le signal expérimental complet, ainsi que la contribution de la diffraction indépendante (diffraction par des atomes sans interférences entre eux). C'est la somme d'une diffraction cohérente (provenant de l'échantillon) et incohérente (due à toute autre source de bruit extérieur : impuretés, radiation de l'air ...etc). La diffraction indépendante totale d'un système de N atomes s'écrit :

$$i_{ind} = \sum_n f_n^2$$

et est soustraite au spectre expérimental.

Le spectre expérimental peut être décrit par la formule de Debye :

$$i(\mathbf{q}) = \sum_{j,k} f_j(\mathbf{q}) f_k(\mathbf{q}) \frac{\sin(\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{q})}{r_{jk} q}$$

où $q = (4\pi \sin\theta) / \lambda$ est le vecteur d'onde, f les facteurs de forme atomiques et r_{jk} la distance entre les atomes j et k .

Pour rendre compte des caractéristiques du spectre tant aux petites valeurs de q (pic étroit vers $q \sim 1.5 \text{ \AA}^{-1}$) qu'aux grandes (fluctuations au delà de 2 \AA^{-1}), les modèles [31] considèrent que les segments ne sont pas ordonnés en faisceaux alignés et leur orientation n'est pas corrélée entre segments voisins. Pour certains polymères fondus le meilleur accord est obtenu pour un système constitué d'un assemblage de segments relativement courts (d'une longueur typique de 4 à 5 liaisons, c'est-à-dire similaire au segment de Kuhn), qui auraient le facteur de structure de sphères (de même taille) empilées aléatoirement.

Dans le cas du polyisoprène, on observe un anneau diffus qui correspond aux corrélations interchaînes. Les spectres X de la partie amorphe du polymère peuvent donc apporter des informations utiles sur l'organisation des chaînes dans la matrice et sur la longueur de cohérence spatiale. La structure en pelote statistique constituée de maillons indépendants semble être une bonne approximation. Cependant interpréter ces fluctuations est assez délicat et requiert un travail intensif de modélisation.

2.3.1.4 Exemple de cliché de diffraction

Corrélation entre la structure du cristal et les caractéristiques du cliché de diffraction X d'un caoutchouc sous tension :

Au préalable, des clichés de précession ont été réalisés sur chaque matériau, pour nous permettre d'identifier les différentes taches de Bragg du réseau cristallin.

Les figures ci-dessous montrent un cliché de diffraction obtenu pour un caoutchouc (réticulé) naturel ou synthétique fondu et un cliché de diffraction obtenu à l'aide d'une précession pour un caoutchouc naturel ou synthétique cristallisé sous traction mécanique. Les différentes taches de diffraction sont bien connues. Nous n'avons travaillé que sur les taches équatoriale (200) et (120) et la tache de Bragg méridionale (002).

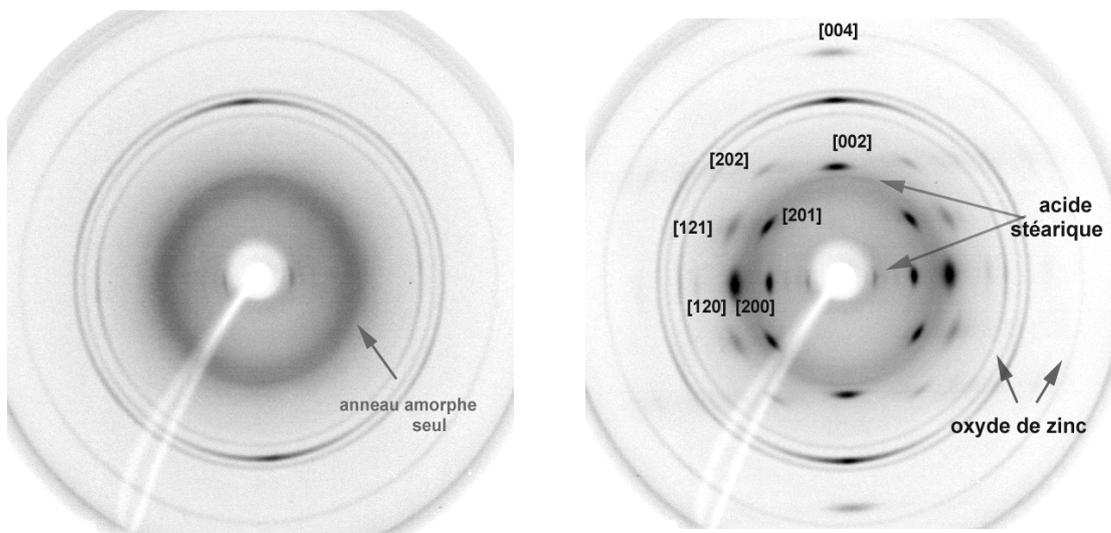


Figure 2-16 : Clichés de précession pour le polyisoprène 1,4-cis non chargé à température ambiante, (à gauche) Échantillon fondu ($\lambda=3$), (à droite). Échantillon tendu à 700% ($L_0=30\text{mm}$).

Grâce à de tels clichés, on peut mesurer la distance inter-réticulaire, $d_{h,k,l}$, entre deux plans d'une même famille et ainsi on remonte, par la relation de Bragg, à l'angle de diffraction du faisceau.

A partir du cliché de diffraction ou du signal d'une tache de Bragg enregistré grâce à un détecteur on a accès aux informations suivantes :

- le halo amorphe (qui représente le fond)
- le degré d'orientation moyen des cristallites est déterminé grâce à l'angle azimutal
- le taux de cristallinité est caractérisé comme expliqué dans le paragraphe « détermination du taux de cristallinité »
- l'élargissement de la raie de diffraction donne la taille moyenne des cristallites
- l'orientation de la tache de Bragg donne aussi l'orientation du cristal par rapport à l'axe de traction.

Éléments de structure du caoutchouc	Caractéristiques du cliché de diffraction
Cristallinité	Diffusion du halo amorphe
Orientation/axe de traction macroscopique	Déplacement de l'arc de diffraction
Taille des Cristaux	Largeur de la raie de diffraction
Orientation /axe de stress local	Longueur de l'arc de diffraction

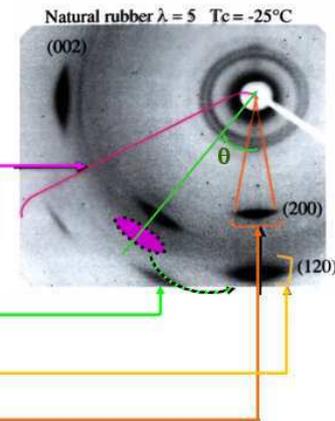


Figure 2-17 : Corrélation entre la structure du cristal et les caractéristiques du cliché de diffraction X d'un caoutchouc sous tension.

2.3.1.4.1 Mesure du degré moyen d'orientation des cristallites dans le caoutchouc sous tension.

La diffraction X est une technique qui permet de mesurer le degrés d'orientation moyen des cristallites d'une fibre étirée de polymère semi-cristallin et l'orientation des cristallites par rapport à l'axe de traction du polymère.

On a vu plus haut que dans un matériau idéal on a une répétition tridimensionnelle d'un motif atomique donné, dont la maille élémentaire constitue la base du réseau cristallin. La position de chaque motif est repérée par un vecteur \mathbf{R} . Le cristal est alors entièrement décrit par des translations selon trois vecteurs $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ de la maille. Les nœuds du réseau sont groupés en plans parallèles équidistants. L'amplitude de l'onde diffusée, appelée facteur de diffusion atomique, dépend du nombre d'électron de l'atome considéré. Deux hypothèses sont posées pour la suite des calculs :

- que l'amplitude de l'onde incidente est constante
- une onde diffusée par un atome n'est pas rediffusée (pas de diffusion multiple)

Dans les cristaux réels, l'assemblage tri-périodique des mailles cristallines décrivant les cristaux est perturbé par la présence d'un grand nombre de défauts. Ces imperfections cristallines induisent des modifications de la distribution d'intensité diffractée. Si les défauts sont localisés et que leurs positions sont non corrélées, l'intensité est distribuée sur l'ensemble du diagramme, on parle alors de diffusion diffuse (c'est le cas de la phase amorphe du caoutchouc ou des charges de noir de carbone). Lorsque les cristallites ne sont pas parfaitement alignées on observe un élargissement de la tache de Bragg.

Analyse structurale

On considère un ensemble de chaînes orientées aléatoirement. Pour chaque cristal on a un réseau réciproque et les vecteurs de diffusion d'indice de Miller $\{h,k,l\}$ s'écrivent : $\vec{s}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ et $\vec{q}_{hkl} = 2\pi\vec{s}_{hkl}$. Les angles définissant ces vecteurs dans le repère de l'expérience sont indiqués sur la figure ci-dessous :

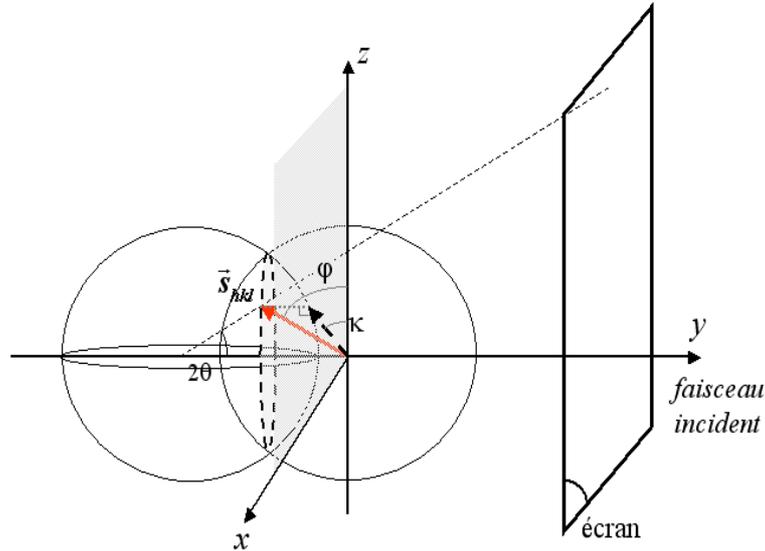


Figure 2-19 : représentation de la diffraction d'un faisceau de rayons X par un échantillon étiré suivant l'axe (Oz) ; définition des angles permettant de repérer le vecteur de diffusion \vec{s}_{hkl} dans le repère de l'expérience.

L'angle azimutal κ est relié à l'angle de diffusion θ et à l'angle avec l'axe (Oz) par la relation :

$$\cos \varphi = \cos \theta \cdot \cos \kappa$$

L'axe des chaînes polymères dans une cristallite (\vec{c}) fait un angle τ_0 avec le vecteur de diffusion \vec{s}_{hkl} : $\cos \tau = l \frac{d_{hkl}}{c}$. Les axes des différents cristaux sont distribués sur un cône de demi-angle τ et leur position est déterminée par l'angle η .

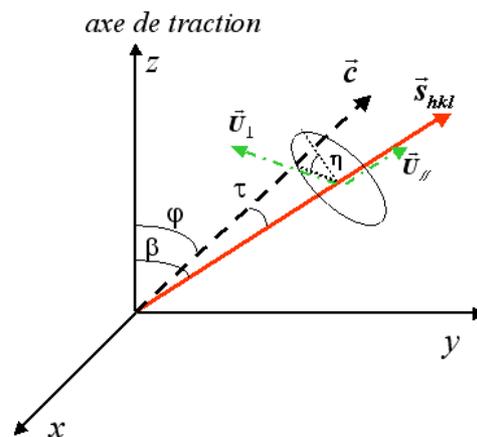


Figure 2-20 : représentation de la direction d'orientation des chaînes et vecteur de diffusion dans le repère $\{Oxyz\}$; angles relatifs entre ces vecteurs

Dans le cas d'une traction uniaxiale, la variable essentielle est β , l'angle entre l'axe des chaînes et la direction de traction. Si N est le nombre total de cristallites, le nombre de cristaux dont l'orientation est voisine (c'est-à-dire comprise dans un angle solide $d\Omega$) est :

$$dN(\beta) = Ng(\beta)d\Omega$$

L'angle solide s'écrit : $d\Omega = d\eta.d\tau$ et $g(\beta)$ est la fonction de distribution d'orientation.

L'intensité du faisceau diffracté est donc :

$$I_{diff} \propto \iint g(\beta)\delta(\tau)d\tau d\eta$$

Dans le cas simple où la réflexion est équatoriale, \vec{s}_{hkl} est perpendiculaire à \vec{c} et τ vaut $\pi/2$. On peut alors intégrer l'expression suivante :

$$I(\kappa) \propto \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{g(\beta)\sin\beta}{\sqrt{\sin^2\beta - \cos^2\varphi}} d\beta \propto \exp\left(-\frac{\delta\varphi^2}{\Delta\sigma_{1/2}^2} \ln 2\right)$$

si $g(\beta)$ est une distribution gaussienne de largeur $\Delta\sigma_{1/2}$ (petite devant 1).

L'observation des raies équatoriales (notamment la raie 200) permet donc de remonter à l'angle azimutal κ et ainsi à la distribution d'orientation β

Les réflexions méridionales (\vec{s}_{hkl} parallèle à \vec{c} , par exemple dans le cas de la raie 002) ont une intensité qui s'écrit :

$$I(\kappa) \propto g(\varphi) \quad \text{et} \quad \cos\beta = \cos\theta_{\text{Bragg}} \cdot \cos\kappa.$$

Evolution de l'orientation des cristallites sous tension.

La traction du caoutchouc à une élongation λ fait varier l'angle θ selon la relation : $\tan\theta = \tan\theta_0 \lambda^{-3/2}$ où θ_0 est la valeur de l'angle à l'équilibre.

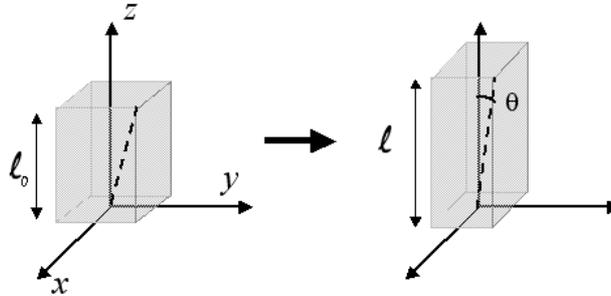


Figure 2-21 : variation de la direction d'orientation θ au cours de la traction pour un matériau homogène

La fraction de chaînes orientées d'un angle θ après traction s'écrit :

$$N(\theta)d\theta = \frac{\lambda^3 \sin\theta}{2(\lambda^3 - (\lambda^3 - 1)\cos^2\theta)^{3/2}} d\theta$$

et l'orientation moyenne est :

$$\langle \cos^2\theta \rangle = \frac{\lambda^3}{\lambda^3 - 1} \left[1 - \frac{\arccos \lambda^{-3/2}}{\lambda^3 - 1} \right]$$

Une approche thermodynamique permet de calculer la distribution des angles d'orientation lors de la traction. Dans ce modèle, chaque chaîne (constituée de n segments de longueur l) voit N chaînons cristalliser. L'énergie libre du système est la somme de l'énergie de cristallisation, du gain d'entropie dans les parties restées amorphes et des énergies d'interface.

On obtient :

$$\Delta F_d = \frac{3kT}{2(n-N)l^2} (\langle r_\lambda^2 \rangle - \langle r_0^2 \rangle)$$

La minimisation de cette énergie conduit à la relation :

$$\cos^2 \theta = \frac{\lambda^3}{\lambda^3 + 2}$$

Dans ce modèle l'orientation est très proche de 0 mêmes pour des valeurs de λ modérées.

D'un autre point de vue, si on considère que la chaîne comporte des segments (de longueur b) soumis à un couplage f qui tend à les aligner sur la direction de traction, l'énergie s'écrit : $E = E_0 - lf \cos \theta$.

L'énergie libre d'une chaîne étirée à λ vaut : $F = \frac{k_B T}{2} (\lambda^2 - \frac{2}{\lambda})$. Or la longueur moyenne de la

chaîne est : $\langle x \rangle = \sqrt{\frac{Nb^2}{3}} \lambda$.

Le système est donc soumis à un couple dF/dx . La probabilité d'avoir une orientation θ est donc de :

$$P(\theta) \propto \exp\left(\frac{n\sqrt{3}}{\sqrt{N}} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) \cos \theta\right)$$

On obtient une distribution gaussienne dont l'écart-type est :

$$\Delta \sigma_{1/2}^2 = \frac{\sqrt{N}}{n} \frac{2 \ln 2}{\sqrt{3}} \frac{\lambda^3}{\lambda^3 - 1}$$

Taille des cristallites :

Yeh a déterminé localement par microscopie électronique [10], la taille des cristallites dans le caoutchouc naturel. (les rayons X permettent de mesurer la distribution de taille de cristallite dans le matériau). Leur taille a été déterminée pour le caoutchouc naturel (vulcanisé avec 1,2g de soufre) par S.Trabelsi dans sa thèse [32].

2.3.1.4.2 Détermination du taux de cristallinité :

L'intensité intégrée de chaque raie d'une phase donnée est directement proportionnelle à la quantité volumique de cette phase. Le dosage quantitatif se fera donc à partir de la mesure très précise de ces intensités intégrées. La réalisation du dosage de phase par diffraction des rayons X est particulièrement délicate, mais il faut noter que la diffraction des rayons X est la seule méthode avec la diffraction des neutrons qui permet de doser les phases en présence.

La méthode de détermination rigoureuse (a) du taux de cristallinité par diffraction des rayons X consiste à décomposer le diffractogramme en une contribution de la diffusion incohérente (diffusion Compton), une contribution de la phase amorphe $i_a(q)$, et une contribution de la phase cristalline $i_c(q)$, où q est le vecteur de diffusion $q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$. Le taux de cristallinité atomique (et massique) est donné par le rapport d'aire $I_c/(I_a+I_c)$ dans le diagramme $i(q)q^2$, qui exacerbe la composante incohérente qui doit être soustraite.

Une méthode approchée (b) consiste également à décomposer le diffractogramme en une partie amorphe et une partie cristalline, mais à évaluer les aires I'_a et I'_c à partir du diagramme $i(2\theta)-2\theta$.

Ces aires sont supposées varier linéairement avec le taux de cristallinité. Les constantes de proportionnalité peuvent être évaluées si l'on dispose d'échantillons à divers taux de cristallinité, pour lesquels on met en évidence la variation comparée de I'_a et I'_c .

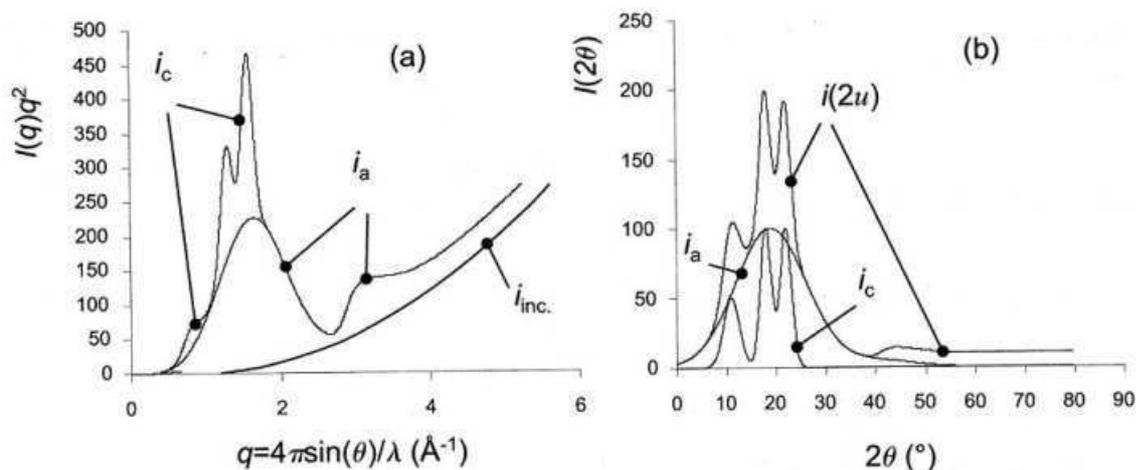


Figure 2-18 : Méthodes de détermination du taux de cristallinité [33]

En pratique, cette méthode est particulièrement laborieuse. Dans le cas du cis-polyisoprène, nous avons procédé de la manière suivante: un échantillon de CN 1,2g a été étiré à 650% et sa cristallinité à température ambiante évaluée à 18,5% par la méthode décrite ci-dessus; cette valeur est d'ailleurs en bon accord avec les déterminations trouvées dans la littérature. Ceci a constitué notre standard: il suffit de connaître l'intensité de réflexion (200) associée au standard pour renormaliser les intensités mesurées sur cette même réflexion sur d'autres échantillons. Bien entendu, ces comparaisons ne peuvent être effectuées que si les données sont parfaitement corrigées des effets d'absorptions et de fluctuation d'intensité du faisceau primaire. C'est pourquoi il est tout particulièrement important de mesurer précisément le faisceau transmis au travers de l'échantillon.

2.3.1.5 Montage de diffraction X

Le dispositif expérimental de diffraction de rayons X est constitué principalement de quatre éléments : le générateur de rayons X, un monochromateur, la machine de traction et deux détecteurs (ou d'une caméra CCD): l'un pour la mesure du faisceau transmis à travers l'échantillon et l'autre pour le faisceau diffracté.

Générateur de X :

La source de rayons X est un générateur RIGAKU Rotaflex de type « anode tournante » Dans le cas présent, le foyer est de $0.2 \times 0.2 \text{ mm}^2$ (foyer fin) ; le monochromateur, en graphite double courbure, fournit un faisceau intense, si bien que nous avons dû travailler à petite puissance (30kV, 10mA) afin de ne pas saturer le détecteur. On obtient un faisceau X de longueur d'onde $\lambda = 1.452 \text{ \AA}$.

La machine de traction :

C'est un appareil qui permet de tirer sur l'échantillon à température et à vitesse contrôlée. La force exercée, l'élongation, la température, la vitesse, et l'intensité du faisceau diffracté sont mesurées en continu par des capteurs extérieurs.

Elle comporte :

- un moteur pas à pas qui permet de faire subir au caoutchouc une traction lente. Les vitesses sont comprises entre 1 mm/min et 180mm/min. L'échantillon peut être tiré jusqu'à 240mm.

- Une enceinte en poly-carbonate dans laquelle est placé l'échantillon. Elle est isolée thermiquement par une couche intérieure de néoprène. Ce boîtier permet de faire des expériences en température. Il est équipé d'un capteur de force et d'une sonde platine.
- le capteur de force est fixé à l'un des mors qui tient l'échantillon. Nous en avons trois interchangeables. Leur capacité maximum est de 50 N, 100 N et 250 N. Ils permettent d'établir les courbes de force-élongation. Nous avons utilisé le capteur de 250 N pour les caoutchoucs chargés et le capteur 50 N pour les caoutchoucs de module plus faible.
- Plusieurs capteurs de température (à différentes hauteurs dans le boîtier pour une meilleure homogénéité).
- Une résistance liée à un régulateur de température est fixée au boîtier. Ce dispositif est traversé par de l'air comprimé qui permet de diffuser la chaleur. Pour les basses températures, on opère de même avec un bain thermostaté réfrigérant que traverse le tuyau d'air comprimé. L'air froid traverse ensuite la résistance.

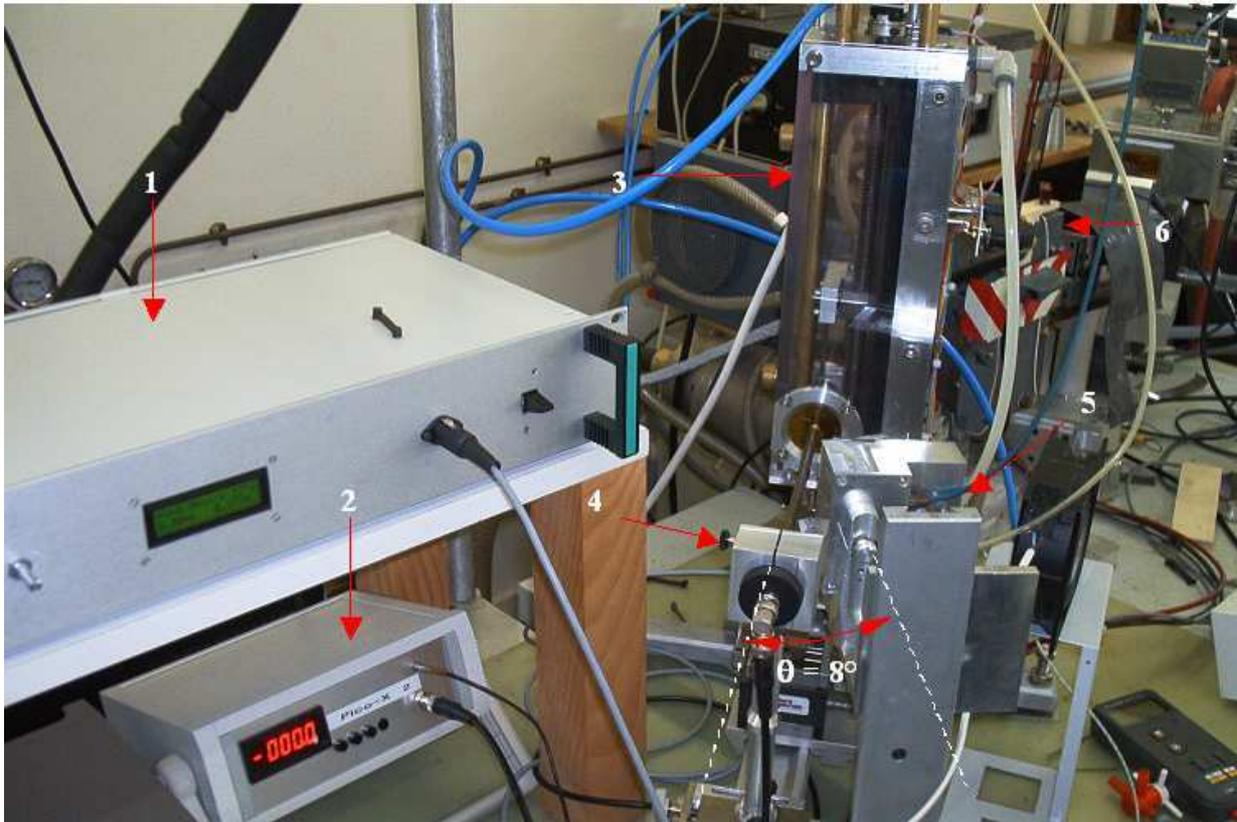


Figure 2-19 : Photo de la machine de traction combinée au dispositif RX.

1 : boîtier de commande
3 : machine de traction
5 : détecteur I_D

2 : indicateur d'absorption
4 : détecteur I_t
5 : Source RX

Procédure

Le caoutchouc se présente sous la forme d'une éprouvette de longueur $L = 30\text{mm}$, d'épaisseur $e = 1.5\text{mm}$ et de largeur $l = 6\text{ mm}$.

Le protocole expérimental est le même pour toutes les expériences qui vont être décrites par la suite :

- Le caoutchouc, cyclé au préalable, est placé à l'état détendu ($\lambda=1$) entre les deux mâchoires de la machine de traction de manière à ce que la force mesurée soit nulle.
- La température est fixée grâce au régulateur de température. On la laisse s'homogénéiser dans le boîtier.

- On définit une vitesse de traction et une valeur d'élongation maximale à atteindre à partir de laquelle il y aura retour à l'élongation initiale.
- Les données sont enregistrées en temps réel par le programme (temps en secondes, force en Newton, élongation en millimètres, température en degrés, cristallinité en intensité de faisceau diffracté).
- Le détecteur est placé selon un angle de 10° par rapport au faisceau de rayon X, pour détecter la diffraction correspondant à la réflexion de Bragg (200) durant tout le cycle de traction.

Le détecteur (caméra CCD) :

Au LURE [34] les clichés de diffraction X aux grands angles ont été enregistrés par une caméra CCD. Sa résolution est de 1152×242 pixels. Elle contient un détecteur de rayons X (écran d'oxosulfure de gadolinium : GdOS :T_b) qui émet à son tour de la lumière visible (500 à 550 nm). L'écran est connecté au détecteur par l'intermédiaire de fibres optiques afin d'assurer un transfert d'image rapide en préservant un excellent contraste. Tout ce mécanisme est dans une chambre, munie d'une fenêtre de béryllium d'épaisseur 0,5 mm, sous vide. L'avantage de la caméra est de permettre d'obtenir une série d'images de résolution comparable à celle obtenue avec une image plate, avec des temps de pause courts (30ms à 30mn) et de pouvoir les transférer immédiatement sur un ordinateur.

Mesure du faisceau transmis :

Pour toutes les autres expériences nous avons utilisé une photodiode. C'est une jonction PN de Silicium dopé, sur laquelle on applique une tension, qui recueille le faisceau transmis. Celui-ci va traverser la jonction et créer des paires électron-trou par ionisation. Ce courant est ensuite amplifié par une électronique mise au point par D. Petermann.

Le détecteur linéaire :

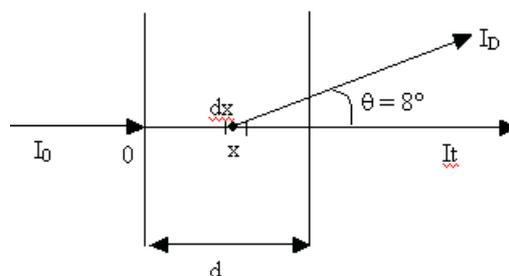
Ce détecteur à localisation a été mis au point au laboratoire (D.Petermann et S.Megtert). Sa résolution est typiquement de $150\mu\text{m}$. Il est très robuste mais sature assez vite (réflexion de Bragg < 2000 coups/sec).

Le montage de diffraction contient donc deux détecteurs permettant l'obtention de deux types d'information sur l'échantillon :

- En recueillant le faisceau transmis directement à travers l'échantillon, on obtient les informations nécessaires aux corrections. On peut également mesurer le taux d'extension local des chaînes, qui n'est pas forcément égal à l'extension macroscopique que l'on fait subir à l'échantillon (voir plus loin)
- En recueillant le faisceau diffracté, on obtient des informations sur la cristallinité de l'échantillon ; en plaçant le détecteur à un angle donné, on récupère alors l'intensité diffractée associée à la famille de plans choisie.

2.3.1.5.1 Mesures d'absorption

On place donc le détecteur à un angle θ de 8° de façon à se que le faisceau diffracté corresponde à la tache 200 du réseau. Toutes nos mesures de cristallinité ont été faites sur la base de la diffraction (200).



Pour le calcul de I_D , on intègre $dI(x)$ sur toute l'épaisseur du caoutchouc, en négligeant l'angle avec l'axe d'incidence pour simplifier le calcul :

$$dI(x) \propto dx \cdot I_0 e^{-\mu x} \cdot e^{-\mu(d-x)}$$

$$I_D \propto \int_0^d dI(x) = \int_0^d I_0 e^{-\mu d} dx$$

L'intensité du faisceau diffracté est alors donné par la relation :

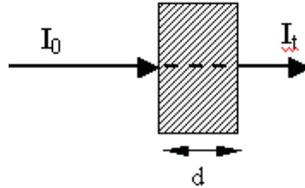
$$I_D = d e^{-\mu d} \cdot I_0 \chi F^2 = d I_t \chi F^2$$

Cette intensité I_D va nous permettre d'obtenir la valeur de la cristallinité. Mais il est également nécessaire d'estimer certains facteurs comme le facteur de *correction* :

$$Corr = \frac{I}{I_t \frac{d}{d_0}}, \text{ facteur de normalisation de l'épaisseur.}$$

On a donc la formule de la cristallinité : $\chi \propto \frac{I_D}{I_t \cdot \frac{d}{d_0}}$

Il s'agit de mesures par absorption. On calcule l'intensité transmise par la loi de Beer-Lambert. La loi établit la dépendance exponentielle de l'intensité transmise en fonction de l'épaisseur du matériau :

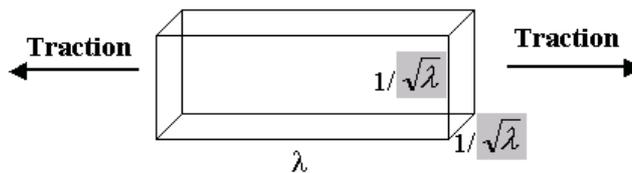


$$I_t = I_0 \cdot e^{-\mu d}$$

avec μ , le coefficient d'absorption massique et d , l'épaisseur de l'échantillon.

A partir de la mesure de I_t , on peut calculer l'épaisseur, d , du caoutchouc au fur et à mesure de la traction. C'est à partir de ces mesures d'épaisseur que l'on peut remonter au véritable taux d'extension des chaînes dans le matériau, λ_{local} .

Considérons donc un échantillon de caoutchouc parallélépipède de longueur L et de section carrée (d^2) et considérons la traction uniaxiale que l'on fait subir à l'échantillon :



L'échantillon étant supposé incompressible, son volume reste constant ($\lambda \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{1}{\lambda} = 1$).

On connaît la loi de variation des deux autres directions perpendiculaires au sens de traction : $d = \frac{d_0}{\sqrt{\lambda}}$

D'après Beer-Lambert, on a : $-\mu d = \ln\left(\frac{I(\lambda)}{I_0}\right)$ et $-\mu d_0 = \ln\left(\frac{I(\lambda=1)}{I_0}\right)$

On obtient donc:

$$\frac{d}{d_0} = \frac{\ln\left(\frac{I(\lambda)}{I_0}\right)}{\ln\left(\frac{I(1)}{I_0}\right)} = \frac{1}{\sqrt{\lambda_{local}}} \quad \Rightarrow \quad \lambda_{local} = \left(\frac{d_0}{d}\right)^2$$

d'où finalement, le taux d'extension local des chaînes (précision de 3%).

Déterminons l'influence de la cristallisation sur l'absorption du matériau. Pour cela, écrivons les dépendances de μ et de d avec le taux de cristallinité du matériau :

- Pour le coefficient d'absorption massique :

$$\mu = \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{iso} \underbrace{[\rho_c \chi + \rho_a (1 - \chi)]}_{\rho}$$

avec $\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{iso}$, une caractéristique de l'isoprène déterminée dans les tables

$\rho_c = 1 \text{ g/cm}^3$, la densité de la phase cristalline
 $\rho_a = 0.9 \text{ g/cm}^3$, la densité de la phase amorphe

- Pour l'épaisseur de l'échantillon :

Soit $V = Ld^2 \Rightarrow \frac{\Delta V}{V} = 2 \frac{\Delta d}{d}$ et $\rho = \frac{M}{V} \Rightarrow \frac{\Delta \rho}{\rho} = - \frac{\Delta V}{V}$

On a alors :

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{1}{2} \frac{\Delta V}{V} = - \frac{1}{2} \frac{\rho - \rho_a}{\rho_a} = - \frac{1}{2 \rho_a} \cdot \chi (\rho_c - \rho_a)$$

d_a correspondant à l'épaisseur initiale, sans cristallisation (à l'état détendu).
 Pendant la phase de traction, le caoutchouc est étiré et son épaisseur diminue.

On a donc : $d = d_a + \Delta d = d_a \left(1 + \frac{\chi (\rho_a - \rho_c)}{2 \rho_a} \right)$

- On obtient alors la dépendance pour le produit μd :

$$\mu d = d_a \left(1 + \frac{\chi (\rho_a - \rho_c)}{2 \rho_a} \right) \cdot \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{iso} \cdot [\rho_c \chi + \rho_a (1 - \chi)]$$

$$\mu d = d_a \left(1 + \frac{\chi (\rho_a - \rho_c)}{2 \rho_a} \right) \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{iso} [\chi (\rho_c - \rho_a) + \rho_a]$$

$$\mu d = \underbrace{\left[\rho_a \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{iso} \right]}_{\mu_a} d_a \left[\frac{\chi (\rho_c - \rho_a)}{\rho_a} + 1 \right] \left(1 + \frac{\chi (\rho_a - \rho_c)}{2 \rho_a} \right)$$

avec $\alpha = \frac{\rho_a - \rho_c}{\rho_a} = -\frac{1}{9}$

$$\mu d = \mu_a d_a \left[1 + \frac{\alpha}{2} \chi \right] (1 + \alpha \chi) \approx \mu_a d_a \left[1 + \frac{3}{2} \alpha \chi \right]$$

On peut alors calculer la valeur de μd pour le maximum de cristallisation que l'on peut obtenir, c-à-d $\chi = 20\%$: $\mu d = 1,01 \cdot \mu_a d_a$

Finalement, au maximum de cristallinité, on obtient une différence de 1% entre le produit μd , pendant la traction et le produit $\mu_a d_a$ initial, à l'état détendu (donc totalement amorphe).

On en conclut que l'apparition de cristallites, lorsque le caoutchouc étiré cristallise, n'entraîne pas de variations notables de l'absorption et donc, quelque soit le taux de cristallinité, l'intensité transmise n'est que peu modifiée et ne dépend quasiment que de l'épaisseur de l'échantillon.

2.3.1.5.2 Homogénéité du matériau

Tout d'abord, nous avons voulu vérifier l'homogénéité du matériau pour différentes elongations. Pour cela nous avons pris des mesures de l'intensité transmise, sur un échantillon de longueur $L_0=30\text{mm}$ et uniformément réparties sur toute la longueur du caoutchouc.

Le graphe que l'on voit Figure 2-20, nous montre bien que quelque soit l'étirement de l'échantillon, les variations de l'intensité transmise peuvent être considérées comme négligeables. L'échantillon est donc bien homogène sur toute sa longueur.

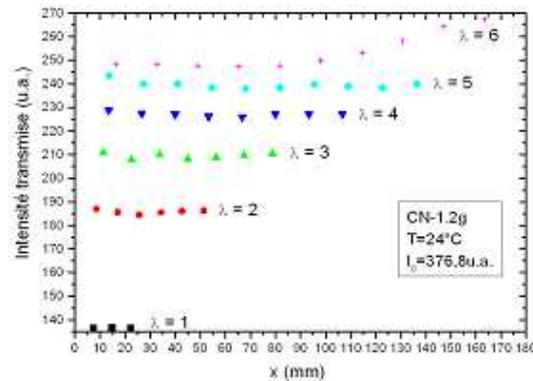


Figure 2-20 : Intensité transmise en fonction de λ .

L'utilisation des Rayons X est donc très riche en information. Elle nous permet d'obtenir des mesures de cristallinité, d'absorption, on peut ainsi analyser plus finement le comportement du matériau de part une étude plus locale et plus précise que certaines expériences uniquement mécaniques.

De plus, si on dispose d'un faisceau de rayons X suffisamment fin et intense (comme dans le cas de nos expériences au LURE pour la caractérisation de la striction, cf. chapitre4, [34]), il est possible d'effectuer des mesures résolues spatialement, avec assez de précision pour mettre en évidence certaines inhomogénéités du matériau semi-cristallin.

2.3.2 Résonance Magnétique Nucléaire

Dans ce chapitre nous rappellerons les notions de RMN utiles à la compréhension de cette étude. Nous décrirons comment l'allure des spectres de RMN du deutérium permet d'analyser la symétrie des mouvements moléculaires dans un milieu fluide anisotrope.

Ce chapitre n'est pas un exposé complet des concepts de la RMN. Pour un traitement détaillé, nous renvoyons le lecteur aux références [2][3][35][36][37], parmi beaucoup d'autres.

2.3.2.1 Rappels de RMN

La RMN à une dimension du deutérium (H^2) est une méthode de choix pour l'étude de la partie liquide du caoutchouc, car elle est très sensible à la dynamique locale des molécules [39]. Dans le cas des réseaux de polymères sous contrainte, elle a été développée pour comprendre le processus d'orientation des segments de chaîne. Elle est complémentaire d'autres techniques, comme la diffraction des rayons X, qui donne accès à la partie cristalline de l'élastomère.

Interaction Zeeman

Le moment dipolaire magnétique \vec{m} et le moment cinétique de spin $\hbar\vec{I}$ d'un noyau sont colinéaires :

$$\vec{m} = \hbar\gamma\vec{I}$$

γ est le rapport gyromagnétique (caractéristique du noyau).

Soit un champ magnétique statique \vec{B}_0 , supposé uniforme. L'énergie de couplage entre le moment dipolaire magnétique \vec{m} et \vec{B}_0 est décrit par l'hamiltonien de Zeeman :

$$H_Z = -\hbar\gamma B_0 I_Z$$

où I_Z est l'opérateur associé à la composante du moment cinétique du noyau selon (Oz), par définition confondu avec l'axe du champ \vec{B}_0 . Le champ \vec{B}_0 permet la levée de dégénérescence des $(2I+1)$ niveaux d'énergie d'origine nucléaire, qui sont donnés par :

$$E_m = -\hbar\gamma B_0 m$$

Où m est le nombre quantique magnétique peut prendre l'une des $(2I+1)$ valeurs :

$$m = -I, \dots, 0, \dots, +I$$

La répartition de ces niveaux d'énergie est représentée sur la figure ci-dessous, pour un spin I égal à 1 et $\frac{1}{2}$. Nous avons arbitrairement choisi l'énergie du noyau égale à 0, avant application du champ \vec{B}_0 .

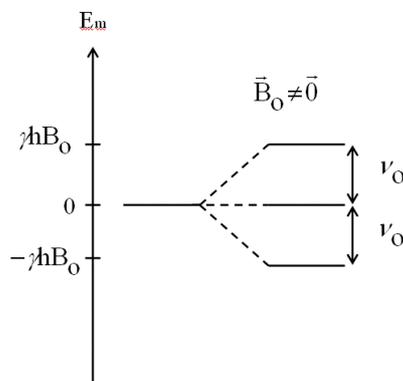


Figure 2-21 : Levée de dégénérescence des niveaux d'énergie nucléaire par couplage Zeeman pour un spin $I=1$

Un champ radiofréquence, \vec{B}_1 , normal à \vec{B}_0 , induit des transitions entre les niveaux d'énergie du noyau. Ces derniers étant équidistants, le spectre RMN associé à ces transitions est constitué d'une raie unique, située à la fréquence :

$$\nu_o = \frac{\omega_o}{2\pi} = \frac{\gamma}{2\pi} B_o$$

ν_o est appelée fréquence de Larmor du noyau considéré. La valeur du rapport gyromagnétique pour un spin de deutérium $I=1$ est $\gamma=41 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$ ($\nu_o = 54 \text{ MHz}$ pour les deutériums placés dans le champ $B_0 = 8,3 \text{ Tesla}$) et $T = 293 \text{ K}$.

D'autres interactions nucléaires sont à prendre en compte et se traduisent par une perturbation sur l'Hamiltonien Zeeman (H_Z). Ces interactions sont intéressantes, car elles expliquent la forme des raies d'absorption, leur déplacement, leur dédoublement ou leur élargissement. Elles se traduisent localement par des fluctuations du champ magnétique ressenti par le noyau.

Nous allons décrire dans la suite du chapitre les interactions nucléaires à considérer dans le cas du deutérium. Nous verrons la structure des spectres RMN, induites par ces interactions dans les milieux fluides orientés.

Dans le but de simplifier les écritures les hamiltoniens seront exprimés en unité de fréquence.

RMN du deutérium (H^2 -RMN) et ordre orientationnel

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique qui consiste à détecter les variations de l'aimantation des noyaux atomiques d'un matériau placé dans un champ magnétique statique fort ($B=8,3$ Tesla en ce qui nous concerne) sous l'action d'une onde électromagnétique excitatrice.

Une population de moments magnétiques nucléaires placés dans un champ magnétique \vec{B}_0 constitue un véritable oscillateur de fréquence propre ω_0 . Lorsque cet oscillateur est soumis à l'action d'une onde électromagnétique, il absorbe son énergie puis la dissipe par relaxation. Si la fréquence de l'onde est égale à ω_0 , alors l'absorption d'énergie sera maximale.

Il est équivalent de mesurer l'absorption d'énergie en fonction de la fréquence (c'est-à-dire de mesurer le spectre en fréquence) ou de mesurer la relaxation (au cours du temps) de l'aimantation vers sa valeur d'équilibre, après une excitation qui l'a mise hors équilibre. Les deux quantités sont liées par transformée de Fourier :

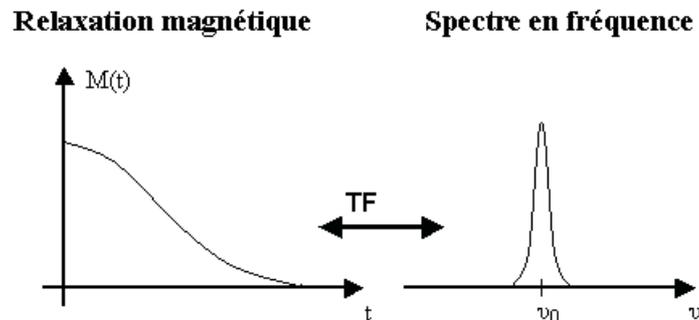


Figure 2-22 : fonction de relaxation temporelle de l'aimantation – spectre équivalent en fréquence

Ce qu'on cherche à mesurer, c'est non pas ω_0 (c'est à dire l'interaction « Zeeman » avec le champ B_0) mais la structure et la largeur des niveaux d'énergie (du spectre en fréquence) sous l'effet d'interactions qui viennent perturber l'interaction Zeeman.

Dans toute la suite, on se place donc à la fréquence ν_0 (54 MHz) et on ne considère que les écarts autour de ν_0 . Un écart δ par rapport à la fréquence de résonance ν_0 , ou de façon générale une interaction δ , se traduit en terme de relaxation par un facteur oscillant (précession) de la forme $\exp(i\delta t)$, c'est à dire par l'apparition d'un déphasage $\phi(t) = \delta t$. Le signal de relaxation résulte de l'accumulation des déphasages de tous les spins de l'échantillon.

1. Principales interactions nucléaires

Les interactions dominantes (qui perturbent l'interaction Zeeman) sont :

a) Cas du deutérium ($I = 1$) : interaction quadrupolaire

L'interaction quadrupolaire n'intervient que pour les noyaux de spin supérieur à $1/2$, qui n'ont de fait pas de moment dipolaire électrique. Contrairement aux protons qui présentent une symétrie sphérique, les noyaux de deutérium ont une densité de charges nucléaires, $\rho(\vec{r})$, de symétrie ellipsoïdale, et il possède donc un moment quadrupolaire électrique non nul, Q . Pour le deutéron Q est positif (densité de charge nucléaire de forme allongée) et vaut $+2,8 \cdot 10^{-3}$ barn. De ce fait, l'interaction à considérer couple le moment quadrupolaire électrique du noyau avec le gradient de champ électrique, par exemple créé par les électrons de la liaison C-D, et peut se mettre sous la forme d'un tenseur d'ordre 2 dont l'axe est suivant la liaison C-D.

L'interaction quadripolaire est la principale interaction à considérer dans le cas des deutérons. En particulier, il est à noter que l'interaction dipolaire entre les moments magnétiques est négligeable en première approximation devant l'interaction quadripolaire. Par conséquent la RMN du deutérium est une RMN de spins indépendants, en première approche. On peut donc obtenir une information spécifique et localisée sur la dynamique de réorientation des molécules portant des deutérons.

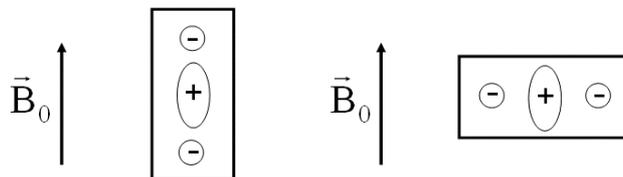


Figure 2-23 : Noyau quadripolaire placé dans le champ électrique créé par deux charges négatives d'une molécule. La densité de charge du noyau est représentée par l'ellipsoïde, et la molécule par le rectangle. Quand la molécule se réoriente dans le champ magnétique \vec{B}_0 , l'énergie du noyau varie (énergie d'interaction plus élevée dans le schéma de droite que dans celui de gauche).

Du fait du caractère non sphérique de $\rho(\vec{r})$, l'énergie électrostatique d'un deutéron dépend de l'orientation de cette distribution de charges dans le potentiel électrostatique créé par son environnement électronique immédiat. Ainsi, le moment quadripolaire du noyau interagit avec les gradients des champs électriques qui l'entourent (gradients dus aux charges électroniques des liaisons aux quelles le noyau participe).

b) Energie d'interaction :

Cet « écrantage chimique » (champ local induit qui s'oppose à \vec{B}_0) est dû aux électrons de liaison dans laquelle est impliqué le deutéron. Il est proportionnel à \vec{B}_0 . Cet effet introduit un décalage δ de la fréquence de résonance (par rapport à la fréquence de résonance ω_0). Ce décalage est mesuré en ppm (parties par millions, soit 10^{-6} en valeur relative : à 54 MHz, 1 ppm correspond donc à un décalage de 54 Hz), il dépend de l'environnement chimique de chaque deutéron. En terme de fonction de relaxation, ce décalage δ correspond à une modulation de l'oscillation en $\exp(i\delta t)$ dans la fonction de relaxation temporelle de l'aimantation.

c) Séparation des pics [38]

L'interaction quadripolaire, représentée par l'Hamiltonien H_Q , peut être traité en perturbation. Le couplage s'exprime sous la forme :

$$H_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \sum_{m=-2}^{+2} (-1)^m A_{2,m} T_{2,-m}$$

où eQ est le moment quadripolaire du noyau de deutérium, les coefficients $A_{2,m}$ s'écrivent simplement en fonction des composantes du tenseur de gradient de champ électrique $V_{\alpha\beta}$ et $T_{2,-m}$ dépendent uniquement des opérateurs de spin $I_{+/-}$ et I_z (l'axe z est celui des liaisons C-D).

En particulier on a :

$$A_{2,0} = \frac{1}{\sqrt{6}} 3V_{zz} = \frac{1}{\sqrt{6}} 3 \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \text{ soit } A_{2,0} = \frac{1}{\sqrt{6}} 3eq$$

Comme le tenseur V est symétrique par rapport à (Oz), l'interaction quadripolaire de l'ordre de :

$$v_Q = e^2 q Q$$

ν_Q est appelée constante quadrupolaire et est typiquement de l'ordre de 100 kHz pour une liaison C-D et 262 kHz pour un groupement CD_3 .

Si θ est l'angle entre la liaison C-D et la direction du champ B_0 , l'hamiltonien quadrupolaire s'écrit, au premier ordre de perturbation :

$$H_Q = \frac{\nu_Q}{6} \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right) [3I_z^2 - I(I+1)]$$

Les énergies des niveaux perturbés sont :

$$E_m = -\hbar\gamma B_0 m + \frac{1}{2} \nu_Q \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right) \left(m^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right)$$

Le couplage quadrupolaire introduit un terme additionnel dans l'énergie, en plus du terme de Zeeman et les niveaux d'énergies ne sont alors plus régulièrement espacés :

$$\Delta\nu = \nu_Q \left| \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right| = \nu_Q P_2(\cos\theta)$$

Il y a alors deux fréquences de transition. L'écart a pour effet de créer un doublet d'écartement $\Delta\nu$, centré autour de la fréquence ν_0 :

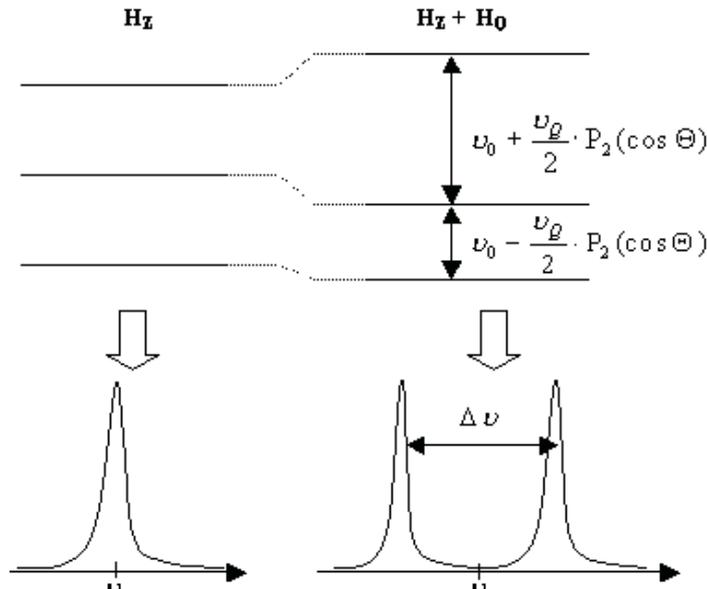


Figure 2-24 : spectre de RMN – interaction quadrupolaire

L'écartement $\Delta\nu$ est à celui correspondant à l'interaction dipolaire. Cela traduit simplement le fait que ces interactions sont des tenseurs d'ordre 2. Dans la fonction de relaxation, le doublet correspond à une oscillation de la forme $\cos(\Delta\nu t/2)$.

2. Spectre 2H -RMN : cas d'une dynamique lente :

Considérons un ensemble de liaisons C-D immobiles ou dont les mouvements de réorientation ont des temps de corrélations τ_c grands devant ν_Q^{-1} (solide amorphe). Les interactions quadrupolaires ne sont pas moyennées sur l'échelle des temps de la 2H -RMN. En général, les orientations des liaisons (C-D) sont réparties selon une distribution qui peut être assez large. Le spectre résultant est la superposition des contributions correspondant à toutes ces orientations. Dans le cas d'un solide isotrope, les liaisons (C-D) occupent des directions équiprobables.

Dans le cas du deutérium on a donc un spectre très large (spectre de poudre de largeur ≈ 250 kHz) qui est indépendant de l'orientation de l'échantillon par rapport à \vec{B}_0 .

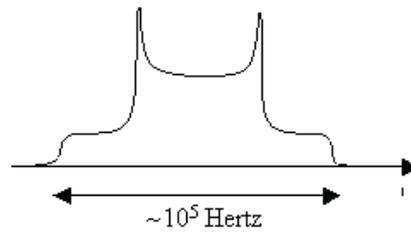


Figure 2-25: spectre typique du deutérium d'un solide isotrope

3. Liquides isotropes :

Dans un liquide, du fait des mouvements moléculaires rapides, les interactions dipolaires et quadrupolaires dépendent du temps (à cause du facteur angulaire). On peut décrire schématiquement l'effet du mouvement moléculaire de la façon suivante.

On suppose que l'interaction fluctue avec un temps caractéristique τ_c (petit devant ν_Q^{-1}), et que la constante d'interaction δ prend aléatoirement les valeurs $+\delta$ ou $-\delta$ (et en moyenne est nulle).

Pendant le temps τ_c , la précession d'un spin voit sa phase augmenter de $\varphi = \delta\tau_c$. Par analogie avec un mécanisme de marche aléatoire, au bout d'un temps t , le déphasage moyen est nul :

$$\langle \Phi \rangle \equiv 0$$

Et le déphasage quadratique moyen s'écrit :

$$\langle \Phi^2 \rangle \equiv \varphi^2 \frac{t}{\tau_c} = \delta^2 \tau_c t$$

Les déphasages entre les différents spins sont répartis selon une distribution gaussienne de la forme :

$$P(\Phi) \approx \exp\left(-\frac{\Phi^2}{2\langle \Phi^2 \rangle}\right)$$

L'aimantation moyenne qu'on observe est la somme (moyenne) vectorielle des vecteurs aimantation de tous les spins dans le système :

$$M_x = M_0 \langle \cos \Phi \rangle \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \cos \Phi \exp\left(-\frac{\Phi^2}{2\langle \Phi^2 \rangle}\right) d\Phi \equiv M_0 \exp\left(-\frac{\Phi^2}{2}\right)$$

La RMN du deutérium n'est alors sensible qu'à l'interaction quadripolaire moyennée par les fluctuations orientationnelles de liaisons C-D plus rapides que ν_Q^{-1} , qui peut s'écrire :

$$\bar{\Delta} = \nu_Q \left(\frac{3\overline{\cos^2 \Theta(t)} - 1}{2} \right)$$

$\bar{\Delta}$ est appelé interaction quadripolaire résiduelle (interaction partiellement moyennée par les mouvements de la liaison C-D).

Si le liquide est isotrope chaque liaison C-D explore sur l'échelle de temps définie par ν_Q^{-1} toutes les orientations de l'espace de manière équiprobable. On parle alors de dynamique réorientationnelle isotrope. Dans ce cas :

$$\overline{\cos^2 \Theta(t)} = \frac{1}{3}$$

La réorientation rapide et isotrope du tenseur d'interaction quadripolaire lié à chaque liaison C-D moyenne à zéro l'interaction quadripolaire résiduelle $\bar{\Delta}$. L'Hamiltonien décrivant le comportement des liaisons C-D se réduit au seul Hamiltonien Zeeman, H_z . Le spectre associé à ces deutérons est une raie unique, centrée autour de la fréquence :

$$\nu = \nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$

4. Liquides anisotropes : traction uniaxiale

Si à présent nous considérons le cas de mouvements de liaisons C-D rapides (devant ν_Q^{-1}) et anisotropes, supposons aussi que le système possède un axe de symétrie macroscopique, que nous désignerons par \vec{n} . Les mouvements réorientationnels n'explorent plus de manière équiprobable toutes les directions de l'espace sur cette échelle de temps. Du fait de l'anisotropie des mouvements moléculaires, l'effet de moyenne n'est pas total. Le système considéré est alors dit pseudo-solide, car bien que fluide, il conserve une composante anisotrope. Chaque liaison C-D contribue au spectre $^2\text{H-RMN}$ par un doublet, centré autour de la fréquence ν_0 , et dont l'écartement est directement relié à la valeur de l'interaction quadripolaire résiduelle $\bar{\Delta}$:

$$\Delta\nu = 2|\bar{\Delta}| = \nu_Q \left(\frac{3\overline{\cos^2\Theta(t)} - 1}{2} \right)$$

On sépare dans l'interaction Δ la valeur moyenne $\langle\Delta\rangle$ et la partie qui fluctue rapidement δ :

$$\Delta = \langle\Delta\rangle + \delta$$

L'interaction résiduelle $\langle\Delta\rangle$ entraîne un déphasage $\phi(t) = \langle\Delta\rangle t$, c'est à dire un facteur $\cos(\langle\Delta\rangle t)$ dans le signal temporel de la relaxation et la partie fluctuante introduit un terme en $\exp(-t/T_2)$.

La fonction de relaxation résultante $M_x(t)$ est de la forme :

$$M_x(t) \approx \exp(-t/T_2) \cos(\langle\Delta\rangle t)$$

Dans le cas qui nous intéresse, l'interaction moyenne $\langle\Delta\rangle$ est plus faible que pour un solide, sans pour autant s'annuler totalement.

Dans le cas où les mouvements moléculaires sont rapides, anisotropes et uniaxiaux autour d'une direction privilégiée de l'échantillon, les tenseurs dipolaire ou quadripolaire sont moyennés suivant cette direction. En utilisant le théorème de composition en harmoniques sphériques, on a :

$$\left\langle \frac{3\cos^2\Theta(t)-1}{2} \right\rangle = \left(\frac{3\cos^2\Omega-1}{2} \right) \left(\frac{3\cos^2\theta(t)-1}{2} \right)$$

où Ω est l'angle azimutal entre l'axe de symétrie \vec{n} et le champ \vec{B}_0 (direction du champ \vec{B}_0), et θ l'angle polaire entre \vec{n} et (C-D) (direction de la liaison C-D).

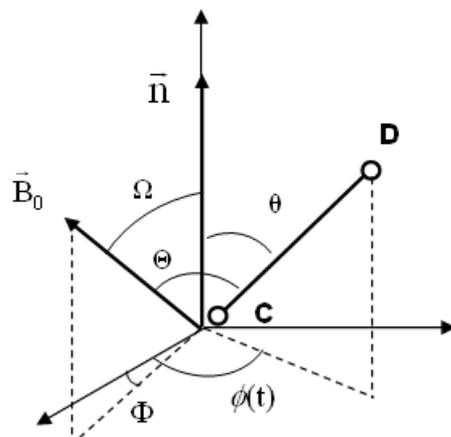


Figure 2-26 : Angles polaire et azimutal (θ, ϕ) (et (Ω, Φ)) définissant l'orientation de la liaison C-D (respectivement de \vec{B}_0) par rapport à \vec{n} .

Le terme $\overline{P_2(\cos \theta(t))}$ est appelé paramètre d'ordre orientationnel de la liaison C-D par rapport à la direction de traction \vec{n} . L'interaction résiduelle (le doublet) $\Delta\nu$, est proportionnelle au degré d'ordre orientationnel P_2 (P_2 étant la deuxième fonction de Legendre) :

$$\langle P_2(\theta) \rangle = \left\langle \frac{3\cos^2\theta(t) - 1}{2} \right\rangle$$

Sa valeur absolue traduit le degré d'anisotropie des fluctuations orientationnelles des liaisons C-D, relativement à \vec{n} . La réorientation du système étudié dans le champ magnétique \vec{B}_0 permet de suivre la dépendance de $\Delta\nu$ avec Ω .

5. Dispositif expérimental

Le spectromètre de RMN

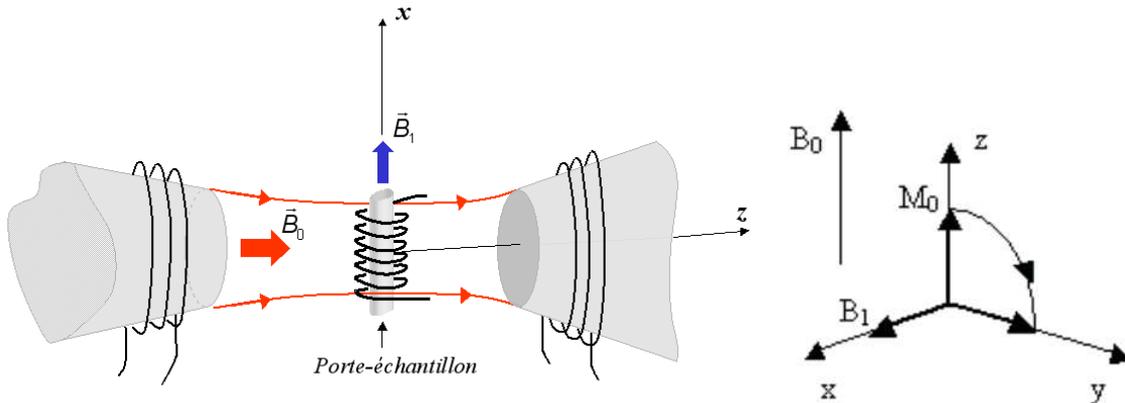
L'échantillon est plongé dans un champ magnétique statique \vec{B}_0 (ici 8,5 Tesla, soit une fréquence de Larmor ν_0 des protons de 360 MHz), homogène et stable. Ce champ est créé par une bobine supraconductrice maintenue à la température de l'hélium liquide dans un cryostat. Un ensemble de bobines auxiliaires, alimentées par des courants ajustables, permet de régler finement l'homogénéité du champ magnétique statique au voisinage de l'échantillon. A l'émission, une induction oscillante radiofréquence (RF) \vec{B}_1 est générée afin de basculer l'aimantation \vec{M} dans le plan xOy.

Les principales étapes d'une expérience de RMN sont donc :

- i) Mise en place de l'échantillon dans la sonde de mesure, au centre de la bobine RMN
- ii) Accord de la sonde par la recherche du Tuning et du Matching : cela consiste en un accord du circuit oscillant à la fréquence voulue et à une impédance de 50Ω , par le réglage de deux capacités
- iii) Mise en place de la sonde de mesure dans le champ statique B_0
- iv) Optimisation des paramètres :
 - Amplitude du champ \vec{B}_1 ($\approx 10^{-3}$ Tesla), qui correspond à la puissance du champ RF durant les impulsions ;
 - Durée des impulsions (typiquement $3\mu\text{s}$ pour les protons) ;
 - Gains de la chaîne de réception ;
 - Paramètres d'acquisition du signal :

- Fréquence d'échantillonnage ;
- Durée d'acquisition ;
- Durée de répétition ;
- Nombre de répétitions pour obtenir un rapport signal sur bruit correct.

Le principe de détection du signal RMN est le suivant. Une bobine parcourue par un courant alternatif haute fréquence crée le champ oscillant \vec{B}_1 perpendiculaire au champ \vec{B}_0 ce qui incline le moment magnétique \vec{M} de l'échantillon placé au centre de la bobine.



C'est la composante $\vec{M}(t)$ (perpendiculaire à \vec{B}_0) qui tourne à la vitesse ω_0 qui est détectée (et non celle parallèle à \vec{B}_0). Elle crée en effet à travers les spires de la bobine un flux variable donc une force électromotrice induite qui apparaît comme une tension variable aux bornes de la bobine. On nomme le signal obtenu signal de précession libre (« Free Induction Decay », FID).

L'aimantation \vec{M} est perpendiculaire à \vec{B}_0 après l'application du champ \vec{B}_1 oscillant à la fréquence ω_0 (après une durée τ telle que $\gamma B_1 \tau = \pi/2$). Elle va progressivement reprendre sa position parallèle à \vec{B}_0 . Le signal détecté aux bornes de la bobine va être périodique et varier de sa valeur maximale (si $\omega = \omega_0$) à 0 : c'est la relaxation $M(t)$ que l'on observe en RMN.

Le signal FID peut avoir diverses formes que l'on peut traiter par Transformée de Fourier. Si les noyaux sont identiques alors le signal obtenu est très peu différent d'une sinusoïde de fréquence ω_0 qui s'affaiblit au cours du temps. Par Transformée de Fourier, on récupère le spectre de résonance.

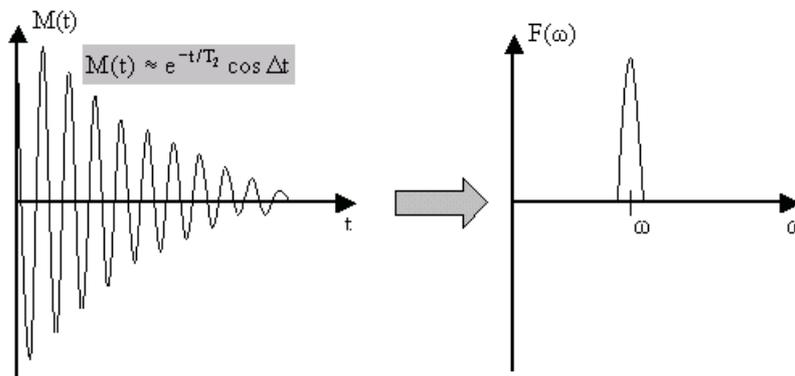


Figure 2-27 : Signal de RMN : relaxation temporelle de l'aimantation – spectre de résonance obtenu par Transformée de Fourier

Mesure d'orientation des chaînes amorphes étirées par RMN

Le caoutchouc se présente sous forme d'une éprouvette de longueur $L = 26\text{mm}$, d'épaisseur $e=1\text{mm}$ et de largeur variable. Seule la longueur de l'échantillon doit être impérativement connue car les taux d'extension sont à appliquer par l'expérimentateur. La largeur de l'échantillon et son épaisseur n'entre pas dans les calculs.



Le gonflement

Ce ne sont pas les chaînes de polymères qui sont directement observées par RMN, mais des molécules sondes deutérées insérées dans le réseau de polymères. Avant tout, l'échantillon est donc gonflé avec 2% en masse de solvant deutéré (dodécane ($216,3^\circ\text{C}$), nonane ($T_f = 150,3^\circ\text{C}$), et éicosane. On a comparé certaines expériences entre elles avec différents solvants). L'adjectif deutéré signifie que les atomes d'hydrogène de la molécule sont remplacés par du deutérium.

L'échantillon de caoutchouc à étudier est pesé, et 2 % de cette masse de dodécane deutéré est déposé sur l'échantillon. On laisse le caoutchouc absorber le solvant pendant environ 48 heures dans une enceinte en verre placé dans une étuve afin que le solvant ne s'évapore pas. Avant de l'introduire dans le spectromètre, l'échantillon est à nouveau pesé pour connaître la quantité de dodécane absorbée.

Taux de déformation

Le porte échantillon est constitué d'une tige taraudée et d'un écrou de plastique, placé dans un tube de verre. Il permet d'appliquer à l'échantillon étudié le taux d'extension voulu par le biais de l'écrou qui prend appui sur le tube en verre. Après avoir placé l'échantillon dans le porte-échantillon, on place l'ensemble dans un spectromètre RMN, dont le fonctionnement est décrit plus haut.

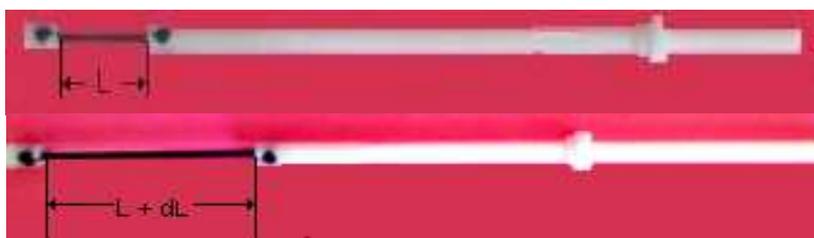


Figure 2-28 : Echantillon placé dans le porte-échantillon. A l'aide de la tige taraudée, l'expérimentateur peut choisir le taux d'extension de l'échantillon de caoutchouc

Le spectromètre permet d'obtenir des spectres du type de celui Figure 2-29. La méthode consiste ensuite à étudier l'évolution du spectre ^2H -RMN quand on passe de l'état relaxé à l'état sous contrainte uniaxiale. L'état initial isotrope a une dynamique de type liquide (voir plus haut) caractérisé par l'apparition d'une raie fine et unique.

Ces raies éclatent en un doublet d'espacement en fréquence $\Delta\nu$, dès que le système est déformé suivant une traction uniaxiale ($\lambda \neq 1$). Le spectre évolue lorsque λ augmente. La dynamique locale du système (à l'échelle des segments de chaîne) est affectée par la contrainte. Pour $\lambda \neq 1$, les interactions quadripolaires sont moyennées par les mouvements moléculaires le long de l'axe de la contrainte. Autrement dit, au cours de leurs fluctuations réorientationnelles, les segments de chaîne et donc les molécules de solvants se réorientent autour de l'axe de la force. Le spectre RMN obtenu sur un réseau étiré s'apparente au spectre d'un fluide uniaxe, c'est-à-dire d'un milieu où la dynamique de tous les objets se fait autour d'un même axe macroscopique, ici l'axe de la force appliquée. Cette dynamique

est caractérisée par un paramètre d'ordre orientationnel S . La valeur du doublet $\Delta\nu$ est directement reliée au paramètre d'ordre uniaxial de la liaison C-D.

Le solvant

Le solvant n'a pas été choisi au hasard car il doit posséder un certain nombre de propriétés :

1. Etre peu polaire : Le solvant doit être peu polaire car le caoutchouc est lui-même peu polaire. Pour des raisons d'affinité, cela permet une bonne diffusion du solvant, une homogénéité optimale du mélange et limite son évaporation.
2. Deutérium équivalents : Avoir beaucoup de deutérium équivalents chimiquement (le radical CD_2 ne donne pas le même déplacement chimique sur le spectre RMN que le radical CD_3) pour que le spectre soit simple à analyser avec un signal intense. Cela permet de n'utiliser que peu de solvant.
3. M : Un solvant de grande masse moléculaire permet de limiter son évaporation.
4. Point d'ébullition élevé : Afin de pouvoir faire des expériences en faisant varier la température (0°C à 100°C). Choisir un solvant à point d'ébullition élevé permet d'espérer limiter l'évaporation du solvant.
5. Utilisable en petites quantités : Il faut pouvoir mettre peu de solvant pour ne pas modifier les propriétés mécaniques du polymère.
6. Produit peu toxique au toucher : Il est important que le solvant ne soit pas toxique au toucher.

Des essais d'introduction de solvant sous forme vapeur ont été faits (à température ambiante et à l'étuve 60°C) avec le cyclohexane [D_{12}], le dodécane [D_{26}], l'heptane [D_{16}], l'octane [D_{18}], le nonane [D_{20}]. Voici les résultats de ces essais :

Nom	cyclohexane	dodécane	heptane	octane	nonane
t° ébullition	81°C	216°C	98°C	127°C	151°C
Prise de masse à t° ambiante (A) et à l'étuve (E) en 20h	7% (A et E)	13% (A et E)	4 à 7% (A) 7 à 10% (E)	10 à 15% (E)	4 à 7% (E)
Il y a perte de masse lors des tractions-produit restant	1,3%	5 à 13%	2 à 3%	2 à 4%	2 à 3%
Nombre de [D]	[D_{12}]	[D_{26}]	[D_{16}]	[D_{18}]	[D_{20}]
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	96	196	116	132	148

Le dodécane $CD_3(CD_2)_{10}CD_3$ est le solvant, parmi ceux sélectionnés, qui contient le plus de deutérium par molécule, ce qui permet d'en mettre peu (ne perturbe pas le système) et d'être visible en petite quantité sur un spectre RMN. Il est lourd et donc peu volatil. Sa température d'ébullition élevée (216°C) en fait un bon candidat pour nos expériences à haute température.

Nous avons donc choisi de travailler avec du dodécane.

Nos solvants sont donc des alcanes, composés de CD_3 et d'une chaîne de CD_2 . Le spectre se compose de deux doublets :

- Le premier doublet (le plus central) correspond aux groupes CD_3 : on y associe la mesure $\Delta\nu_1$.
- Le deuxième doublet correspond aux groupements CD_2 : on y associe la valeur de $\Delta\nu_2$.

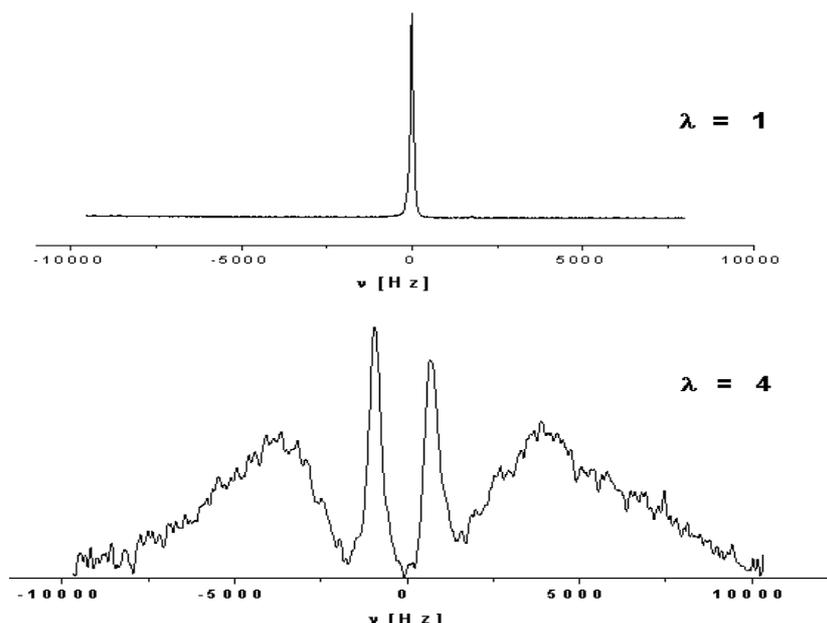


Figure 2-29 : Spectre d'un échantillon de cis-polybutadiène avec 2 % de dodécane deutéré étiré de façon uniaxiale à $\lambda=4$.

La séparation des pics varie en fonction des radicaux voisins. Un CD_2 entouré de deux CD_2 aura un couplage quadripolaire légèrement différent d'un CD_2 entouré d'un CD_3 et un CD_2 . C'est la raison pour laquelle le deuxième doublet correspond aux groupements CD_2 est si large. Il comprend une série de radicaux CD_2 (avec de légers écartement quadripolaire les uns par rapport aux autres, car ils n'ont pas les mêmes voisins). Nous avons donc essayé de déconvoluer ce pic, afin de retrouver les contributions des différents CD_2 .

Le solvant deutéré vient s'insérer dans la matrice polymère. Ce que l'on mesure c'est donc l'orientation des groupes C-D₃ de la sonde par rapport à l'axe de traction. Cette méthode est donc pertinente seulement si la sonde, une chaîne qui n'est pas liée aux nœuds de réticulation du caoutchouc, adopte la même orientation que les chaînes liées. Deloche et coll. [40] ont montré, en utilisant une chaîne deutérée de PDMS dissoute dans une matrice de PDMS, que l'écart quadripolaire suit la loi attendue en fonction de Ω , l'angle entre le champ statique et l'axe de traction : $\Delta\nu \sim P_2(\cos\Omega)$. Quand le polymère est étiré, le splitting $\Delta\nu_1$ augmente. Les interactions chaîne-chaîne et les effets stériques sont donc suffisamment importants pour aligner une chaîne libre (dont les deux extrémités sont pendantes) sur les chaînes du réseau.

Cette méthode est donc intéressante car elle est :

- non destructive : le solvant deutéré ne crée pas de liaison permanente avec le caoutchouc et peut être entièrement désorbé
- de grande sensibilité, même si la concentration de solvant est faible : les noyaux sont dilués, ce qui limite les interactions entre deutérons
- fidèle : l'orientation mesurée est bien celle des liaisons C-H dans les chaînes du réseau

Ces résultats sont cohérents avec les mesures optiques de biréfringence [41] et de diffraction de neutrons [42] ; ils illustrent la corrélation des orientations entre chaînes voisines.

2.3.2.2 Analyse d'un spectre (déconvolution)

Pour ce faire nous avons ajusté les pics par une lorentzienne. Prenons une molécule de dodécane $\text{CD}_3\text{-(CD}_2\text{)}_{10}\text{-CD}_3$:

- Le premier doublet (le plus central) correspondant aux groupes CD_3 a un poids de 3 car il y a trois deutériums.
- Le deuxième doublet correspond aux groupements CD_2 (de poids 2).

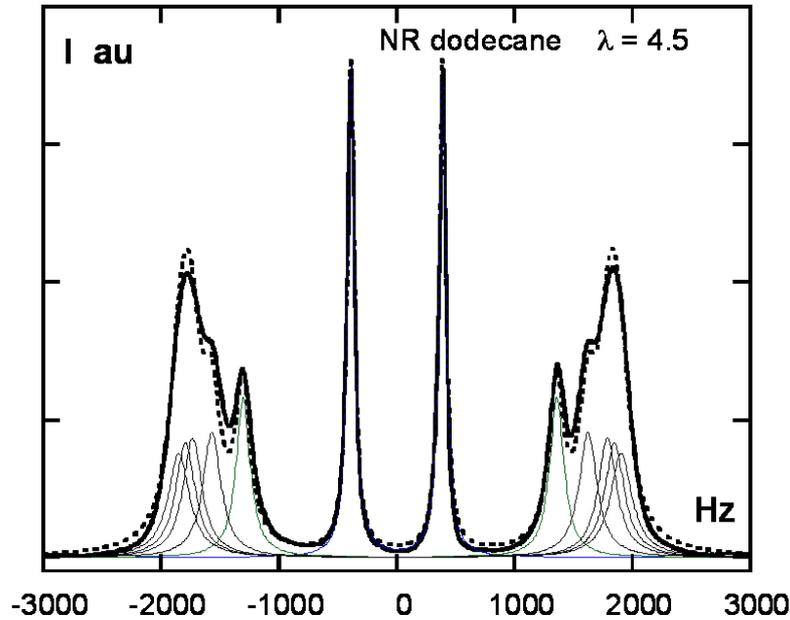
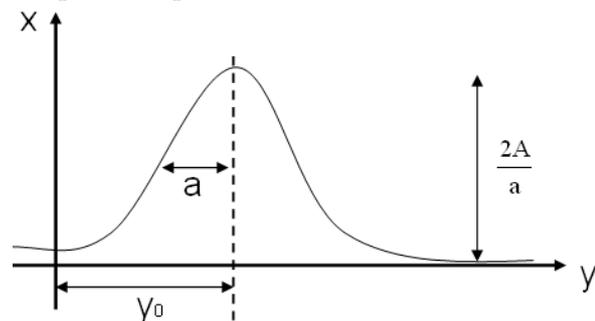


Figure 2-30 : Spectre RMN, dont on a déconvolué les pics pour observer la contribution de chaque CD_2 .

Pour déconvoluer les pics compris sous le deuxième doublet (spectre ci-dessus) nous avons calculé l'aire sous le pic, puis considéré que cette aire se décomposait en cinq pics distincts et de surfaces équivalentes (pour simplifier), correspondant aux cinq CD_2 de la chaîne deutérée. Ci-dessous est représenté un pic, avec les paramètres nécessaires à compléter l'équation.

Paramètres des pics RMN nécessaires pour la résolution de l'équation de déconvolution



Voici le calcul de l'aire d'un pic : $\frac{2A}{a} * \frac{a^2}{a^2 + (y - y_0)^2}$, avec A (aire du pic) et $\Delta v_q = (y - y_0)^2$

En première approximation $A_2=A_3=A_4=A_5=A_6$ et $a_2=a_3=a_4=a_5=a_6$:

On résout la déconvolution des pics grâce à l'équation de la moitié de l'aire sous la courbe :

$$\frac{3A_1 * a_1^2}{a_1 * a_1^2 + \Delta v_1^2} + \frac{2A_2 * a_2^2}{a_2 * a_2^2 + \Delta v_2^2} + \frac{2A_3 * a_3^2}{a_3 * a_3^2 + \Delta v_3^2} + \frac{2A_4 * a_4^2}{a_4 * a_4^2 + \Delta v_4^2} + \frac{2A_5 * a_5^2}{a_5 * a_5^2 + \Delta v_5^2} + \frac{2A_6 * a_6^2}{a_6 * a_6^2 + \Delta v_6^2}$$

Les CD₂ se décomposent en cinq pics (pour les différents déplacements chimiques de CD₂). La déconvolution est donnée dans la figure ci dessus.

2.3.2.3 Influence du pourcentage de solvant

Quelle quantité de solvant peut on introduire dans le caoutchouc sans que les propriétés mécaniques du matériau soient modifiées et que le signal du deutérium reste visible en RMN ?

En comparant plusieurs cycles de traction mécanique F(λ) d'un caoutchouc naturel dans lequel on ajoute progressivement du solvant, on fait le constat que, jusqu'à 4% de solvant introduit dans le caoutchouc, les courbes de cycles de tractions F(λ) du polymère sont quasiment superposées. Par contre lorsque le pourcentage est plus élevé la courbe se détache et la taille de l'hystérésis diminue.

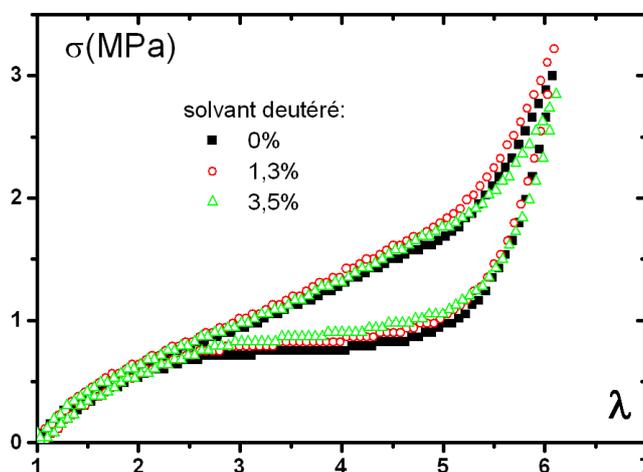


Figure 2-31 : Cycle de traction mécanique sur un caoutchouc contenant 0%, 1,3% et 3,5% de solvant.

On peut imaginer que le caoutchouc gonfle en s'imprégnant de solvant, les chaînes étant alors plus libres de bouger (ce qui améliore la cristallisation quand il y a très peu de solvant et la défavorise quand il y en a un peu plus) et leur alignement nécessaire à la cristallisation se fait plus difficilement. D'où la diminution de la taille de l'hystérésis.

% de solvant en masse	0%	1,3%	3,5%	5,3%	7,5%	19%	33%
Aire pour un cycle étiré à λ=7	1,9	2,0	1,7	1,4	1,2	1,15	0,9
% de cristallisation	19,2	20	17,7	16	15	14,4	11,5

Le moment à partir duquel la courbe du caoutchouc avec solvant diffère de celle sans solvant indique le début de la perturbation du milieu caoutchouteux par le solvant.

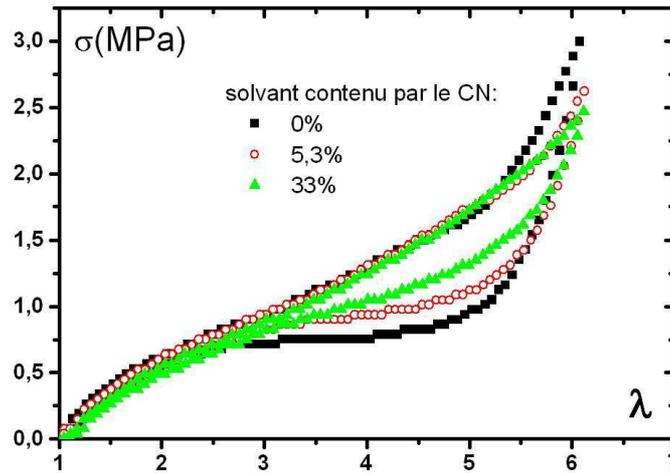


Figure 2-32 : Cycle de traction mécanique sur un caoutchouc contenant 0%, 5,3% et 33% de solvant

Nous avons fait cette même expérience en RMN en dessous de 3,5% de solvant, pour s'assurer que cela n'avait pas d'influence sur l'orientation des chaînes amorphes. D'après la Figure 2-33 présentant l'écart quadripolaire en fonction du terme de l'élasticité pour différents taux de gonflement du PB chargé avec du dodécane deutéré (1%, 2%, 3%), montre une superposition de toutes les courbes. On en déduit donc que le taux de gonflement des échantillons n'a aucune influence sur les résultats. Ainsi, si des erreurs minimales sont faites lors du gonflement des échantillons, cela n'aura pas de répercussion sur les mesures de RMN.

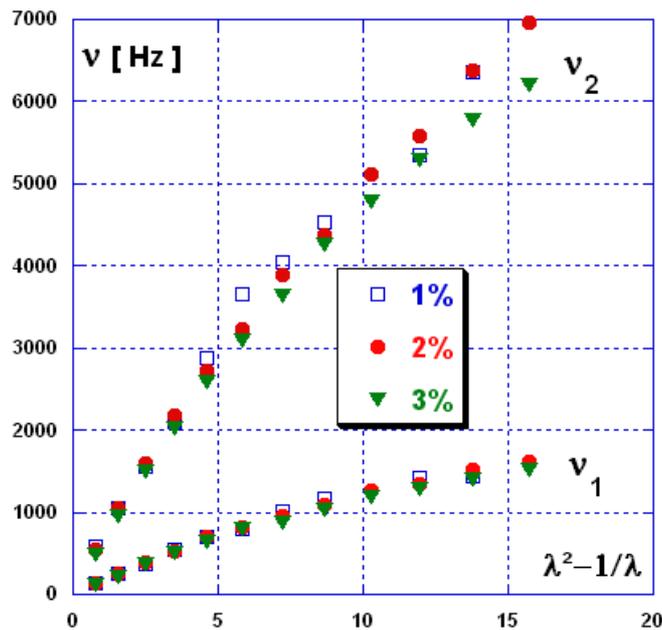


Figure 2-33 : Courbes représentatives de l'écart quadripolaire en fonction du taux d'étirement du PBC pour différents taux de gonflement en dodécane deutéré : 1%, 2% et 3%.

2.3.2.4 Influence de la nature du solvant

Pour vérifier l'influence de la nature du solvant, nous choisissons de gonfler des échantillons de PB, de PB chargé, de CN et de CN chargé avec un autre solvant que le dodécane deutéré : le nonane deutéré. On compare ensuite les résultats obtenus en RMN. La Figure 2-34 montre les mesures de l'écart quadripolaire en fonction de l'élasticité. On remarque les courbes se superposent, ce qui signifie que ce changement de solvant n'influence pas les mesures. Les résultats sont identiques que l'on gonfle les échantillons avec du dodécane ou avec du nonane deutérés.

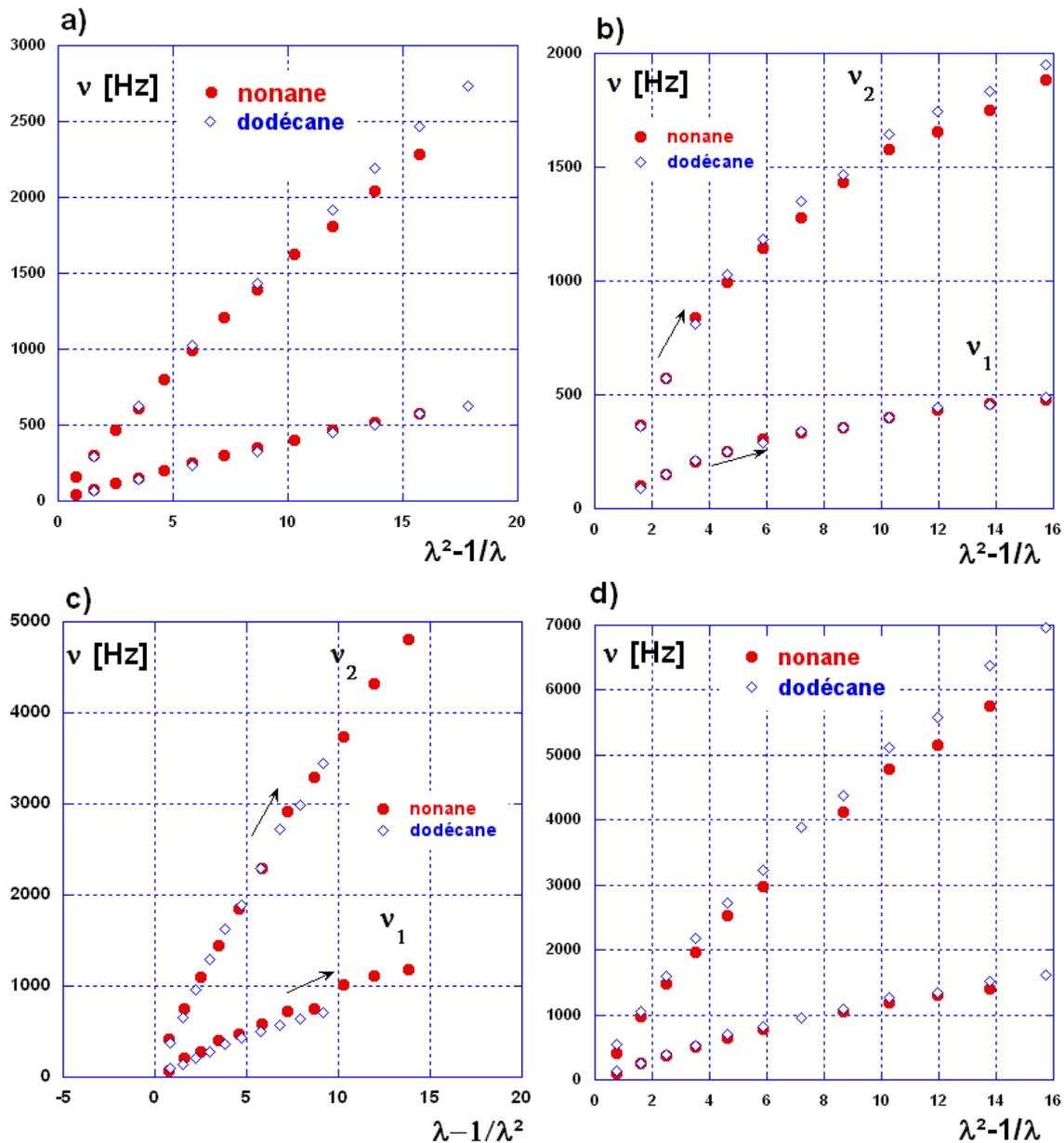


Figure 2-34 : Courbes représentatives de l'écart quadripolaire en fonction du taux d'extension pour:
 a) CN, b) CNC, c) PB, d) PBC

J'ai effectué des cycles de traction sur des caoutchoucs gonflés de solvant (toluène de 0 à 62% en masse). Pendant un cycle de traction, le caoutchouc perd entre 1.5% et 4% du solvant absorbé.

2.3.2.5 Corrélation entre les écartements quadripolaires

Comme on le verra par la suite les pics dus aux groupements CD_2 apparaissent nettement pour les grandes déformations (ex. fig1.31) sans avoir recours à la déconvolution. Aux déformations faibles on appellera l'écartement $\Delta\nu_2$ l'écartement correspondant au maximum du deuxième pic (qui résulte de la somme de 5 pics). Ces deux mesures $\Delta\nu_1$ et $\Delta\nu_2$ sont donnés par exemple dans les figures ci dessus. Comme cela a été observé dans les cristaux liquides, les orientations des liaisons CD des différents groupements le long de la chaîne de la sonde deutérée sont corrélées. Dans la Figure 2-34 on reporte les valeurs de $\Delta\nu_i$ des différents groupes C_i le long de la chaîne. Pour un même matériau étiré à deux élongation différentes $\lambda=4.5$ et 7. on remarque que l'orientation augmente le long de la chaîne, il y a saturation pour le 4^{ème} groupement CD_2 .

On définit les rapports de corrélation :

$$r_2 = \Delta v_2 / \Delta v_1 \sim 3.4 \quad , \quad r_{4-6} = \Delta v_{4-6} / \Delta v_1 \sim 4.5$$

Dans cet exemple les pics des premiers CD₂ sont visibles (sans déconvolution). Les pics des groupes suivants de C₃ à C₆ ne sont pas résolus. On appelle Δv_{4-6} l'écartement quadripolaire correspondant au maximum de cet ensemble. Dans la figure ci dessous on note que les deux rapports de corrélation sont constants.

On conclut que l'orientation des sondes et donc du polymère peut être suivie par la mesure de l'écartement quadripolaire de n'importe quel groupement de la chaîne deutérée. C'est une conclusion qui a déjà été établie dans le cas des cristaux liquides ; les rapports de corrélation r_i trouvés sont d'ailleurs du même ordre.

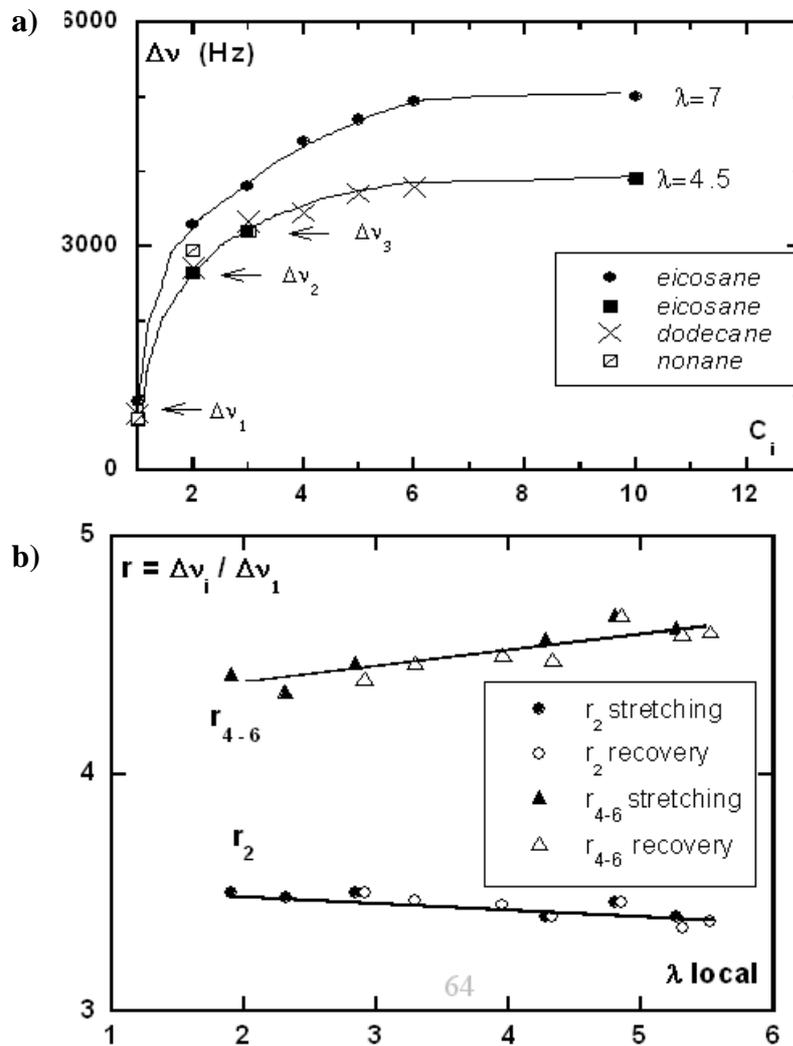


Figure 2-35 : a) Ecart quadripolaire Δv_i , mesuré par RMN dans le caoutchouc naturel (1,2g, avec 2% d'alcane deutéré) étiré à $\lambda = 4.5$ et $\lambda = 7$, à température ambiante. (l'expérience reproduite avec trois types de solvant : dodecane, nonane, eicosane). On observe les différents écarts quadripolaires Δv_i des pics du spectre RMN correspondant aux différents groupements CD de la chaîne deutérée du solvant. b) Rapport des écarts quadripolaires $\Delta v_i / \Delta v_1$ (des chaînes de solvant deutéré introduite dans le polymère) en fonction de l'extension (au cours d'un cycle mécanique) de l'échantillon de caoutchouc naturel contenant 1,2g de soufre.

2.3.2.6 Largeur du pic (W)

Le couplage quadrupolaire entre pics dédoublés indiquent l'orientation moyenne des chaînes de solvant dans la matrice caoutchoutique. La largeur du pic (noté W) indique une distribution d'orientation moyenne des chaînes. W est dû à plusieurs facteurs : l'inhomogénéité du champ magnétique, l'hétérogénéité statique et dynamique du système. Dans le domaine non cristallisé, W croît linéairement avec $\Delta\nu$, c'est à dire avec (λ^2-1/λ) .

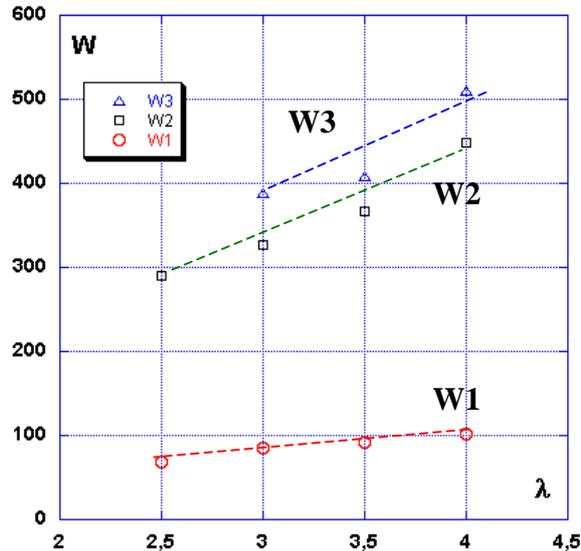


Figure 2-36 : Largeur des pics (1,2 et 3 correspondant aux différents groupes CD du solvant) mesurés à mi-hauteurs, en fonction de l'élongation. (il s'agit d'une traction mécanique d'un caoutchouc naturel, contenant 1.2g de soufre et étiré jusqu'à $\lambda=4$). Dans le domaine non cristallisé, W croît linéairement avec $\Delta\nu$, c'est à dire avec λ .

Lorsqu'on fait la traction statique d'un échantillon à une élongation donnée et qu'on élève progressivement la température se produit une amélioration de l'orientation des chaînes en moyenne, au fur et à mesure que la température augmente.

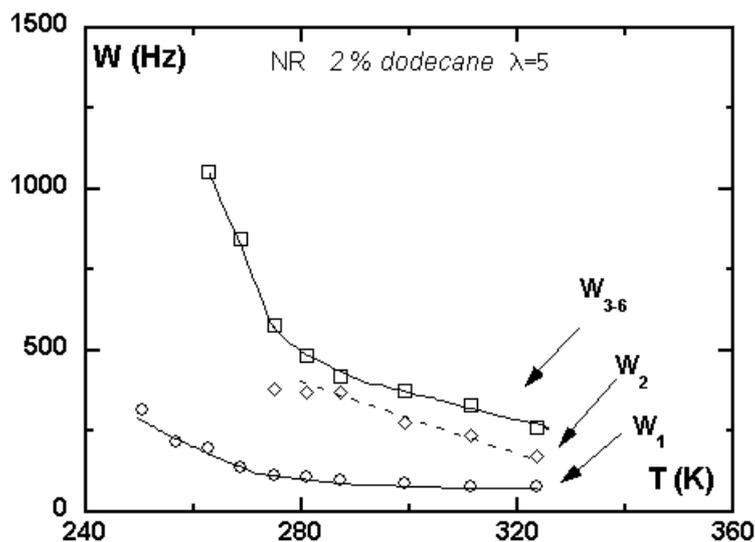


Figure 2-37 : Largeur des pics (1,2 et 3 correspondant aux différents groupes CD du solvant, ici le dodécane) mesurés à mi-hauteur, en fonction de la température. Il s'agit d'une traction statique d'un caoutchouc naturel, contenant 1.2g de soufre et étiré jusqu'à $\lambda=5$. On augmente progressivement la température au cours de la traction.

Au fur et à mesure que la température croît, la largeur du pic décroît ce qui signifie que la distribution d'orientation devient moins large. Les chaînes s'orientent en moyenne mieux. Cela est confirmé par le spectre d'orientation, Δv croît, avec la température (Figure 2-38).

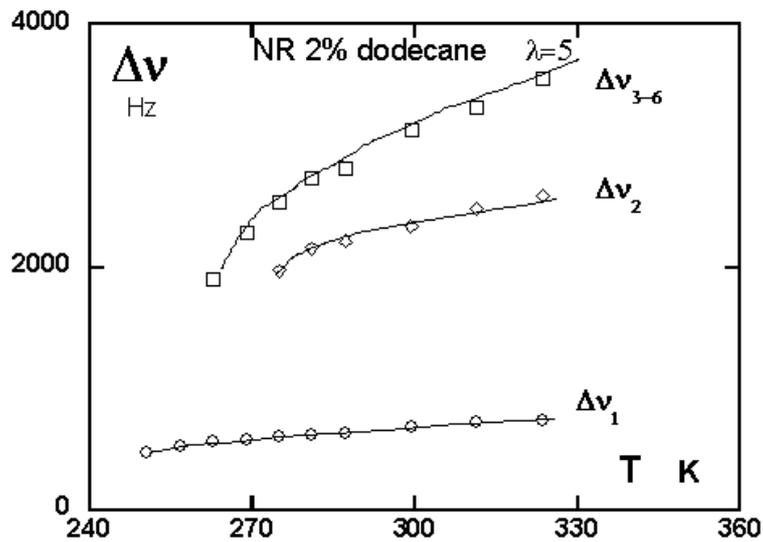


Figure 2-38 : Ecartements quadrupolaires ($\Delta v_1, \Delta v_2$ et Δv_3 correspondant aux différents groupes CD du solvant, ici le dodécane) en fonction de la température. Il s'agit d'une traction statique d'un caoutchouc naturel, contenant 1.2g de soufre et étiré jusqu'à $\lambda=5$. On augmente progressivement la température au cours de la traction.

Comme on l'a dit plus haut, l'écartement quadrupolaire traduit l'orientation des chaînes deutérées dans la matrice polymère. Le confinement et les interactions à courte portée avec les chaînes voisines conduisent à un alignement progressif de la sonde avec l'axe de traction. La largeur de raie est la signature de fluctuations *collectives* des chaînes par rapport à leur position d'équilibre, induisant de petites fluctuations dans le potentiel ressenti par la sonde [43]. Le mouvement des chaînes de polymère n'est pas gouverné par leurs extrémités (noeuds de réticulation) mais par celui du corps de la chaîne. C'est pourquoi il ne faut pas voir les chaînes comme isolées : c'est la corrélation d'orientation qui est mesurée par la RMN. On peut la quantifier au travers du paramètre d'ordre orientationnel S , typiquement 10^{-3} pour des fluides uniaxe (plus S est grand plus la chaîne est anisotrope, étirée)[44].

Les bords de l'échantillon en particulier peuvent générer des fluctuations orientationnelles sur une épaisseur de quelques nanomètres, avec alignement préférentiel parallèlement à l'interface.

Quand on augmente la température on observe que la position des noeuds de réticulation fluctuent rapidement mais autour d'une position presque fixe : il n'y a pas de mouvement d'une chaîne entière à ces échelles de temps. Chauffer l'échantillon diminue la viscosité, il y a rétrécissement de la largeur des raies.

2.4 Conclusion

Les rayons X s'avèrent être une technique extrêmement bien adaptée aux mesures de cristallinité en continu. Cela permet d'obtenir tous les paramètres du cristal à chaque instant. La RMN est une technique complémentaire car elle donne accès à la partie liquide du matériau par le biais de sondes deutérées. Celles-ci permettent de suivre l'orientation des chaînes. On a vu que l'ajout d'une sonde ne perturbe ni les propriétés mécaniques, ni les mesures d'orientations des chaînes quand sa concentration ne dépasse pas 3%. La nature du solvant ne semble pas non plus influencer sur les résultats. Le dodécane deutéré a été utilisé dans la plupart de nos expériences ; il a une affinité importante avec le caoutchouc et ne s'évapore qu'à très haute température (au delà de 200°C).

Références :

- [1] A. Guinier, *Théorie et Technique de la Radiocristallographie* (2^{ème} éd.), Dunod
- [2] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, The Clarendon Press, Oxford (1961)
- [3] E. Fukushima, S. B. W. Roeder, *Experimental pulse NMR : A Nuts and Bolts Approach*. Addison-Wesley Publishing Compagny, Reading (1981)
- [4] C.W. Bunn, *Proc. R. Soc. London*, 40, **A18** (1942)
- [5] E. Benedetti, P. Corradini, C. Pedone, *European Polymer J.*, **11** 585 (1975)
- [6] S. C. Nyburg, *Acta Crystallogr.*, **7** 385 (1954)
- [7] D. Luch, G.S. Y. Yeh, *J. Macromol. Sci. Phys. B7*, 121 (1973)
- [8] E. H. Andrews, *Proc. R. Soc. London A270*, 232 (1962)
- [9] E. H. Andrews, P.J. Owens, A. Singh, *Rubber Chem. Technol.*, 1315 **45** (1972)
- [10] D. Luch, G. S. Y. Yeh, *J. Appl.Phys.*, 4326 **43** (1972)
- [11] G. J. Rensch, P. J. Philips, N. Vatansever, *J. Polym. Sci. Part B : Polym.Phys.*, 1943 **24** (1986)
- [12] P. J. Philips, N. Vatansever, *J. Macromolecules*, 2138 **20** (1987)
- [13] T. Shimizu, M. Tosaka, M. Tsuji, S. Kokjiya, *Rubber Chem. Technol.*, 926 **73** (2000)
- [14] E. Eppe, E. W. Fischer, H. A. Stuart, *J. Polym. Sci.*, **34** 721 (1959)
- [15] A.J. Pennings, A.M. Kiel, *Kolloid-Z.*, **205** 160 (1965)
- [16] P.J. Flory, *J. Chem. Phys*, 397 **15** (1947)
- [17] S. C. Nyberg, *Br J. Chem. Phys*, 321 **5** (1954)
- [18] L.E. Alexander, S. Oldberg, G.R.Taylor, *J. Appl. Phys*, 1068 **26** (1955)
- [19] J. F. M. Oth, P. J. Flory, *J.Am. Chem. Soc.*, 1297 **80** (1958)
- [20] W.R. Krigbaum, R. J. Roe, *J.Polymer Sci.*, **A 2**, 4391 (1964)
- [21] W.R. Krigbaum, J.V. Dawkins, G. H. Via, Y. G. Balta, *J.Polymer Sci. A 2*, 475 (1966)
- [22] A.N. Gent, S. Kawahara, J. Zhao, *Rubber. Chem. Technol*, 668 **71** (1997)
- [23] K.S. Smith, *Polymer-Engineering and Science*, 168 **16** (1976)
- [24] H. Marand, *Class Notes "Physical Chemistry of Polymers"*, Virginia Tech (1998)
- [25] G.L. Wilkes, *Class Notes "Polymer Morphology"*, Virginia Tech (1997)
- [26] J.D. Hoffman, R.L. Miller, *Polymer*, 3151 **38** (1997)
- [27] J.D. Hoffman, G.T. Davis, J.I. Lauritzen, *Treatise on solid state chemistry III chap7, N.B Hannay (Ed.)*, Plenum Press, New York (1976)
- [28] S. Ravy, *cours de DEA : « Structure de la matière condensée »*, LPS (Orsay) (2003)
- [29] M. Kaludo, N. Kasai, *X-ray diffraction by polymers*, Elsevier, Amsterdam (1972)
- [30] P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray diffraction procedures*, Wiley & Sons (NewYok)
- [31] R. Lovell, G.R. Mitchell, A.H. Windle, *WAXS study of polymers*, (1979)
- [32] S.Trabelsi, *Etude statistique et dynamique de la cristallisation des élastomères sous tension*, thèse, LPS, Orsay (2002)
- [33] S. Etienne, L. David, *Introduction à la physique des polymères, ed. Dunod* (2002)
- [34] P. A. Albouy, J. Marchal, J. Rault, *Eur. Phys. J.*, 247 **E17** (2005)
- [35] C.P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*. Springer-Verlag, New-York, (1992)
- [36] T.C. Farrar, E.D. Becker, *Pulse and Fourier Transform NMR*, Academic Press, New-York (1970)
- [37] Cannet D., *La RMN, Concepts et Méthodes*. InterEditions, Paris (1991)
- [38] B. Deloche, P. Sotta, in *Spectroscopy of Rubbers and Rubbery Materials*, Edited by V.M.Litvinov, P.P.De (Rapra Technology Ltd, Shrewsbury, 2002)
- [39] B. Deloche, E.T. Samulski, *J. Macromolecules*, **14** 575 – 581 (1981)
- [40] B. Deloche, A. Dubault, J. Herz, A. Lapp, *Europhys. Lett.*, 1 (12), 629-635 (1986)
- [41] B. Erman, P.J. Flory, *Macromolecules*, **16** 1607 (1983)
- [42] F. Boué, A. Lapp, J. Bastide, J. Herz, C. Picot, B. Farnoux, *Europhys. Lett.*, **1** 637 (1986)
- [43] S. Valič, B. Deloche, Y. Gallot, A. Skoulios, *Polymer*, **36** 3041 (1995)
- [44] C. Liothiar, thèse, Université Paris Sud (2001)

CHAPITRE 3

Chapitre 3 Caoutchouc naturel (CN)	83
3.1 Généralités : Cristallisation et fusion du CN sous tension	83
3.1.1 Procédure expérimentale	84
3.2 Description d'un cycle de traction lente à température ambiante	86
3.2.1 Traction aller : parcours (OABC)	86
3.2.2 Rétraction : Relaxation : parcours (CDEO)	88
3.2.3 Influence de la vitesse de traction	90
3.3 Explication: Variation entropique du système	93
3.3.1 Procédure expérimentale	95
3.3.2 Résultats : traction statique à température ambiante	96
3.3.3 Effet Mullins	100
3.3.4 Rôle de la température	101
3.3.5 CN : Relation entre la taille de l'hystérésis et la présence de cristallites, énergies mises en jeux	106
3.3.6 Etude énergétique pour la phase de traction (et non du cycle)	110

Chapitre 3 Caoutchouc naturel (CN)

Comme on a pu le voir dans le chapitre 1 et 2, les propriétés mécaniques des élastomères sont connues pour dépendre de la nature de l'élastomère lui-même (taille des chaînes, viscosité, la morphologie), du taux de réticulation au sein de la matrice polymère, de l'aptitude à cristalliser et de la présence de charges. Elles sont également fortement influencées par l'état de dispersion de ces éléments dans la matrice, car il se crée des interactions charge-charge et charge-matrice. Nous avons envisagé le système sous différents aspects afin d'en avoir une meilleure compréhension. Le caoutchouc naturel sera notre matériau de référence durant cette étude.

Dans les chapitres 3, 4 et 5 nous allons étudier le caoutchouc naturel :

1- Non chargé :

Chapitre 3 : Etude détaillée du déroulement d'un cycle de traction mécanique en même temps que la croissance cristalline du système (étude par rayons X) afin de comprendre d'un point de vue microscopique ce que l'on observe macroscopiquement. Nous avons réitéré l'expérience en RMN afin d'observer la partie amorphe du matériau. Nous avons également effectué des tractions statiques du caoutchouc à divers taux d'élongation que l'on a laissé relaxer, afin d'étudier l'état d'équilibre du système et de le comparer à une traction dynamique. Nous avons enfin essayé d'évaluer la contribution des énergies élastique et visco-élastique dans l'hystérésis (variation de la température des expériences pour observer son influence sur la cristallinité, le cycle d'hystérésis et les propriétés mécaniques du matériau).

2- Contenant différentes quantités de vulcanisant (soufre) :

Chapitre 4 : Nous nous sommes particulièrement penchés sur le cas du caoutchouc le moins réticulé (0,8g) dont nous avons étudié la striction afin de comprendre la façon dont se produit le transition de phase. Nous avons déterminé l'orientation et la quantité de cristallites dans cette zone par le biais des rayons X. Nous avons là encore essayé d'évaluer la contribution d'énergie élastique, et visco-élastique dans l'hystérésis (expériences en température).

3- Contenant différent taux de charges (noir de carbone) :

Chapitre 5 : Même type d'expérience que dans le chapitre 4 sur les matériaux plus ou moins chargés en noir de carbone afin de pouvoir comparer nos résultats au caoutchouc naturel.

Le chapitre 5 se termine par une comparaison et une discussion sur le rôle respectif des charges, de la réticulation et des cristallites.

3.1 Généralités : Cristallisation et fusion du CN sous tension

Introduction

Les élastomères sont connus pour leur forte extensibilité, ils peuvent subir de grandes déformations sans rompre. Cependant ces déformations ne sont pas entièrement réversibles. En effet, la courbe force-extension présente une boucle d'hystérésis au cours d'un cycle de traction [1]. La présence d'une hystérésis mécanique peut être interprétée comme la conséquence de différents phénomènes :

- Les effets viscoélastiques (le désenchevêtrement des chaînes au cours de la traction)
- L'endommagement de la matrice polymère dans le cas d'un élastomère chargé (désorption des chaînes des particules de noir de carbone ou cassure des chaînes).
- La différence de cristallinité entre les phases aller et retour d'un cycle de déformation mécanique (« super-cooling »)

La prédominance d'un de ces effets sur les autres n'est pas évidente à déterminer, d'autant que cela dépend de nombreux paramètres (quantité de vulcanisant utilisé, présence ou absence de charge, aptitude à cristalliser sous tension qui est directement lié à la régularité des chaînes de monomères).

Nous allons essayer de déterminer la relation existant entre les courbes contrainte - déformation et la cristallinité dans l'élastomère, ainsi que d'évaluer la contribution de la viscoélasticité à l'hystérésis mécanique. Pour cette étude, la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel à été effectuée selon deux processus :

La cristallisation sous tension à l'équilibre :

Il s'agit d'étirer le caoutchouc à une extension donnée, de le chauffer afin d'éliminer toute trace de cristallinité, puis de le refroidir à température déterminée, de manière à obtenir le taux de cristallisation du matériau à l'équilibre thermodynamique (on s'affranchit de tous les effets de cinétiques et de relaxation qui peuvent se manifester sur des durées très longues).

La cristallisation hors équilibre, lors d'un cycle de traction :

Il s'agit d'effectuer une déformation cyclique du caoutchouc à vitesse constante et à température donnée. La cristallinité de l'échantillon est mesurée en continu tout au long du cycle de traction. C'est une mesure sur un système hors équilibre, bien que la vitesse de traction soit très lente.

Dans la gamme des faibles élongations ($\lambda < 3$), de nombreux modèles ont été élaborés [2] [3][4] pour les élastomères non chargés, mais ils ne concordent pas avec les données expérimentales à fort taux de déformation.

Peu d'auteurs ont étudié la cristallinité des caoutchoucs sous tension [5][6][7] au cours de cycles de traction à forte extension. S. Trabelsi dans sa thèse (2002) a utilisé la technique de la diffraction des rayons X aux grands angles pour mesurer la cristallinité au cours d'un cycle de traction. Nous avons fait de même en suivant simultanément la force de traction de l'élastomère et la cristallisation dans le polymère. La variation de l'intensité diffractée des raies (200) et (120), nous a permis de déterminer le taux de cristallinité du matériau, l'orientation moyenne des cristallites ou encore leur taille en tout point du cycle.

3.1.1 Procédure expérimentale

Échantillons étudiés (chapitres 3, 4, 5)

Le caoutchouc naturel étudié est un polyisoprène de conformation 1,4 cis de composition :

Ingrédients de base	Echantillons	Echantillons
Caoutchouc naturel	100 g	100 g
Acide stéarique	2 g	2 g
Oxyde de zinc	5 g	5 g
Antioxydant	1 g	1 g
Soufre	1,2 g, 2g et 0.8g	1,2 g
Accélérateur	1,2 g	1,2 g
Noir de carbone	0pce	20pce, 40pce et 50pce

Figure 3-1 : Composition chimique du caoutchouc naturel chargés et non chargés délivrés par la manufacture Michelin

1- Caoutchoucs naturels avec un taux de réticulation de : 0,8g ; 1,2g ; 2g de soufre (pour 100g de caoutchouc).

2- Le caoutchouc naturel réticulé avec 1,2g de soufre, et avec trois taux de charges : 20pce, 40pce ou 50pce de noir de carbone (pour 100g de caoutchouc).

Les matériaux se présentent sous la forme d'éprouvettes de traction formées d'une bande ($e=1.5\text{mm}$ d'épaisseur* $l=0.6\text{ mm}$ de large) de $L=10$ ou 30mm de long, aux extrémités desquelles se trouvent deux renflements (qui permettent de le fixer dans les mors de la machine de traction).



Figure 3-2: échantillon de caoutchouc

Instrumentation

Le dispositif expérimental utilisé pour les cycles de traction mécanique est constitué de trois éléments : la machine de traction, la source de rayons X, le détecteur ou la caméra CCD pour la détection de l'intensité diffractée.

La machine de traction comporte :

- un moteur pas à pas. La vitesse minimale est $v=0.9\text{ mm/min}$, elle peut aller jusqu'à 180mm/mn . Nous travaillons généralement à 2mm/mn .
- un capteur de force (capacité maximum de 50N, 100N ou 250N) interchangeable, qui permet d'obtenir les courbes de force-élongation.
- un capteur de température
- une circulation d'air permettant de faire varier la température de 0°C à 110°C .

Synchrotron :

L'expérience menée au synchrotron est une expérience sur un caoutchouc étiré de façon statique, dont on a étudié la cristallinité. Les photos ont été enregistrées par le biais de la caméra CCD (décrite chapitre 2). La longueur d'onde utilisée est $\lambda = 1,448\text{ \AA}$ et le diamètre du collimateur est $\phi = 0,1\text{ mm}$. L'intensité de la radiation synchrotron autorise des temps de pause très courts, ce qui a permis de faire une cartographie de notre échantillon. L'échantillon et la caméra CCD sont placés perpendiculairement au faisceau de rayons X.

Procédure :

Le protocole expérimental appliqué est le même pour toutes les expériences qui vont être décrites par la suite : ce protocole permet de mesurer et enregistrer en temps réel la cristallinité du matériau (en intensité de faisceau diffracté), la force (en Newton), la température (en degrés Celsius) et le temps (en secondes) au cours de l'expérience.

- On place le caoutchouc à l'état détendu ($\lambda=1$) entre les deux mâchoires de la machine de manière à ce que la force mesurée soit nulle.
- On définit une vitesse de traction et une valeur d'élongation maximale à atteindre après laquelle il y a retour à l'élongation initiale.
- Les courbes Contrainte-Déformation sont obtenues à partir de cycles de traction mécanique effectués à vitesse constante sur des échantillons de caoutchouc naturel. Simultanément est enregistré par le biais d'un détecteur à gaz, l'intensité de la raie équatoriale (200) associée aux cristallites.

3.2 Description d'un cycle de traction lente à température ambiante

Le cycle de traction se décompose en deux phases : la traction (aller) et la rétraction (retour). Ces deux phases sont indiquées par les flèches sur la Figure 3-3. Le cycle peut être subdivisé en plusieurs segments, qui correspondent aux divers comportements microscopiques du caoutchouc. Ces points singuliers sont notés O,A,B,C,D,E sur la figure :

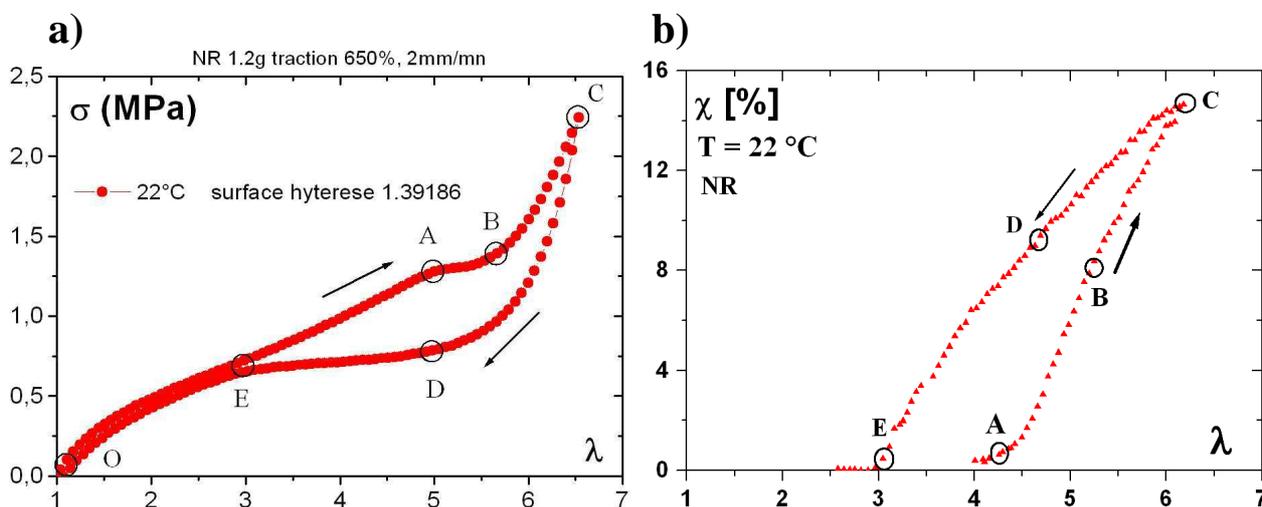


Figure 3-3: Evolution simultanée a) de la contrainte σ b) de la cristallinité au cours d'un cycle de traction de vitesse 2mm/min à la température ambiante pour un caoutchouc naturel.

La théorie générale de l'élasticité caoutchoutique aux faibles élongations donne la relation contrainte déformation :

$$\sigma = 2FkTd_s (\lambda - \lambda^{-2}) \quad \text{Équation 3-1}$$

où σ est la contrainte nominale (force divisé par la section initiale de l'échantillon), F est un préfacteur (dépendant du modèle décrit [1][8]), T la température, k la constante de Boltzmann, d_s la densité de ponts sulfure du polymère. La déformation macroscopique $\lambda = L/L_0$ est la déformation locale des chaînes entre nœuds de réticulation.

3.2.1 Traction aller : parcours (OABC)

De 0 à A : $1 < \lambda < 4$

La contrainte σ augmente linéairement avec l'élongation λ (Figure 3-3 a), pour les gammes d'extension comprise entre $2 < \lambda < 4$. On ne détecte aucune trace de cristallinité avant l'extension $\lambda = 4$ (Figure 3-3b), bien que Toki prétende avoir détecté un début de cristallinité plus précoce par le biais de l'étude de la phase solide en RMN.

Dans ce domaine de faible déformation, et tant que le matériau n'a pas commencé à cristalliser, il obéit à la relation de Mooney et Rivlin, qui relie la force de relaxation à la déformation suivant la loi empirique suivante :

$$\sigma / (\lambda - \lambda^{-2}) = C_1 + C_2 \cdot \lambda^{-1} \quad \text{Équation 3-2}$$

C_1 et C_2 étant des constantes (définies dans le chapitre 1 et en annexe) et σ la contrainte nominale.

Pour certains auteurs, la présence du deuxième terme est due aux enchevêtrements (les mesures qui ont conduit à cette loi n'ont pas été faites à l'équilibre). La constante C_2 est donc un terme correctif permettant à la loi de Mooney et Rivlin de mieux décrire le comportement de l'élastomère avant cristallisation. La densité de ponts sulfure est de la forme $d_s \sim 1/M_c$ où M_c est la masse moléculaire des chaînes reliant les points de réticulation. Quelques auteurs proposent d'écrire $d_s = 1/M_c + 1/M_e$, où M_e est la masse moléculaire entre deux enchevêtrements, d_s est alors appelée densité "effective" de pont de réticulation.

De A à B : $4 < \lambda < 5$

Les premières cristallites se forment à partir de $\lambda_A = 4$, elles continuent ensuite de se multiplier et un réseau cristallin se met en place. La cinétique de cristallisation est très lente au début et s'accélère rapidement.

La cristallisation sous tension produit deux effets :

- Chaque cristallite joue le rôle d'un nœud de réticulation, ce qui tend à augmenter le module apparent.
- Au cours de la cristallisation, Flory a montré qu'il y a relaxation des chaînes amorphes, ce qui tend à faire diminuer la contrainte.

Pour $\lambda_A \geq 4$, la cinétique de ces deux effets opposés sont du même ordre, ils se compensent partiellement. Dans ce cas la force augmente peu avec la déformation (Figure 3-3 a). Il y a alors apparition d'un plateau.

Dans ce domaine l'équation 1 s'écrit :

$$\sigma \propto (d_s + d_c) \lambda_l \quad \text{Équation 3-3}$$

car aux grandes élongations on a : $(\lambda - \lambda^{-2}) \approx \lambda$, le rapport d'extension local λ_l est inférieur au rapport λ macroscopique, en effet la cristallisation a modifié l'étirement de la phase amorphe. $(d_s + d_c)$ est appelé densité effective de points de réticulation. d_c est un terme proportionnel à la cristallinité. Chaque cristallite joue le rôle d'un nouveau point ou d'une série de points de réticulations, le terme d_s tient compte des enchevêtrements.

La cristallisation a deux effets antagonistes, d_c augmente avec le nombre de cristallites et l'extension locale λ_l diminue (relaxation des chaînes). Le facteur $(d_s + d_c) \lambda_l$, varie donc peu dans ce domaine.

De B à C : $5 < \lambda < 6$

La contrainte et la cristallinité augmentent fortement avec le taux d'extension λ ; c'est le durcissement. La cinétique de cristallisation est très rapide, l'effet de la réticulation domine sur l'effet de relaxation des chaînes, d'où l'augmentation de la contrainte. Ce durcissement a été interprété par de nombreux auteurs comme étant dû à l'extensibilité limite des chaînes. Ce n'est pas notre interprétation, car si l'on chauffe le durcissement disparaît (Figure 3-4).

Dans ce domaine l'équation 1 s'écrit :

$$\sigma \propto \sigma_A + k_2 (\lambda - \lambda_A) \lambda_l \quad \text{Équation 3-4}$$

Car d_c , la densité en cristallites (sachant qu'elles sont de taille constante) est proportionnelle à la cristallinité : $d_c \sim \chi \sim (\lambda - \lambda_A)$. Le préfacteur k_2 dépendrait de la fonctionnalité des cristallites, c'est à dire du nombre de chaînes les reliant aux autres cristallites et aux points de réticulation. C'est un paramètre phénoménologique qui traduit la correspondance entre les effets de cristallites et ceux des points de réticulation. On peut suggérer que ces cristallites sont d'autant plus efficaces que la déformation est forte, dans ce cas $k_2 \sim \lambda$. Ici k_2 augmente avec λ car dans cette zone, les cristallites sont suffisamment nombreux pour être interconnectés entre eux par des chaînes polymères.

Si, comme on le verra par la suite, λ_1 varie faiblement avec l'extension macroscopique λ , on obtient alors la loi de renforcement

$$\sigma \sim \lambda (\lambda - \lambda_A) \quad \text{Équation 3-5}$$

3.2.2 Rétraction : Relaxation : parcours (CDEO)

Les cristallites précédemment formées fondent, les chaînes redeviennent amorphes. Durant la phase retour du cycle de traction il y a diminution de la contrainte et de la cristallinité. Il n'y a pas de retard à la fusion des cristallites.

De C à D : $6 < \lambda < 4.5$

La contrainte présente des valeurs inférieures à celles de la traction [B-C] pour les mêmes taux d'extension et une cristallinité supérieure, d'où l'apparition de la boucle d'hystérésis (dans la courbe mécanique et dans celle de cristallisation) (Figure 3-3 a et b). Nous allons établir la corrélation entre les hystérésis qui apparaissent simultanément dans les cycles contrainte extension et cristallinité extension. De manière similaire à la phase de renforcement dans ce domaine l'équation 3-1 s'écrit :

$$\sigma \propto \sigma_D + k_4 \lambda (\lambda - \lambda_D) \sim \lambda^2 \quad \text{Équation 3-6}$$

Signalons à nouveau que λ est la déformation macroscopique et non la déformation locale λ_1 (qui est différente du fait de la présence de cristallites).

De D à E : $4.5 < \lambda < 3$

La contrainte est constante alors que les cristallites fondent de façon continue. C'est une zone d'équilibre entre deux phases : la force reste quasi-constante. Cela est dû au fait que lorsque les cristallites fondent, les chaînes, enchevêtrées entre les cristallites précédemment, se retendent partiellement. La disparition progressive des cristallites provoque la remise sous tension d'une partie des chaînes de polymère, et donc un maintien de la force lorsque la déformation diminue. Le taux d'extension λ_E correspond à la fusion des dernières cristallites.

Dans cette zone: $\sigma = Cte$

Pour comprendre l'origine de l'hystérésis et l'effet de la cristallisation sur le cycle de traction, nous avons fait un cycle de traction à haute température.

Cycles en température

Les cycles à hautes températures permettent de s'affranchir de la cristallinité (car à cette température et dans ces conditions expérimentales, il ne cristallise plus). Il faut cycloper l'échantillon pour obtenir des résultats reproductibles, même dans un caoutchouc non chargé (Figure 3-4 c). Le premier cycle (en noir) présente une petite hystérésis. A partir du second cycle (en rouge), l'expérience est reproductible et l'hystérésis est pour ainsi dire inexistante. L'hystérésis lors du premier cycle est attribuable à la viscoélasticité qui subsiste à 82°C, à la rupture de chaînes courtes et/ou à la réorganisation des nœuds de réticulation. Il y a aussi un effet de relaxation au niveau des mors qui retiennent les extrémités de l'échantillon. C'est l'effet attendu en l'absence de cristallisation induite (à haute température). L'hystérésis est donc principalement due à la présence de la cristallisation. Il faut considérer le fait que la viscoélasticité de l'élastomère, n'est pas identique à 20°C (elle est amplifiée Figure 3-4 d) et à 82°C, on ne peut donc pas négliger la partie hystérétique qui subsiste.

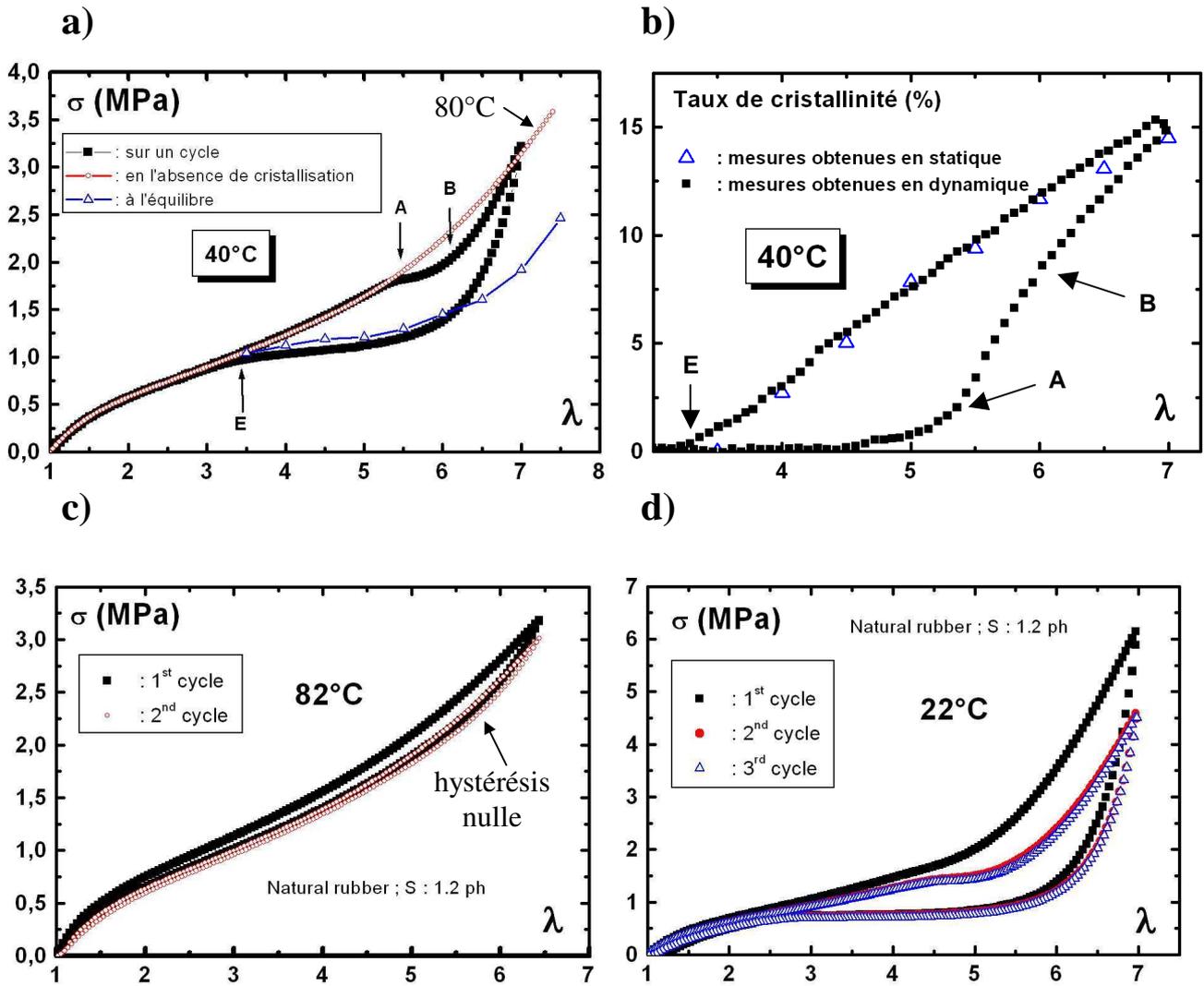


Figure 3-4 : Evolution simultanée a) de la contrainte σ (en noir) à 40°C, (en rouge) à 82°C, (en bleu) sous contrainte statique b) de la cristallinité au cours d'un cycle de traction de vitesse 2mm/min à 40°C pour un caoutchouc naturel, (en bleu) au cours de tractions statiques à 40°C c) Il faut cycliser l'échantillon pour obtenir des résultats reproductibles, même dans un caoutchouc non chargé (effet Mullins à 82°C), d) effet Mullins à 22°C

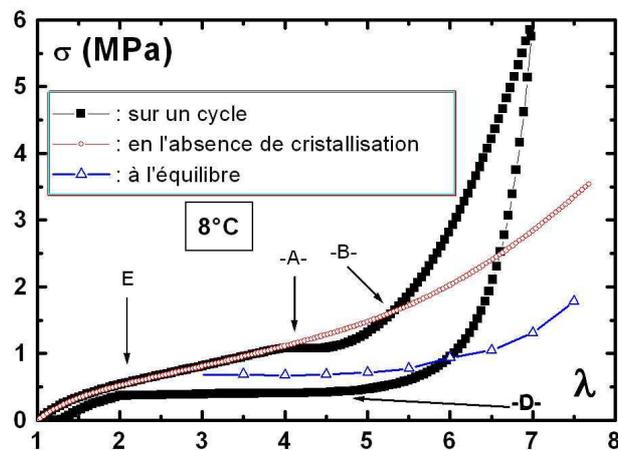


Figure 3-5 : Cycle de traction d'un caoutchouc naturel effectué à la vitesse de 2mm/min, à la température de 8°C., évolution de la contrainte σ (en noir) à 8°C, (en rouge) à 82°C (renormalisée à 8°C), (en bleu) sous contrainte statique.

La Figure 3-4 a, représente (en noir) un cycle de traction mécanique classique auquel on a superposé un cycle à 82°C (le caoutchouc ne cristallise plus). Le plateau AB a totalement disparu sur la courbe à 80°C. Cela confirme que ce plateau est induit par la présence des cristallites qui permettent aux chaînes amorphes de relaxer. La courbe de traction à haute température (rouge) coupe la courbe de contrainte (noire) à 40°C à une élongation $\lambda \sim 7$; à cette extension la cristallinité est d'environ 14% (Figure 3-4 b).

Sur la Figure 3-5, l'expérience est la même, mais effectuée à 8°C (courbe noire). Le « durcissement » est spectaculaire à cette température car le taux de cristal formé est de 25% au maximum d'élongation alors qu'il n'est que de 15% à 40°C. L'amplification de la contrainte due aux cristallites qui réticulent « temporairement » le matériau est notable lorsque l'on compare la courbe du caoutchouc non cristallisé (courbe rouge) à celle du caoutchouc cristallisé (courbe noire).

Il est intéressant de noter que quelque soit la température, l'intersection de la courbe de traction avec celle faite à 82°C (pas de cristallisation) se fait à une certaine élongation qui correspond à 15% de cristallinité du matériau (intersection de la courbe rouge et la courbe noire).

Tractions statiques

Rappel : Il s'agit d'étirer le caoutchouc à une extension donnée, de le chauffer afin d'éliminer toute trace de cristallinité, puis de le refroidir à température déterminée, de manière à obtenir la cristallinité du matériau à l'équilibre.

La traction statique (points bleus) est une expérience qui a lieu à l'équilibre, alors qu'un cycle de traction continu est une expérience hors équilibre car le matériau n'a pas le temps de cristalliser autant qu'il le pourrait à une élongation donnée. Lors de l'expérience à 40°C (Figure 3-4 a et b), la contrainte σ , que l'on obtient pour chaque élongation statique λ , est très proche des points de contrainte que l'on aurait obtenus pour un cycle mécanique continu tiré à l'infini, en phase de rétraction. De même, la cristallinité obtenue est la même que celle que l'on obtient lors de la phase de rétraction du cycle mécanique dynamique. Cela permet de conclure que la phase de rétraction d'un cycle mécanique correspond à un état d'équilibre macroscopique du matériau, à partir de l'extension où les courbes se confondent (traction statique (points bleus) et la courbe rétraction dynamique).

Si on observe à présent la traction statique (points bleus) à 8°C, que l'on compare au cycle de traction à cette même température (cycle noir)(voir Figure 3-5), les points du cycle statique sont situés un peu au dessus du cycle mécanique déformé en continu à $v=2\text{mm/min}$. Cela s'explique par le fait que les deux échantillons n'ont pas la même histoire. En effet, pour une extension de $\lambda=5$, l'un a la cristallinité correspondant à cette extension (échantillon étiré de façon statique) alors que l'autre (cas de l'expérience dynamique) présente plus de cristallites (lors de la rétraction du cycle) à cette même extension, car il a été étiré jusqu'à $\lambda=7$ antérieurement dans le cycle. Plus de cristallites signifie aussi plus de relaxation des chaînes amorphes entre les cristallites. Cela explique que la contrainte au cours de la rétraction est un peu inférieure à la contrainte lors du cycle statique.

On peut en conclure que la rétraction est à un état de « pseudo équilibre ».

Conclusion : L'existence de l'hystérésis et du durcissement au cours du cycle est attribuable essentiellement à la cristallinité. La phase de rétraction du cycle mécanique est une phase d'équilibre.

3.2.3 Influence de la vitesse de traction

Dans ce paragraphe nous allons essayer de mettre en évidence l'effet de la vitesse de traction sur la contrainte au cours du cycle de traction. Nous allons pour cela faire des cycles de traction à différentes vitesses $v=1\text{mm/s}$ et $v=0.07\text{mm/s}$ (voir Figure 3-6), ainsi qu'à $V=1.5\text{mm/s}$ et $V=0,05\text{mm/s}$. Nous disposons d'échantillons de caoutchouc naturel (1,2g de soufre) de longueurs $L_0=10\text{mm}$ et $L_0=30\text{mm}$.

Comme précédemment les cycles ont été subdivisés en quatre régimes séparés par les points caractéristiques définis précédemment A, B, C, D et E.

Tractions à vitesse modérée

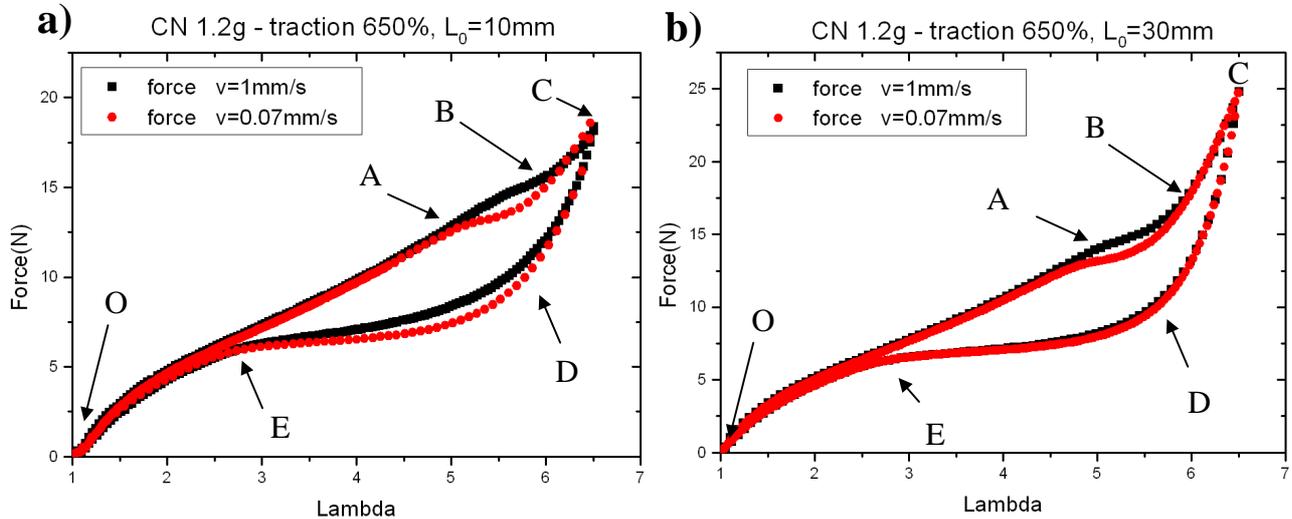


Figure 3-6: Cycles de traction mécanique sur un échantillon de CN **a)** $L_0=10\text{mm}$, $v=1\text{mm/s}$ et $v=0.07\text{mm/s}$, **b)** $L_0=30\text{mm}$, $v=1\text{mm/s}$ et $v=0.07\text{mm/s}$. Comparaison des cycles pour chaque vitesse et chaque échantillon.

La Figure 3-6 a) donne la variation de contrainte au cours du cycle de traction (taux d'extension $\lambda_{\text{max}}=6,5$) pour deux vitesses ($v=1\text{mm/s}$ et $v=0.07\text{mm/s}$).

- Les deux cycles de traction se superposent dans les domaines [O-A] et [E-O]. Ces derniers correspondent à l'extension élastique réversible du caoutchouc, qui est libre de tout effet de cristallisation. Il n'y a pas d'effet de la vitesse dans ces domaines au cours du cycle de traction. Les cycles se superposent aussi entre [B-C] et [C-D], zones de durcissement puis de fusion d'une grande part des cristallites (cinétique rapide).

- Pour la vitesse la plus faible, le plateau [A-B] est plus marqué. Dans ce domaine la courbe $\sigma(\epsilon)$ est légèrement inférieure à celle obtenue à plus forte vitesse. Ceci serait dû à la relaxation des chaînes amorphes : le matériau dont la traction est la plus lente a plus le temps de cristalliser et ses chaînes de relaxer en A lorsque la cinétique de cristallisation est encore lente. La reptation des chaînes dépend uniquement du matériau et de ses adjuvants, alors que la cinétique de cristallisation augmente avec la vitesse de traction. Lorsque la traction est rapide, la cinétique de cristallisation l'emporte sur celle de relaxation, et le palier [A-B] est plus court ; si au contraire la traction est très lente, la relaxation des chaînes peut compenser l'effet de la cristallisation et le plateau « s'allonge ». Ici le cycle à $v=0.07\text{mm/s}$ dure 28 minutes, le cycle le plus rapide dure 2 minutes; comme on pouvait s'y attendre, lors du cycle lent, les chaînes du polymère amorphe entre les cristallites relaxent beaucoup plus que pendant la traction rapide, les deux effets s'opposent et la force augmente à peine.

- A partir de λ_B , il y a durcissement, la cinétique de cristallisation augmente rapidement et les deux courbes se confondent pour les deux vitesses. Nous sommes dans les deux cas à vitesse suffisamment lente pour que le caoutchouc ait le temps de cristalliser pleinement.

La Figure 3-6b, permet de se rendre compte que les petits échantillons sont moins homogènes que les grands. L'expérience est identique à la précédente, mais a été menée sur un échantillon de longueur $L_0=30\text{mm}$. On observe les mêmes faits que précédemment. Ce qu'il est intéressant de noter est la différence de force pour les deux échantillons à même taux d'extension 650% (en théorie, on aurait du

trouver la même force maximale). La force est plus faible pour l'échantillon court que pour le long, certainement parce que la préparation des éprouvettes (injection dans le moule, condition d'écoulement, réticulation) est un peu différente. On peut également invoquer les effets de bords aux mors sur la force de relaxation, effets qui seraient plus importants sur l'échantillon le plus court. Cet effet n'est pas compris.

Tractions à vitesses élevées

A présent comparons ces expériences à d'autres tractions (tirées des expériences effectuées par Trabelsi [24]) faites à plus grande vitesse $V=0,05\text{mm/s}$ et $V=1,5\text{mm/s}$ sur des échantillons de 30mm (Figure 3-7). On constate la superposition des deux cycles de tractions dans les domaines d'extension $[O'-A']$, et $[D'-O']$, zone du domaine élastique, réversible. Par contre à partir d'une certaine vitesse, le plateau ($[A-B]$) n'est plus visible (Figure 3-7a, $V=0,05\text{mm/s}$) et la zone de durcissement (que nous appelions $[B-C]$, ici c'est $[A'-B']$) ne se superpose plus. Dans le domaine du durcissement $\lambda=[5-6]$, où cristallinité et contrainte croissent fortement avec λ , les contraintes enregistrées pour le cycle rapide sont légèrement inférieures ($\sigma=3,5\text{MPa}$ contre $\sigma=3,8\text{MPa}$ pour la traction lente) (Figure 3-7a). Parallèlement, la cristallinité présente des valeurs plus faibles dans le cas d'une traction rapide (Figure 3-7b). En effet, si la vitesse de traction augmente, la vitesse de cristallisation augmente aussi (et donc la cristallinité « hors équilibre » diminue). Au contraire, lors d'un cycle à basse vitesse (Figure 3-6), d'une part la contrainte n'est que de $\sigma=2,8\text{MPa}$ à $\lambda=6$ car la cristallinité plus importante, et d'autre part la lenteur de la traction donne aux chaînes amorphes de relaxer.

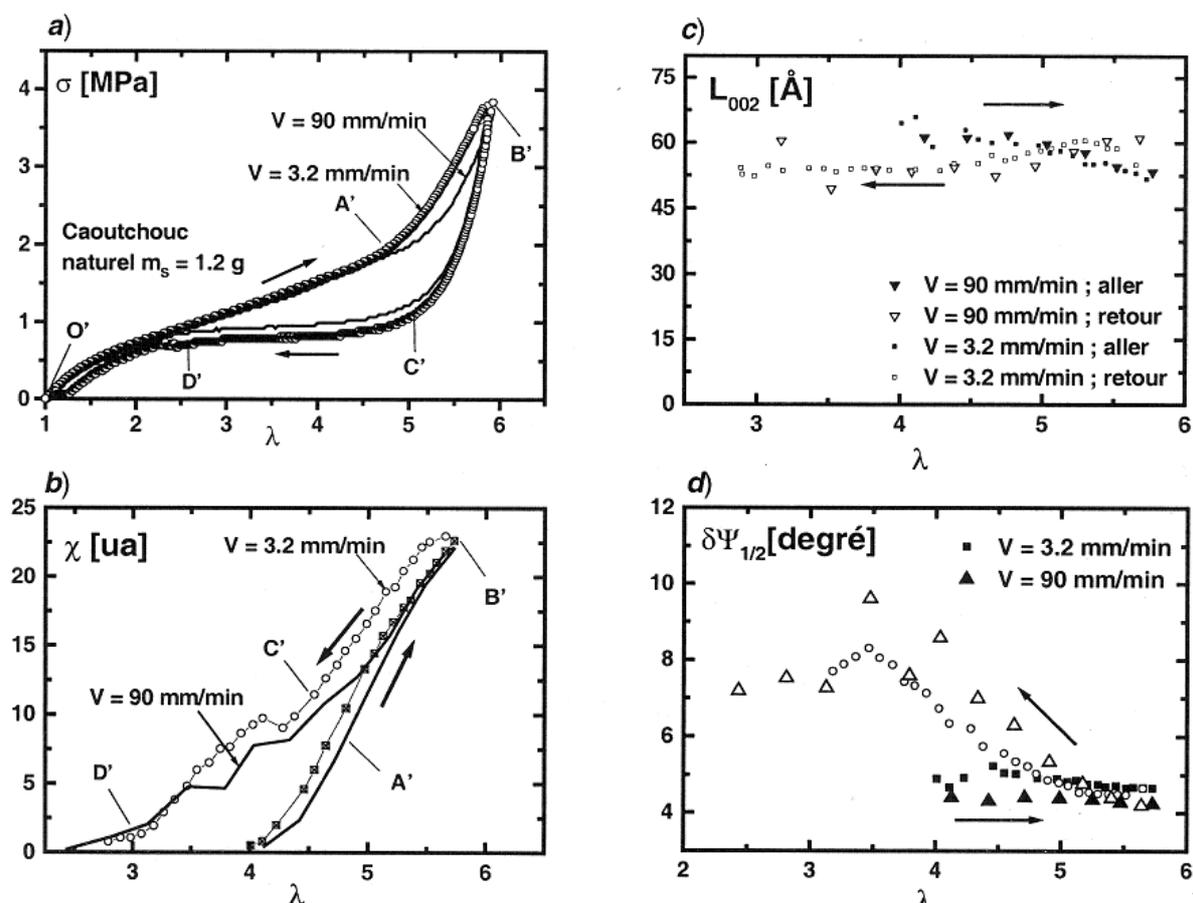


Figure 3-7: Effet de la vitesse de traction sur a) la contrainte, b) la cristallinité, c) la dimension du cristal L_{002} , d) l'orientation cristalline donnée $\delta\Psi_{1/2}$ au cours d'un cycle de traction pour un CN $m_s=1,2\text{g}$.

En ce qui concerne la phase de rétraction $[B'-D']$, les enregistrements de la contrainte (Figure 3-7a) montrent que la déformation rapide ne permet pas une relaxation, mesurée au travers de la quantité

$\delta\sigma/\sigma_{aller}$, similaire à celle obtenue au cours d'un cycle lent. En effet la cristallinité diminue (en tout point du cycle) lorsque la vitesse augmente. C'est la raison pour laquelle il y a une diminution simultanée de l'aire d'hystérésis dans les deux types de cycles: contrainte/extension et cristallinité/extension. Par contre la mesure de la taille des cristallites (raie de diffraction 002, Figure 3-7c) montre que leurs dimensions ne varient pas avec la vitesse de traction (Figure 3-7d). L'orientation des cristallites n'est pas non plus influencée (la désorientation à la rétraction est la même quelle que soit la vitesse considérée).

Conclusion :

On constate que la vitesse de traction a deux effets : d'une part elle accroît la vitesse de cristallisation et d'autre part elle laisse moins de temps aux chaînes amorphes pour relaxer. Ces deux effets tendent à rendre le système plus fortement cristallisé et avec des contraintes plus élevées quand on augmente la vitesse des cycles. Ceci n'est toutefois plus vrai aux très grandes vitesses où la cristallisation se fait de manière très partielle. Ceci illustre la compétition entre les cinétiques de cristallisation et de relaxation lors d'une traction mécanique.

3.3 Explication: Variation entropique du système

Lorsque l'on effectue une traction sur un caoutchouc, on induit une cristallisation forcée, entre deux points de réticulation. Deux effets concourent alors : l'extension des chaînes provoque une diminution d'entropie, ce qui conduit à la cristallisation d'une partie des segments d'entre elles (les chaînes sont prétendues et orientées suivant la direction de la traction) et d'autre part un gain d'entropie de la partie restée amorphe du polymère. Il relaxe et la force exercée sur les points de réticulation diminue.

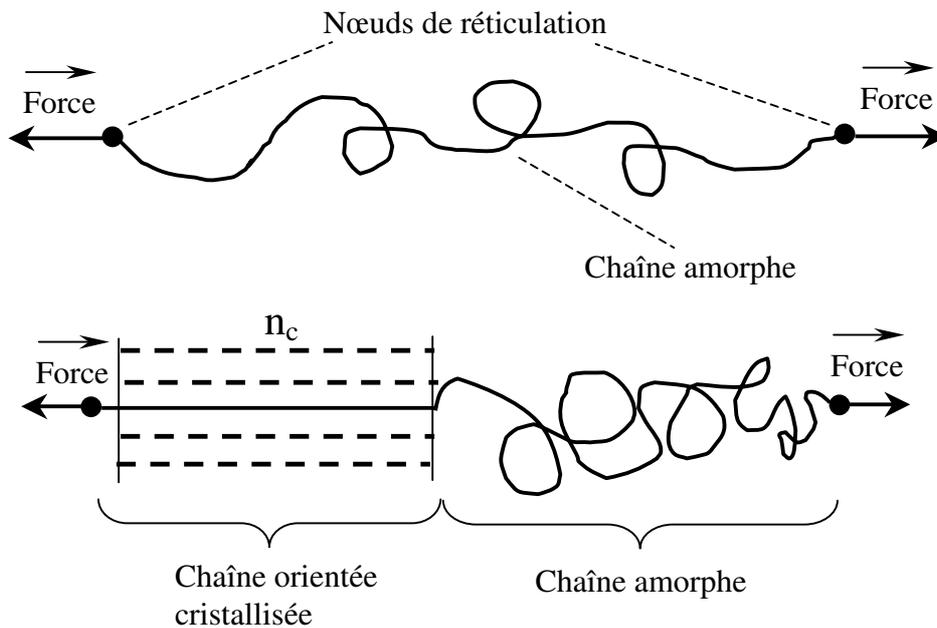


Figure 3-8: Cristallisation des chaînes, modèle de Flory

Dans la Figure 3-8, λ représente l'extension macroscopique à laquelle est soumise une chaîne de polymère comportant N_c monomères. Avant extension, la longueur de la chaîne à l'équilibre vaut $r_0 = \alpha a \sqrt{N_c}$ (où a est la longueur d'un monomère), après traction elle vaut : $r = \lambda r_0$. Quand une cristallite de longueur $a \cdot n_c$ se forme, il reste $N_c - n_c$ monomères dans la partie amorphe de la chaîne. L'extension de la chaîne amorphe restante s'écrit alors :

$$\lambda_i = \frac{r(\text{amorphe})}{r_0(\text{amorphe})} = \frac{\lambda \alpha \sqrt{N_c - n_c} a}{\alpha \sqrt{N_c - n_c}}$$

L'extension locale λ_l est donc plus faible que l'extension macroscopique λ , ce qui traduit le phénomène de relaxation induite par la cristallisation.

Quand le caoutchouc cristallise, il tend vers un état d'équilibre thermodynamique qu'il va atteindre avec une cinétique très lente et dépendante de la température.

Nos cycles de traction sont en général effectués à la vitesse $v=0,034\text{mm/s}$; un cycle de 210mm ($\lambda=7$) dure donc environ 3h26mn. Le matériau commence à cristalliser à $\lambda=4$ à température ambiante et le plateau de relaxation débute à $\lambda=4,6$ (Figure 3-9 c). Entre $\lambda=4$ et $\lambda=4,6$, le caoutchouc s'allonge de 18mm. Le matériau met 8min 50 sec avant que la relaxation soit visible.

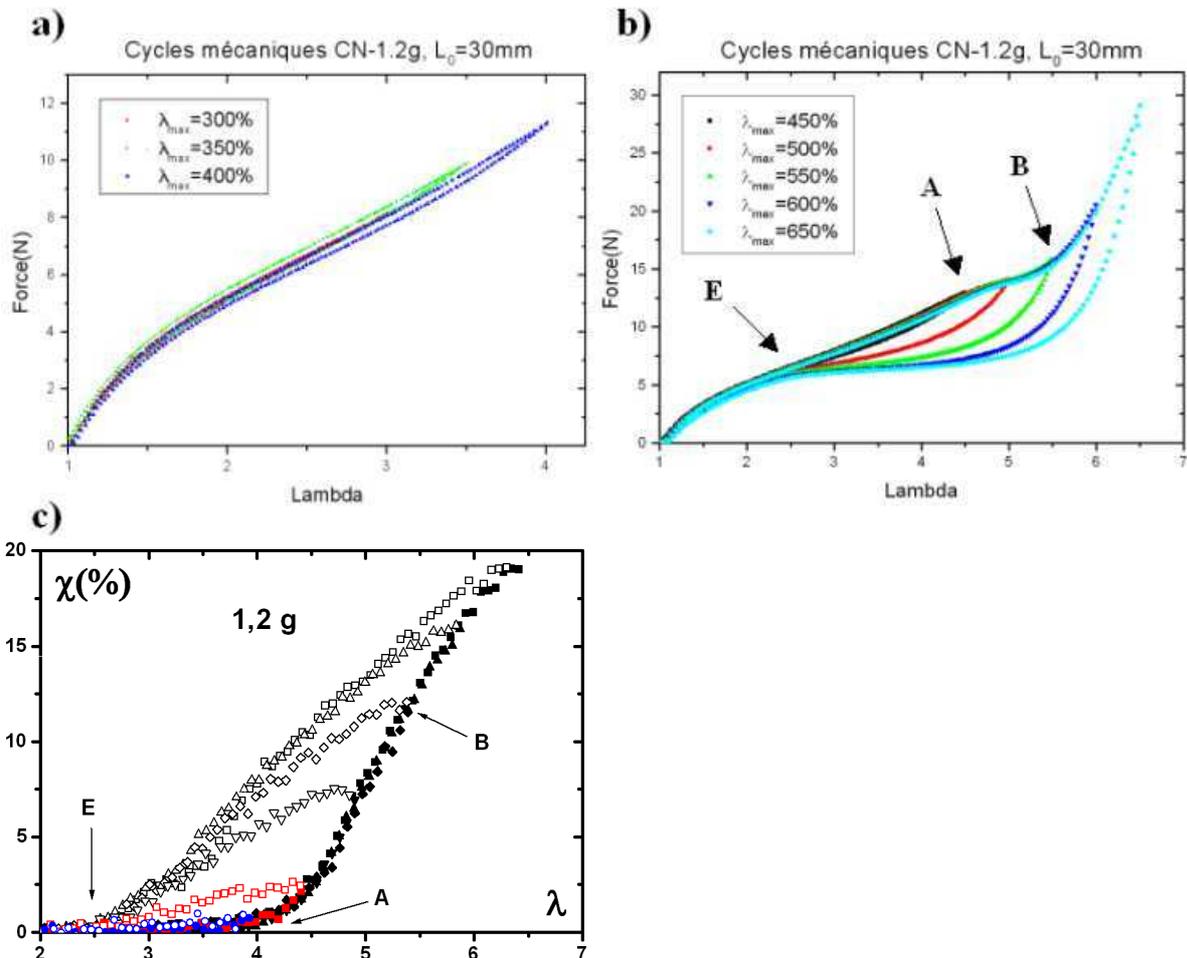


Figure 3-9: Cycles de traction mécanique à différentes elongations maximums λ_{max} , sur un échantillon de CN, $L_0=30\text{mm}$, $v=1\text{mm/s}$ a) avant cristallisation, b) après cristallisation, c) cristallinité correspondante.

Nous avons réalisé plusieurs cycles à diverses elongations maximales λ_{max} (Figure 3-9 b) et (Figure 3-9 c) sur l'échantillon de longueur 30mm, à la vitesse $v=1\text{mm/s}$. La reproductibilité des cycles pour les différents taux d'extension est très bonne et les courbes à λ_{max} croissants s'imbriquent parfaitement les unes dans les autres. Tant que le caoutchouc ne cristallise pas il n'y a pas d'hystérèse ; elle apparaît à partir de 450%. Le point λ_E (point où se referme le cycle mécanique, c'est-à-dire le point de disparition de la dernière cristallite) est le même quelque soit l'elongation choisie ($\lambda \approx 2,5$ à 20°C).

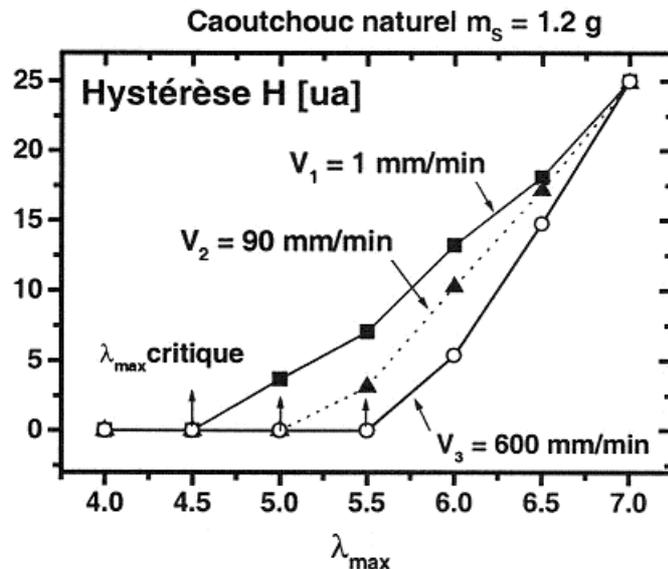
A partir de quelle cristallinité les chaînes peuvent elles commencer à relaxer de façon visible ? A $\lambda=4,6$, la cristallisation est environ de 3% et la relaxation des chaînes est visible au travers de la baisse de la contrainte. Au-delà de 10% de cristallisation, la force est plus importante, le durcissement l'emporte cinétiquement sur la relaxation des chaînes.

Conclusion :

Lorsque la traction est rapide la cinétique de cristallisation l'emporte sur la cinétique de relaxation des chaînes et le palier [AB] est plus court ; si au contraire la traction est très lente, la relaxation des chaînes peut compenser l'effet de la cristallisation et le plateau « s'allonge ».

L'effet de la vitesse se traduit donc par une diminution de la cristallinité et donc de la force quand la vitesse est rapide (moins de points de réticulation), ou une baisse de la force quand la vitesse est lente (car les chaînes amorphes ont le temps de relaxer). En effet le temps de cristallisation (et donc la cristallinité) diminue quand la vitesse augmente. Ni la taille des cristallites ni leur orientation ne sont affectées par la vitesse de traction. Il en ressort que plus la vitesse est rapide et plus la taille de l'hystérésis est réduite, car plus la cristallinité est faible. (la cristallisation débute à plus forte extension).

Figure 3-10: Hystérésis contrainte extension en fonction du taux d'élongation maximum, pour trois vitesses de traction V_1 , V_2 et V_3 . [24]



Il doit exister une vitesse au-delà de laquelle le matériau ne cristallise plus, quelle que soit l'extension. La cinétique de la cristallisation sous tension est importante, car la baisse de cristallinité est synonyme de fragilisation du matériau face à la rupture.

3.3.1 Procédure expérimentale

Nous avons étudié un autre aspect de la cinétique : la traction statique.

Dans la thèse précédant celle-ci [24] avaient été effectuées des tractions statiques à $\lambda=3$ à basse température (-25°C). On avait observé :

- deux régimes de cristallisation, un « rapide » durant les 15 premières heures (de façon corrélée, une relaxation importante de la force) suivi d'une phase de cinétique plus lente (durant laquelle la force relaxe très peu).
- la taille moyenne des cristallites et leur orientation sont constantes au cours du cycle, même si le taux de cristallinité augmente.

Nous avons refait le même type d'expérience à température ambiante (la cristallinité et la viscosité sont différentes à cette température) dans le but de suivre l'évolution de la force en fonction du temps. Nous avons étiré le caoutchouc à différents taux d'extension λ_{max} , et l'on a observé la valeur de la contrainte au cours du temps ("les deux régimes" décrits plus haut).

Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la cristallisation au cours de la relaxation des chaînes de l'élastomère est identique à celui employé pour effectuer les cycles mécaniques.

- Il est placé au repos ($\lambda=1$) entre les deux mâchoires de la machine de manière à ce que la force mesurée soit nulle.
- On définit la vitesse de traction ($v=1\text{mm/s}$) et la valeur d'élongation maximale à atteindre. On maintient ensuite l'échantillon à cette extension.
- Le programme enregistre en temps réel les données de l'expérience (temps en secondes, force en Newton, élongation en millimètres, température en degrés).

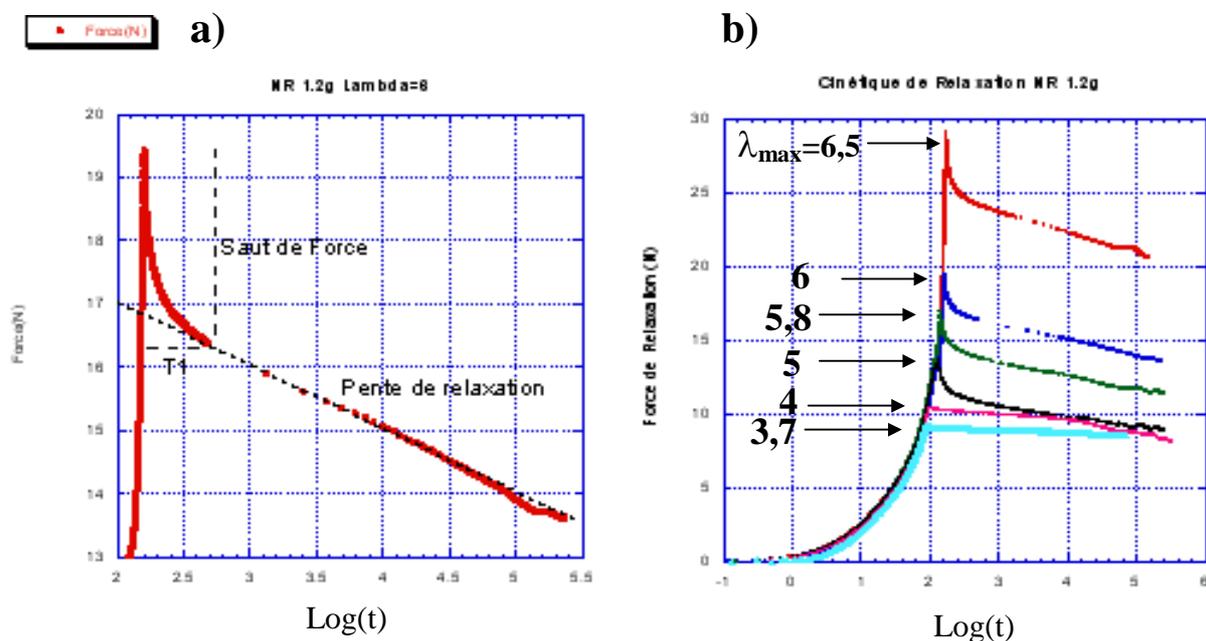
On effectue une traction de l'échantillon jusqu'à différents taux d'extension maximaux λ_{max} fixés. Cela permet de suivre l'évolution de la relaxation de la force du caoutchouc en fonction de $\log(t)$ (Figure 3-11).

On soumet aussi un caoutchouc contenant du solvant deutéré, à différents taux d'extension fixé, puis on compare (par le biais d'une RMN) les variations des écarts quadrupolaires $\Delta\nu_6$ en fonction du temps (Figure 3-11c) afin de visualiser la relaxation des chaînes amorphes durant la cristallisation.

3.3.2 Résultats : traction statique à température ambiante

L'analyse quantitative des mesures expérimentales a fourni les résultats suivants :

- On commence à observer une relaxation à $\lambda_{\text{max}} > 3,7$.
- La cinétique de relaxation, pour un λ_{max} donné, présente systématiquement deux régimes distincts : une relaxation rapide exponentielle et une relaxation lente linéaire (Figure 3-11b).
- Les pentes des courbes de relaxation $d\sigma/d\log(t)$ varient suivant le taux d'extension maximum λ_{max}
- Le saut de la force de relaxation aux temps courts varie également avec λ_{max} .



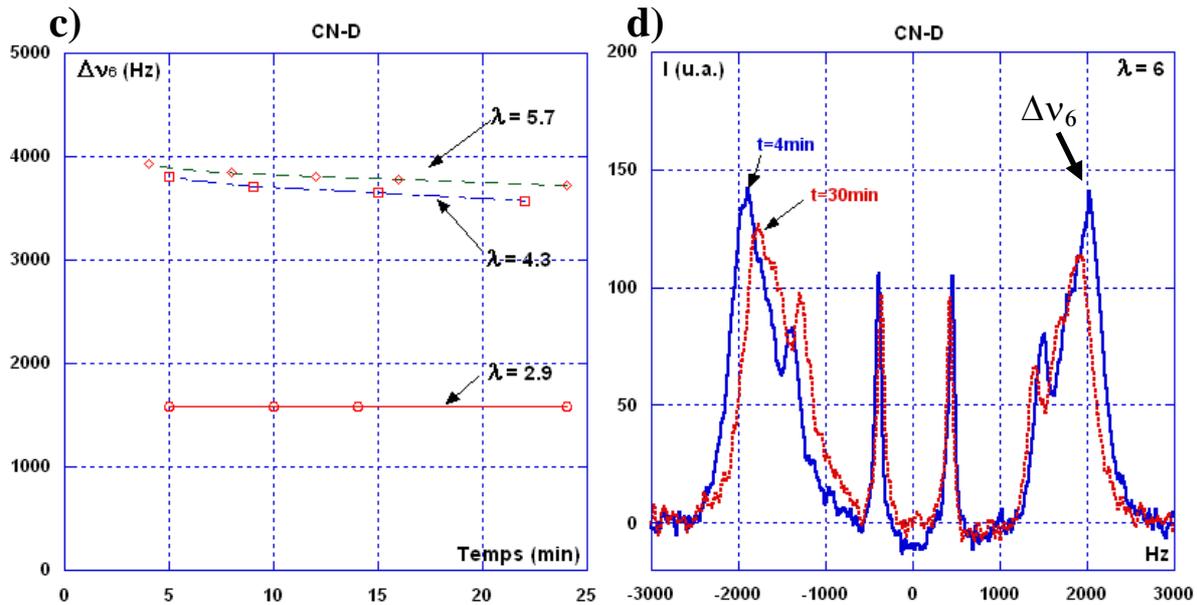


Figure 3-11: a) Relaxation de la force à taux d'extension fixé, b) Cinétiques de relaxation pour différents taux d'extension. (le saut $T_1=100$ sec), c) Evolution de l'écart quadrupolaire Δv_6 du CN-D à différents taux d'élongation (avant et après cristallisation) en fonction du temps, d) Variation de v_6 en fonction du temps (CN étiré à un taux d'extension fixée $\lambda=6$) ; deux spectres obtenus à deux temps différents

La cinétique aux temps courts est la même pour l'ensemble des expériences effectuées, à tous les taux d'extension. Seuls deux paramètres changent : le saut de force aux temps courts et la pente des courbes de relaxation aux temps longs.

Les spectres obtenus en RMN donnent des résultats complémentaires (Figure 3-11c et d) :

- Pour un taux d'extension de 2,9 (avant cristallisation), il n'y a aucune variation des écarts quadrupolaires au cours du temps ce qui confirme qu'il n'y a pas de relaxation des chaînes amorphes.
- Après cristallisation, pour des taux d'extension de 4,3 et 5,7, les écarts quadrupolaires diminuent en fonction du temps ce qui montre bien une relaxation des chaînes amorphes du CN dans ce domaine. Cette expérience confirme que la relaxation des chaînes amorphes ne serait donc due qu'à la cristallisation.

La Figure 3-11d illustre ce phénomène de relaxation des chaînes de solvant et donc des chaînes amorphes du CN à deux temps différents. Plus le temps d'attente d'une mesure est important et plus les chaînes amorphes relaxent.

Interprétations :

Plusieurs explications peuvent être avancées :

- Cela peut être attribué aux effets de bords de l'échantillon : la partie centrale du matériau relaxe plus lentement que les extrémités (situées près des mors). Après traction la déformation locale au centre de l'échantillon est plus faible que la déformation macroscopique. Cette hypothèse a été confortée par des mesures d'absorption de RX (mesure de cristallinité locale - voir striction).
- On peut également attribuer cet effet à la présence de deux types de cristallisation, dont les cinétiques seraient très différentes (chapitre 2, figure 2.6 : conformations en chaînes étirées ou en chaînes pliées par exemple).

- Une dernière hypothèse est que, étant donné la vitesse de traction ($v=1\text{mm/s}$), l'énergie que l'on apporte au système permet une cristallisation rapide du matériau. Les chaînes amorphes relaxent avec retard (car cette cinétique est lente) de façon importante quand la traction cesse - d'où le saut de force. D'autre part, quand la traction s'arrête, la cristallisation continue, il y a un retard à la cristallisation (premier régime). Dans un second temps, la cinétique de cristallisation ralentit (car l'extension est fixe (vitesse nulle) et la vitesse de cristallisation converge donc vers zéro) et de façon corrélée la relaxation des chaînes amorphes : c'est le second régime de relaxation.

Relaxation de la contrainte :

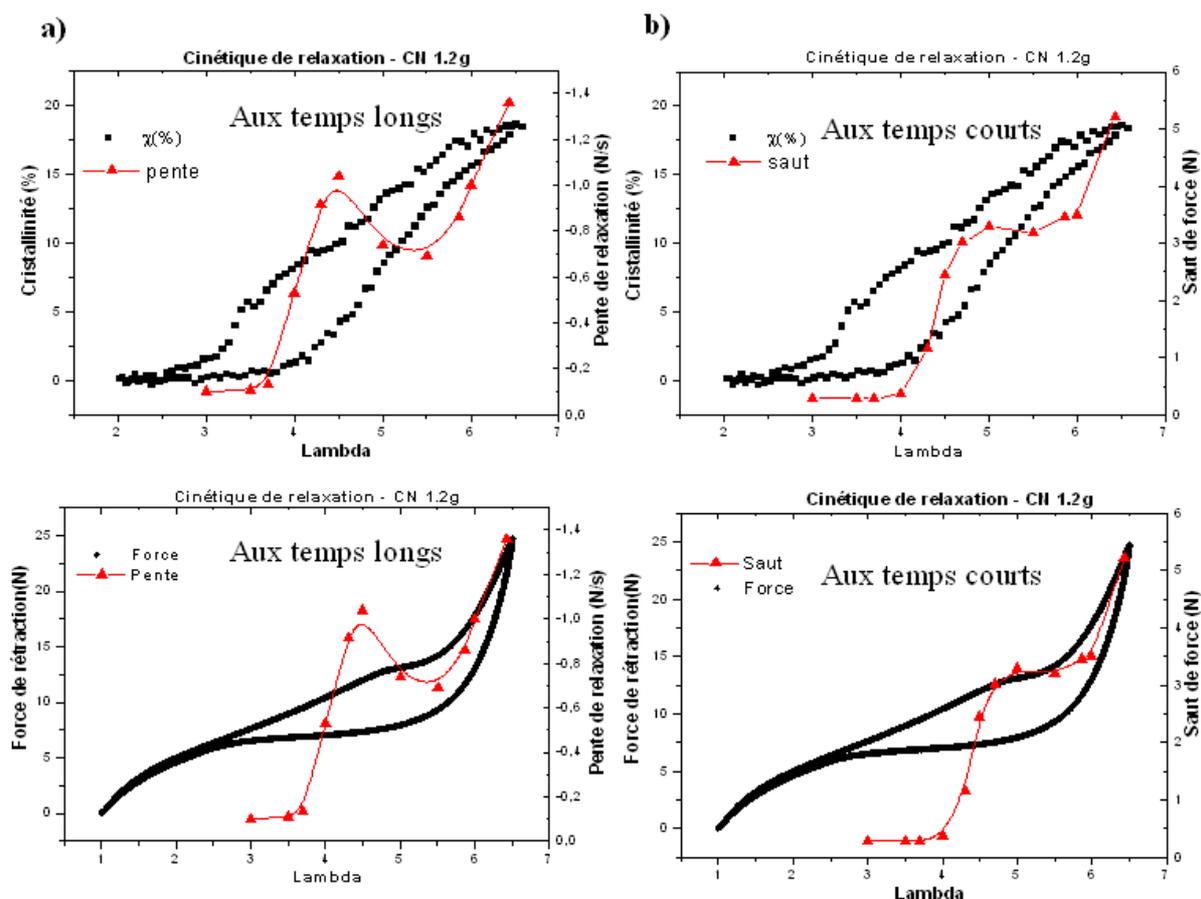


Figure 3-12: a)Variation de la pente $dF/d\log t$ et du saut ΔF (voir Figure 3-11) avec la déformation λ_{\max} avant relaxation. Sur la même figure on donne les variations de σ et de χ au cours d'un cycle ($v=0.07\text{mm/s}$) (variation de la relaxation avec λ), b)Variation du saut de force avec λ . Sur la même figure on donne les variations de la force et de la cristallinité. ($v=0.07\text{mm/s}$)

- 1^{ère} hypothèse :

Dans cette hypothèse, les effets de bord aux mors jouent un rôle lors de la relaxation. Ils sont à l'origine du saut de force observé (Figure 3-12b) et donc du régime de relaxation rapide.

Ces effets sont en grande partie responsables de la relaxation après une forte traction, leur action est plus faible pour les petits étirements. Il y a un plateau de force entre $\lambda=4.5$ et 5.5 , qui correspond à la phase de cristallisation avant durcissement. Dans ce domaine la contrainte est constante (compensation des deux effets : relaxation et cristallisation). La vitesse de relaxation est corrélée à l'apparition des cristallites.

Le deuxième régime est dû à la relaxation de la partie centrale du matériau de l'échantillon qui est plus lente que la précédente. Les Figure 3-12 illustrent la corrélation entre les pentes de relaxation pour différents λ_{\max} et un cycle de traction mécanique du même échantillon :

Pour $\lambda < 3.7$: La cristallisation n'a pas lieu.

Pour $3.7 < \lambda < 4.5$:

Début de cristallisation. Des germes de cristallites apparaissent et entraînent la relaxation des chaînes suivant le modèle de Flory. L'augmentation de la valeur absolue des pentes témoigne de la relaxation des chaînes.

Pour $4.5 < \lambda < 5.0$:

La relaxation diminue. Cet effet est dû à la réticulation induite temporairement par la formation des cristallites. Ils jouent le rôle de nœuds de réticulation ; ils piègent les chaînes qui relaxent alors moins, d'où cette diminution de la relaxation.

Pour $5.0 < \lambda < 6.5$:

La relaxation augmente. C'est la phase de durcissement du matériau, les chaînes cristallisent beaucoup avec une cinétique très rapide. Cela entraîne une relaxation importante des chaînes amorphes.

- 2^{ème} hypothèse :

La morphologie des cristallites formées est déterminée par le mécanisme de cristallisation choisi. Cette seconde hypothèse implique qu'il y ait deux types de cristallisation :

- Une cristallisation primaire due à la traction mécanique et dont la structure cristalline est constituée par des fibres à chaînes étendues qui s'orientent selon la direction de la traction.
- Une cristallisation secondaire dont la structure lamellaire stable et favorable a été mise en évidence. Elle est constituée de lamelles à chaînes repliées et orientées dans le sens de la traction.

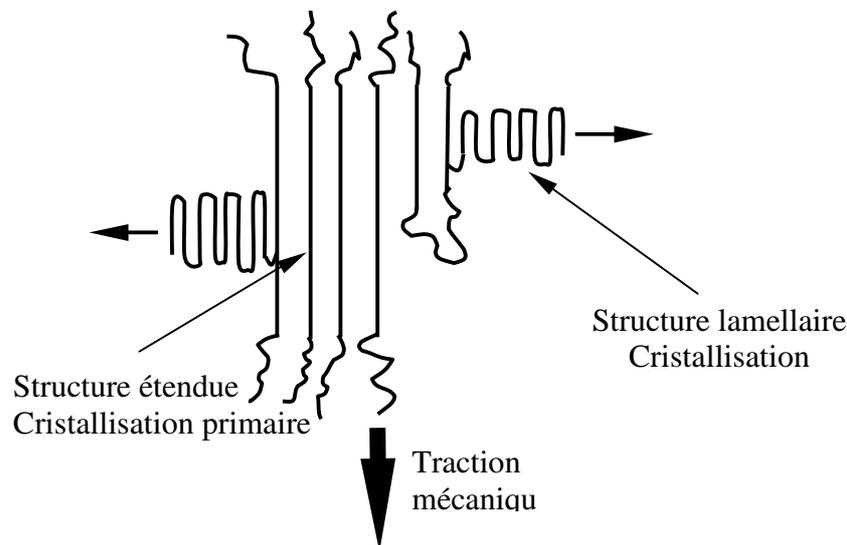


Figure 3-13: Les différents types de cristallisation.

Deux types de relaxation sont donc observables (Figure 3-12a). Le saut de force (Figure 3-12b) correspond à la cristallisation primaire qui est la plus rapide alors que la phase lente et linéaire (Figure 3-12a) correspond à la cristallisation secondaire.

Pour $3.7 < \lambda < 4.5$:

Il y a un début de cristallisation à $\lambda=3.7$, de type lamellaire. La primaire commence à $\lambda = 4$ (l'étirement est suffisamment important pour induire ce type de cristallisation). La cristallisation secondaire prend le pas sur la primaire, ce qui implique une relaxation des forces.

Pour $4.5 < \lambda < 5.0$:

Il y a une diminution des pentes de relaxation sur les Figure 3-12a) donc un ralentissement de la cristallisation secondaire, alors que la cristallisation primaire ne cesse d'augmenter Figure 3-12a). On peut penser que le processus de cristallisation primaire va ralentir celui de la secondaire et donc engendrer ce type de comportement.

Pour $5.0 < \lambda < 5.5$:

La cristallisation primaire est constante et correspond à la phase du cycle où les effets réticulant des cristallites compensent la relaxation. La cristallisation secondaire passe par un minimum avant de reprendre.

Pour $5.5 < \lambda < 6.0$:

A partir de $\lambda=5.5$, il y a durcissement, les deux cristallisations reprennent simultanément.

Conclusion :

On a montré qu'il existe deux régimes de relaxation des chaînes après une cristallisation rapide : un régime aux temps courts, de cinétique rapide (appelé saut de force) et un régime aux temps longs, plus lent (pente de relaxation). Porté très rapidement à forte élongation, le système converge vers l'équilibre tout d'abord très rapidement (premier régime) puis lentement (second régime). Lors d'un cycle mécanique, la relaxation des chaînes amorphes se fait donc d'autant plus rapidement que le système est loin de l'équilibre. A l'aller, on observe la relaxation aux temps courts (la contrainte est supérieure à sa valeur à l'équilibre). Au retour, au contraire, on est plus proche de l'équilibre car le saut de force y est inexistant.

La comparaison entre les tractions statiques à élongation fixées et les cycles mécaniques sont pertinentes. Elles confirment que la phase de rétraction est proche de l'équilibre (sur le plateau).

3.3.3 Effet Mullins

Pour caractériser la résistance des caoutchoucs et leurs diverses propriétés mécaniques, une bonne méthode est de les soumettre à des tests de fatigue, c'est-à-dire à des cycles successifs de traction/rétraction.

Sur les échantillons vierges, nous avons observé l'effet Mullins, déjà décrit dans le premier chapitre. Cet effet se traduit par une non reproductibilité du tout premier cycle de traction que subit l'élastomère. Nous nous sommes aperçus que cet effet existe, que le caoutchouc soit chargé ou non chargé (Figure 3-14). Les différentes théories et modèles proposés reposent soit sur l'interaction entre les charges et la matrice polymère, soit sur des pertes visco-élastiques. C'est donc cette deuxième hypothèse qu'il faut explorer pour comprendre l'effet Mullins chez le caoutchouc naturel.

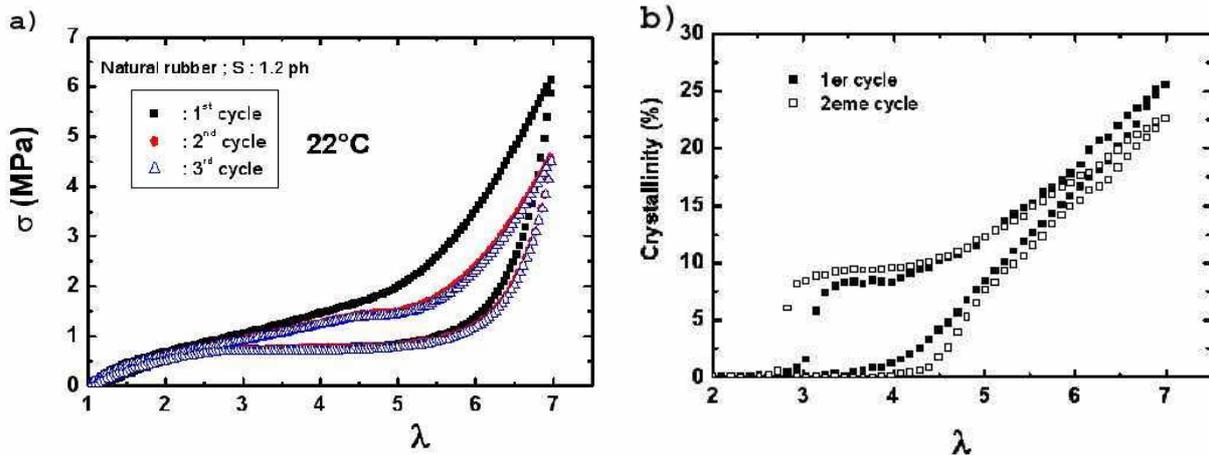


Figure 3-14 : a) Les trois premiers cycles d'un caoutchouc naturel non chargé (à gauche), b) cristallinité correspondante du premier et du second cycle de traction

S'il est chargé, cet effet est amplifié et se poursuit lors des quatre premiers cycles (cf. chapitre 1) du fait :

- des interactions charge-charge,
- de la dispersion des charges dans la matrice polymère,
- du fait de l'existence d'une couche piégée de polymère à la surface des charges (d'où la rupture de certaines chaînes),
- du fait des cavitations et réorganisation des charges.

De plus, on a vu dans le chapitre 1, qu'entre chaque traction mécanique il est nécessaire de chauffer l'échantillon afin de permettre aux chaînes de relaxer vers leur configuration d'équilibre.

Une des questions qui a été soulevée est : l'effet Mullins persisterait-il si l'on diminuait la viscosité locale en augmentant la température ? En effet l'augmentation de la température permettrait une plus grande mobilité des chaînes, mais ne supprimerait pas tous les effets imputés aux charges. Nous avons donc fait cette expérience sur un caoutchouc non chargé (Figure 3-4c qui représente deux premiers cycles de traction mécanique d'un caoutchouc naturel à 80°C).

Il s'avère que même à 82°C, température à laquelle le caoutchouc naturel ne cristallise plus, l'effet Mullins persiste ($\Delta\sigma=0,2\text{MPa}$ à λ_{max}) (Figure 3-4c). Cet échantillon est réticulé avec 1.2g de soufre, mais il ne contient pas de charges. Cet effet est amplifié à basse température (Figure 3-14a).

On peut expliquer l'existence de cet hystérésis à haute température par :

- la rupture de certaines chaînes,
- la réorganisation de certains nœuds de réticulation.

Conclusion :

Il y a un "effet Mullins" même pour le caoutchouc naturel. Il faut donc, quoi qu'il arrive, cyclé mécaniquement nos échantillons pour obtenir des résultats reproductibles dans la suite de nos expériences, même dans le cas de caoutchoucs non chargés.

3.3.4 Rôle de la température

Lorsque l'échantillon est cyclé, les hystérésis sont stables et reproductibles. On constate que lorsque la cristallinité baisse (χ), l'aire du cycle mécanique (ΔW) diminue aussi. Dans cette partie nous allons essayer de trouver les relations entre la contrainte et la densité de cristallinité de façon expérimentale.

Le graphique ci-dessous montre la traction d'un caoutchouc naturel au cours d'un cycle mécanique à quatre températures différentes. On voit une diminution du travail (de la surface du cycle mécanique) avec la température.

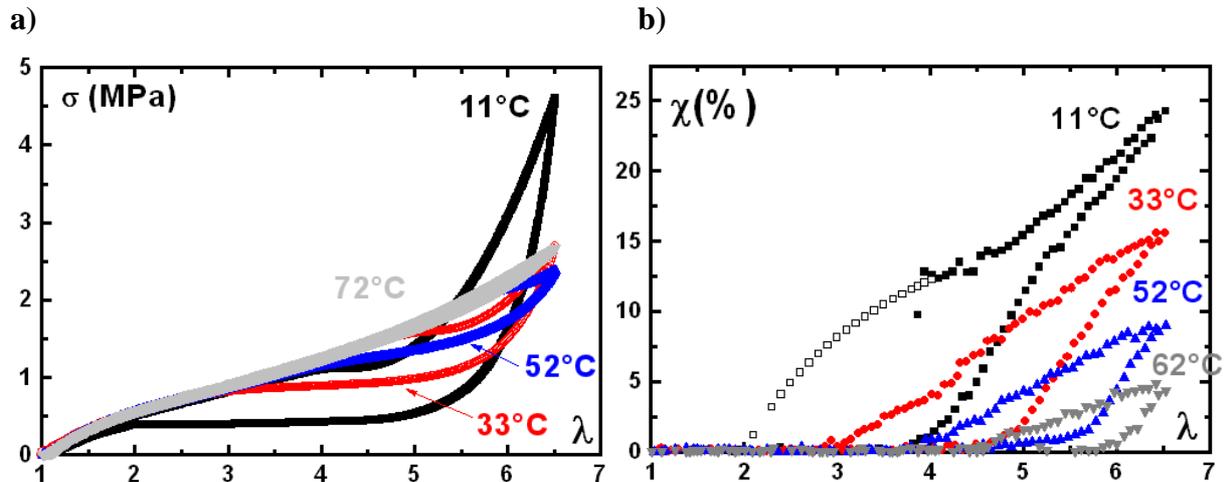


Figure 3-15 : a) Cycles de traction mécanique d'un caoutchouc naturel effectué à 11°C, 33°C, 52°C et 72°C à la vitesse $v=2\text{mm/mn}$ (entre chaque cycle l'échantillon est chauffé) b) Cristallinité correspondant aux cycles de traction mécanique d'un caoutchouc naturel effectué à 11°C, 33°C, 52°C et 72°C

Il y a une diminution conjointe de l'aire du cycle de cristallisation et de la cristallinité maximale. Cherchons les liens qui existent entre les deux. Dans la Figure 3-16 nous avons tracé l'aire de l'hystérésis mécanique (obtenue au maximum d'extension) en fonction de la cristallinité maximale.

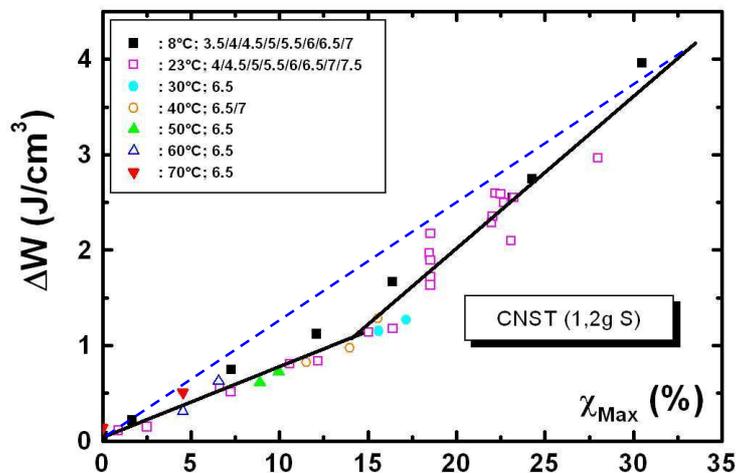


Figure 3-16 : Aire de l'hystérésis mécanique en fonction de la cristallinité maximum du cycle. Chaque point donne la surface du cycle d'hystérésis mécanique lors d'un cycle de traction étiré à une élongation donnée (λ compris entre 3,5 et 7), $v=2\text{mm/mn}$, pour une température T donnée (entre 0°C et 80°C), en fonction de la cristallinité maximale (mesurée par diffusion de rayons X) pour ce cycle correspondant (effectué à T).

La courbe passe par zéro, ce qui signifie que la présence de l'hystérésis semble entièrement attribuable à la cristallinité.

Il apparaît deux régimes linéaires sur la Figure 3-16: le passage de l'un à l'autre correspond au même état qui départage la relaxation au durcissement dans le cycle mécanique. Le point de cassure correspond à 15% de cristallinité dans le matériau. Quand le caoutchouc cristallise à plus de 15% on peut s'attendre à ce que les chaînes de polymère amorphe relaxent plus entre les zones cristallisées (que lorsque les cristallites sont moins abondantes), le module devrait donc diminuer, et avec le module la surface du cycle. Or c'est l'inverse que l'on observe. Pour quelle raison ?

Régime de relaxation et régime de durcissement

Deux phénomènes s'opposent dans le matériau lors de la cristallisation :

- les chaînes relaxent entre les cristallites (baisse du module élastique et de la surface du cycle hystérétique).
- Il y a durcissement du matériau du fait de l'accroissement du nombre de cristallites, donc du nombre effectif de points de réticulation. D'où une augmentation du module, et du cycle hystérétique.

L'explication peut se trouver dans le fait qu'une grande quantité de cristallites, qui percoleraient autour des chaînes amorphes, formant ainsi des « cages », pourraient empêcher la relaxation des chaînes. Les chaînes amorphes n'auraient alors plus la possibilité de relaxer, comme dans la structure shish-kebab. Ce qui devrait conduire à une diminution de la taille de l'hystérésis (une forte cristallisation compensé par une forte relaxation des chaînes amorphes, finit par empêcher la relaxation des chaînes et ainsi ralentit l'accroissement de la cristallisation).

La surface comprise entre la courbe en pointillée et la courbe noire (Figure 3-16), représente une perte d'énergie du système dû au fait qu'au delà de 15%, la cristallinité rend la relaxation des chaînes amorphes difficile.

Il y a deux régimes de cristallinité au cours de la traction, sur la courbe représentant la cristallinité en fonction de l'élongation. Un premier régime assez rapide, puis un second où il y a un léger changement de pente qui marque un ralentissement de la vitesse de cristallisation (Figure 3-17). Cela confirmerait l'hypothèse ci-dessus selon laquelle les cristallites « formeraient des cages » à partir d'un certain pourcentage de cristal dans le matériau, ce qui freinerait la cristallisation. Alors, à la rétraction lors du cycle et *tant que le système est au dessus de ce taux de cristallinité, les chaînes amorphes relaxent peu ou pas* entre les cristallites qui percolent. Vérifions cette hypothèse :

Ici le point d'inflexion se trouve à $\lambda=5,25$ ce qui correspond à une cristallinité de 14% : point de début de « piégeage des chaînes au seins » des cristallites. (Flèche rouge : début du durcissement sur le cycle de traction mécanique).

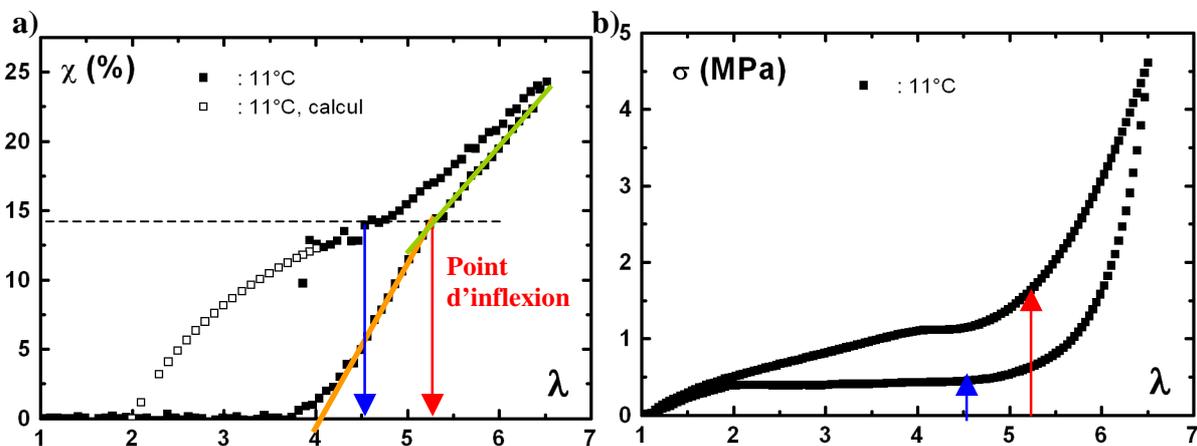


Figure 3-17 : Cycle de traction mécanique d'un caoutchouc naturel effectué à 11°C, à la vitesse $v=2\text{mm/mn}$ (la flèche rouge indique le point d'inflexion du changement de pente de la cristallinité, début supposé de la percolation des charges entre elles) **b)** Cristallinité correspondant au cycle de traction mécanique d'un caoutchouc naturel effectué à 11°C.

Au cours de la « rétraction » (cycle cristallin), 14% de cristallinité correspond à $\lambda=4,5$, c'est le début de la striction inverse (sur ce matériau particulier). Sur le cycle mécanique, c'est le début du plateau à l'équilibre. La relaxation des chaînes amorphes, bloquées jusqu'alors, commence à reprendre en ce point. Cela expliquerait l'existence du plateau à partir de cet endroit, où fusion des cristallites et réextension des chaînes se compensent et créent un état d'équilibre momentané. Quand la traction du

caoutchouc dépasse $\lambda=7$, il apparaît un troisième régime sur le graphique représentant la cristallinité (Figure 3-19 à 8°C ou 23°C), au-delà de 22% de cristallinité. Dans cette zone la cristallisation augmente de nouveau de la même façon que dans le premier domaine. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'à partir de 22% on distingue des zones solides et des zones amorphes dans le caoutchouc, tel que c'est représenté ci-dessous sur le dessin 3 Figure 3-18 ci-dessous :

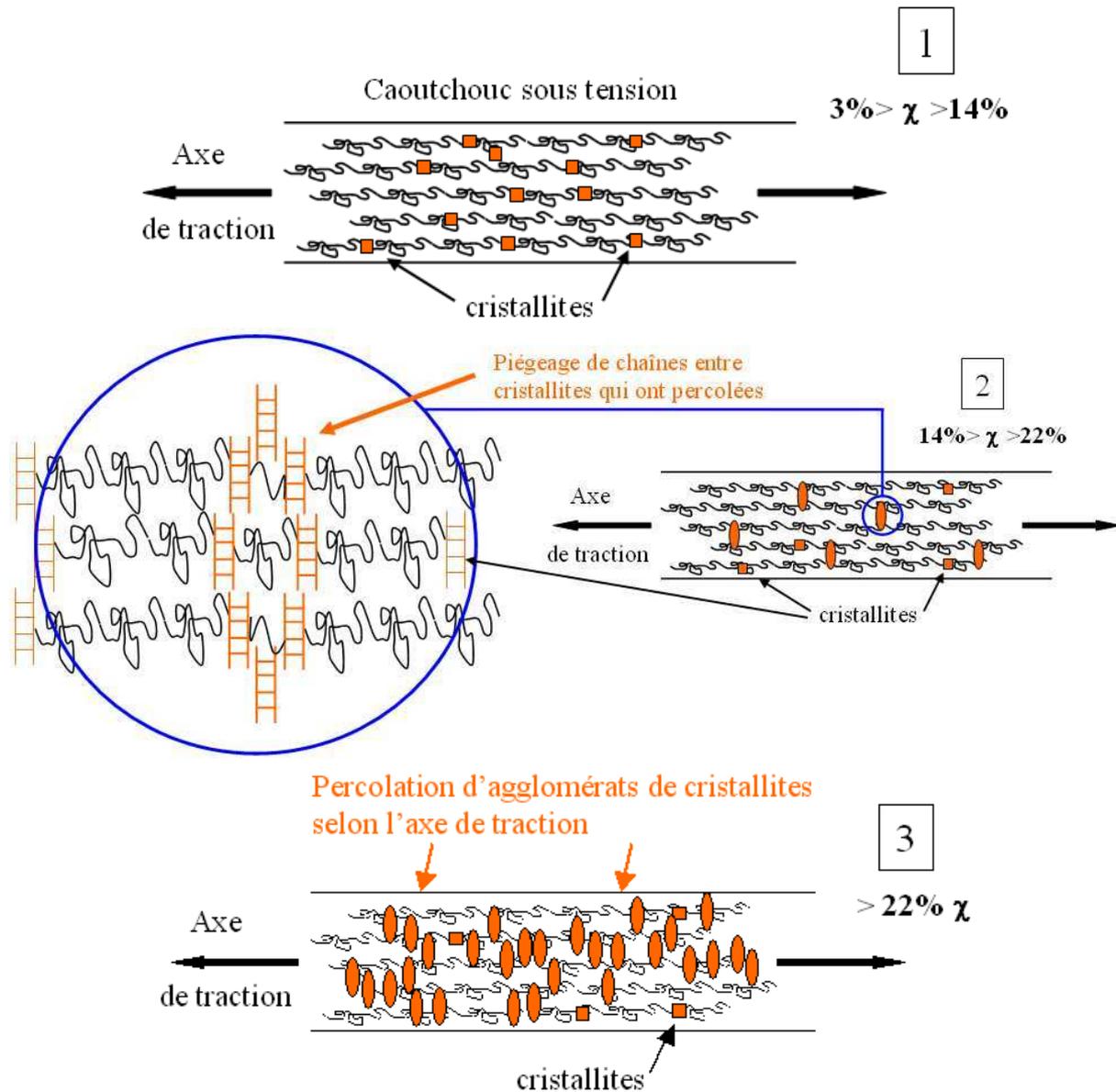


Figure 3-18 : Hypothèse quant à la dispersion et à l'agencement des cristallites dans le matériau au cours de la traction au regard de la courbe de cristallisation. L'étape 1 correspond à la phase comprise entre 3% et 14% de cristallinité, la 2eme entre 14% et 22% de cristallinité enfin la 3eme se situe dans la zone supérieure à 22% de cristallinité.

Dans cette interprétation, je suppose qu'il y a une percolation des agglomérats de cristallites au sein de la matrice polymère, transversalement à l'axe de traction. Il se crée des zones cristallines étendues entre lesquelles subsistent des zones partiellement amorphes. On a donc un système bi-phasique composé de plusieurs zones amorphes reliant entre des zones rigides. Cela explique le fait que la cinétique de cristallisation augmente à nouveau à partir de ce pourcentage de cristallinité, car en étirant le caoutchouc la contrainte se répercute directement (par le biais des zones cristallines) sur la partie amorphe. On peut imaginer que si « cet ordre » existe, il serait visible par le biais de diffusions diffuses sur les clichés de rayons X. En pratique, pour que cela soit possible, il faudrait que le réseau

de cristallites soit très ordonné pour que les taches de Braags aux petits angles soient d'intensité notable, car les distances d entre cristallites sont grandes (la tache diffuse ne serait visible que très près du centre de l'image).

Lorsqu'on superpose la courbe de traction mécanique à 82°C (température à laquelle l'échantillon ne cristallise pas) à une courbe de traction effectuée à une température à laquelle le matériau cristallise à un taux supérieur à 15%, l'intersection des deux courbes a lieu à 15% de cristallinité. Et ceci quelle que soit la température choisie (courbes ci-dessous).

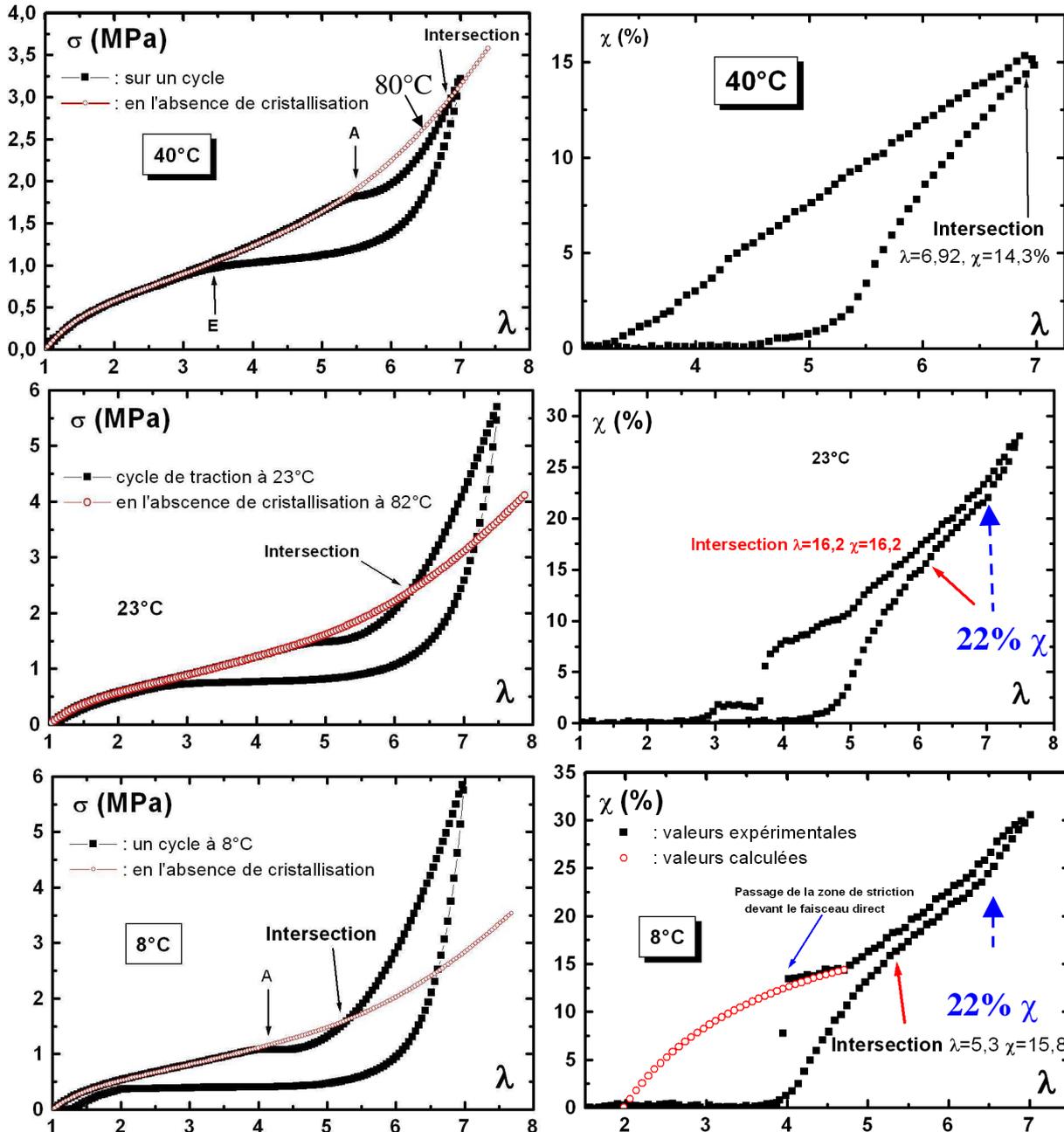


Figure 3-19 : Cycles de tractions mécaniques (à gauche) respectivement de haut en bas à 40°C, 23°C et 8°C avec en rouge la courbe de traction du cycle à 82°C (température à laquelle le matériau ne cristallise plus). On s'intéresse à l'intersection de ces deux courbes et plus particulièrement à la cristallinité correspondant à cette intersection. A droite, cycles correspondant de cristallisation aux mêmes températures.

La valeur de λ à laquelle a lieu l'intersection varie avec la température ($\lambda=7$ à 40°C, $\lambda=6$ à 23°C et $\lambda=5$ à 8°C). Cependant la valeur de la cristallinité est la même, environ 15% (elle suit la loi $\lambda_A(T)$).

Conclusion :

On constate un effet de durcissement étonnant dans la courbe mécanique de traction, que l'on attribue :

- d'une part à l'accélération de la cinétique de cristallisation sur la cinétique de relaxation des chaînes.
- d'autre part à un réarrangement ordonné (et/ou percolation) des cristallites entre elles à partir d'une concentration de 15% de cristal dans le matériau, ce qui aurait comme conséquence de limiter la relaxation des chaînes amorphes.

3.3.5 CN : Relation entre la taille de l'hystérésis et la présence de cristallites, énergies mises en jeu

Le but de ce paragraphe est d'établir quantitativement la relation entre taux de cristallisation et aire de l'hystérésis. Nous chercherons à évaluer les énergies des phénomènes qui entrent en jeu.

Lors d'un cycle mécanique la présence d'une hystérésis indique qu'il y a des pertes énergétiques. Connaître sa taille est très important car plus elle est grande, plus la résistance du matériau à la rupture est grande. Au cours de la traction, le caoutchouc dissipe de l'énergie de manière *irréversible*. L'énergie perdue est égale à la différence de travail de la force lors de la traction (c'est l'aire du cycle contrainte-déformation). Elle dépend de tous les états intermédiaires par lequel transite le système. Or, ce qui varie au cours du cycle, c'est la cristallinité du polymère.

Si on observe uniquement la phase de traction du cycle, on constate que le système absorbe de l'énergie aussi par des mécanismes *réversibles* (qui n'engendrent pas d'hystérèse). En particulier on mettra en évidence l'énergie élastique des chaînes.

Ainsi, dans une première partie, nous chercherons à :

- déterminer la contribution de la visco-élasticité à l'hystérésis total.
- montrer les relations macroscopiques qui existe entre l'aire d'hystérèse et cristallinité ; montrer que c'est bien la cristallinité qui est à l'origine de l'hystérésis mécanique

Dans une seconde partie, nous chercherons à comprendre les mécanismes qui relient contrainte et cristallisation au niveau microscopique lors de la phase de traction. Nous allons :

- montrer qu'il y a relaxation des contraintes dans le matériau
- mettre en évidence le durcissement du matériau lors de la cristallisation
- comparer les énergies mises en jeu : le travail mécanique apporté au système, l'énergie élastique des chaînes, l'énergie de formation des cristallites

Aire de l'hystérésis

Il est très important pour les industriels d'évaluer les qualités de résistance à la rupture des caoutchoucs utilisés dans les pneumatiques. Or cette résistance est étroitement liée à l'hystérèse mécanique. Comme pour l'effet Mullins, la rupture est due à l'existence de fortes contraintes locales, et ces inhomogénéités amènent le matériau à se déchirer en certains endroits.

Si U_b est l'énergie mécanique à fournir pour obtenir la rupture du polymère, on a la relation [17]:

$$\left(\frac{T_{ref}}{T}\right)^{1/3} U_b = KH_b^{2/3} \quad \text{Équation 3-7}$$

où H_b est l'aire de l'hystérèse d'un cycle où le matériau est porté quasiment jusqu'à sa tension de rupture et K une constante. Cette aire résulte de la rupture des chaînes les plus contraintes lors de cette première traction (effet Mullins) et d'autre part de la visco-élasticité du caoutchouc. Cette équation indique que plus le système est capable de dissiper d'énergie au cours d'un cycle, plus il est résistant à la rupture (car plus il est capable d'en dissiper avant de rompre). Nous allons chercher si cette résistance est liée à la cristallisation.

On distingue donc deux phénomènes *dissipatifs* à l'origine de l'hystérésis mécanique :

- Les forces **visco-élastiques**, traduisant des forces de frottement entre les chaînes polymères. L'énergie se dissipe sous forme de chaleur.
- La **cristallisation** du caoutchouc. Elle est différente à l'aller et au retour au cours du cycle (effet de surfusion). Elle contribue à l'hystérésis en changeant l'**élasticité** de la partie amorphe.

3.3.5.1 La visco-élasticité

Considérons un cycle mécanique mené jusqu'à l'élongation λ_A (extension de cristallisation). Pour $\lambda < \lambda_A$, le caoutchouc n'est pas cristallin, l'aire de l'hystérésis est uniquement due à la visco-élasticité (on la note w). Le frottement des chaînes dans le polymère provoque une perte d'énergie par échauffement du matériau. Nous cherchons à évaluer cette contribution à l'hystérèse totale.

Calcul

La contribution visco-élastique à l'hystérésis peut être estimée de la manière suivante (voir Figure 3-20). On fait l'hypothèse que la visco-élasticité augmente linéairement avec l'élongation maximale de l'échantillon au cours du cycle λ_{max} . L'aire d'un cycle étiré jusqu'à $\lambda=4$ (au cours duquel le caoutchouc naturel ne cristallise pas) représente entre 25 et 30% de l'aire du cycle entre $[0, \lambda_A]$ (étiré jusqu'à $\lambda=7$) et ce quelque soit le matériau. Cela permet de calculer l'aire supposée attribuable à la visco-élasticité pour un cycle effectué à plus forte extension. Voici ce que l'on obtient :

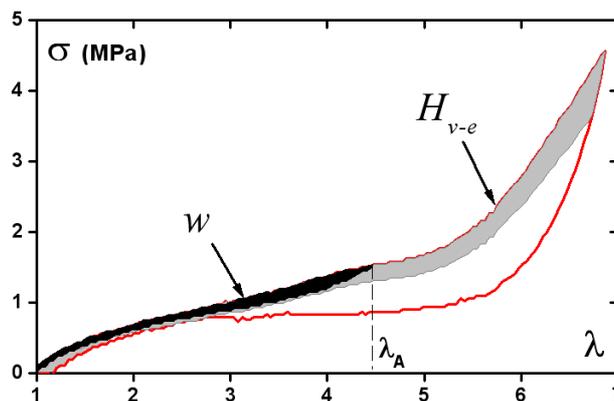


Figure 3-20 : cycle contrainte-déformation à 25°C. L'aire en noir (w) est celle du cycle au cours duquel le caoutchouc ne cristallise pas et H_{v-e} (en gris) est la contribution visco-élastique à l'hystérèse (w ramené à l'aire totale du cycle).

On a calculé l'aire d'hystérésis de matériaux qui n'ont pas cristallisé :

- le premier est étiré à $T=20^\circ\text{C}$ jusqu'à $\lambda=\lambda_A$
- le second est étiré à $T=82^\circ\text{C}$ jusqu'à $\lambda=7$

L'hystérésis dû à la viscoélasticité (ici) vérifie la relation :

$$H_{\text{corr}} = H - H_{\text{visco-élastique}} = H - w \frac{\lambda_{\text{max}}}{\lambda_A} \quad \text{Équation 3-8}$$

où H est l'aire totale et $H_{\text{visco-élastique}}$ l'hystérésis due à la viscoélasticité.

A grande élongation ($\lambda=7$) la viscosité du polymère explique 10 % de la dissipation de ce cycle (15% pour le chargé étiré à $\lambda=4$). Par contre elle n'est pas négligeable aux petites élongations.

Conclusion:

La viscosité du polymère explique 10 % de la dissipation.

3.3.5.2 Effet de la température

La température, a deux conséquences : d'une part elle limite la cristallinité du matériau sous tension (Figure 3-15) et d'autre part elle diminue la viscosité des chaînes amorphes (elle facilite le désenchevêtrement des chaînes et la rupture des liaisons chaîne-chaîne). On s'attend donc à une diminution des pertes viscoélastiques avec la température. Nous avons tracé l'énergie viscoélastique H_{v-e} (J/cm^3) et la cristallisation χ à élongation maximale en fonction de la température.

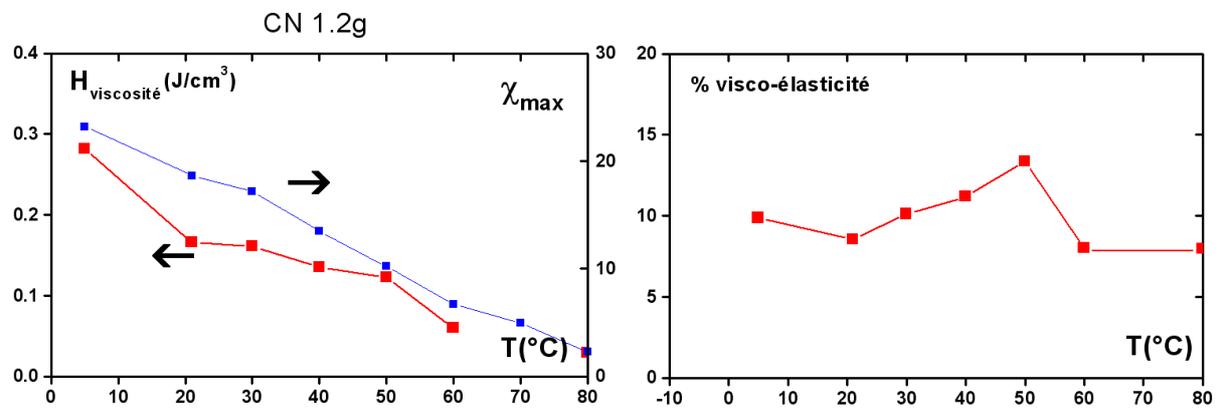


Figure 3-21 : à gauche : énergie visco-élastique H_{v-e} (J/cm^3 , courbe rouge) et cristallisation χ à élongation maximale (courbe bleue, en pourcents du volume total de l'échantillon) en fonction de la température. A droite : fraction de l'énergie visco-élastique sur hystérèse totale, en fonction de la température.

Sur la Figure 3-21, les cycles effectués à $80^{\circ}C$ (le matériau ne cristallise pas) montrent que la contribution visco-élastique est quasiment nulle. Cela signifie qu'à basse température, les frottements inter-chaînes sont plus importants qu'à température élevée. Les pertes visco-élastiques et la cristallinité diminuent linéairement quand on augmente la température. D'autre part, la fraction de la visco-élasticité sur l'aire totale reste constante ou baisse lentement quand on fait varier la température ; le pourcentage est d'environ 10 %. Cela traduit du fait que le reste de l'hystérèse (pertes non dues à la viscosité) diminue lui aussi avec la température.

Conclusion:

Les pertes visco-élastiques et la cristallinité diminuent linéairement quand la température augmente. La fraction de la visco-élasticité sur l'aire totale varie peu avec la température.

Mais quelle est la relation entre l'aire totale de l'hystérèse et la cristallinité ?

3.3.5.3 Relation phénoménologique aire de l'hystérèse-cristallinité

Nous avons effectué deux types d'expériences : des cycles de tractions à élongations successives (comprises entre 200% et 700% d'extension, à la vitesse de 2mm/min) à $20^{\circ}C$ (Figure 3-22), puis des

cycles en température (entre 8°C et 80°C tous les 10°C) étirés à une extension fixe de $\lambda=7$ (Figure 3-15).

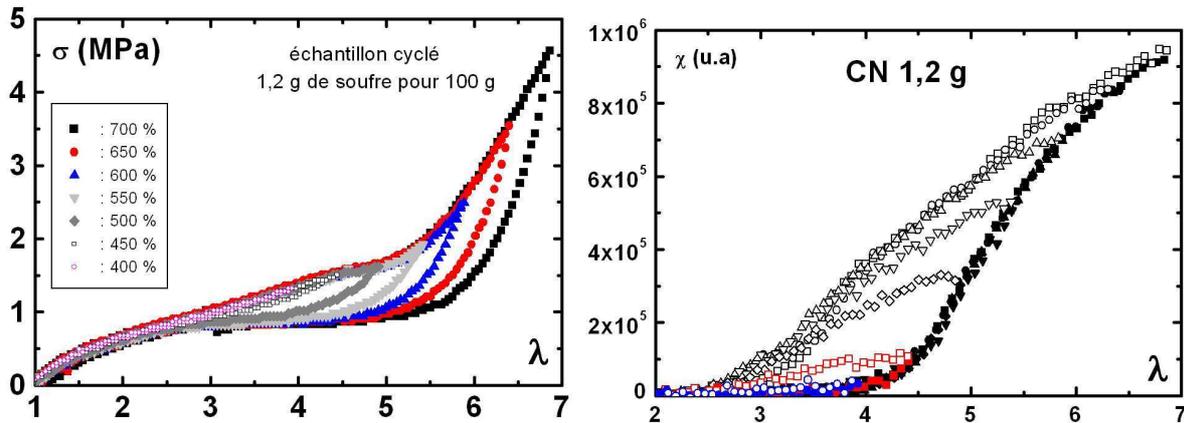


Figure 3-22 : cycles mécaniques à elongations croissantes ($v=2\text{mm/mn}$), allant de 400 à 700 % (à gauche), avec leur cristallinité correspondante (à droite).

Les cycles successifs s'inscrivent les uns dans les autres et sont d'aire croissante avec l'elongation. La cristallinité augmente avec l'elongation maximale λ_{max} , comme elle augmente quand la température décroît (Figure 3-15). Pour évaluer quantitativement la relation entre hystéresis mécanique et cristallisation sous tension, on montre leur évolution en fonction de λ_{max} .

On a tracé $H=f(\chi_{\text{max}})$ (Figure 3-16). L'aire de l'hystéresis **H** mécanique (totale) est proportionnelle à la cristallinité maximale χ_{max} et donc à la densité de cristallites dans le polymère, d_{crist} . Pour mieux visualiser la relation entre les deux phénomènes, nous avons calculé la valeur de l'énergie dissipée par le système par cristallite apparue. Nous connaissons le travail à fournir au cours d'un cycle de traction (taille de l'aire de l'hystéresis), le pourcentage de cristallinité et la taille d'une cristallite (grâce aux rayons X), on peut donc imaginer calculer la contribution d'une cristallite à l'énergie dissipée $H_{\text{méca}}$ par unité de volume ($V_{\text{total}}=30 \times 6 \times 1.5 \text{ mm}^3$) (aire totale) au cours d'un cycle :

$$H_{\text{méca}} = d_{\text{crist}} \cdot \epsilon_{\text{crist}} \quad \text{Équation 3-9}$$

où d_{crist} est la densité de cristallites maximum formée dans l'échantillon (pour l'elongation maximale) et ϵ_{crist} correspond à l'énergie dissipée ramenée à une cristallite.

La densité de cristallites vaut : $d_{\text{crist}} = \chi_{\text{max}} / V_{\text{crist}}$ où χ_{max} est la cristallinité maximale au cours du cycle et V_{total} le volume d'une cristallite. Chaque cristallite est supposée de volume constant et uniforme au cours du cycle (nous l'avons vérifié par le biais des rayons X). Elle vaut environ $70 \times 65 \times 23 \text{ \AA}^3$ pour le caoutchouc naturel non chargé (réticulé avec 1,2g de soufre).

Pour les deux types d'expériences :

- cycles de tractions à elongations comprises entre 200% et 700% d'extension, à la vitesse de 2mm/min à 20°C
- cycles en température (entre 8°C et 80°C par intervalle de 10°C) à une extension fixée de $\lambda=7$. Nous avons appliqué le calcul ci-dessus afin d'évaluer si l'énergie apportée au système « par cristallite » est bien toujours la même. C'est aisément vérifiable avec l'expérience consistant à faire des elongations de tailles différentes, car il y a de grandes variations de cristallinité selon l'elongation.

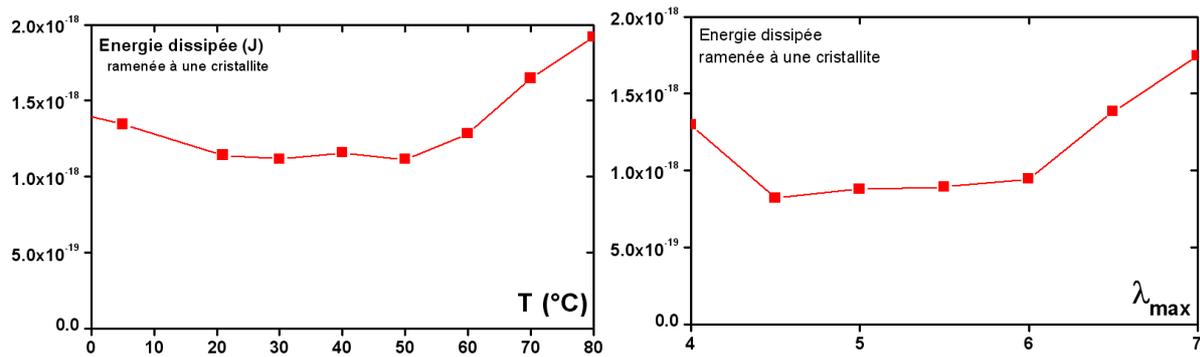


Figure 3-23: énergie dissipée, ramenée à une cristallite : à gauche, en fonction de la température (avec $\lambda_{\max}=7$), à droite en fonction de l'élongation maximale λ_{\max} à température ambiante

On constate que cette énergie ramenée à une cristallite dépend peu de l'élongation maximale du cycle (Figure 3-23 à droite). Il en va de même pour la température (Figure 3-23 à gauche). L'énergie ramenée à une cristallite vaut entre $0,8 \cdot 10^{-19}$ et $2 \cdot 10^{-18}$ J. Ces variations peuvent être dues à la distribution de taille des cristallites dans le caoutchouc, mais aussi à l'imprécision sur la mesure de la cristallinité, la taille de l'hystérèse, la taille d'une cristallite, etc. Cette énergie est à peu près constante, et indépendante de la température et de l'élongation. L'énergie dissipée au cours du cycle est donc proportionnelle à la densité de cristallites dans la matrice polymère. Cela nous amène à penser que la dissipation d'énergie est intrinsèquement liée au phénomène de cristallisation, sans que l'on n'en connaisse le mécanisme microscopique.

Conclusion :

Quand on observe l'énergie dissipée par le caoutchouc au cours d'un cycle de traction-rétraction, on distingue deux composantes :

- La visco-élasticité qui représente environ 10 % des pertes d'énergie au cours du cycle mécanique.
- Le reste de l'hystérésis mécanique semble être uniquement dû à la cristallisation du caoutchouc. Car l'aire de l'hystérésis H mécanique est proportionnelle à la densité de cristallites dans le polymère. L'énergie ramenée à une cristallite dépend peu de l'élongation maximale du cycle ou de la température.

La cristallisation permet au polymère de dissiper plus d'énergie et ainsi d'accroître sa résistance quand il est soumis à une traction. Ce qui nous amène à nous poser les questions suivantes : Quelle fraction du travail mécanique est dissipée de manière irréversible ? Quelle contribution représente l'énergie élastique des chaînes ?

3.3.6 Etude énergétique pour la phase de traction (et non du cycle)

Un des phénomènes observés sur le caoutchouc est son durcissement à de très fortes élongations. Nos expériences nous incitent à penser que ce durcissement est dû à la cristallisation (Figure 3-15). Dans ce paragraphe nous essaierons d'estimer les énergies des déformations réversibles et irréversibles (élasticité des chaînes amorphes, cristallisation, viscosité) induites lors de la traction du caoutchouc. Nous tenterons de mettre en évidence la contribution de chacun de ces phénomènes sur l'élasticité (décomposition illustrée sur Figure 3-24, et développée par exemple par [18]) Nous montrerons que la cristallisation permet de réduire la contrainte et de mieux résister à la rupture.

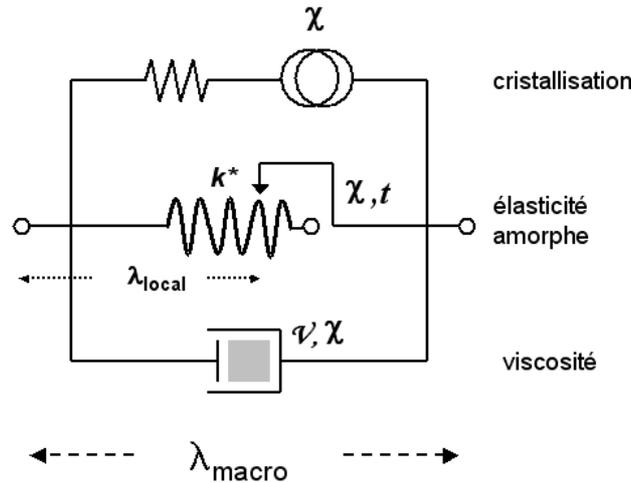


Figure 3-24 : modèle à trois composantes pour l'absorption et la dissipation d'énergie lors d'une traction [18]

Contribution élastique à la contrainte

Si on considère seulement la partie amorphe du caoutchouc c'est à dire la partie extensible du matériau, on peut modéliser le système par un ressort de module k^* et d'élongation λ_{local} . Au cours d'une traction (phase aller du cycle), la contrainte vraie σ_{vraie} (F/S où S est la section du caoutchouc étiré) s'écrit sous la forme :

$$\sigma_{vraie} = \frac{F}{S} = \frac{F}{\frac{S_0}{\lambda}} = \lambda \sigma_{nominale}$$

Équation 3-10

$$\sigma_{vraie}(\lambda) = k^* (d_c(\chi)) (\lambda_{local}^2 - 1 / \lambda_{local})$$

où k^* est le module dynamique des chaînes polymère cristallisées (cf. modèle de Flory et Kuhn [8] ; Haward et Thackray avaient déjà suggéré d'observer la contrainte quasi-statique, i.e. en dehors des effets de visco-élasticité, en fonction de $\lambda^2 - 1/\lambda$ [19]). k^* est fonction de d_c , la densité en cristallites, et de λ_{local} , l'élongation effective des chaînes de polymère amorphes dans la matrice caoutchoutique. λ (noté aussi λ_{macro}) est l'élongation macroscopique imposée à l'échantillon. k^* et λ_{local} dépendent a priori du taux de cristallisation χ .

Remarque : dans toute cette thèse, sauf précision, les contraintes mesurées sont des contraintes nominales : $\sigma_{nominale} = F/S_0$ et non des contraintes vraies.

Microscopiquement, la cristallinité affecte l'élasticité de deux manières :

- La formation d'une cristallite est favorisée thermodynamiquement et surtout cinétiquement dès lors qu'une chaîne atteint une extension critique (approximativement λ_{crist}). La partie restée amorphe *relaxe*. L'extension locale λ_{local} de cette chaîne est alors inférieure à λ_{crist} . La fraction amorphe du polymère semi-cristallin est donc portée à une extension locale inférieure (et voisine de) à λ_{crist} . La cristallisation du caoutchouc permet donc de minimiser les contraintes locales dans le matériau.
- On peut considérer les cristallites comme de nouveaux points de réticulation au même titre que les ponts soufre, les charges (noir de carbone) et les enchevêtrements. Ces nouveaux nœuds de la matrice polymère sont caractérisés par leur densité d_{crist} et leur fonctionnalité (nombre de chaînes connectées en moyenne à un nœud). Cette densité de cristallites s'écrit

: $d_{crist} = \frac{N_{crist}}{V_{total}} \propto \chi$. Ces nœuds diminuent la mobilité des chaînes et augmentent les contraintes locales : il y a **durcissement**.

λ_{local} traduit la relaxation des chaînes et k^* illustre le durcissement du polymère cristallisé. Dans la suite de ce paragraphe nous chercherons à calculer ces deux grandeurs λ_{local} et k^* pour le caoutchouc naturel.

Relaxation des chaînes

Durant une traction le caoutchouc est soumis à une distribution très hétérogène d'élongations locales différentes de l'extension macroscopique λ . Dans les zones où il y a cristallisation, λ_{local} est en moyenne inférieure à λ . La baisse de l'entropie des chaînes cristallisées est compensée par une hausse d'entropie dans les zones restées amorphes. En moyenne l'élongation des zones amorphes diminue donc lors de la cristallisation. Mais comment évaluer numériquement λ_{local} ?

Dans le cas où la cristallisation est faible ou nulle (faibles élongations), λ_{local} est environ égal à l'extension macroscopique. En première approximation on peut dire que, dès que la cristallisation commence à être assez importante (plus que quelques %), λ_{local} prend une valeur voisine de λ_{crist} (qui correspond au début du plateau sur le cycle mécanique). λ_{crist} est l'élongation à laquelle la cristallisation commence à avoir une cinétique perceptible aux temps caractéristiques de l'expérience. λ_{crist} est supérieure à l'élongation où la cristallisation devient thermodynamiquement possible.

Le modèle de Flory (voir chapitre 1) décrit ce phénomène de relaxation dans le cas où une cristallite se forme dans une chaîne polymère.

$$\lambda_{local} = \frac{\lambda \alpha \sqrt{N_C} - n_C a}{\alpha \sqrt{N_C} - n_C} \quad \text{Équation 3-11}$$

où $r = a \cdot \alpha \sqrt{N_C - n_C}$ est la distance bout à bout d'une chaîne de $N_C - n_C$ monomères avant cristallisation (a est la longueur d'un monomère d'une cristallite, N_C la longueur de la chaîne totale et n_C la longueur d'une cristallite en nombre de monomères). $\lambda \cdot a \cdot \alpha \sqrt{N_C} - a \cdot n_C$ est la distance bout à bout de la chaîne amorphe restante après cristallisation. Considérons une chaîne de longueur $N_C = 238$ monomères. Si $N_C = 20$ maillons de cette chaîne cristallisent, la déformation de la chaîne restante (de longueur $(N_C - n_C)a$) est alors $\lambda_{local} = 3,4$ quand $\lambda_{macro} = 4$ [22].

L'analyse des spectres RMN permet de déterminer expérimentalement l'élongation locale.

3.3.6.1 Etude RMN

Le phénomène de relaxation peut être caractérisé par une analyse de la phase amorphe du caoutchouc. C'est ce que nous avons fait par l'emploi de la RMN. L'écart quadripolaire Δv_1 entre les deux premiers pics du spectre indique l'alignement des chaînes par rapport à l'axe de traction dans le caoutchouc sous tension. Or on sait que la cristallisation n'apparaît que si un certain nombre de chaînes voisines dans une configuration favorable sont suffisamment alignées. Δv_1 indique si l'amorphe est très relaxé (désordonné) ou bien sur le point de cristalliser.

Aux petites élongations, la distribution de l'angle θ des chaînes par rapport à l'axe de traction suit une loi décrite par le 2nd polynôme de Legendre et qui est reliée à l'élongation comme ceci [23] :

$$\Delta v_1 \propto \langle P_2(\cos \theta) \rangle = D_0 \left(1 - \frac{2}{\phi}\right) (\lambda_1^2 - \lambda_1^{-1}) \quad \text{Équation 3-12}$$

où ϕ est la fonctionnalité des nœuds de réticulation (au moins deux chaînes connectées), D_0 est un coefficient de proportionnalité, et λ l'élongation (macroscopique ou locale).

Cette relation a été corroborée par des mesures optiques de biréfringence.

Voyons grâce à la figure ci-dessous comment l'écart quadripolaire $\Delta\nu_1$ des pics RMN en fonction de l'élongation macroscopique du caoutchouc, permet de remonter à l'élongation locale:

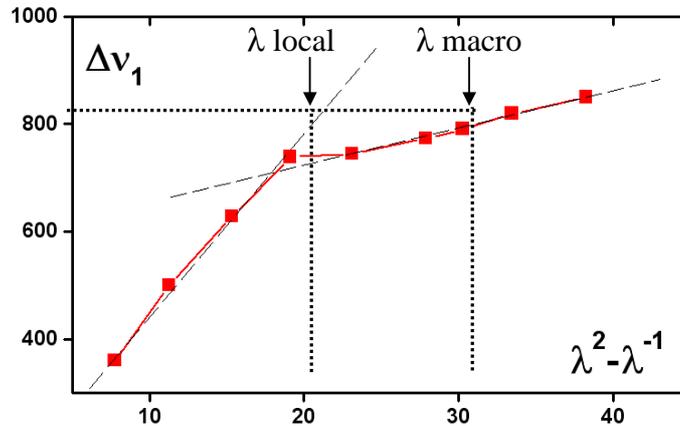


Figure 3-25 : Ecartement quadripolaire des pics RMN $\Delta\nu_1$ en fonction de l'élongation macroscopique. (caoutchouc naturel 1,2g de soufre).

Par le biais de la RMN nous avons comparé le degré d'orientation des chaînes avant et après cristallisation. La démarche est de mesurer de combien relaxent les chaînes par rapport à leur orientation initiales (du fait de la cristallisation). La relaxation des chaînes amorphes, lorsqu'il y a cristallisation, peut se mesurer en traçant, pour un $\Delta\nu$ donné, la valeur de l'extension λ du matériau qui n'aurait pas cristallisé en fonction de l'extension macroscopique. On voit distinctement deux régimes linéaires pour le caoutchouc naturel. Le premier suit la relation linéaire écrite ci-dessus avec λ égal au λ_{macro} . On suppose que ϕ est grand, donc que $1-2/\phi$ est constant et environ égal à 1. Pour $\lambda > 4.3$, $\Delta\nu_1$ devient quasiment constant, ce qui, à supposer que D_0 soit bien une constante, nous laisse penser que l'élongation locale augmente très lentement avec λ .

Par le biais de l'équation 3.12 on trouve que λ_{local} vaut environ 4.3 (Figure 3-26), à une élongation macroscopique qui correspond au début de la cristallisation lors d'un cycle mécanique. Au delà de cette extension critique l'élongation locale est inférieure à l'extension macroscopique (les chaînes amorphes relaxent entre les cristallites). On le voit représenté ci-dessous:

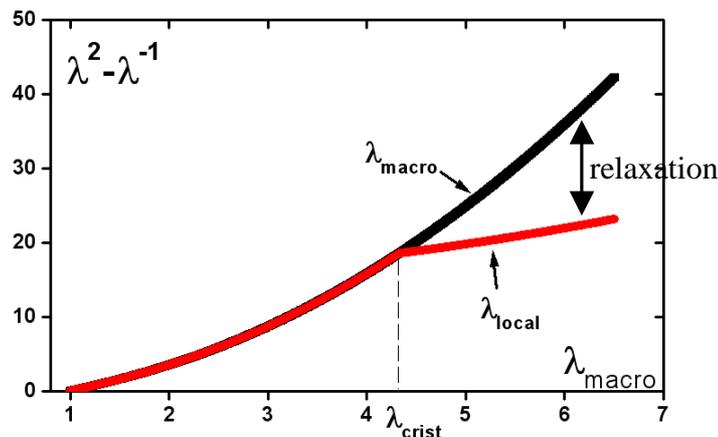


Figure 3-26 : élongation macroscopique et élongation locale au cours d'un traction à 700 %

3.3.6.2 Durcissement

Nous allons montrer le lien entre durcissement et la cristallisation. Le durcissement de la matrice polymère par la cristallisation peut être mis en évidence en mesurant son effet sur la constante de raideur k^* (module dynamique) du caoutchouc, que l'on a défini par:

$$k^* = \frac{d\sigma_{vraie}}{d(\lambda_{local}^2 - \frac{1}{\lambda_{local}})} \quad \text{Équation 3-13}$$

d'après le modèle de Flory et Kuhn [8] pour un réseau gaussien sans interactions entre chaînes en dehors des nœuds, avec $k^*=Nk_B T$ (N est le nombre de chaînes -entre points de réticulation- par unité de volume), k_B la constante de Boltzmann et T la température, λ l'allongement. σ est la contrainte vraie.

Étudions les variations de k^* au cours d'une traction mécanique.

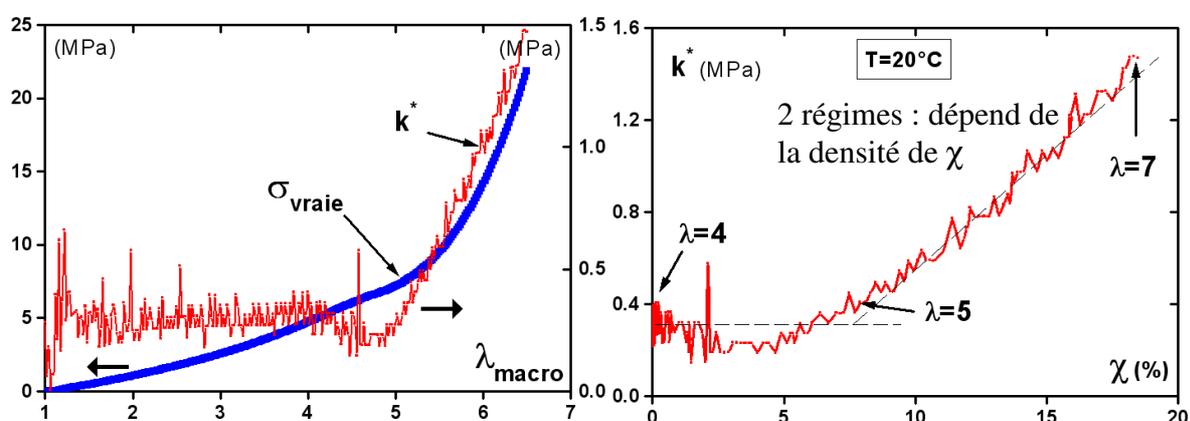


Figure 3-27 : à gauche : contrainte vraie (σ) et module (k^*) en fonction de l'élongation λ ; à droite : constante de raideur en fonction de la cristallinité au cours de la phase de traction ($T=21^\circ\text{C}$) (λ_{local} est déduit de la figure Figure 3-26)

Sur la Figure 3-27, pour des élongations faibles ou moyennes, l'élasticité k^* reste constante en fonction de λ_{macro} . Sur le plateau elle diminue (phase où la relaxation diminue la contrainte), puis augmente très fortement lors de la phase de durcissement ($\lambda > 5,1$). k^* est constant (à 0.31 MPa) tant que le caoutchouc n'est pas cristallin. Quand il cristallise, k^* croît linéairement avec χ et suit la loi :

$$k^* \approx 0.31 + 0.091(\chi - 6.8) \quad \text{Équation 3-14}$$

Or le module élastique augmente linéairement avec la densité de nœuds dans le réseau de chaînes polymères (c'est-à-dire avec N). Ici le même comportement est observé avec les cristallites : on peut donc dire que les cristallites sont bien des réticulants comme les enchevêtrements ou les ponts soufre. L'augmentation du module avec la cristallinité peut expliquer le durcissement du polymère aux fortes élongations. Le module ne commence à augmenter que au delà de la présence de 7 % de cristallites, ce qui correspond à la fin du plateau dans les courbes mécaniques de traction : entre 0 et 7% il y aurait donc compensation de ce durcissement par la relaxation

L'effet de la température sur le module k est illustré sur la Figure 3-28 :

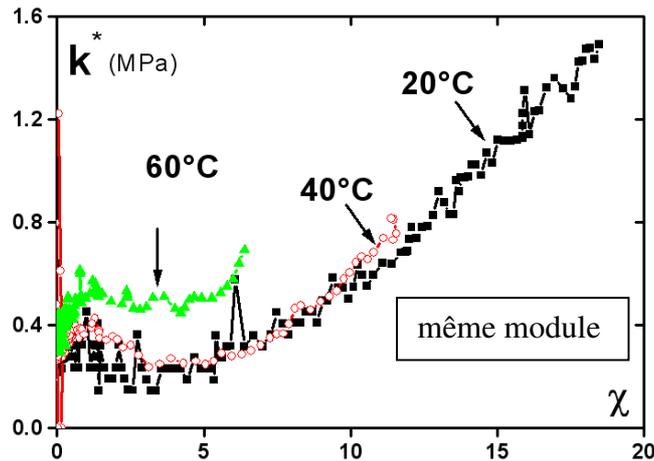


Figure 3-28 : module dynamique k^* en fonction de la cristallinité pour diverses températures (20, 40 et 60°C)

On constate que le module k^* converge vers la même valeur quelque soit la température, dans la phase de durcissement (c'est-à-dire pour une cristallinité de plus de 7%). Quand la cristallinité est plus faible, les écarts peuvent s'interpréter par une plus grande importance des effets visco-élastiques dans l'amorphe.

Conclusion:

Les cristallites sont des réticulants comme les enchevêtrements ou les ponts soufre. Leur effet sur la contrainte se traduit par un durcissement aux très fortes extensions.

3.3.6.3 Contrainte élastique

Comme nous avons déterminé les valeurs de λ_{local} (à partir des cycles RMN) et de k^* (avec les cycles mécaniques), il est possible de calculer la contrainte élastique d'après la formule de Flory et Kuhn [8] :

$$\sigma_{vraie} \approx k^* \left(\lambda_{local}^2 - \frac{1}{\lambda_{local}} \right) \tag{Équation 3-15}$$

En partant des hypothèses suivantes :

- $\lambda_{local} = \lambda_{macro}$ quand le matériau n'est pas encore ou est très peu cristallisé
- on extrait $\lambda_{local} = f(\lambda_{macro})$ grâce aux spectres RMN
- la constante dynamique k^* est prise constante avec comme valeur celle relevée à λ_{crist} (0.31 MPa dans notre cas) avant cristallisation et augmente linéairement avec χ lors de la cristallisation,

évaluons la contribution de l'élasticité à la contrainte :

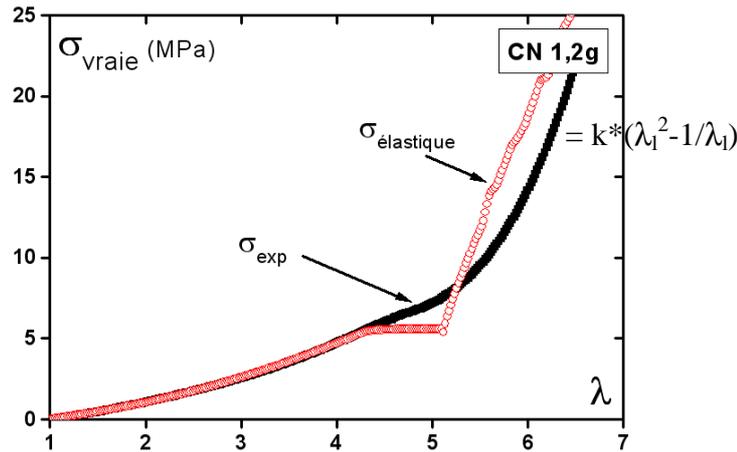


Figure 3-29 : contrainte mesurée (plein) et contrainte élastique calculée (ouvert) pour le caoutchouc naturel à 20°C

On observe trois régimes sur la courbe de la contrainte élastique (Figure 3-29) : une première phase élastique aux faibles élongations, une relaxation des chaînes amorphes aux faibles taux de cristallisation et un durcissement dû à l'augmentation du module pour $\lambda > 5,1$.

D'après les données RMN l'élongation locale est bien plus faible que l'élongation macroscopique. La relaxation se traduit par un plateau dans le terme de contrainte élastique que nous calculons. Cependant cette contribution ne suffit pas à décrire la contrainte subie par l'échantillon dans la première partie de la traction. Cette différence peut être expliquée de différentes manières :

- La RMN donne une valeur moyennée de l'écartement quadripolaire $\Delta\nu_1$ sur le volume de l'échantillon, et donc une valeur moyennée de l'élongation locale. Mais dans un matériau sensiblement cristallisé, certaines zones enclavées dans un réseau de cristallites sont « figées » à un λ assez faible (gomme occluse ou autre). D'autre part certaines chaînes sont étirées à bien plus que λ_{macro} mais ne cristallisent pas car elles sont insuffisamment alignées par exemple. Dans cette première zone le λ_{macro} n'est peut être donc pas exactement égale au λ_{local} .
- Une dissipation d'énergie par visco-élasticité qui permet de relâcher une partie de la contrainte qui est dissipée thermiquement.

Energies

Dans le cadre de modèle, nous pouvons maintenant calculer les différentes énergies mises en jeu lors d'une traction mécanique. Cela nous permettra de mettre en évidence les effets de relaxation et de durcissement du polymère.

- **L'énergie élastique** (en J/cm^3) des chaînes amorphes s'écrit s'alors:

$$E_{el} = \int \vec{F}_{el} \cdot d\vec{l} \quad \text{Équation 3-16}$$

soit

$$E_{el} = S_0 \int k * \lambda (\lambda_{local}^2 - \lambda_{local}^{-1}) d(\lambda / \lambda_0)$$

où k_0 est le module dynamique des chaînes restant amorphes (mesuré avant cristallisation équation 3.14) et $k(\lambda)$ celle des chaînes ayant participé à la cristallisation, V est le volume de l'échantillon.

L'énergie élastique ainsi calculée doit être comparée au diverses énergies impliquées :

- **l'énergie mécanique** totale $U(\lambda)$ apportée par l'opérateur au système (c'est-à-dire le travail au cours de la traction : aire sous la courbe de traction) :

$$U(\lambda) = \int_1^\lambda \sigma(l) S \cdot d(l) = V \int_1^\lambda \sigma(\lambda) \cdot d(\lambda) \quad \text{Équation 3-17}$$

où V est le volume de l'échantillon.

- l'énergie nécessaire E_{crist} pour **former les cristallites**

$$E_{crist} = \chi m_{ech} \Delta H_{crist} \quad \text{Équation 3-18}$$

où m_{ech} est la masse de l'échantillon et ΔH_{crist} l'enthalpie de fusion ($\Delta H_{crist} = -70$ J/g pour le polyisoprène).

- l'entropie des chaînes $\Delta S_{relaxation}$ qui relaxent quand les cristallites sont formées
- l'énergie $W(\lambda)$ dissipée par les phénomènes de frottements et de visco-élasticité.

Dans le cas d'un cycle mené de façon adiabatique (c'est un cas idéal), on a :

$$\Delta H_{crist} = -T \Delta S_{relaxation}$$

Le bilan énergétique correspondant à la cristallisation proprement dite est a priori nul : l'énergie nécessaire pour faire cristalliser le polymère à la cristallinité que l'on atteint à l'extension λ_{max} est intégralement restituée au retour à l'environnement. L'effet de la cristallisation n'est visible que par son effet sur la phase amorphe.

Cependant on constate expérimentalement la cristallisation est exothermique. Cet effet ne peut pas être totalement imputé aux frottements internes et aux mécanismes de dissipation viscoélastiques. Une étude calorimétrique permettrait d'évaluer la quantité de chaleur évacuée et donc les pertes énergétiques au cours d'une traction.

Comparons les différentes énergies :

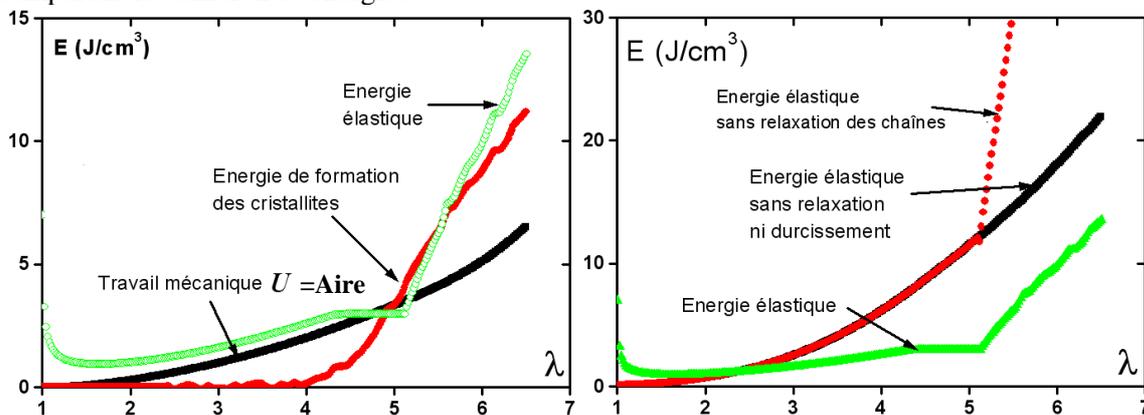


Figure 3-30 : à gauche : énergie élastique calculée (ouvert) et fournie (plein) ainsi que l'énergie de formation des cristallites en fonction de l'élongation ; à droite : Energie élastique n'incluant pas la relaxation des chaînes ($\lambda = \lambda_{macro}$) (verts), (ronds pleins) ; Energie élastique incluant la relaxation des chaînes (ici $\lambda = \lambda_{locale}$), (plein) ; Energie élastique n'incluant pas la relaxation, ni le durcissement des chaînes ($k^* = k_0^* =$ module de l'amorphe et $\lambda = \lambda_{macro}$, comme pour un caoutchouc qui ne cristallise pas) en fonction de l'élongation.

Avant cristallisation, l'énergie élastique calculée constitue une très grande fraction de l'énergie apportée au système lors de la traction sous forme de travail mécanique. La différence entre les deux courbes d'énergie vient des forces visco-élastiques. Après la cristallisation, cette énergie marque un plateau à cause de la relaxation des chaînes amorphes. Enfin l'augmentation du module dynamique k^* explique l'augmentation de l'énergie élastique aux grandes élongations.

Durant la phase de durcissement, l'énergie requise pour former les cristallites (relativement faible car on cristallise des chaînes déjà prétendues) est en partie compensée par la relaxation des chaînes. On peut évaluer ce bilan en énergie en comparant l'énergie élastique des chaînes relaxées ($\lambda = \lambda_{\text{local}}$) et celle des mêmes chaînes qui n'auraient pas relaxé ($\lambda = \lambda_{\text{macro}}$) (à droite Figure 3-31). Ce gain est très important : la formation des cristallites minimise la contrainte supportée, mais durcit aussi considérablement le matériau. On peut s'en rendre compte en regardant la troisième courbe qui représente l'énergie élastique d'un caoutchouc amorphe : autrement dit il n'y a ni relaxation, ni durcissement des chaînes ($k^* = k_0^* = \text{module de l'amorphe}$ et $\lambda = \lambda_{\text{macro}}$, comme pour un caoutchouc qui ne cristallise pas).

3.3.6.4 Effet de la température

Il faut souligner ici l'effet de la température sur l'élasticité du polymère cristallisé.

Puisque la cristallisation dépend beaucoup de l'énergie U fournie lors d'une traction. On l'a mesuré expérimentalement (Figure 3-31) à des températures croissantes :

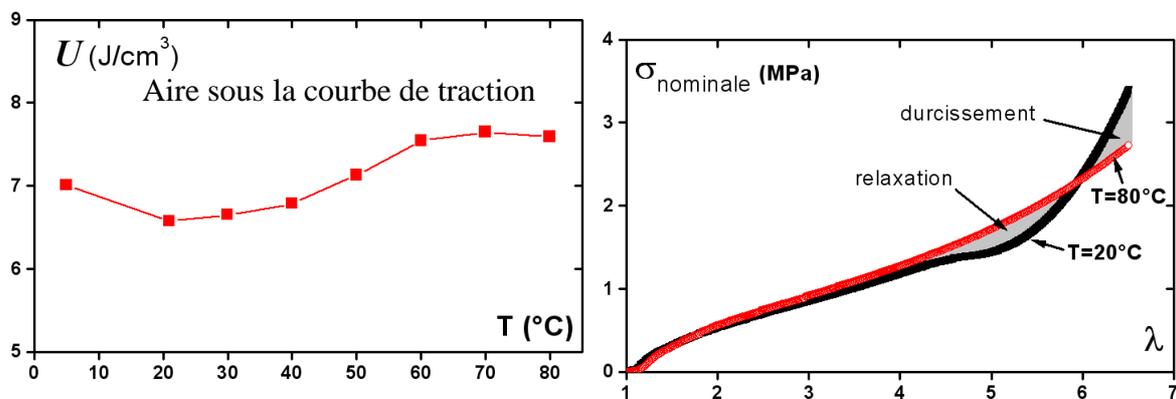


Figure 3-31 : à gauche : travail mécanique fourni au cours d'une traction à 600% à diverses températures ; à droite : courbes de traction mécanique pour $T=20^\circ\text{C}$ et 80°C (il s'agit ici de contraintes nominales)

Lorsque la température croît, le travail fourni $U(\lambda_{\text{max}})$ est presque constant (il augmente très faiblement) alors que la cristallinité maximale diminue. Il faut donc fournir autant d'énergie pour tirer un échantillon à $\lambda=7$ à 20°C qu'à 80°C ! Quand la température augmente : la viscosité diminue et donc les pertes visco-élastiques sont moindres. Par ailleurs la cristallisation diminue, ainsi les chaînes relaxent moins (elles sont soumises à l'extension λ_{macro}) : les deux effets se compensent. La cristallisation induit la relaxation (c'est un effet entropique) mais aussi l'augmentation du module k^* , ce qui explique que les deux phénomènes soient corrélés.

Comme les spectres RMN n'ont été établis qu'à 20°C , on ne connaît pas l'élongation locale correspondant aux élongations macroscopiques aux autres températures. Les calculs des énergies élastiques ont été effectués avec les mêmes valeurs qu'à 20°C .

Conclusion

Dans ce chapitre, on a montré les relations entre l'aire d'hystérèse mécanique et la cristallinité. On a mis en évidence :

- que l'augmentation de l'aire mécanique (et donc la résistance du polymère à la rupture) était proportionnelle à la concentration en cristallite
- que cette énergie dissipée ramenée à une cristallite est indépendante de la température et de l'élongation
- la relaxation des chaînes amorphes après cristallisation
- le durcissement de la matrice polymère, proportionnellement à la cristallinité du matériau

Références :

- [1] L. R.G. Treloar, (*The Physics of Rubber Elasticity*, 3rd Edn, Oxford University Press, London 1975).
- [2] H. M. James, E. Guth, *J. Chem. Phys.* **11**, **455** (1943).
- [3] H. G. Kilian, *Polymer* **22**, 209 (1981).
- [4] S. F. Edwards, T. A. Vilgis, *Polymer* **27**, 483 (1986)
- [5] S. Toki, T. Fujimaki, M. Okuyama, *Polymer* **41**, 5423, (2000)
- [6] Toki, S.; Sics, I.; Ran, S.; Liu, L.; Hsiao, B. S.; Murakami, S.; Senoo, K.; Kohjiya, S. *Macromolecules*, **35**, 6573 (2002)
- [7] S. Toki, I. Sics, S. Ran, L. Liu, B. S. Hsiao, S. Murakami, M. Tosaka, S. Kohjiya,² S. Poompradub, Y. Ikeda, A. H. Tsou, *Rubber Chem. Technol.*, **77**, 317 (2004)
- [8] P. J. Flory, *Principle of Polymer Chemistry*, Cornell University Press (1953)
- [9] S. Trabelsi, P.-A. Albouy, J. Rault, *Macromolecules*, **36** 7624 (2003)
- [10] Y. Miyamoto, H. Yamao, K. Sekimoto, *Macromolecules*, **36** 6462 (2003)
- [11] S. Trabelsi, P.-A. Albouy, J. Rault, *Macromolecules*, **35** 10054 (2003)
- [12] J. P Wittmer, A. Tanguy, J. L Barrat et L. Lewis, *Europhysics Letters*, **57** 423 (2002).
- [13] M. Dymitrowska, *Modélisation du fluage dans les élastomères chargés*, Rapport de stage Post-Doctoral, (2002)
- [14] S. Merabia, *Hétérogénéités dynamiques dans les liquides surfondus. Transition vitreuse dans les films fins. Vieillissement. Propriétés mécaniques des élastomères chargés.*, Thèse (2004)
- [15] G. Kraus, "Reinforcement of Elastomers " Interscience Pub., New York, London, Sydney, **64**. (1965)
- [16] M. Dannenberg, J. Brennan. *J. Rubber. Chem. Technol.*, **39** 597 (1965)
- [17] J. A. C. Harwood, A. R. Payne, *J. Appl. Polym. Sci.*, 889 (1968)
- [18] K. Hong, A. Rastogi, G. Strobl, *Macromolecules*, **37** 10165 (2004)
- [19] R.N. Haward, G. Thackray, *G. Proc. R. Soc. London A*, **302** 453 (1968)
- [20] M.-N. Bouchereau, *Génie Mécanique des Caoutchoucs*, APOLLOR, INPL (1997)
- [21] J.H.A. Grobler, W.C. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32** 287 (1994)
- [22] J. Rault, J. Marchal, P. Judeinstein, P. A. Albouy *Chain Orientation in Natural Rubber Part2*. European Physical Journal (2006) (soumis)
- [23] R. J. Roe, W. R. Krigbaum, *J. Appl. Phys.*, **35** 2215 (1964)
- [24] S. Trabelsi, thèse (2002)

CHAPITRE 4

Chapitre 4	Effet de la réticulation	123
4.1	Comparaison du CN avec trois taux de réticulations	123
4.2	Effet de la réticulation sur le module.....	128
4.3	Hystérèse et cristallinité.....	131
4.3.1	Aire d'hystérèse : effet de la réticulation sur l'hystérésis	131
4.3.2	Ordre de grandeur des énergies	135
4.3.3	Relaxation des chaînes amorphes	135
4.3.4	Conclusion	140
4.4	Striction inverse.....	140
4.4.1	Procédure Expérimentale.....	142
4.4.2	Dispositif expérimental.....	143
4.4.3	Procédure	144
4.4.4	Calcul de la cristallinité	145



Nous avons étudié le phénomène d'hystérésis au cours d'un cycle de traction lente sur des caoutchoucs contenant différents taux de réticulant dans la continuité du travail de Sondès Trabelsi [1]. Nous l'avons complété par des cycles mécaniques lents en RMN, afin d'étudier les phénomènes qui se produisent dans la partie amorphe du caoutchouc. Par ailleurs, nous nous sommes penchés particulièrement sur le phénomène de striction (observé dans les matériaux peu réticulés) que nous avons étudié au synchrotron (LURE).

La composition chimique de nos matériaux est donnée dans le chapitre 2. Leurs constantes physiques tels que leur module d'Young, les constantes C_1 et C_2 , ont été données précédemment par S. Trabelsi et sont rappelées dans ce chapitre. Dans l'annexe nous avons établi la taille moyenne des chaînes dans ces matériaux.

Chapitre 4 Effet de la réticulation

Dans le cadre de la thèse qui a précédé celle-ci, une étude sur la cristallisation au cours d'un cycle de traction du caoutchouc à différents taux de réticulation en soufre (0,8g ; 1,2g ; 2g) a été effectuée. L'analyse des mesures ont donné l'évolution simultanée de :

- La contrainte
- La cristallinité
- La dimension des cristallites
- L'orientation des cristallites au cours de la traction

Ce travail a été complété par une étude en température, une étude à l'ambiante à différentes elongations et une étude RMN.

Procédure :

L'étude va porter sur des cycles « contrainte-déformation » de caoutchoucs naturels contenant des taux de soufre respectivement de $m_s=0.8g$, 1.2g, 2g à la vitesse $v=2mm/min$. L'extension maximale du cycle de traction a été fixée à $\lambda_{max}=6$. Les cycles ont été effectués à différentes températures (entre 4°C et 85°C) avec un recuit entre chaque expérience de traction (afin que les chaînes recouvre leur état initiale), ceci combiné à l'étude de la cristallinité par rayons X.

Nous avons analysé le comportement de la contrainte dans les domaines [O-A], [A-B], [B-C], [C-D] et [D-E] à chaque température, il en a été fait de même concernant l'effet de la réticulation sur les propriétés de cristallisation au cours du cycle.

4.1 Comparaison du CN avec trois taux de réticulations

Voici, condensé nos résultats antécédents corrigés et complétés dans le Tableau 4-1 :

	Caoutchouc Naturel 0,8g de soufre pour $\lambda=6$	Caoutchouc Naturel 1,2g de soufre pour $\lambda=6$	Caoutchouc Naturel 2g de soufre pour $\lambda=6$
Module d'Young	1,084 MPa	1,41 MPa	2,4 MPa
Taille des chaînes	166 monomères	109 monomères	71 monomères
Taille des cristallites selon l'axe c	60-70 Å	55-65 Å	42-45 Å
(dimensions) volume:	79*70*25 Å³	70x65x23 Å³	50.5*45*16 Å³
Degrés d'orientation maximum des cristallites lors d'un cycle	Entre 8 et 4,5°	Entre 8 et 4,5°	Entre 6,5 et 4,5
Section [A-B]≈[3,5-5,7]: contrainte $\sigma(\lambda)$ pratiquement constante-1ere pente de	Longueur du plateau 30mm ($\lambda_A=4-\lambda_B=5,7$), pente $\delta\chi/\delta\lambda= 0.077$ (cristallisation)	Longueur du plateau 15mm ($\lambda_A=4-\lambda_B=5,5$) pente $\delta\chi/\delta\lambda$	Longueur du plateau 6mm presque inexistant ($\lambda_A=3,5-\lambda_B=5$) ; pente $\delta\chi/\delta\lambda = 0,055$

crystallisation (cinétique importante).		=0.068	
Section [B-C] ≈[5-6]: durcissement: amplification avec la quantité de réticulant-2eme pente de cristallisation, cinétique légèrement plus faible (cinétique plus lente quand il y a plus de nœuds de réticulation)	$\sigma_{\max}=1,5 \text{ MPa}$ $\chi_{\max}=14,2\%$ ($\sigma_{\max}=1.8 \text{ MPa}$ $\chi_{\max}=22\%$) ($\lambda_B=5,7-\lambda_C=6$) pente $\delta\chi/\delta\lambda=0,106$	$\sigma_{\max}=2.6 \text{ MPa}$ $\chi_{\max}=15\%$ ($\sigma_{\max}=3,4 \text{ MPa}$ $\chi_{\max}=22\%$) ($\lambda_B=5,5-\lambda_C=6$) pente $\delta\chi/\delta\lambda=0,087$	$\sigma_{\max}=6,2 \text{ MPa}$ $\chi_{\max}=13,6\%$ ($\sigma_{\max}=4.7 \text{ MPa}$ $\chi_{\max}=18\%$) ($\lambda_B=5-\lambda_C=6$) pente $\delta\chi/\delta\lambda=0.058$
Section [C-D] ≈[6-5,4]: pas de retard à la fusion.	Saut en $\lambda_D=5,7$	Saut en $\lambda_D=5,7$	Saut en $\lambda_D=5,4$
Section [D-E] ≈[5,4-3]: courbe de fusion, décroît par à coups. coexistence de deux phases semi-cristalline et fondue à l'état d'équilibre à partir du moment ou la courbe de rétraction est à l'équilibre	Sauts en $\lambda=5,7$ $\lambda=4,8$ $\lambda=4,2$ $\lambda=3,5$ ($\lambda_D=4,8-\lambda_E=2,4$ (2,7)) apparition d'une striction Le cycle se referme en $\lambda=1$	Sauts en $\lambda_D=5,7$ $\lambda=5$ $\lambda=3,6$ ($\lambda_D=4,8-\lambda_E=2,6$ (2,9)) légère striction Le cycle se referme en $\lambda=2.7$	Sauts en $\lambda_D=5,4$ $\lambda=4,6$ $\lambda=3,7$ ($\lambda_D=4,5-\lambda_E=3,5$ (3,3)) Le cycle se referme en $\lambda=3,2$

Description du cycle:

Section [A-B]≈[3,5-5,7]:

La longueur du « plateau » (dans le cycle mécanique) diminue avec l'augmentation du taux de réticulant. La cristallisation, commence entre $\lambda=3,5$ et 4 pour les trois taux de réticulations. Le caoutchouc contenant 2g de soufre a des chaînes (N_c) plus courtes, du fait du plus grand nombre de nœuds de réticulation. Les nœuds piègent les chaînes qui s'alignent alors plus facilement (c'est la raison pour laquelle la cinétique de cristallisation est plus lente à se mettre en place au début que pour les caoutchoucs moins réticulés)

La cristallisation commence à élongation plus faible ($\lambda=3,5$) pour le caoutchouc le plus réticulé du fait des tensions internes au matériau, par contre l'accélération ne se fait qu'à partir de $\lambda=4,25$ (pour le 2g de soufre) au lieu de $\lambda=4,5$ pour les autres taux de soufre (1,2g et 0,8g). Sur le cycle mécanique, la phase de relaxation de la partie amorphe débute plus tôt pour les matériaux les moins réticulés, le caoutchouc est moins contraint par la grande taille des chaînes (le plateau est plus étendu). Dans le cycle de cristallisation, l'étendue de la phase « cinétique de cristallisation la plus rapide : le durcissement » est directement lié à la quantité de réticulant introduit dans le caoutchouc. Dans le caoutchouc naturel contenant :

- 2g de soufre cette phase va de $\lambda=4,25$ à 5 (cette phase est courte)
- 1,2g de soufre cette phase va de $\lambda=4,5$ à 5,5
- 0,8g de soufre cette phase va de $\lambda=4,5$ à 5,7

Quand on étire les caoutchoucs jusqu'à 700%, il y a un changement de pente dans le cycle de cristallisation à 15% de cristallinité (figure 3.16).

Section [B-C] ≈[5-6]:

C'est la zone de durcissement mécanique: La force est amplifiée avec la quantité de réticulant (Figure 4-1). La pente de la courbe $\chi(\lambda)$ est linéaire jusqu'au point B (l'élongation à laquelle a lieu le changement de pente dépend bien sur du taux de réticulant : B est en 5 pour 2g, en 5,5 pour 1,2g et en 5,7 pour 0,8g), la cinétique ralentie ensuite un peu mais reste linéaire (pente plus faible qui débute au point B) jusqu'au point C. La cinétique est plus lente quand il y a plus de nœuds de réticulation. Il est

remarquable que la cristallinité soit sensiblement la même au final pour les trois taux de réticulation, bien que les forces mises en jeu soient très différentes. (à $\lambda=6$ σ vaut 1,5 pour 0,8g de soufre, 2,6 pour 1,2g et 6,2 pour le 2g). Cela signifie que le taux de cristallinité est en première approximation indépendante de la réticulation.

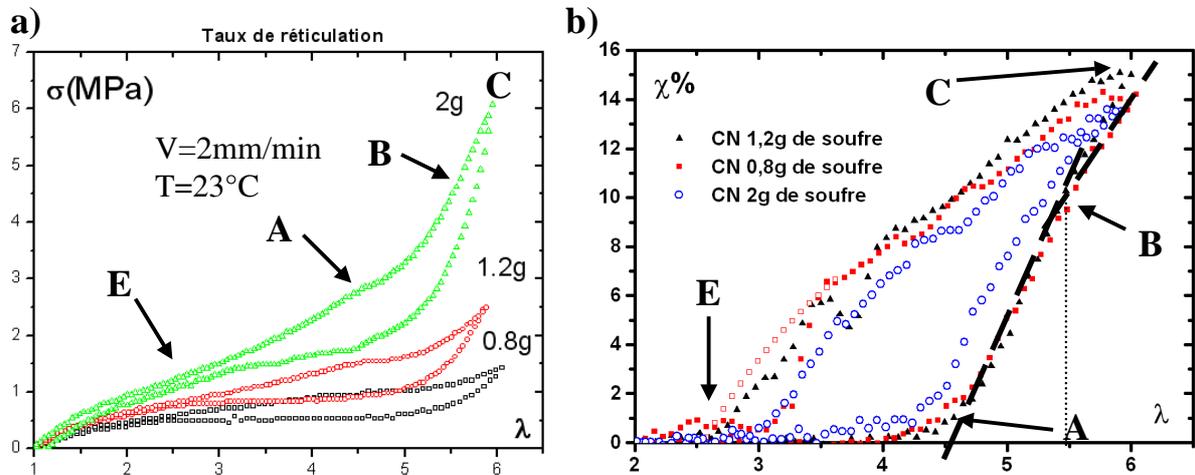


Figure 4-1: a) Variation de la contrainte au cours d'un cycle de traction ($v=2\text{mm/min}$) pour un caoutchouc naturel contenant 0.8g (courbe noire), 1.2g (courbe rouge) et 2g de soufre (courbe verte), à 23°C . b) En parallèle mesure de la cristallinité pour les trois caoutchoucs (les points A, B, C, E concernent la courbe contenant 1,2g de soufre). λ_B varie avec le taux de soufre.

L'amplification de la force est essentiellement due à la réticulation des chaînes et non à la cristallinité (puisque'elle est presque la même pour les trois taux de réticulation). La réticulation permet une amorce plus rapide du début de la cristallisation, même si une trop forte réticulation est un frein à une cristallisation rapide. Nous avons comparé les trois caoutchoucs lors d'un cycle de traction mécanique en RMN. Cela nous à permis d'observer l'orientation des chaînes amorphes dans le matériau durant le cycle.

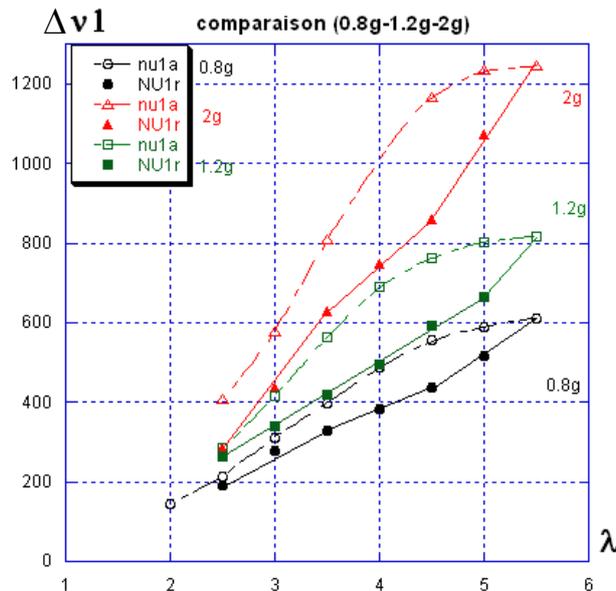


Figure 4-2 : Le graphique représente l'écartement quadripolaire en fonction de l'élongation de l'échantillon. Au cours de cycles de tractions mécaniques de trois caoutchoucs naturels contenant respectivement 0,8, 1,2g et 2 g de soufre, étirés à 550%.

Les chaînes polymère les plus réticulées sont les plus courtes et s'orientent donc mieux au cours de la traction.

Section [C-E]≈[6-5] :

La courbe de fusion entre C et E est à peu près linéaire. Quand on y regarde de plus près on voit que la décroissance se fait par à-coups (courbe cristallisation). Il y a des sauts et ce pour les trois taux de réticulation. On peut attribuer ces sauts à des micro-strictions, c'est-à-dire à des inhomogénéités de phases solides et amorphes dans le caoutchouc dû à la coexistence de deux phases cristalline et fondue à l'état d'équilibre (cf. voir en quoi consiste la striction dans le paragraphe 4.4). Sur la courbe retour, la traction pour laquelle le système est à l'équilibre se détermine facilement, il suffit de superposer des courbes de traction statiques (à différentes élongations- tractions à l'équilibre) à une courbe dynamique. Le point où débute leur superposition est le point D (voir chapitre 3 figure 3.3a), point de début d'équilibre. Au point E le cycle se referme, il y a fusion totale des dernières cristallites.

Ces courbes en température sur les caoutchoucs nous ont encore apporté d'autres informations. Tout d'abord le caoutchouc contenant 2g de soufre se rompt après quelques cycles à chaud. On attribue cela au fait que l'élévation de la température provoque la réorganisation des particules de soufre dans le matériau, en produisant un raccourcissement d'une partie des ponts soufre entre les chaînes polymère. On pense qu'après plusieurs chauffages le matériau est fragilisé et rigidifié. Ces liaisons soufre courtes se cassent. Ces expériences ont donc été menées sur des caoutchouc qui contiennent 0,8 g et 1,2g de soufre.

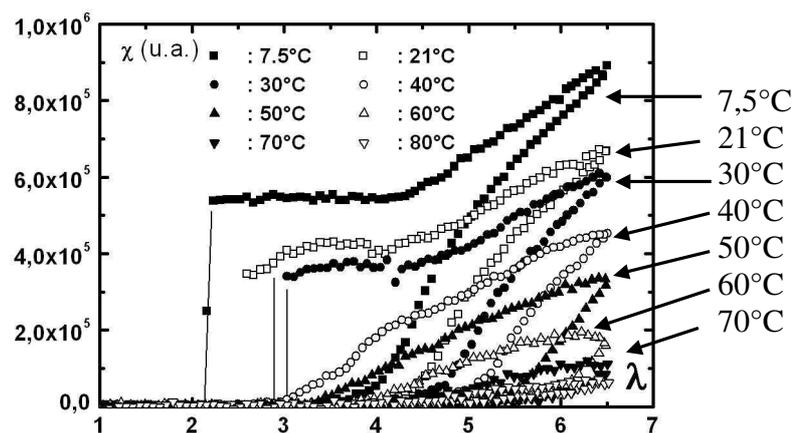


Figure 4-3 : Cristallisation correspondant à des cycles de tractions mécaniques d'un caoutchouc naturel contenant 0,8g de soufre, étirés jusqu'à $\lambda=6,5$, à la vitesse de 2mm/min, à huit températures différentes.

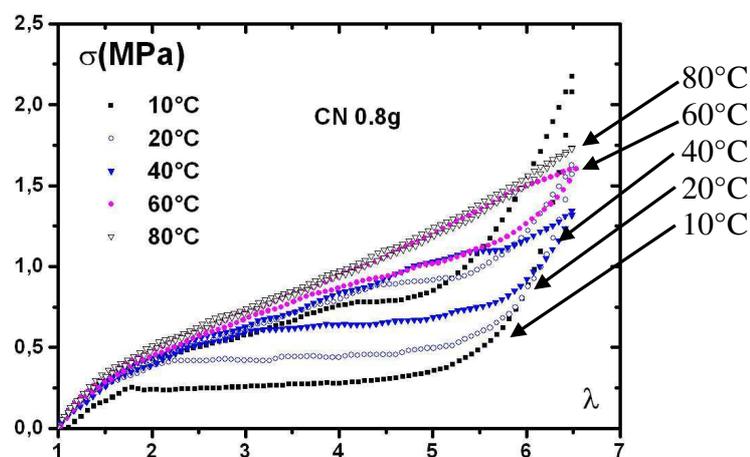


Figure 4-4 : Cycles de tractions mécaniques (correspondant aux cycles de cristallinité ci-dessus) d'un caoutchouc naturel contenant 0,8g de soufre, étirés jusqu'à $\lambda=6,5$, à la vitesse de 2mm/min, quelques unes des huit températures différentes.

Sur ces cycles en température on voit (Figure 4-3) que le phénomène de striction inverse (décrit plus loin) se produit à faible température, mais pas au-delà de 30°C. Au delà de cette température le matériau ne cristallise plus suffisamment pour que la striction soit perceptible. Plus le matériau cristallise (la cristallinité augmente à faible température) plus la striction est importante (et le plateau lors du retour sur le cycle de traction mécanique est long). A 40°C on voit encore des petites irrégularités sur la partie retour du cycle de cristallinité (Figure 4-3). A plus haute température cela devient difficile à identifier. Il est probable que l'échantillon devient simplement plus homogène.

Plus le caoutchouc est réticulé, moins il y a de striction. Le réticulant uniformiserait la répartition de la phase cristalline ?

On remarque par ailleurs que l'amorce de la cristallisation (λ_A) et la fusion (λ_E) du caoutchouc ne se produisent pas à même élongation selon la température. Nous avons relevé ces élongations pour chacune des températures pour les deux taux de soufre dans le caoutchouc naturel (0,8g et 1,2g) dans le but de les comparer.

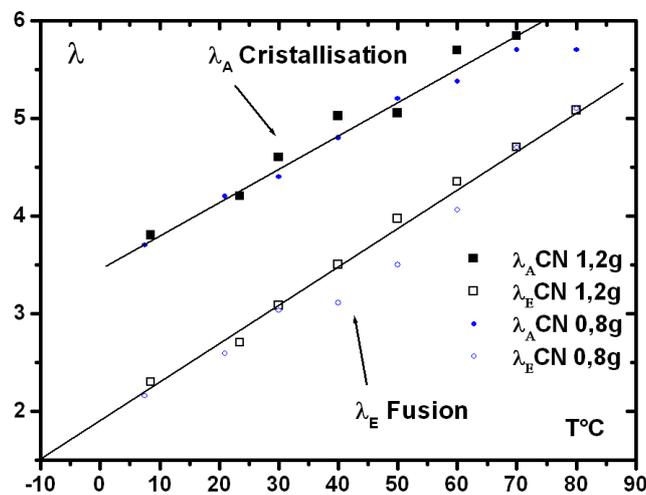


Figure 4-5 : Représentation des élongations auxquelles débute la cristallisation (λ_A , signes pleins) et des élongations auxquelles à lieu la fusion des derniers cristallites (λ_E , signes ouverts) à différentes températures, pour chaque taux de réticulant (les cercles 0,8g de soufre et les carrés 1,2g de soufre).

La cristallisation débute à peu près au même endroit pour les caoutchoucs contenant différents taux de réticulant (pour le 2g à 20°C aussi). Les λ_E sont tous sur une même droite quelque soit le taux de réticulation (0,8g, 1,2g et 2g à 20°C). Autrement dit quelque soit la quantité de soufre introduit dans le caoutchouc, la fusion des cristallites a lieu à la même température. La raison en est qu'au point de fusion, la courbe de rétraction est à l'équilibre, (et il n'y a pas de retard à la fusion) le taux de réticulation n'entre donc pas en ligne de compte.

Quand on prolonge la droite passant par les températures de fusion du CN, elle coupe l'axe des abscisses en -20°C.

L'écart entre les droites $\lambda_A(T)$ et $\lambda_E(T)$ est dû au phénomène de « supercooling » (*état d'un liquide qui reste liquide au dessous de son point de solidification*). Ici le « supercooling » (ou surfusion) signifie qu'à une élongation donnée, la température de cristallisation est inférieure à la température de fusion. C'est à l'origine de l'hystérésis. Dans le cas des caoutchoucs réticulé le supercooling est d'autant plus important (λ_A distant de λ_E) que le matériau est peu réticulé. L'écart ($T_m - T_c$) est à peu près constant pour un même taux de réticulation, lorsque l'extension λ change.

Conclusion:

Avec l'augmentation du taux de réticulation on a :

- une diminution de la longueur du « plateau » de relaxation (cycle mécanique).
- un début de cristallisation à plus faible élongation.
- un taux de cristallinité identique, bien que les contraintes mises en jeu soient très différentes. (En RMN on constate que le caoutchouc le plus réticulé est celui dont les chaînes amorphes sont les plus orientées). L'amplification de la force est essentiellement due à la réticulation des chaînes et non à la cristallinité.
- des micro-strictions dans la phase de rétraction (coexistence des phases cristalline et fondue).

Grâce aux cycles en température (Figure 4-3) on peut identifier le taux de cristallinité en dessous de laquelle le phénomène de striction ne se produit plus. Plus le matériau cristallise, plus la striction est importante. Plus le caoutchouc est réticulé, moins il y a de striction. Le réticulant uniformiserait la répartition de la phase cristalline.

λ_A et λ_E ne se produisent pas à même élongation selon la température, mais quelque soit la quantité de soufre dans le caoutchouc, la fusion des cristallites a lieu à la même température. La raison en est qu'au point de fusion, la courbe de rétraction est à l'équilibre. L'écart entre les droites $\lambda_A(T)$ et $\lambda_E(T)$ est dû au phénomène de « supercooling ». Dans le cas des caoutchoucs réticulé le supercooling est d'autant plus important (λ_A distant de λ_E) que le matériau est peu réticulé. L'écart ($T_m - T_c$) est à peu près constant pour un même taux de réticulation, lorsque l'extension λ change.

4.2 Effet de la réticulation sur le module

Nous avons cherché si on pouvait définir un effet « d'amplification » du module, du fait de l'ajout de réticulant dans le caoutchouc. Pour ce faire nous nous sommes inspirés des travaux de G. Kraus et M. Dannenberg [2][3] (pour voir la méthode détaillée se reporter au point 1.3 du chapitre 5 : « Facteur d'amplification » dans la partie sur les chargés). Nous avons tracé l'élongation du caoutchouc réticulé (0,8g de soufre et 2g de soufre) en fonction de l'élongation du caoutchouc standard réticulé avec 1,2g de soufre pour une valeur de force donnée et ceci pour toute la courbe de traction.

$$Amplification = \frac{\lambda_{CN} - 1}{\lambda_{CNRéticulé} - 1}$$

Cela permet d'obtenir l'augmentation de module (ou "amplification") que produit l'ajout de réticulant dans le caoutchouc. Les cycles mécaniques se superposent à celui du caoutchouc naturel si on fait la transformation $\lambda_{CNC} - 1 = A(\lambda_{CN1,2g} - 1)$.

Nous avons également étudié l'amplification des caoutchoucs en fonction de la température des cycles de traction, afin d'observer si elle était constante. En effet, la contrainte diminue beaucoup avec la température et la cristallinité aussi. Voici ce que nous obtenons concernant l'amplification se rapportant au cycle de traction mécanique (cf. Figure 4-6).

On peut observer deux régimes. Un premier linéaire qui correspond à la partie élastique d'avant cristallisation. Puis il y a une discontinuité qui correspond au début de la cristallisation pour chaque taux de réticulation du matériau. La discontinuité est peu visible dans le caoutchouc naturel réticulé avec 0,8 g de soufre. Elle a lieu (courbes a, Figure 4-6), autour de $\lambda=4,5$ pour 20°C, vers $\lambda=5,3$ pour 40°C et il n'est pas visible pour 60°C (ce devrait être vers $\lambda=5,7$). C'est bien là que débute la cristallisation, on peut le vérifier Figure 4-3. Suit à cette discontinuité un saut qui pourrait se prolonger par un plateau à peine ébauché (pour le cycle à 20°C). On en a confirmation sur la figure b) où l'on compare l'amplification pour deux taux de réticulations, 0,8g et 2g de soufre à 20°C au cours d'un cycle mécanique aller. Pour le caoutchouc chargé avec 2g de soufre, la discontinuité ressemble plus à un saut, qui se poursuit par un plateau. Le saut se fait à $\lambda=3,2$ à 20°C pour le caoutchouc naturel réticulé avec 0,8g de soufre.

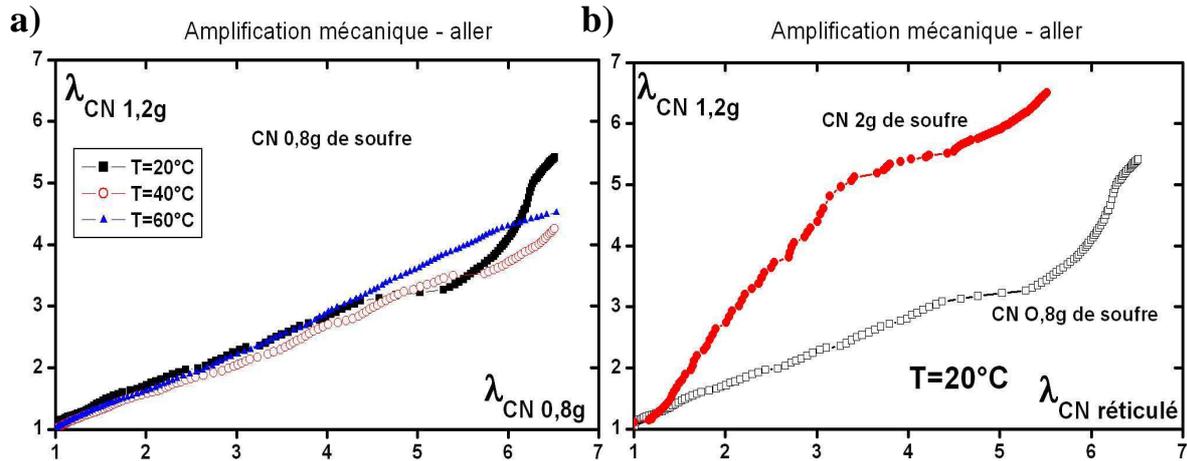


Figure 4-6 : Elongation d'un caoutchouc non chargé réticulé avec 1,2 g de soufre en fonction de l'élongation, pour la même valeur de la force, d'un caoutchouc non chargé réticulé avec 0,8 g de soufre et ceci pour la partie allée du cycle de traction mécanique. **a)** pour le 0,8g de soufre à 3 températures différentes, 20°C, 40°C et 60°C, **b)** Comparaison de l'amplification pour les 2 taux de réticulation 0,8g et 2g de soufre à 20°C.

Le saut a lieu en $\lambda=4,4$ (sur l'axe des ordonnées) pour le CN, début de la cristallisation du CN à 20°C. Ces valeurs correspondent à peu près au point d'inflexion trouvé en RMN et correspondent aussi au début de cristallisation observé en rayons X. Sur les graphiques a) on voit que plus l'expérience a lieu à basse température, plus le saut se produit à petite élongation (la cristallisation commence plus tôt, à plus basse température et pour les caoutchoucs les plus réticulés). Le saut pour l'expérience à 20°C a lieu en premier puis celui à 40°C, le saut pour la courbe à 60°C n'est pas visible. Les deux pentes avant et après cristallisation traduisent de deux facteurs d'amplification.

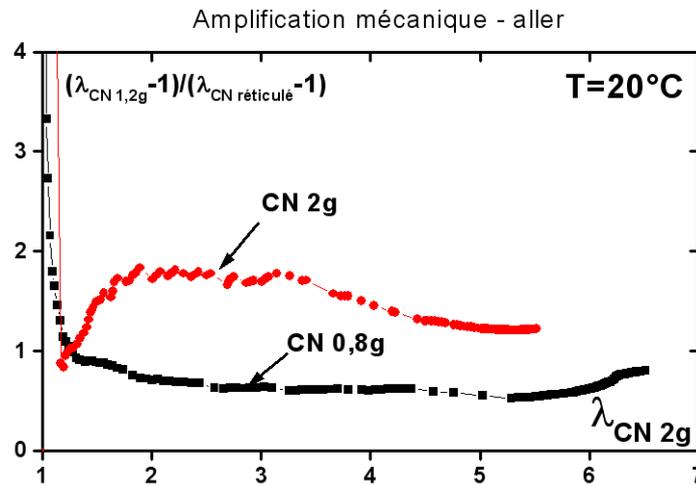


Figure 4-7 : Amplification du graphique mécanique dans la zone de traction en fonction de l'élongation pour les caoutchoucs naturels réticulés avec 0,8g, et 2g de soufre.

Ci-dessus est représenté le coefficient d'amplification $A = (\lambda_{\text{CN}} - 1) / (\lambda_{\text{CN réticulé}} - 1)$, qui représente l'amplification de la courbe de cristallinité dans la zone de traction en fonction de l'élongation pour les caoutchoucs naturels réticulés avec 0,8g, et 2g de soufre à trois températures. Les courbes convergent vers 1 une fois le matériau cristallisé. Le caoutchouc le plus réticulé a une valeur d'amplification légèrement supérieure à son homologue moins réticulé. A plus grandes élongations, les différences paraissent diminuer.

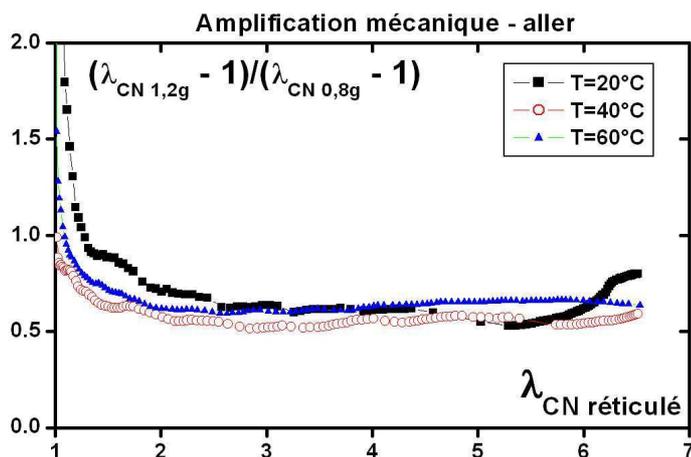


Figure 4-8 : Amplification du graphique mécanique dans la zone de traction en fonction de l'élongation pour le caoutchouc naturel réticulé avec 0,8g de soufre à 20°C, 40°C et 60°C.

Quand la température augmente, cet écart diminue. Avant cristallisation la valeur de l'amplification est déjà presque la même pour un même matériau, elle varie un peu avec la température. On la distingue mal car le saut se fait plus tard mais il semble bien y avoir deux amplifications, un avant et une après cristallisation.

Pour estimer la valeur de l'amplification nous avons dérivé la courbe de traction mécanique du caoutchouc contenant 0,8g de soufre $\lambda=f(\lambda_{CN\text{réticulé}})$, tel que représenté sur la Figure 4-9

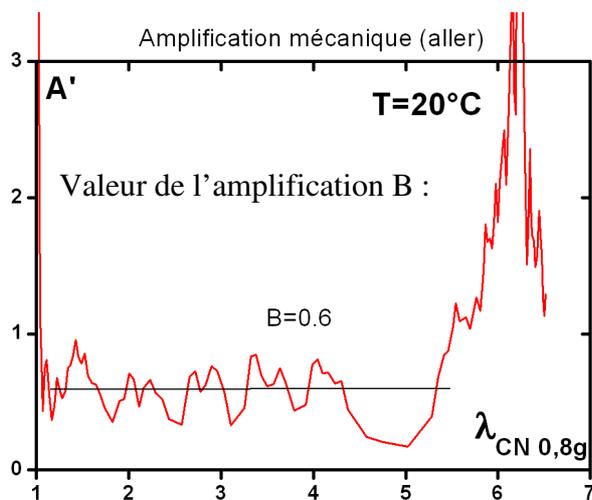


Figure 4-9 : Dérivée de la fonction d'amplification $d\lambda/d\lambda_{CN\text{réticulé}}$, d'un caoutchouc naturel réticulé avec 0,8g de soufre et ceci pour la partie allée du cycle de traction mécanique (20°C).

Cette valeur est l'amplification au plateau avant que la cristallisation ne commence. Cette valeur est de $B=2$ pour une réticulation de 2g de soufre à même température (20°C). Après cristallisation l'amplification devient la même pour les deux taux de réticulation ($B=0,8$).

Conclusion

On peut déterminer un facteur d'amplification. Ce facteur a deux valeurs distinctes, avant et après cristallisation. Il représente l'amplification des contraintes dans le caoutchouc naturel contenant différents taux de réticulant par rapport au caoutchouc naturel dit "standard" contenant 1,2g de soufre.

4.3 Hystérèse et cristallinité

On a vu que les propriétés mécaniques et en particulier l'hystérèse dépendent directement de la densité de nœuds dans le réseau de chaînes polymère [4][5]. Cela est vrai pour le matériau amorphe comme pour le semi-cristallin. Mais comment quantifier cet effet ? Peut-on comparer l'effet des ponts soufre à l'effet renforçant des cristallites ?

Nous avons étudié le caoutchouc naturel avec trois taux de soufre : 0,8g, 1,2g (le caoutchouc « standard » étudié plus haut) et 2g de soufre pour 100g de polymère.

Dans ce paragraphe, nous reprenons les mêmes calculs que pour le caoutchouc naturel contenant 1,2g de soufre (chapitre 3 § 1.4.2) et nous le comparons au caoutchouc naturel contenant deux autres taux de réticulation. Nous regardons quelle quantité d'énergie est dissipée au cours d'un cycle complet (du fait de phénomènes irréversibles) par visco-élasticité et cristallisation. Nous tentons ensuite d'estimer la contribution de l'élasticité des chaînes amorphes

4.3.1 Aire d'hystérèse : effet de la réticulation sur l'hystérésis

Comme on l'a vu précédemment pour le caoutchouc naturel standard, l'aire d'hystérésis (qui correspond à l'énergie dissipée par le caoutchouc lors de la formation des cristallites) augmente presque linéairement avec l'élongation. Ceci est également vrai pour le réticulé à 0,8g (Figure 4-12). On le voit sur ces cycles de traction (ci-dessous) à des élongations allant de $\lambda=4$ à $\lambda=7$, à une vitesse de 2mm/min, à température ambiante.

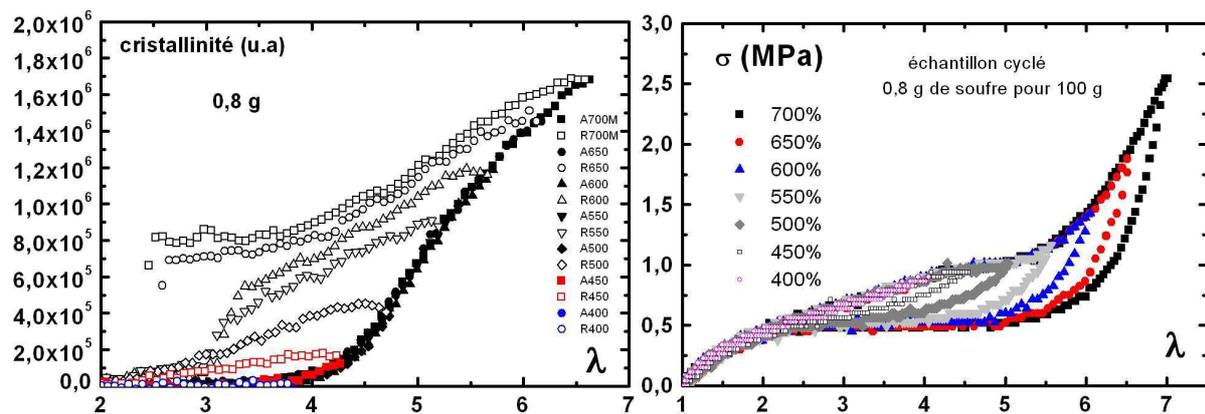


Figure 4-10 : cycles mécaniques d'un caoutchouc naturel réticulé avec 0,8g de soufre, étiré à élongations croissantes ($v=2\text{mm/mn}$), allant de 400 à 700 % (à droite), avec leur cristallinité correspondante (à gauche).

L'aire de l'hystérésis mécanique croît aussi quand la température décroît. On trace l'aire du cycle mécanique en fonction de la cristallinité à $\lambda_{\text{max}}=7$ (à différentes températures), pour les caoutchoucs naturels et synthétiques avec deux taux de soufre différents (0,8g de soufre et 1,2g de soufre pour 100g de caoutchouc). Nous obtenons alors sensiblement la même courbe que celle obtenue pour le caoutchouc naturel (Figure 3.15). Ces trois caoutchoucs sont regroupés sur la Figure 4-11.

Le point d'inflexion se fait là encore à 15% de cristallinité. Les pentes sont les mêmes pour ces courbes (caoutchouc naturel ou synthétique quelque soit la quantité de réticulant en soufre, l'élongation ou le taux d'extension de l'échantillon). On peut en conclure que la cristallinité détermine la taille de l'hystérésis. Le caoutchouc synthétique semble suivre la même loi car les pentes $\Delta W/\Delta\chi_{\text{max}}$ sont les mêmes pour tous les matériaux.

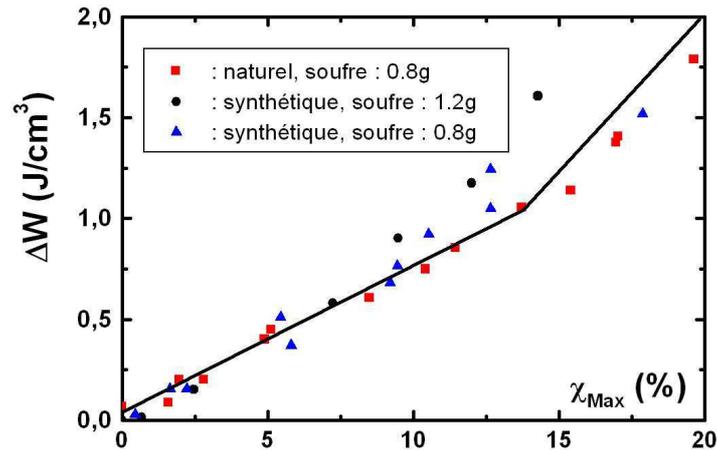


Figure 4-11 : Aire de l'hystérésis mécanique en fonction de la cristallinité maximum du cycle. Chaque point donne l'aire de l'hystérésis mécanique lors d'un cycle de traction étiré à $\lambda=7$, $v=2\text{mm/min}$, pour une température T donnée (comprise entre 0°C et 80°C), en fonction de la cristallinité maximale (mesurée par diffusion de rayons X) (effectué à T). Et ceci pour le caoutchouc naturel avec 0,8g de soufre, le caoutchouc synthétique avec 1,2g de soufre et avec 0,8g de soufre.

Le caoutchouc synthétique qui cristallise légèrement moins bien que le caoutchouc naturel présente également une hystérésis un peu plus faible (à même élongation).

S'agirait-il d'un comportement universel pour les gommés à base cis-isoprène ?

$\Delta W(\chi_{\max})$ est une courbe maîtresse puisqu'elle nous permet par simple lecture de connaître le taux de cristallinité dans un échantillon lorsque l'on a mesuré son hystérésis (et ce quelque soit la température de l'expérience, le taux de réticulant, ou la quantité de défaut cis-trans dans le caoutchouc).

Si à présent on trace l'aire mécanique en fonction de la cristallinité maximum (à différentes températures et élongations), mais en retirant la contribution viscoélastique à l'aire mécanique, on obtient la courbe ci-dessous. La contribution visco-élastique à l'hystérésis est estimée de la même manière que pour le caoutchouc naturel (équation 3.8) : elle explique 10 % de la dissipation du cycle.

Comparons à nouveau ces aires pour les différents taux de réticulant en soufre. On ne dispose que d'une seule donnée pour le caoutchouc contenant 2g de soufre en température. Il semble que l'aire d'hystérésis augmente proportionnellement au taux de réticulation, pour une cristallinité donnée.

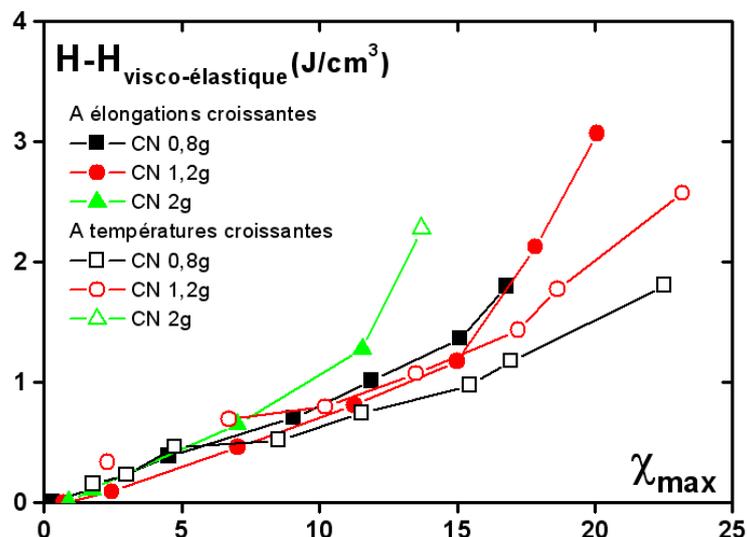


Figure 4-12 : aire de l'hystérésis mécanique (J/cm^3) sans la contribution visco-élastique en fonction de la cristallinité maximale pour les trois taux de réticulation (à différentes températures, et élongations)

L'ajout d'une petite quantité de réticulant permet donc d'augmenter l'élasticité du caoutchouc et de renforcer les propriétés limites [4]. Cet effet de renforcement est une donnée très importante en pratique car quand l'aire de l'hystérèse est importante, le matériau peut supporter de plus fortes contraintes.

On constate un changement de pente à $\chi \sim 15\%$ (pour le caoutchouc réticulé avec 2g de soufre cela se produit à $\chi \sim 12\%$). Cela signifie que le matériau n'est sensible au durcissement qu'à partir d'une concentration seuil de cristallites. Pour les fortes densités en réticulant, la cinétique de relaxation et de cristallisation changent et on observe un durcissement plus rapide. La contribution de la visco-élasticité à l'aire des cycles mécaniques est de l'ordre de 15%.

Nous avons tracé l'hystérèse due à la visco-élasticité H_{v-e} (J/cm^3) et la fraction $H_{visco-él} / H_{totale}$, en fonction de la température.

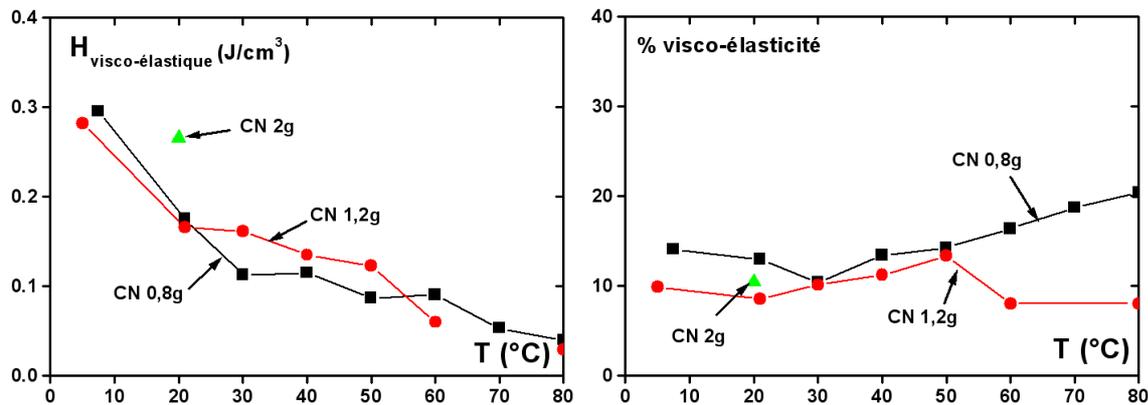


Figure 4-13: à gauche : énergie visco-élastique H_{v-e} (J/cm^3) pour 0,8g, 1,2g et 2g de soufre (en pourcents du volume total de l'échantillon) en fonction de la température. A droite : fraction de l'énergie visco-élastique sur hystérèse totale, en fonction de la température.

Les pertes viscoélastiques diminuent linéairement avec la température, la cristallinité aussi comme on l'a vu dans le chapitre du caoutchouc naturel standard (1,2g de soufre).

A 80°C, (les caoutchoucs naturels ne cristallisent plus) la contribution visco-élastique est très faible. A basse température, les frottements inter-chaînes sont plus importants. Le rapport $H_{visco-él} / H_{totale}$ reste à peu près constante en fonction de la température (alors qu'elle diminue avec l'augmentation de l'extension). Cette fraction est plus importante pour le matériau le moins réticulé, sans doute car les chaînes polymères entre points de réticulation sont plus longues. Le pourcentage est d'environ 10 % pour le CN 1,2g et le 2g de soufre, il est compris entre 15 et 20% pour le 0,8g de soufre.

Nous avons tracé la contribution visco-élastique à l'hystérèse totale en fonction de l'élongation à température ambiante (Figure 4-14). La correction apportée est relativement mineure pour les grandes élongations (de l'ordre de 10% à 15%) alors qu'elle atteint 80% à l'extension de 400%.

L'effet du soufre sur la viscosité du matériau n'est pas évidente, mais il semble tendre à diminuer les pertes parce qu'il raccourcit la taille des chaînes. Cela diminue les possibilités de glissement entre chaînes et rigidifie légèrement le système.

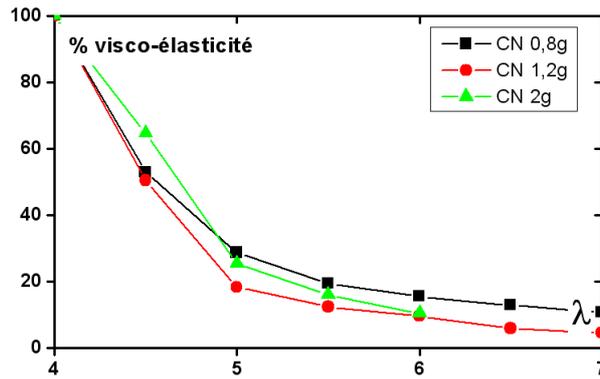


Figure 4-14 : pourcentage de l'hystérèse dû aux pertes visco-élastiques pour des cycles à élongations croissantes

Conclusion:

L'ajout d'une petite quantité de réticulant permet de renforcer notablement le caoutchouc. Les pertes visco-élastiques et la cristallinité diminuent linéairement quand la température augmente. La fraction de la visco-élasticité sur l'aire totale varie peu avec la température, elle est plus importante pour les caoutchoucs moins réticulés, mais reste négligeable (entre 10 et 15% à température ambiante à fort taux d'extension). La contribution visco-élastique à l'hystérèse totale devient considérable à de faibles taux d'extension.

Relation phénoménologique aire de l'hystérèse-cristallinité

L'aire de l'hystérésis H mécanique (totale) est proportionnelle à la cristallinité maximale χ_{max} et donc à la densité de cristallites dans le polymère (Figure 4-11). Nous avons calculé dans le chapitre 3 la valeur de l'énergie dissipée par le système par cristallite apparue, nous allons faire de même ici.

Nous connaissons le travail à fournir au cours d'un cycle de traction, le pourcentage de cristallinité et la taille d'une cristallite (grâce aux rayons X), on peut donc imaginer calculer la contribution d'une cristallite à l'énergie dissipée $H_{méca}$ (aire totale) au cour d'un cycle : voire équation 3.9

Voyons si les cristallites se comportent comme des nœuds de réticulation. Observons la dépendance de l'aire d'hystérésis en fonction de la densité de cristallites. Nous avons divisé l'aire mécanique mesurée par le nombre de cristallites, nous avons tenu compte du fait que le volume moyen d'une cristallite change avec le taux de soufre introduit dans le caoutchouc (voir taille des cristallites : Tableau 4.1).

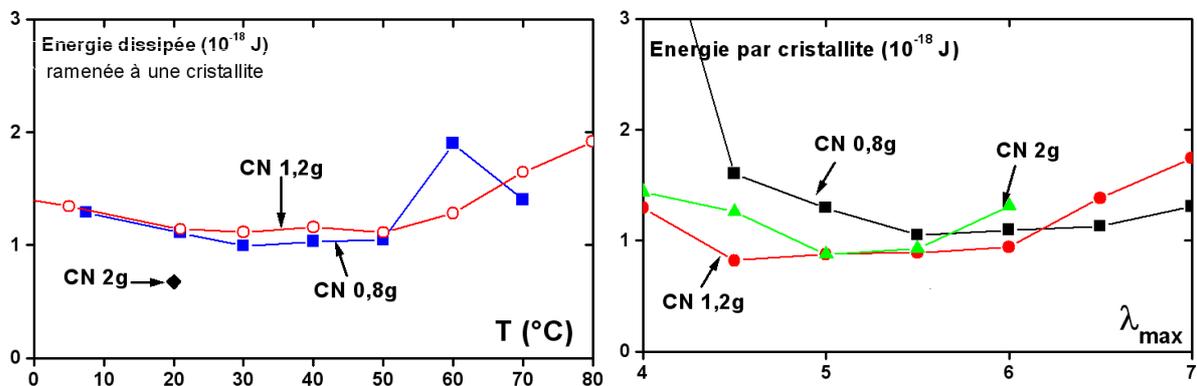


Figure 4-15 : (à gauche) Energie dissipée, ramenée à une cristallite au cours d'un cycle dans le caoutchouc naturel contenant 0,8g et 1,2g de soufre (nous n'avons qu'un point pour le 2g ce qui n'est pas significatif), en fonction de la température. ($\lambda_{max}=7$), à droite en fonction de l'élongation maximale λ_{max} à température ambiante

L'énergie dissipée au cours d'un cycle de traction (c'est-à-dire l'aire de l'hystérésis), ramenée à une cristallite (Figure 4-15), est bien constante quelque soit la température et l'élongations. De plus cette énergie par cristallite est très voisine pour les taux de soufre de 0,8g/100g, 1,2g, et 2g. Elle est légèrement plus faible (sur l'expérience en température) pour 2g, mais cela est peut-être dû à une mauvaise évaluation de la taille des cristallites dans ce matériau. Ceci est cohérent avec l'hypothèse que la dissipation d'énergie est due à la cristallisation du polymère.

Conclusion :

L'énergie dissipée par le caoutchouc au cours d'un cycle de traction-rétraction, est composée de :

- La visco-élasticité qui représente entre 10 et 20% des pertes d'énergie au cours du cycle mécanique à forte extension. (la viscoélasticité est plus importante pour les matériaux les moins réticulés).
- Le reste de l'hystérésis mécanique semble être attribuable à la quantité de cristallites qui apparaît dans le caoutchouc. Car l'aire de l'hystérésis H mécanique est proportionnelle à la densité de cristallites dans le polymère. L'énergie ramenée à une cristallite dépend peu de la température et ne semble pas varier avec le taux de réticulation (il y a plus de cristallites plus petites dans un matériau plus réticulé pour une même aire).

La cristallisation permet donc au caoutchouc d'accroître sa résistance à la rupture. Ce qui nous amène à nous demander quelle fraction du travail mécanique est dissipée de manière irréversible ? Et quelle contribution représente l'énergie élastique des chaînes ?

4.3.2 Ordre de grandeur des énergies

Comme pour le caoutchouc naturel standard, nous cherchons à évaluer les énergies des principaux phénomènes survenant au cours d'une traction :

- travail mécanique fourni par l'opérateur U
- énergie élastique des chaînes amorphes du polymère $E_{élast}$
- l'énergie nécessaire pour former les cristallites, E_{crist} .

4.3.3 Relaxation des chaînes amorphes

Pour calculer l'énergie élastique, il faut connaître au préalable l'élongation locale que subissent réellement les chaînes, nous y avons accès grâce à la RMN, comme cela a été montré dans le chapitre 3, figure 3.25 (c'est-à-dire prendre en compte la relaxation induites par la cristallisation). D'autre part il faut évaluer le module élastique ou le module sécant k^* de ces chaînes (équation 3.13). Lui aussi dépend de la cristallinité du matériau.

L'analyse des spectres RMN permet d'estimer l'élongation locale des chaînes, qui est a priori plus petite que l'élongation macroscopique imposée à l'échantillon. Pour pouvoir comparer les matériaux, nous avons mesuré le degré d'orientation des chaînes avant et après cristallisation. Autrement dit : de combien relaxent les chaînes par rapport à leur orientation initiales pour chacun des matériaux du fait de la cristallisation. La relaxation des chaînes amorphes lorsqu'il y a cristallisation peut se mesurer en traçant pour un $\Delta\nu$ donné la valeur de l'extension λ du matériau qui n'aurait pas cristallisé en fonction de l'extension macroscopique.

Ci-dessous (à gauche) la figure représente l'écartement quadripolaire des pics RMN $\Delta\nu_1$, en fonction de l'élongation macroscopique pour les trois taux de réticulation en soufre.

On voit là aussi deux régimes linéaires pour chaque taux de réticulation. Le changement de pente marque le début de la cristallisation pour chaque caoutchouc (qui se fait à d'autant plus faible extension que le caoutchouc est réticulé). L'alignement des chaînes est d'autant plus grand que le matériau est réticulé. Les ponts soufre, tendent en effet à réduire la taille des chaînes entre deux nœuds et ainsi favorisent leur orientation selon l'axe de traction.

$\Delta\nu_1$ est proportionnel à $\lambda^2 - 1/\lambda$ aux petites elongations. Tant que $\lambda \leq \lambda_{\text{crist}}$ (faible extensions) $\lambda_{\text{local}} = \lambda_{\text{macro}}$. Par le biais de l'équation 3.12 (chapitre 3) on trouve les valeurs de λ_{local} (Figure 4-16).

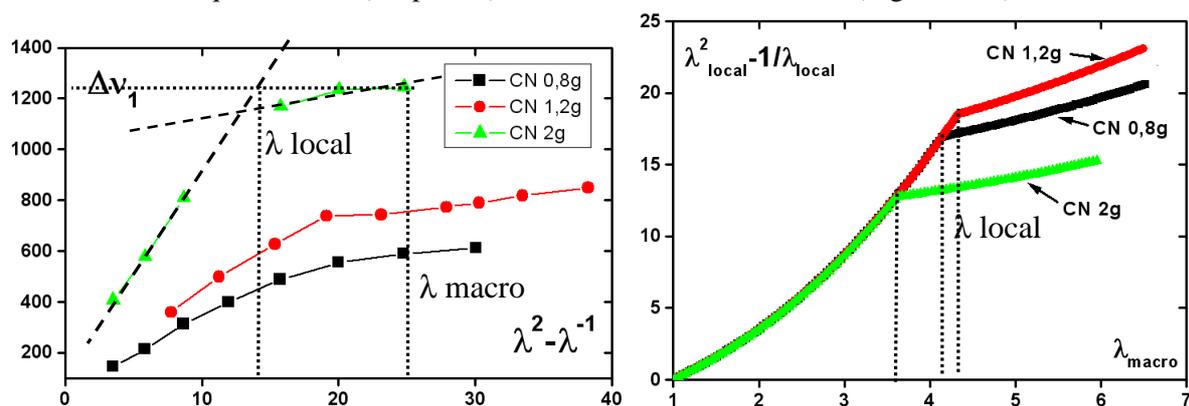


Figure 4-16 : (à gauche) écartement quadripolaire des pics RMN $\Delta\nu_1$ en fonction de l'élongation macroscopique (caoutchouc naturel 0,8g;1,2g et 2g de soufre) pour les trois taux de réticulation. (à droite) élongation macroscopique et élongation locale au cours d'un traction ($\lambda_{\text{max}}=7$).

A l'élongation macroscopique qui correspond au début de la cristallisation lors d'un cycle mécanique, λ_{local} vaut 4,3 pour le CN contenant 1,2g de soufre, 4,1 pour le CN 0,8g et 3,5 pour le CN 2g.. Pour $\lambda > \lambda_{\text{crist}}$, il y a relaxation des chaînes. Dès que le système commence à cristalliser, les chaînes commencent à relaxer avec une élongation locale presque constante. Pour le caoutchouc à 0,8g et 2g de soufre, λ_{local} augmente légèrement, cela est moins évident pour 2g (Figure 4-16).

Durcissement

Nous avons cherché le lien entre durcissement et la cristallisation. Le renforcement du matériau est mis en évidence par le calcul du module dynamique k^* lors de la phase de traction du cycle. k^* , que l'on a défini (modèle de Flory et Kuhn [6]) (cf. équation 3.13).

$$k^* = \frac{d\sigma_{\text{vraie}}}{d\left(\lambda_{\text{local}}^2 - \frac{1}{\lambda_{\text{local}}}\right)}$$

λ_{local} est déduit des mesures de RMN (voir plus haut), avec $k^* = Nk_B T$ où N est le nombre de chaînes par unité de volume entre deux nœuds de réticulation. k^* dépend donc directement de la densité de nœuds (réticulant ou cristallites). Un renforcement du caoutchouc se traduirait par une augmentation de k^* .

Etudions les variations du module élastique k^* au cours d'une traction mécanique pour les trois matériaux, en fonction de l'élongation et de la cristallinité: (le module de la partie amorphe, ne dépend que du taux de soufre).

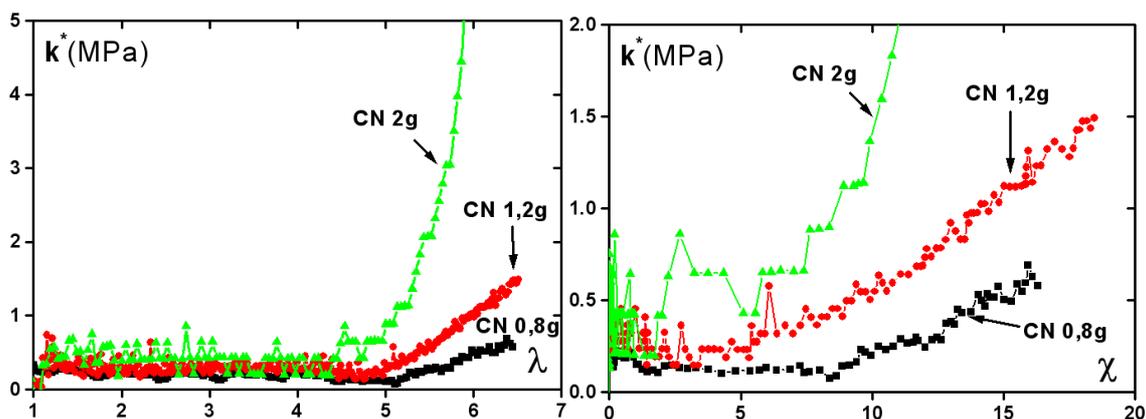


Figure 4-17 : à gauche : module dynamique en fonction de l'élongation ; à droite : module dynamique en fonction de la cristallinité

Aux petites élongations (avant cristallisation, soit $\lambda < 3,5$), le module croît en fonction de la réticulation de manière linéaire (petites élongations : $\lambda_{local} = \lambda_{macro}$). Dans cette zone, l'élasticité est presque constante et est proportionnelle au taux de réticulation On a : $k^* \propto 0.26x_s$; il dépend peu de λ entre $\lambda=2$ et $\lambda=3.5$ (Figure 4-17). Puis (sur le plateau) la valeur de k^* est un peu plus faible, pour augmenter très fortement lors de la phase de durcissement ($\lambda > \lambda_{crist}$).

Notons que dans le modèle de Mooney-Rivlin, la constante C_1 peut être reliée à la densité effective d'enchevêtrements v_{ench} [7]:

$$v_{ench} = \frac{C_1}{\rho_r RT}$$

Ce coefficient C_1 illustre les mêmes propriétés que k^* mesuré pour le polymère amorphe : l'élasticité dépend directement de la densité de nœuds dans le réseau de chaînes.

A partir du moment où le matériau cristallise, le module k^* croît linéairement avec λ , il y a donc une dépendance à la cristallinité (grandes élongations et forte cristallinité). Cette dépendance est aussi linéaire en fonction du taux de soufre dans les domaines ①, ② et ③. On a :

$$\begin{aligned} k^* &= cste(x_s) + 0.08x_s \chi \\ &= 0.26x_s + 0.08x_s (\chi - \chi_{seuil}) \end{aligned}$$

où x_s est le taux de réticulation.

La dépendance de k^* en fonction de χ (en %) suit la loi ci-dessous :

- $k^* \approx 0.2 + 0,069 * (\chi - 9.4)$ pour le CN contenant 0,8g de soufre
- $k^* \approx 0.31 + 0.091 * (\chi - 6.8)$ pour le CN contenant 1,2g de soufre
- $k^* \approx 0.51 + 0.36 * (\chi - 7.3)$ pour le CN contenant 2g de soufre

La dépendance de k^* en fonction de la cristallinité est presque identique pour 1,2g et 0,8g et beaucoup plus grande pour 2g : cela tient au fait que pour ce dernier l'élongation locale est quasi-constante et donc la dérivée est très grande.

Ce résultat accredit l'idée que le réticulant accélère le processus de cristallisation, à partir d'un certain seuil (environ 8% pour le réticulé à 1,2g). L'explication de ce phénomène peut être que les ponts soufre raccourcissent les chaînes ce qui accroît les contraintes internes à la matrice polymère, et accélère la formation de cristallite (mais cela défavorise aussi l'alignement des chaînes). Pour le caoutchouc contenant 2g de soufre, le module devient très important, l'effet n'est plus linéaire.

Comme attendu, l'élasticité de l'amorphe dépend linéairement de la densité de pont soufre. Par contre quand les cristallites se forment, le durcissement n'est plus proportionnel à la réticulation (il est supérieure). Le module sécant s'écrit donc sous la forme :

$$k^* \propto a d_s + b (d_s) d_c$$

où d_s et d_c sont les densités de soufre et de cristallites (a et b sont des constantes). Cela traduit le renforcement du caoutchouc amorphe ou semi-cristallin.

Contrainte et énergie élastiques

Comme nous avons déterminé les valeurs de λ_{local} (à partir des cycles RMN) et de k^* , il est possible de calculer la contrainte élastique vraie de la phase amorphe du caoutchouc d'après la formule de Flory et Kuhn:

$$\sigma_{vraie} \approx k * (\lambda_{local}^2 - \frac{1}{\lambda_{local}}) \text{ et } E_{él} = V \int k * (\lambda_{local}^2 - \lambda_{local}^{-1}) d(\lambda)$$

On part des hypothèses suivantes :

- $\lambda_{local} = \lambda_{macro}$ quand le matériau n'est pas encore cristallisé
- On extrait $\lambda_{local} = f(\lambda_{macro})$ grâce aux spectres RMN
- La constante dynamique k^* est prise constante avant cristallisation et augmente linéairement avec χ lors de la cristallisation (dépend du nombre de chaînes par unité de volume et du nombre de cristallites)

Evaluons la contribution de l'élasticité à la contrainte :

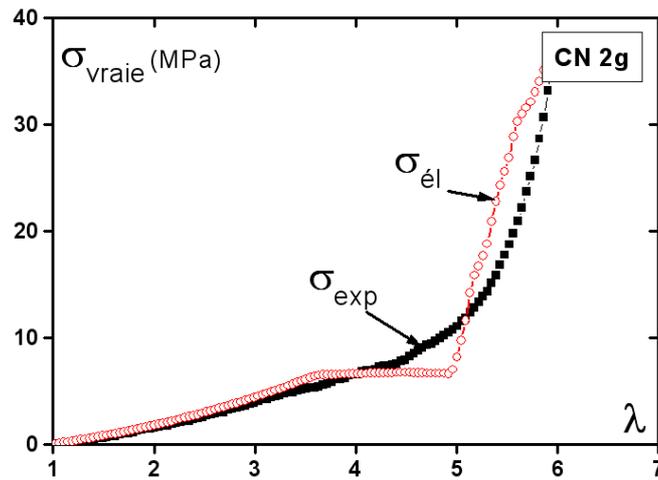


Figure 4-18 : contrainte mesurée (pleins) et contrainte élastique calculée (ouverts) en fonction de l'élongation pour le CN 2g de soufre à 20°C

La force élastique calculée pour le caoutchouc réticulé avec 2g de soufre représente une fraction importante de la contrainte totale. On observe trois régimes sur la courbe de la contrainte élastique (Figure 4-18) : une première phase élastique aux faibles élongations, une relaxation des chaînes amorphes aux faibles taux de cristallisation et un durcissement de la matrice polymère dû à l'augmentation du module pour $\lambda > 4,5$. L'écart entre les deux courbes vient sans doute du fait que l'élongation locale est bien plus faible que l'élongation macroscopique sur le plateau (après le début de la cristallisation).

Energies

Nous pouvons maintenant calculer les différentes énergies mises en jeu lors d'une traction mécanique, afin de mettre en évidence les effets de relaxation et de durcissement du polymère :

- l'énergie élastique des chaînes amorphes (Équation 3.16)
- l'énergie mécanique totale $U(\lambda)$ apportée au système (c'est-à-dire le travail au cours de la traction (Équation 3.17)
- l'énergie nécessaire E_{crist} pour former les cristallites (Équation 3.18)
- l'entropie des chaînes $\Delta S_{relaxation}$ qui relaxent quand les cristallites sont formées
- l'énergie $W(\lambda)$ dissipée par les phénomènes de frottements et de viscoélasticité.

Le bilan énergétique, correspondant à la cristallisation proprement dite, est a priori nul. L'effet de la cristallisation n'est visible que par son effet sur la phase amorphe.

Comparons les différentes énergies :

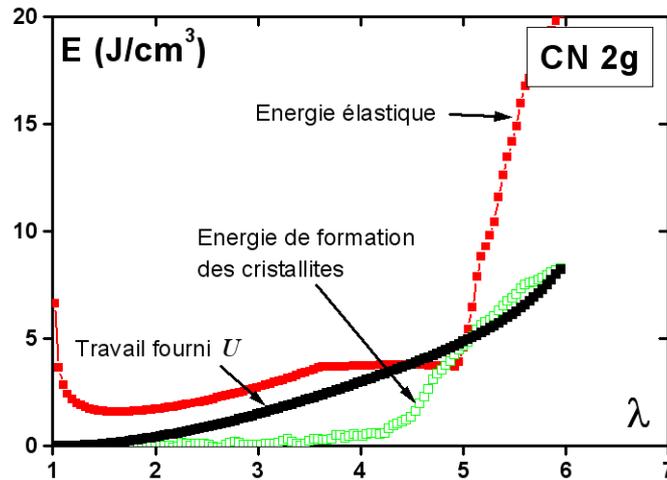


Figure 4-19 : énergie élastique (rouge), le travail mécanique, en fonction de l'élongation ainsi que l'énergie de formation des cristallites, en fonction de l'élongation

L'énergie totale fournie au matériau pour la traction est représenté par l'énergie mécanique. Nous avons tracé l'énergie élastique qui tient aussi compte de l'entropie des chaînes qui relaxent quand les cristallites sont formées. Concernant l'énergie nécessaire pour former les cristallites, représentée en vert sur la figure, elle dépasse la valeur du travail mécanique à grande élongation. Cela a peu d'importance dans notre bilan car le bilan énergétique, correspondant à la cristallisation proprement dite, est a priori nul. L'effet de la cristallisation, s'il est visible, ne l'est que par son effet sur la phase amorphe.

En ce qui concerne l'énergie dissipée par les phénomènes de frottements viscoélastique nous ne savons pas les calculer pour une simple traction. Cela devrait en principe correspondre à la différence entre l'énergie élastique et le travail mécanique .

L'énergie mécanique totale

L'énergie mécanique totale $U(\lambda)$ apportée par l'opérateur au système pour effectuer la traction (travail au cours de la traction) ; le calcul a été expliqué dans le chapitre 3 (équation 3.17) :

$$U(\lambda) = \int_1^\lambda \sigma(l)S.d(l) = V \int_1^\lambda \sigma(\lambda).d(\lambda)$$

où V est le volume de l'échantillon.

On a vu pour le caoutchouc naturel réticulé avec 1,2g de soufre le travail à fournir pour la traction dépendait très peu de la température. Voyons ce qu'il en est pour les CN moins réticulé (0,8g de soufre):

Les deux courbes donnent des résultats extrêmement similaires. Lorsque la température croît, le travail fourni $U(\lambda_{\text{max}})$ varie très peu. Il augmente très faiblement pour le caoutchouc naturel alors que la cristallinité maximale diminue. Il faut donc fournir autant d'énergie pour tirer un échantillon étiré à $\lambda=7$ à 20°C qu'à 80°C pour un même matériau. Par contre le travail à fournir pour effectuer une traction identique est plus faible pour le caoutchouc le moins réticulé. Quand la température augmente, la viscosité diminue et la cristallisation aussi (les chaînes relaxent moins) : les deux effets se

compensent. La cristallisation induit la relaxation (c'est un effet entropique) mais aussi l'augmentation du module k^* , ce qui explique que les deux phénomènes soient corrélés.

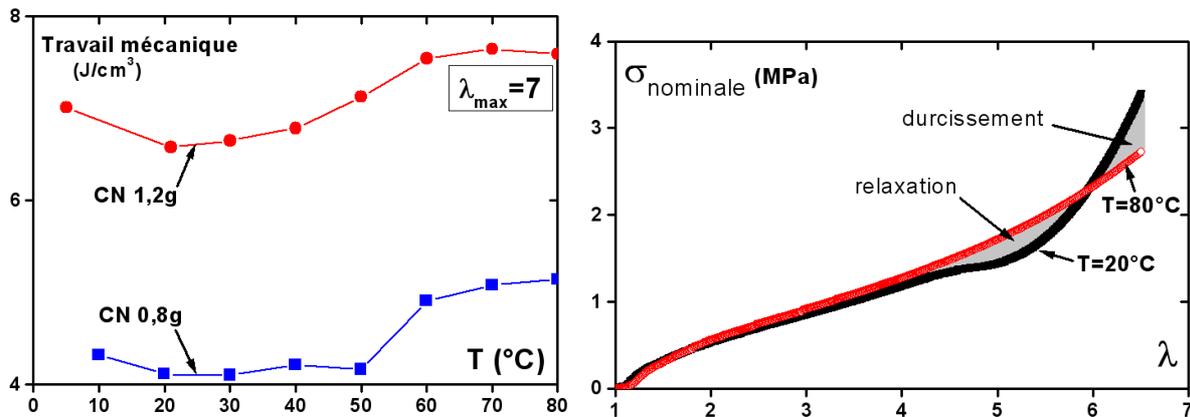


Figure 4-20 : à gauche : travail mécanique fourni au cours d'une traction à 700% à diverses températures pour le CN 1,2g et 0,8g de soufre ; à droite : courbes de traction mécanique du CN à T=20°C et 80°C (différence entre ces deux courbes).

4.3.4 Conclusion

L'ajout de réticulant :

- rend les chaînes plus courtes, ce qui provoque un durcissement du matériau (augmentation du module d'Young, mais pas de la cristallinité).
- les nœuds de réticulation piègent les chaînes (la cinétique de cristallisation est donc plus lente pour les plus réticulés, bien qu'elle débute un tout petit peu plus tôt car les chaînes sont mieux alignées).
- une trop grande quantité de soufre fragilise le caoutchouc qui supporte mal alors les élévations en température et le rend cassant.
- le CN contenant 2g de soufre cristallise un peu moins que les caoutchoucs moins réticulés.
- Diminue la taille moyenne des cristallites ; homogénéise la répartition de la phase cristalline (pas ou peu de striction pour un CN plus réticulé ou quand la température est élevée) (d'après Trabelsi [1])
- l'amplification de la force est due essentiellement à la réticulation des chaînes et non à la cristallinité (puisque'elle est presque la même pour les trois taux de réticulation).
- l'apparition de la cristallisation et la fusion ne semble pas être influencées par la quantité de soufre introduit dans le caoutchouc, car elles ont lieu approximativement à la même température pour les trois taux de réticulation.

4.4 Striction inverse

La striction (Figure 4-21) est un phénomène étonnant de coexistence de deux phases, l'une semi-cristalline, l'autre amorphe, observé dans un caoutchouc naturel ou synthétique peu réticulé [6][8][9][10] au cours d'un cycle de déformation, lors de la rétraction. Les conditions à remplir pour pouvoir observer ce phénomène sont les suivantes :

- la traction de l'échantillon doit être très lente ($v=0,035\text{mm/s}$) et d'une amplitude supérieure à $\lambda=5,5$ (valeur en dessous de laquelle le caoutchouc ne cristallise pas suffisamment).
- le caoutchouc naturel ou synthétique doit être peu réticulé (ici 0.8g de soufre pour 100g de caoutchouc). Le phénomène se produit aussi à de plus forts taux de réticulation mais il n'est pas visible à l'œil nu.

- le phénomène s'observe lors de la rétraction de l'échantillon à une température qui ne doit pas être supérieure à la température de fusion du caoutchouc détendu (30°C) (Dans les métaux et polymères le phénomène de striction apparaît lorsque le matériau est étiré. Ici on observe le phénomène dans les conditions opposées. On pourrait donc appeler le phénomène « striction inverse »).

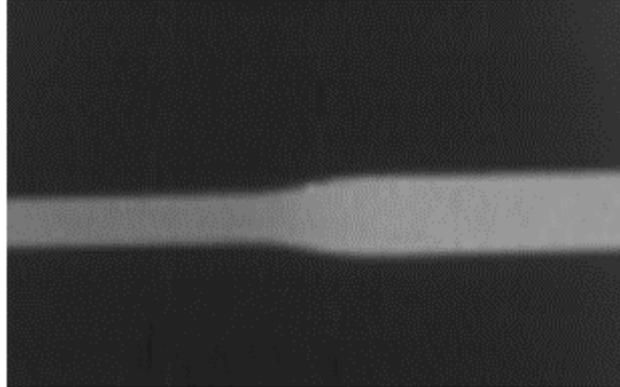


Figure 4-21: Radiographie aux rayons X de la zone de striction. La partie large et la zone plus étroite correspondent respectivement à la partie totalement amorphe et à la partie semi cristalline du caoutchouc. L'interface entre les deux zones homogènes prend une forme de biseau et fait 2mm de long.

Une traction lente de l'échantillon à 22°C, a permis d'obtenir ce phénomène de striction. Lors de la rétraction de l'échantillon une zone plus large (plus épaisse) apparaît, en général à une extrémité et progresse le long de l'échantillon au fur et à mesure que l'on rétracte le caoutchouc, jusqu'à ce que la partie étroite disparaisse. Il y a souvent apparition d'une seconde zone amorphe à l'autre extrémité de l'échantillon qui progresse également en sens inverse pendant la rétraction (Figure 4-22).

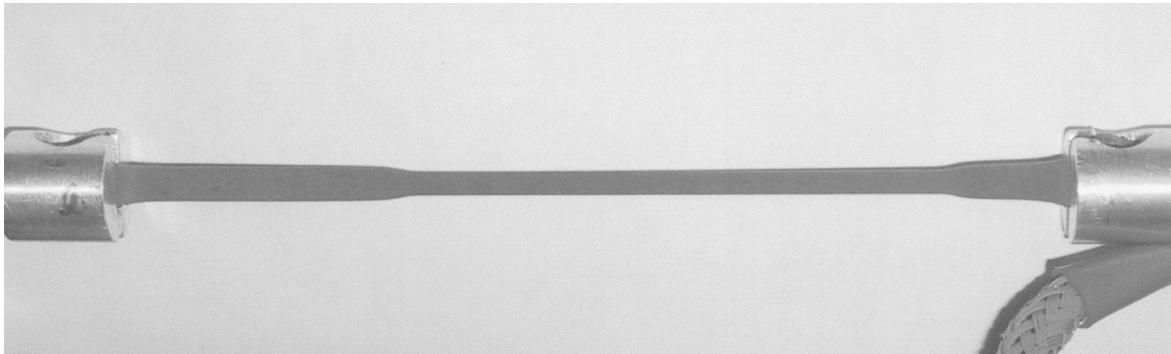
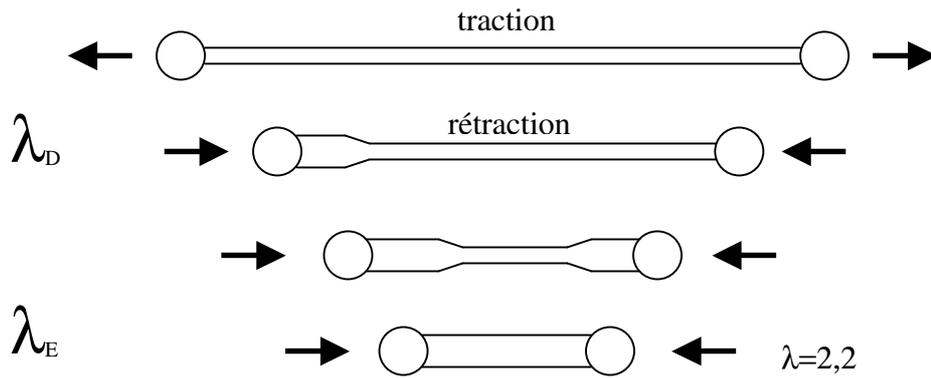


Figure 4-22: photographie d'un caoutchouc en phase de rétraction sur lequel sont apparues deux strictions aux deux extrémités.

La zone qui lie la zone amorphe à la zone cristallisée forme un biseau (col de striction) et fait environ 2mm de long.

Si on s'arrête en cours de rétraction, la striction qui est apparue subsiste et ne disparaît pas à moins que l'on élève la température. Cela nous a permis d'étudier cette zone au synchrotron par diffusion de rayons X.



L'objectif de ce travail est de mieux comprendre l'origine de la striction. Pour ce faire il est nécessaire d'étudier la morphologie de la structure semi cristalline et de la partie amorphe des chaînes dans la zone d'apparition de la striction. Nous avons cartographié cette zone afin d'obtenir des informations sur la cristallinité ainsi que l'orientation des chaînes cristallisées et amorphes dans la zone de striction. Les rayons X donnent accès à un certain nombre d'informations tels que le taux de cristallinité, l'orientation moyenne des cristallites et leur dimension.

4.4.1 Procédure Expérimentale

Echantillon étudié

Voici un exemple de courbe de traction type : la striction peut s'observer à l'œil nu, mais elle est visible également sur le spectre de rayons X où l'on peut mesurer la cristallinité ; il survient un saut de cristallinité qui passe d'une valeur non nulle à zéro d'un seul coup (Figure 4-23b).

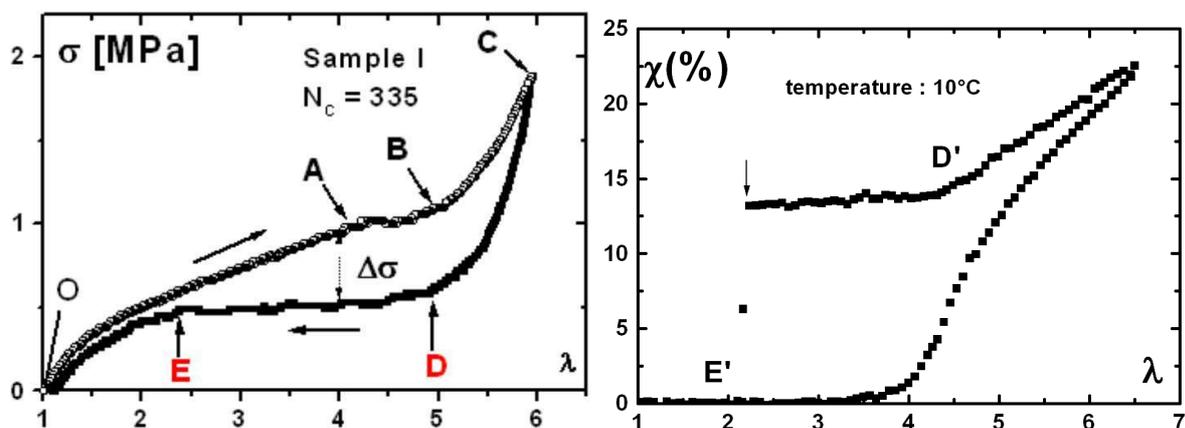


Figure 4-23: a) Courbe de traction d'un échantillon de poly-cis isoprène ($\epsilon = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $T=22^\circ\text{C}$). Durant la rétraction de l'échantillon entre $\lambda_D=4,7$ et $\lambda_E=2,3$ le phénomène de striction apparaît. Il se propage en général vers le centre de l'échantillon. Pendant la propagation de la striction la tension σ est constante. b) Evolution de la cristallinité du même échantillon, mesuré par diffusion des rayons X, pendant le cycle de traction. La striction débute au point D' ; courbe expérimentale symbolisée par les points noirs. La valeur de la cristallinité chute au moment du passage de la striction devant le faisceau de rayons X. Au point E' la striction a disparu, l'échantillon est à nouveau homogène et complètement amorphe.

Il s'agit ici de la traction d'un poly-cis isoprène à basse densité de réticulation (0.8g de soufre pour 100g de caoutchouc). Le nombre de monomères entre points de réticulation (déterminé par gonflement au toluène) est de $N=166$. La densité de réticulation est de $n=4.1 \text{ mol/g}$ (par gramme d'isoprène). La déformation se fait à vitesse constante : 0.035mm/s , le caoutchouc se déforme de façon homogène à vitesse constante.

La striction se produit pendant la rétraction du matériau, qui s'amorce au point C. Du point C au point D, il y a une rapide chute de la contrainte, suivi d'un plateau du point D au point E. Cette courbe est similaire pour tous les types d'échantillons, avec une variation de l'étendue des différentes zones (A, B, C, D, E) selon le matériau, la réticulation, la charge, ou bien la vitesse à laquelle on effectue l'expérience. Ici la déformation de l'échantillon est homogène jusqu'au point D. Au point D (ou D' proche de D $\lambda=4.6$) elle devient hétérogène et la striction apparaît.

4.4.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour cette étude comporte trois éléments : le montage qui maintient l'échantillon sous tension, la source de rayon X et la caméra CCD pour détecter et enregistrer les images de diffraction X.

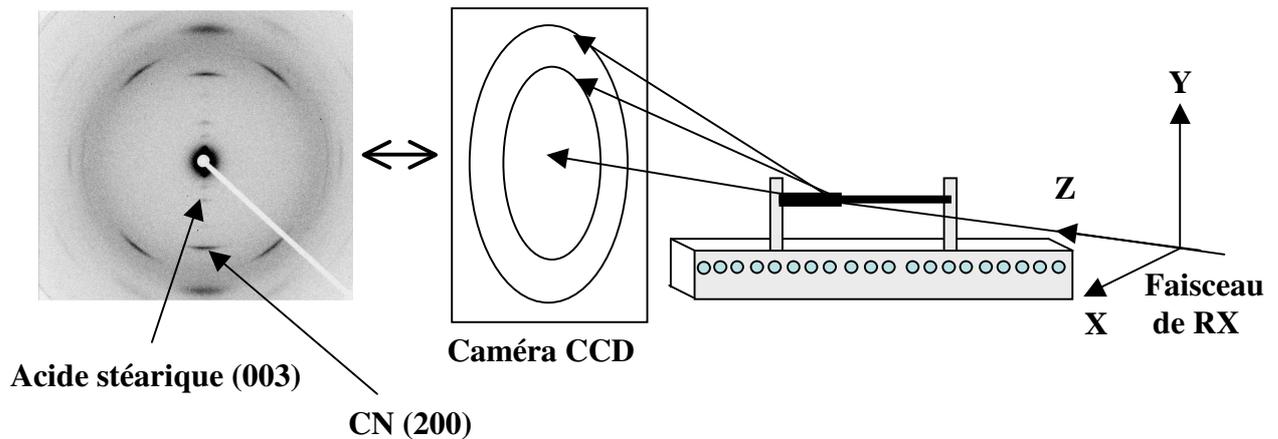


Figure 4-24 : Schéma du dispositif expérimental et cliché type de diffraction X d'un caoutchouc naturel étiré à 700%.

Montage de traction

Le montage permet de maintenir le caoutchouc sous contrainte entre deux mors fixes. Ce support est fixé sur deux plans de glissement motorisés. Cela permet d'effectuer des translations de l'échantillon horizontalement (selon l'axe de traction de l'échantillon, axe X) ou verticalement (axe Y), avec une grande précision.

Le taux d'extension λ de l'éprouvette de caoutchouc est défini comme le rapport entre sa longueur finale L sous tension et sa longueur initiale L_0 à l'état détendu. $\lambda=L/L_0$. Le taux d'extension est de $\lambda=2.61$.

Générateur de RX

L'expérience a été menée à la source synchrotron du LURE sur la ligne D43. La longueur d'onde utilisée est de $\lambda=1,455\pm 0,005$ Å et le diamètre du faisceau de rayon X vaut $\phi=100$ µm. Les clichés de diffraction X aux grands angles sont pris avec la caméra CCD avec un temps d'acquisition de 30 secondes. Le faisceau de forte intensité permet d'utiliser un collimateur très petit et des temps de pause courts. La caméra est placée perpendiculairement à l'axe du faisceau de rayons X et parallèle à l'échantillon, dans le plan (XOY).

4.4.3 Procédure

L'éprouvette est étirée à une elongation supérieure à $\lambda=5,5$, puis rétracté très lentement de manière à observer apparaître le phénomène de striction. Il est ensuite fixé sur un support statique. Une translation motorisée a permis de faire une cartographie de la zone comportant la striction (cf. Figure 4-25) selon l'axe X et selon l'axe Y tous les 0,2mm, sur une longueur de 2mm (selon l'axe X).

Figure 4-25 : Zone de la striction séparant les deux zones homogènes (la partie amorphe et la partie semi cristalline) cartographiée au LURE sur une longueur de 2mm.

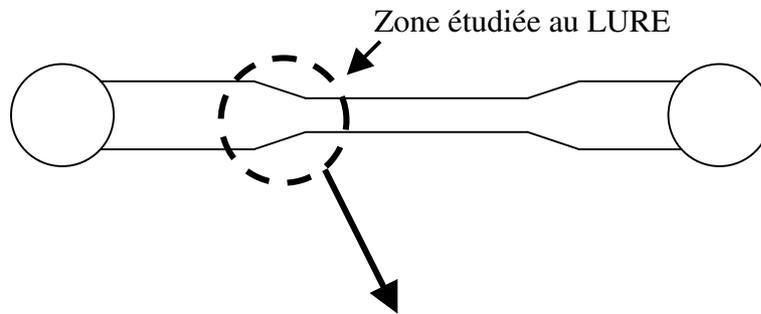
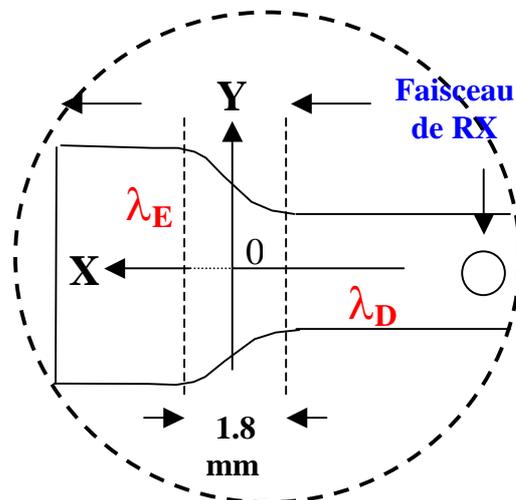


Figure 4-26: Grossissement de la zone étudiée aux rayons X. La cartographie à été effectuée le long de l'axe X et de l'axe Y, tous les 0,2mm.



L'intensité du faisceau diffracté par le caoutchouc naturel amorphe et l'acide stéarique (300) ont été enregistrés dans un domaine allant de 2nm^{-1} à 20nm^{-1} .

Le faisceau transmis et le faisceau diffracté sont mesurés en continu respectivement par le biais d'une photodiode fabriquée au Laboratoire de Physique des Solides et de la caméra CCD. Nous considérons que la cristallinité n'affecte pas le coefficient d'absorption du caoutchouc. La valeur de l'intensité du faisceau transmis donne accès à deux informations capitales :

- Il permet de vérifier les variations d'intensité du faisceau au cours du temps et donc de s'affranchir ces fluctuations.
- Cela permet de connaître l'épaisseur de l'échantillon du caoutchouc au point où est effectuée la mesure.

La connaissance de l'épaisseur h , du caoutchouc à l'état complètement amorphe permet d'avoir accès à l'intensité du halo amorphe $I_a(s)$ de l'échantillon. Ainsi, peut on remonter à l'intensité cristalline totale I_c du caoutchouc, en normalisant en fonction de la quantité de matière.

Sur la Figure 4-27, se trouve un cliché type de diffraction X du caoutchouc naturel étiré. Le faisceau de rayons X est perpendiculaire à l'axe de traction du caoutchouc. On distingue deux types de réflexions sur le cliché :

1. Des réflexions en forme d'arcs de cercle attribuables aux cristallites du cis-isoprène. L'étendue de ces arcs nous informe sur l'orientation moyenne des cristallites dans le caoutchouc.
2. Des réflexions aux petits angles qui correspondent aux réflexions de plaquettes de cristallites d'acide stéarique contenues dans le caoutchouc, dont la périodicité lamellaire est de $d=5\text{nm}$. L'orientation des cristallites d'acide stéarique permet de remonter à l'état de déformation locale des chaînes amorphes de poly-cis-isoprène dans la matrice.

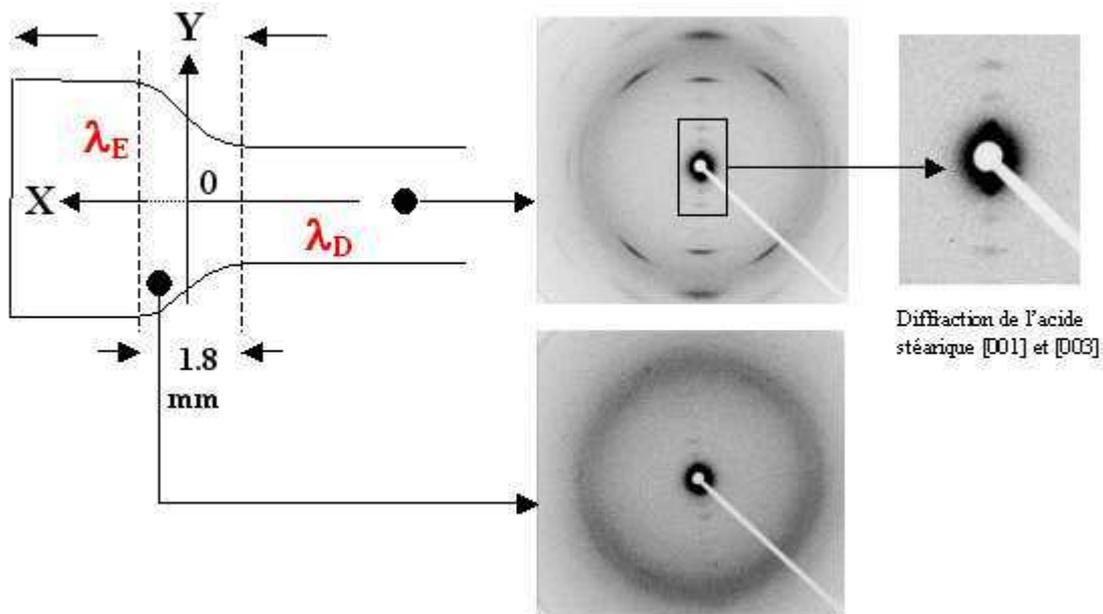


Figure 4-27 : Sur le dessin, la partie large (selon l'axe Y) et la zone plus étroite correspondent respectivement à la partie amorphe et à la partie semi cristalline du caoutchouc naturel ($m_s=0.8g$). Ci-dessus les clichés de diffraction X correspondants à ces deux zones.

4.4.4 Calcul de la cristallinité

Cette étude concerne le caoutchouc naturel et le caoutchouc synthétique peu réticulés. La cristallinité est proportionnelle à l'intensité diffractée par les cristallites. Pour la calculer, on mesure tout d'abord l'intensité intégrée sur 180° du halo amorphe $I_a(s)$ lorsque l'échantillon est détendu, puis l'intensité intégrée du profil de diffraction des pics de Bragg (200) et (120) du caoutchouc étiré, qui correspondent à la cristallinité totale I_c du caoutchouc. Ces raies ont le profil d'une courbe de Lorentz. On leur soustrait la diffusion de la partie amorphe, après avoir fait les corrections qui s'imposent, telles que la variation de l'absorption du faisceau par l'échantillon en fonction de l'épaisseur au cours de la déformation de celui-ci.

Le faisceau direct est enregistré en continu par le biais de la photodiode. L'intensité mesurée a pu être normalisée de la manière suivante : l'intensité I_{200} est multiplié par le coefficient de normalisation α , dont l'expression est donnée par $\alpha = I_T / I_{\text{Réf T}}$ ($I_{\text{Réf T}}(x, y)$ est l'intensité de référence transmise au travers du caoutchouc au point $(-1 ; -7,95)$. $I_T(x, y)$ est l'intensité diffractée). La valeur de l'intensité du faisceau est relevée en ce point particulier régulièrement tout au long de l'expérience.

L'intensité du faisceau est mesuré comme suit : $I = I_0 \cdot h \cdot \exp^{-\mu h}$, avec h l'épaisseur de l'échantillon qui varie de 0,75 à 1mm pendant l'expérience (valeur proche de $(1/\mu) = 1$) et μ le coefficient d'absorption de l'échantillon (ce qui donne : $I = I_0 \cdot \exp^{-1}$). I est considérée comme constante tout au long de

l'expérience, c'est l'indice de cristallinité. Il est indépendant de l'épaisseur de l'échantillon et du temps de pause. La cristallinité est ensuite calculée de la manière suivante : $\chi = I_c/I_a * 100$.

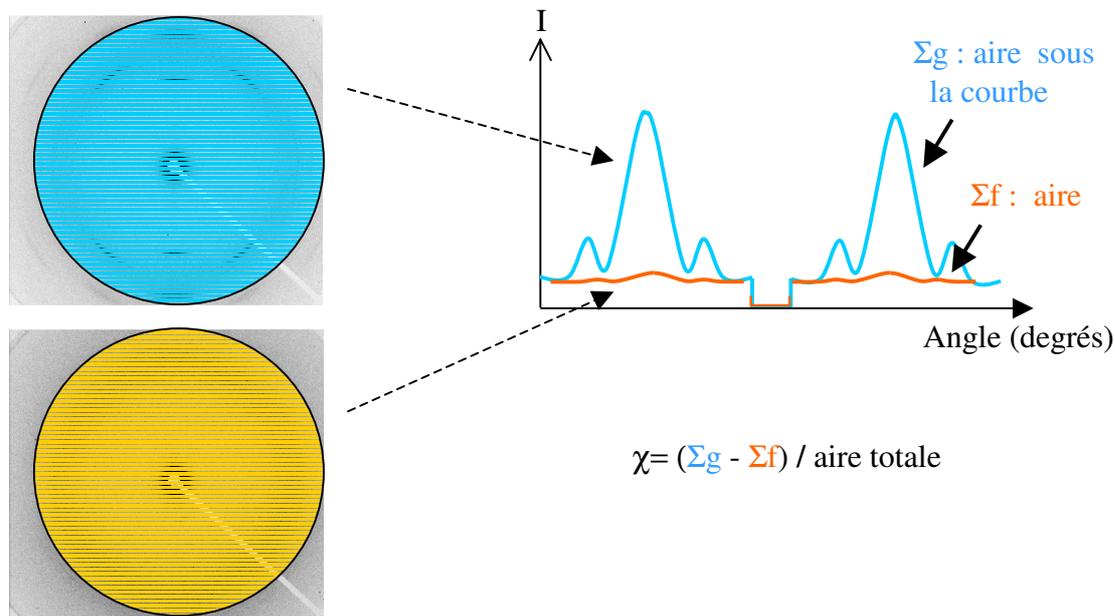


Figure 4-28 : Mode de calcul de la cristallinité dans l'échantillon. Intégration circulaire sur l'image plate de l'intensité diffracté par le caoutchouc cristallisé sur l'image du haut et amorphe sur l'image du bas

Ce qui résulte de ce calcul est visible sur la Figure 4-29 qui représente la cristallinité mesurée dans la striction au niveau de l'axe médian de l'échantillon (en $Y=0$). La partie de droite se trouve dans la partie la plus cristalline de l'échantillon (rappelons que nous nous trouvons à une extension qui nous place sur le plateau D-E sur la Figure 4-23 de rétraction). A ce taux d'extension la cristallinité maximum est de 10% à 12%.

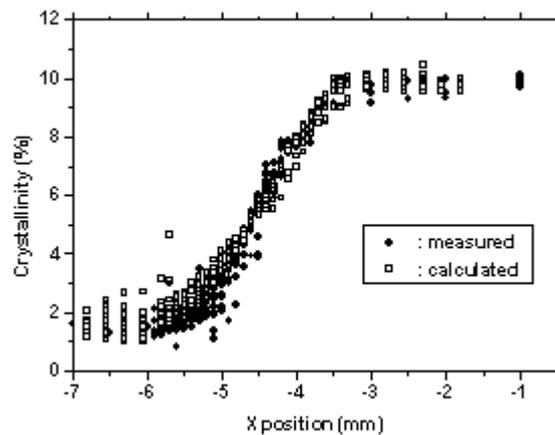


Figure 4-29 : Cristallinité mesuré le long de l'axe X (le long de la striction) au niveau de la médiane de l'échantillon (en $Y=0$). Les cercles pleins indiquent la cristallinité de l'échantillon mesuré. Les cercles blancs indiquent la cristallinité calculée.

La cristallinité diminue ensuite progressivement de 10% à 0% le long de la striction. Cette diminution est linéaire. Nous avons fait une cartographie de la striction (Figure 4-30). Il y a des effets de bords : la cristallinité est un peu plus importante au centre que sur les bords de l'échantillon. Dans les parties

plus centrales, la cristallinité est presque uniforme. On peut estimer la valeur de la cristallinité en utilisant la relation suivante: $\chi = \chi_D \frac{\lambda_D}{\lambda} \frac{\lambda - \lambda_E}{\lambda_D - \lambda_E}$. De même les cristallites s'orientent sous la traction, et on peut voir sur la figure qu'elles suivent les lignes de force locales dans l'échantillon. Sur les bords du biseau, les cristallites suivent l'orientation du bord de l'échantillon (Figure 4-31). L'inclinaison des cristallites s'atténue au fur et à mesure que l'on s'approche du centre de l'échantillon (Figure 4-32).

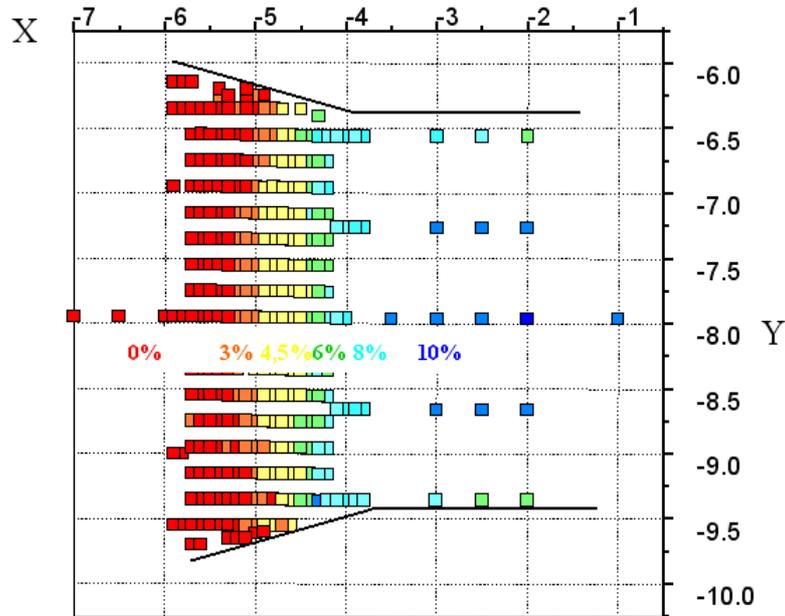


Figure 4-30 : Cartographie de la cristallinité dans la zone de striction ; la partie de gauche correspond à la zone amorphe du matériau, et la partie de droite à la zone semi cristalline. Les coordonnées X et Y sont en mm. X correspond à l'axe de traction de l'échantillon.

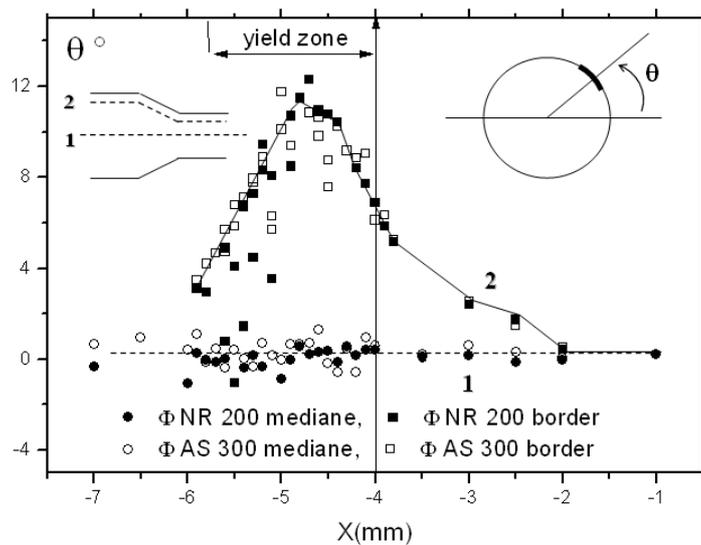


Figure 4-31 : Angle que forment les cristallites d'acide stéarique (blanc) et de polyisoprène (noir) avec l'axe de traction le long de la médiane de l'échantillon (1) et le long de la bordure de l'échantillon (2).

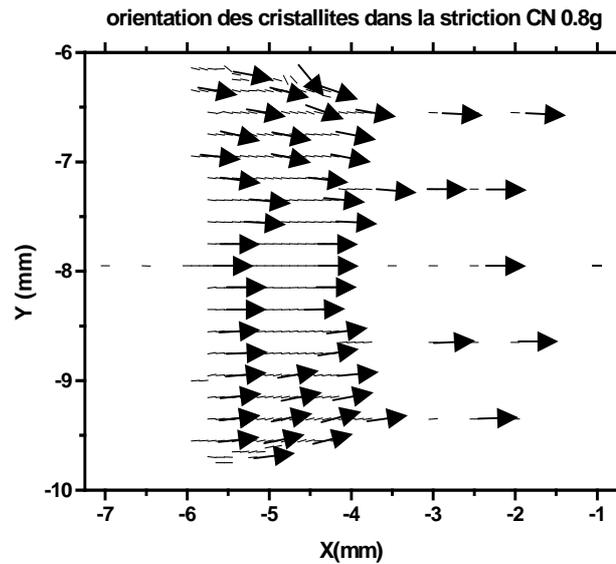


Figure 4-32 : Cartographie de l'orientation locale des cristallites dans la zone de striction, obtenu par diffraction X aux petits angles, sur l'acide stéarique.

Les cristallites sont très orientées (du fait de la traction) car la dispersion ne dépasse pas 10° par rapport à l'axe de traction. Au centre de l'échantillon elles sont bien alignées, le long de la médiane, et désorientées sur les bords de l'échantillon. Sur les clichés X ci dessous on peut suivre les taches de Braag se déplaçant sur la droite ou la gauche par rapport à un axe vertical. Il s'agit de clichés pris le long des biseaux (ce sont donc les cristallites présentant les plus grands angles par rapport à l'axe de traction).

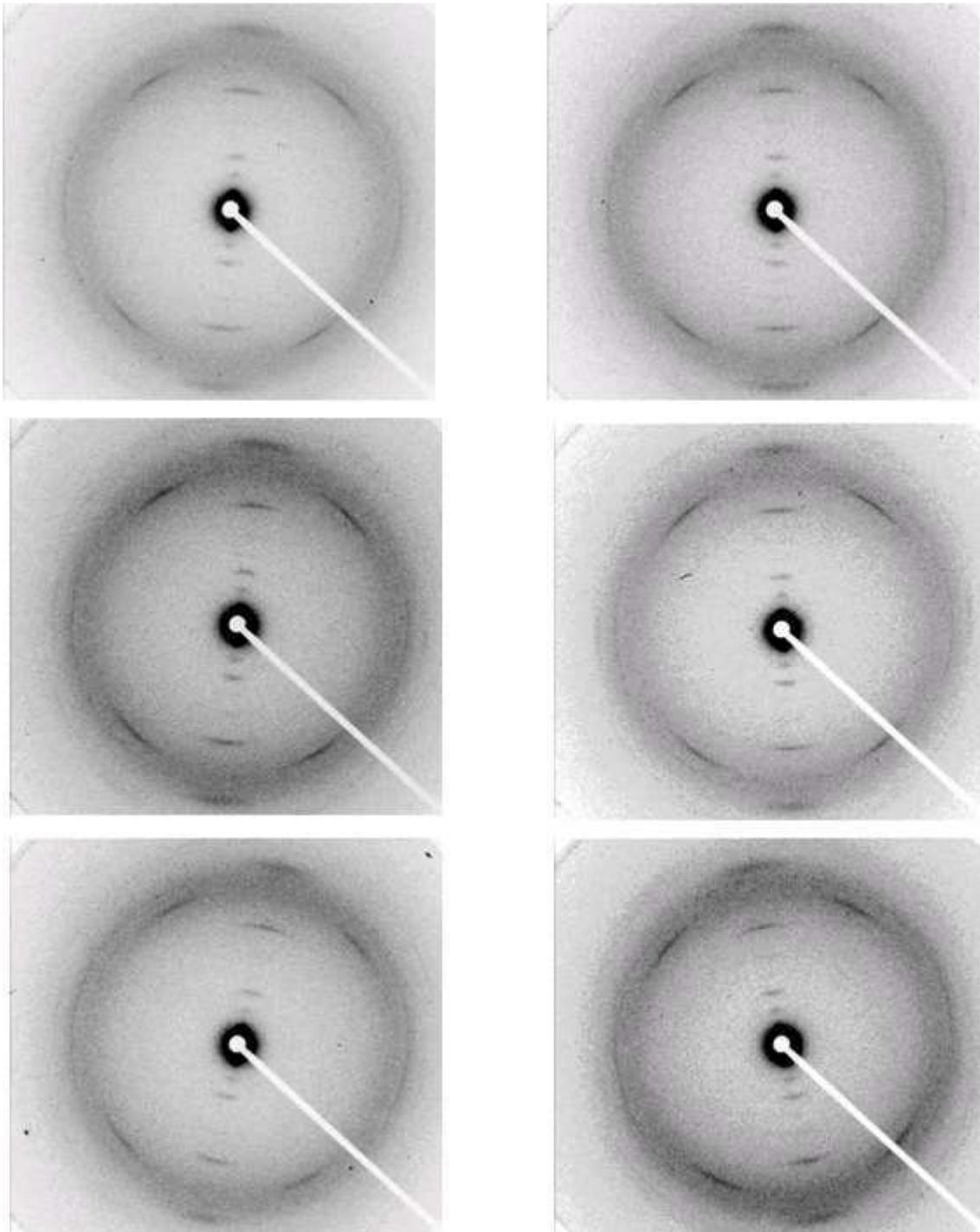


Figure 4-33 : Clichés de diffraction X pris sur les bords de l'échantillon (partie inclinée, haute et basse de la zone de striction).

Sur ces clichés, il apparaît que les taches de Bragg du caoutchouc naturel et de l'acide stéarique ont même orientation, ce qui signifie qu'en observant l'orientation des cristallites d'acide stéarique on peut en déduire l'orientation de celles du caoutchouc naturel (l'acide stéarique est toujours visible, même après fusion des cristallites de polyisoprène).

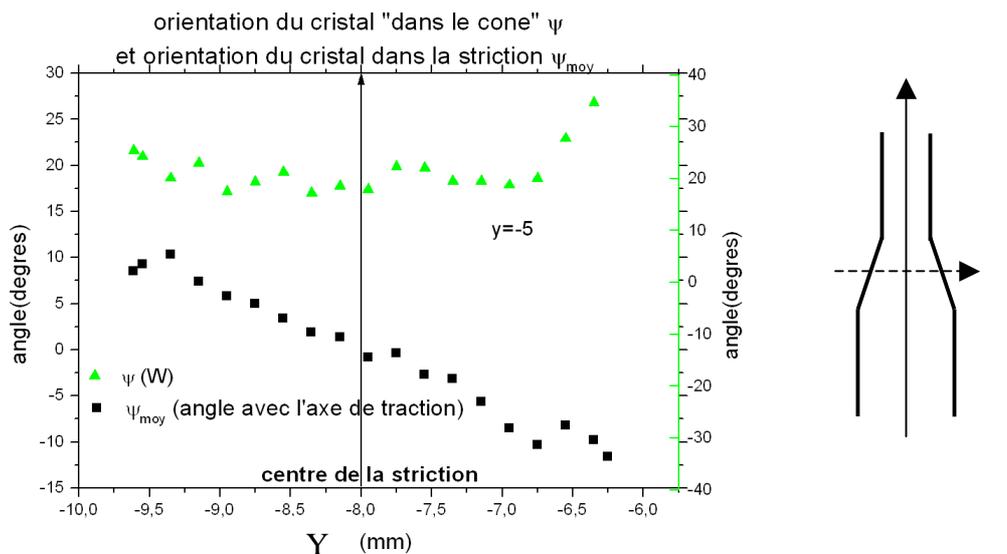


Figure 4-34 : Orientation des cristallites dans la striction. La barre verticale au centre du graphique représente le centre de la striction, l'axe des abscisse représente l'axe y selon lequel se fait le balayage pour observer l'orientation des cristallites. En vert est représenté la dispersion d'orientation des cristallites par rapport à l'axe de traction, en noir l'angle que fait la cristallite avec l'axe de traction.

La dispersion d'orientation des cristallites (en vert sur le graphique) est constante au centre de l'échantillon (aux environs de 20°), elle devient un peu plus importante aux bords (elle atteint 35°). En noir est représenté l'angle que fait la cristallite avec l'axe médian du caoutchouc. On voit que plus on s'éloigne du centre de l'échantillon plus les cristallites sont inclinées de façon symétrique par rapport à la médiane. L'angle atteint 12° au maximum. L'orientation des cristallites par rapport à l'axe de traction est symbolisée par des flèches Figure 4-32 (Les flèches sont bien symétriques par rapport à l'axe médian de l'échantillon).

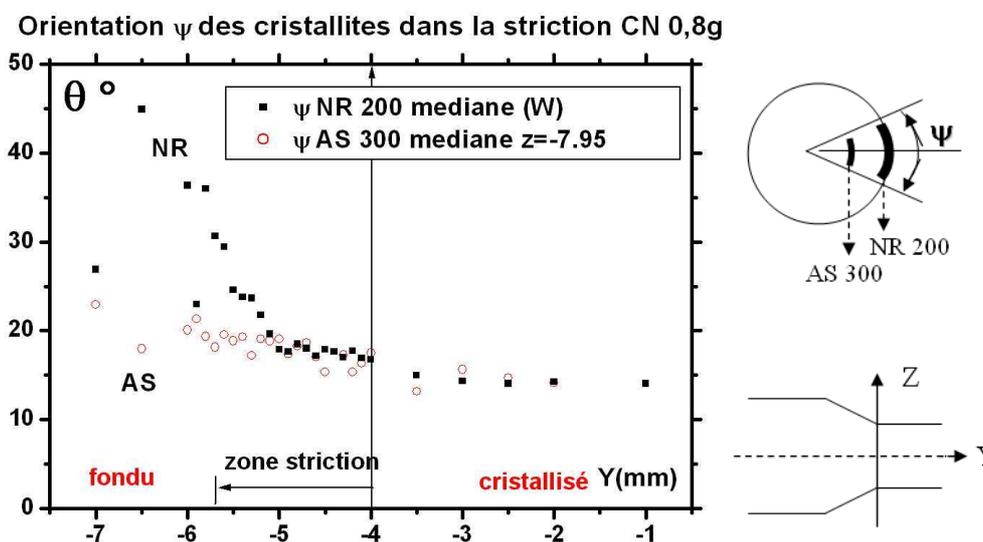


Figure 4-35 : Dispersion d'orientation des cristallites dans la striction le long de l'axe médian de traction. (en rouge cristallites d'acide stéarique, en noir ceux de caoutchouc).

Il apparaît que dans la zone cristalline du caoutchouc les cristallites de polyisoprène comme ceux de l'acide stéarique sont très bien orientées (la dispersion d'orientation est de 15°). En Y=-5 il reste 3% de cristallites environ. On observe une désorientation du fait de la fusion des cristallites. La dispersion d'orientation des cristallites d'acide stéarique devient plus importante avec la disparition des cristallites d'isoprène (elle va jusqu'à 20°).

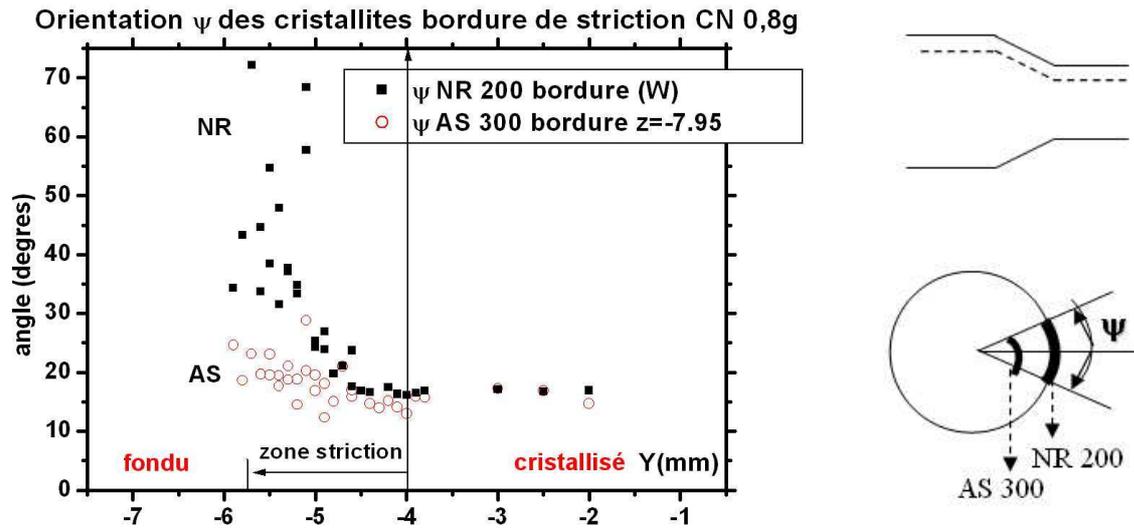


Figure 4-36 : Dispersion d'orientation des cristallites dans la striction le long de la bordure de l'échantillon. (en rouge cristallites d'acide stéarique, en noir ceux de caoutchouc).

Là encore dans la zone la plus cristalline la dispersion d'orientation est de 15° environ. En revanche à partir du moment où les cristallites d'isoprène fusionnent la dispersion d'orientation des cristallites d'acide stéarique va jusqu'à un angle de 25°.

Conclusion

En résumé, le phénomène de striction peut s'observer dans les caoutchoucs peu réticulés lors de la phase de rétraction (lente) quand le matériau a cristallisé à plus de 15% avant rétraction. La cristallinité dans cette zone décroît progressivement, et de façon légèrement plus rapide sur les bords. L'orientation des cristallites est globalement celle de l'axe de traction mais plus précisément celle des lignes de force-extension dans le matériau. La phase est hétérogène mais la taille des cristallites est invariante dans la striction.

Pour finir, l'existence du plateau de contrainte (DE) lors de la fusion progressive des cristallites est une preuve que cette fusion s'accompagne d'une extension des chaînes amorphes: c'est le phénomène inverse de la cristallisation qui conduit à la relaxation des chaînes amorphes.

Références :

- [1] S. Trabelsi, thèse (2002)
- [2] G. Kraus, "Reinforcement of Elastomers " Interscience Pub., New York, **64** (1965)
- [3] M. Dannenberg, J. Brennan., *J. Rubber. Chem. Technol.*, 39 597. (1965)
- [4] M.-N. Bouchereau, *Génie Mécanique des Caoutchoucs*, APOLLOR, INPL (1997)
- [5] J. H. A. Grobler, W.C. McGill, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **32** 287 (1994)
- [6] P. J. Flory , *Principle of Polymer Chemistry*, Cornell University Press (1953)
- [7] G. Mathew et al., *J. of Materials Science*, **38** 11 (2003)
- [8] Y. Miyamoto, H. Yamao, K. Sekimoto, *Macromolecules*, **36** 6462 (2003)
- [9] S. Trabelsi, P.-A. Albouy, J. Rault, *Macromolecules*, **36** 7624 (2003)
- [10] S. Trabelsi, P.-A. Albouy, J. Rault, *Macromolecules*, **35** 10054 (2003)

CHAPITRE 5

Chapitre 5	Caoutchoucs naturels chargés.....	155
5.1	Effet Mullins dans les chargés.....	155
5.2	Cycles de traction et amplification	158
5.3	Facteur d'amplification.....	159
5.4	Relation entre l'hystérésis et la présence de cristallites, énergies mises en jeux	175
5.4.1	Energies mises en jeu au cours de la traction	178
5.5	Réticulés et chargés	181
5.5.1	Elongation locale	181
5.5.2	Aire d'hystérèse	183
5.5.3	Renforcement, énergie dissipée au cours d'une traction	183
5.6	Conclusion	187



Chapitre 5 Caoutchoucs naturels chargés

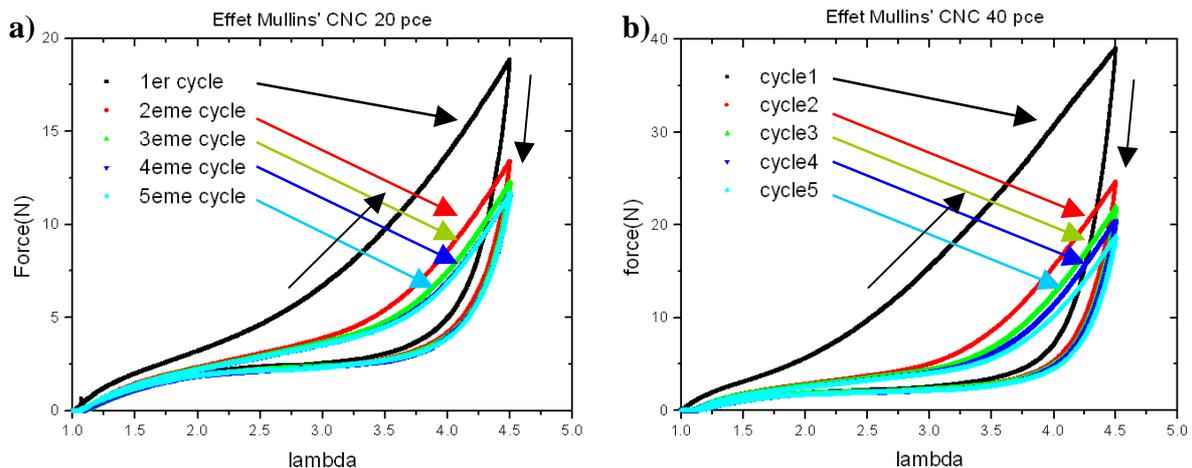
Comme on l'a vu dans le chapitre 1, il est fréquent de renforcer les élastomères par l'addition de charges. Cela améliore les propriétés physiques du matériau tel que sa résistance à l'abrasion, à la déchirure et accroît considérablement sa dureté. Enfin, les élastomères chargés présentent des effets non linéaires spectaculaires pour des déformations relativement faibles (plasticité entre autres) : les plus connus sont l'effet Payne et l'effet Mullins. Ces matériaux sont constitués d'une matrice polymérique réticulée contenant une dispersion de particules solides de noir de carbone appelées charges. L'introduction de charges induit un effet de réticulation supplémentaire, d'où l'augmentation du module d'Young. Nous allons étudier l'influence du taux de charges.

Effet de la charge sur un cycle de traction

Cette étude a pour objet de déterminer le phénomène d'amplification attaché à la présence de charges. Nous allons étudier la réponse du système à un cycle à grande déformation correspondant au régime non linéaire pour trois taux de charges différents, après avoir préalablement cyclé le caoutchouc pour que les hystérèses soient reproductibles (effet Mullins). Les taux de charges employés sont respectivement : 50pce (33%), 40pce (28%), et 20pce (16%) de noir de carbone pour 100g de caoutchouc (pourcentages en masse). Les cycles ont été effectués à $v=2\text{mm/min}$. On a comparé les différents cycles contrainte-élongation de ces mélanges et en parallèle nous avons comparé leur cristallinité (par la mesure de l'intensité normalisée de la raie (002)).

5.1 Effet Mullins dans les chargés

L'effet Mullins, (voir chapitre1) bien connu, réside dans le fait que la première déformation de grande amplitude que l'on impose à un caoutchouc ne reproduit pas le même comportement lors de la seconde déformation. Et ceci peut être constaté durant les quatre premiers cycles de traction pour un CNC. Le module élastique est plus faible que lors de la déformation qui précède. En chauffant le matériau au delà du point de fusion des cristallites entre chaque cycle, on recouvre partiellement les propriétés initiales, en attendant longtemps (quelques jours).



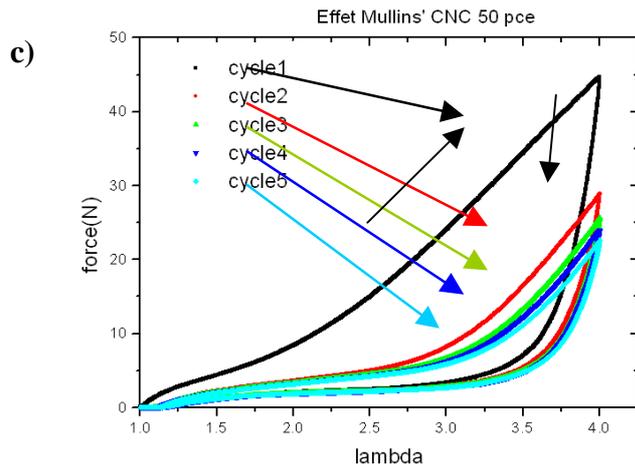


Figure 5-1 : Effet Mullins : Force du caoutchouc chargé de noir de carbone a) 20pce, b) 40pce et c) 50pce) en fonction de l'amplitude de la déformation lors de cinq cycles de traction successifs. Traction effectuée à $v=0,6\text{mm/min}$.

Le cycle se stabilise au 4^{ème} cycle (Figure 5-1). A $\lambda=4$ les forces mises en jeu sont bien plus importantes quand le caoutchouc est plus chargé. Pour le CNC à 50pce, la force est de 45 N pour le premier cycle de traction à une élongation de $\lambda=4$, elle est de 32 N pour le CNC à 40pce et 14 N pour le CNC à 20pce. L'accroissement de la force n'est pas proportionnel à l'ajout de noir de carbone. Si l'on observe le CNC 50pce de plus près, on se rend compte que si la contrainte passe de 15 MPa à 10 MPa entre la première et la seconde traction, en revanche la cristallinité diminue à peine ; de 4,5% elle tombe à 4% au second cycle de traction mécanique (la différence est peu significative Figure 5-2c et d).

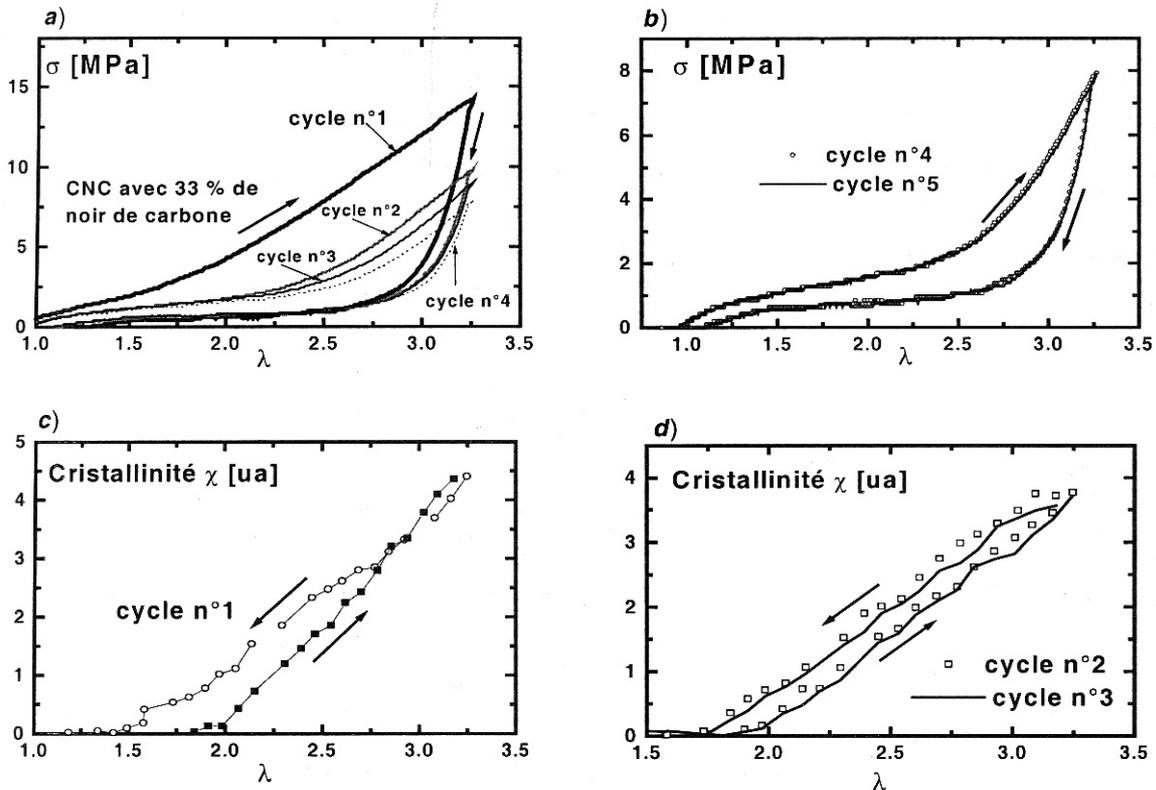


Figure 5-2: Effet Mullins : a) Variation de la contrainte en fonction de l'extension au cours de 4 cycles de traction successifs d'un caoutchouc chargé au noir de carbone 50pce (33% en masse). Traction effectuée à

$v=3,2\text{mm/min}$. **b)** Stabilisation du cycle de traction à partir du 4^{ème} cycle. **c)** et **d)** Cristallinité du CNC 50pce au cours du cycle respectivement 1^{er} cycle et les 2 suivants.

Alors que le cycle mécanique du CN (en noir - Figure 5-4), se referme parfaitement sur lui-même à $\lambda=2,8$, les CNC présentent un fluage (déformation rémanente suite à une déformation initiale - Figure 5-2 b)). Ce fluage peut être dû au fait que la vitesse de relaxation est faible comparée à la vitesse de traction : le système n'a pas le temps de revenir complètement à son état initial. Cette vitesse de relaxation est d'autant plus lente que la déformation subie est importante. Selon [1][2][3], le fluage est lié au caractère non linéaire des déformations à petite échelle (échelle des particules). En effet, deux particules subissant une déformation importante ne pourront revenir à leurs positions initiales de référence (position d'avant la déformation) qu'après avoir franchi une barrière d'énergie. Si cette barrière d'énergie est trop grande, le système ne reviendra pas à son état de référence lorsque l'on annule la contrainte et il peut apparaître un fluage conséquent. Lorsque la déformation augmente, le nombre de réorganisations à petite échelle augmente, et l'effet de fluage augmente alors.

RMN [4]

Nous avons cherché à caractériser l'effet Mullins sur la partie amorphe, car cet effet a son importance d'un point de vue mécanique comme on a pu le constater. Deux expériences ont été menées :

- 1) Une traction sur un caoutchouc chargé non cyclé. Nous avons réitéré l'expérience quelques minutes après.
- 2) Une traction sur un caoutchouc chargé non cyclé, nous l'avons mis à l'étuve à 100°C pendant une nuit avant d'effectuer une seconde traction.

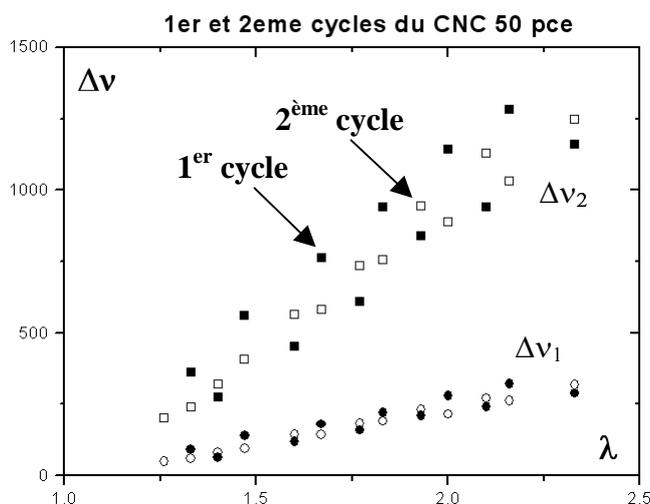


Figure 5-3 : Ecartement quadripolaire au cours d'un cycle mécanique en fonction de l'élongation. Effet Mullins sur un caoutchouc naturel chargé 50pce (symboles ouverts : 1^{er} cycle, symboles pleins : 2^{ème} cycle) ; sonde : dodécane deutéré (concentration : 2%).

Les deux expériences 1) et 2) donnent le même résultat qui est retranscrit Figure 5-3. Les différences entre ces deux tractions sont minimales. Néanmoins, on aperçoit une orientation un peu supérieure des chaînes lors du premier cycle de traction mécanique que lors du second et une hystérésis un peu plus importante. Cela peut s'interpréter par la rupture de chaînes lors du premier cycle, ce qui permet une mobilité des chaînes de solvant légèrement plus importante lors du second cycle. L'effet Mullins n'est pas aussi visible dans une expérience RMN qu'elle ne l'est lors d'une traction mécanique.

On voit toutefois bien l'orientation de la partie amorphe du caoutchouc lors de la traction mécanique qui se manifeste par l'écartement quadripolaire Δv_1 et Δv_2 (Figure 5-3) en fonction de l'extension λ , pour les deux traitements thermiques décrits ci-dessus.

Conclusion :

En tenant compte de la précision des mesures, on peut conclure que l'effet Mullins n'est pas visible en RMN, car la seconde traction se superpose presque à la première, qu'il y ait ou non un traitement thermique entre les deux cycles. Les réarrangements structuraux (des charges, des liaisons ...) au cours des deux premiers cycles n'affectent que très peu l'orientation des chaînes.

5.2 Cycles de traction et amplification

Si on compare à présent un cycle de traction de caoutchouc préalablement cyclé avec trois taux de charges différents :

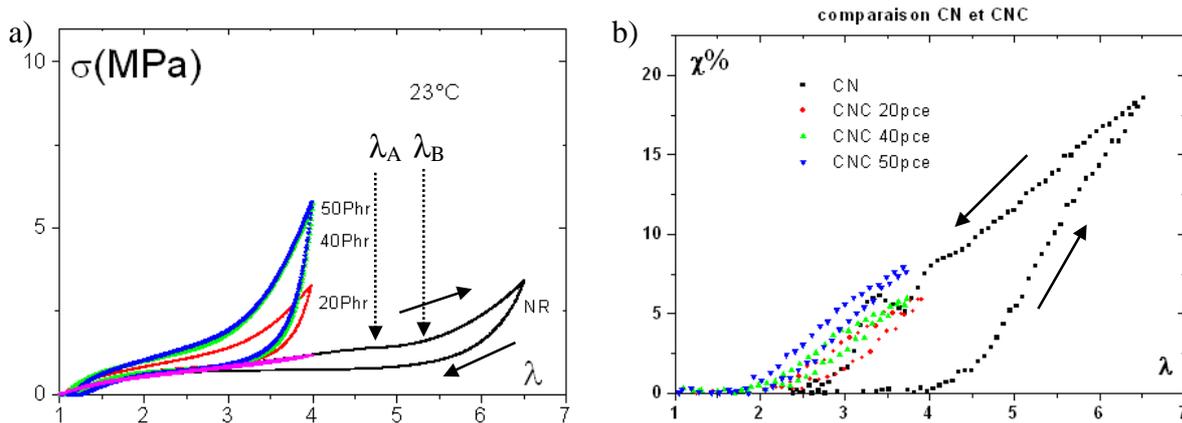


Figure 5-4 : a) Cycles de traction mécanique du caoutchouc naturel, du caoutchouc naturel chargé avec 20pce de noir de carbone, 40pce de noir de carbone, 50pce de noir de carbone. b) Evolution de la cristallinité au cours du cycle de traction du caoutchouc naturel, du caoutchouc naturel chargé avec 20pce de noir de carbone, 40pce de noir de carbone, 50pce de noir de carbone.

La Figure 5-4 met en évidence le fait que la réponse du système n'est pas la même pour le caoutchouc naturel et pour le caoutchouc naturel contenant respectivement 16%, 28%, ou 33% de noir de carbone. Plus le matériau est chargé, plus le module est important à élongation équivalente, et plus la cristallisation débute tôt dans le cycle de traction. De plus, plus le matériau est chargé, plus son hystérèse mécanique est importante ; la cristallinité est aussi un peu supérieure pour un matériau chargé. A $\lambda=4$ à 24°C, le CNC (caoutchouc naturel chargé) 50pce cristallise à hauteur de 8,5%, le 40pce à 6,5%, le 20pce à 5%, et le caoutchouc naturel non chargé (CN) à 0%.

On peut ajouter que le plateau [λ_A λ_B] a totalement disparu pour le cycle mécanique d'un chargé. Les chaînes de caoutchouc amorphe ne peuvent pas relaxer suffisamment vite par rapport à la cinétique de cristallisation pour que ce soit visible sur le cycle mécanique.

Pour le caoutchouc naturel on a noté, que le point λ_E , endroit où se referme la boucle d'hystérésis, correspondait au point de fusion des dernières cristallites. On peut s'attendre de même, à ce que les cycles des caoutchoucs chargés se referment au point correspondant à l'élongation de fusion sur la courbe Figure 5-4 b). Ce n'est pas le cas, il y a fluage. La surface de l'hystérèse correspondant à la présence des cristallites est bien comprise entre λ_A et λ_E , le reste de l'aire est considérée comme une contribution visco élastique du système.

Module d'Young

Il y a un renforcement du matériau par inclusion de charges de noir de carbone.

La relation d'Einstein indique que la viscosité est modifiée par l'ajout de particules (cas des faibles concentrations) [5] :

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi) \quad \text{Équation 5-1}$$

Quelle est l'influence de la charge sur le **module** ?

Par analogie avec l'équation 5.1, Guth et Gold [6] proposent d'écrire le module du système composite (caoutchouc-charge) en tenant compte des interactions entre particules par le terme quadratique sous la forme suivante :

$$E = E_{\text{NonChargé}}(1 + 1,25\phi + 14,1\phi^2) \quad \text{Équation 5-2}$$

où ϕ est la fraction volumique de charge, et E le module d'Young.

Nous avons appliqué cette loi à notre système:

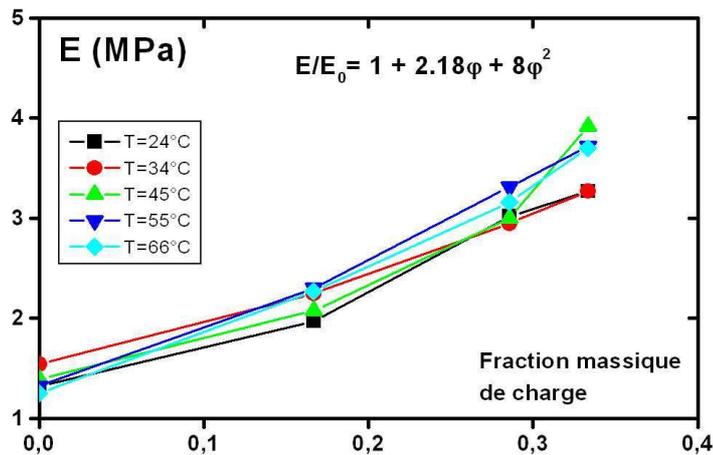


Figure 5-5 : Module d'Young pour les différents caoutchoucs naturels chargés (avec 50pce ou 33% de noir de carbone, 40pce ou 28%, 20pce ou 18% de noir de carbone) en fonction de la fraction massique de noir de carbone dans le polymère, à diverses températures.

Le module du chargé est bien plus important que celui du non chargé. La valeur du module pour un matériau varie peu avec la température. On constate, que quelle que soit la température, la dépendance de E (le module) en fonction de ϕ (la fraction volumique de noir) suit approximativement la loi de Guth-Gold (les coefficients que l'on trouve sont proches de ceux proposés par les auteurs).

5.3 Facteur d'amplification

Nous allons chercher à déterminer le rapport entre l'hystérésis mécanique et la quantité de cristal qui se forme lors d'une déformation mécanique, en faisant varier la température (donc le taux de cristallinité).

Nous avons fait une série de cycles de traction à une élongation maximum $\lambda=4$ (pour les caoutchoucs chargés de noir de carbone) à la vitesse de 2mm/min, à différentes températures comprises entre 8°C et 85°C (tous les 10°C environ, voir Figure 5-6 : pour des raisons de lisibilité seule une partie des courbes a été reportée ci-dessous). L'élongation à laquelle débute la cristallisation (λ'_A) varie avec la température de l'expérience pour un même matériau. Il en est de même pour la fusion (λ'_E).

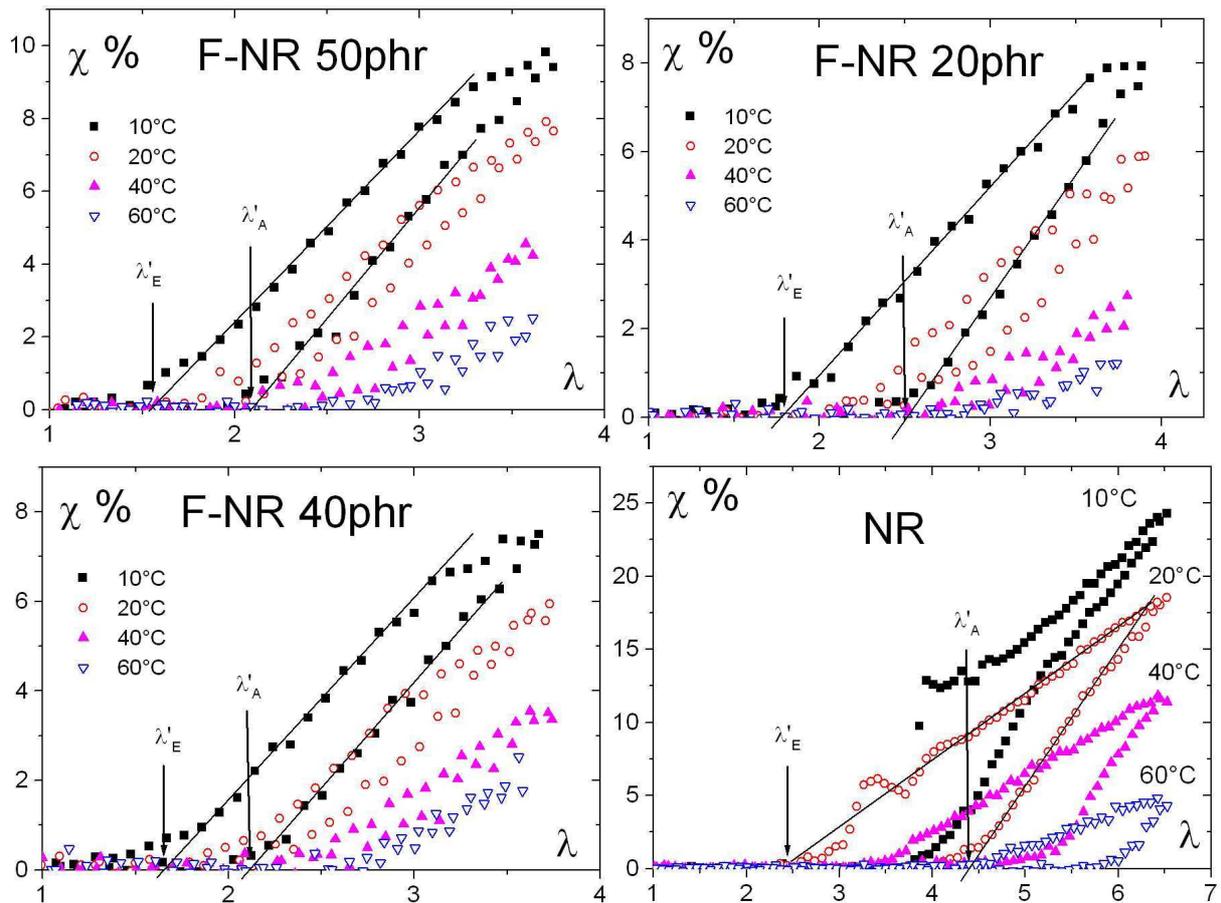


Figure 5-6 : Cristallisation au cours d'un cycle de traction mécanique étiré jusqu'à $\lambda=7$ pour le caoutchouc naturel et $\lambda=4$ pour les caoutchoucs chargés, à la vitesse de 2mm/min aux températures de 10°C, 20°C, 40°C et 60°C.

Si l'on relève les valeurs de λ_A et λ_E à chaque température pour les quatre taux de charge (0 pce, 20pce, 40pce et 50pce de noir de carbone) on obtient :

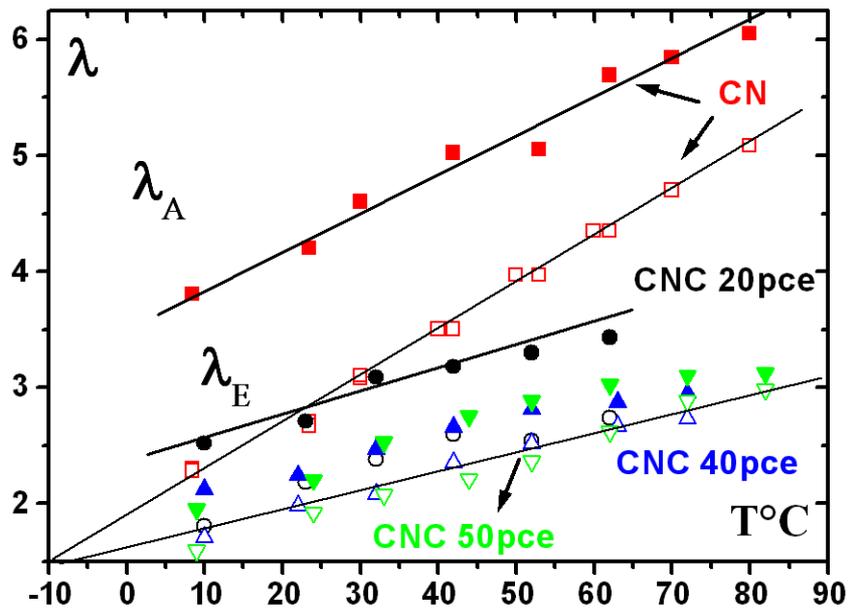


Figure 5-7 : Représentation des élongations auxquelles débute la cristallisation (λ_A , signes pleins) et des élongations auxquelles a lieu la fusion des derniers cristallites (λ_E , signes ouverts) à différentes températures,

pour chaque taux de charge. En rouge le caoutchouc naturel, en noir le 20pce, en bleu, le 40 pce, en vert le 50pce.

On remarque que l'élongation à la fusion, λ_E , et l'élongation à la cristallisation λ_A varient linéairement avec la température (chargés et non chargés). La cristallisation ne débute pas à la même élongation selon la quantité de charge que contient le caoutchouc. Par contre les élongations de fusion $\lambda_E(T)$ forment des droites concourantes (presque une seule et même droite). Autrement dit : quelle que soit la quantité de charge introduite dans le caoutchouc, la fusion des cristallites a lieu à la même température pour une extension donnée. En effet au point de fusion, la courbe de rétraction est à l'équilibre, (et il n'y a pas de retard à la fusion) les charges n'entrent donc pas en ligne de compte.

Quand on interpole la droite passant par les températures de fusion du CN et la droite passant par les températures de fusion des différents CNC, elles se coupent au point de fusion du caoutchouc naturel isotrope au repos à environ -10°C .

L'écart $\lambda_A - \lambda_E$ à température constante est la signature du « supercooling ». Le « supercooling » signifie qu'à une élongation donnée, la température de cristallisation est supérieure à la température de fusion. C'est à l'origine de l'hystérésis. Dans le cas des chargés le supercooling est faible, car la charge est un centre de nucléation qui initie et facilite la cristallisation.

Les charges ont un effet réticulant sur le matériau. A une extension donnée, les tensions internes sont donc supérieures dans un caoutchouc plus chargé.

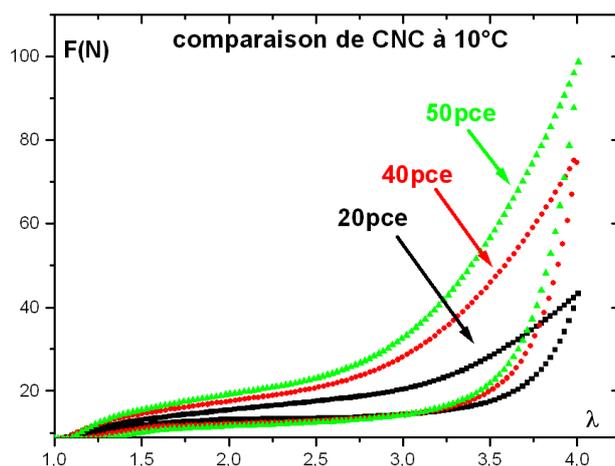


Figure 5-8 : Cycles de tractions mécaniques du caoutchouc naturel chargé avec 20pce de noir de carbone (noir), 40pce de noir de carbone (rouge), 50pce de noir de carbone (vert). On note qu'à même élongation la force est supérieure pour le caoutchouc le plus chargé.

Cela pourrait être la raison pour laquelle, plus le caoutchouc est chargé, plus la cristallisation débute à faible élongation macroscopique. Cet effet d'amplification dû à l'ajout de charge est visible Figure 5-8. Il l'est aussi sur la courbe représentant la cristallinité : elle est un peu plus importante à une élongation donnée pour un matériau plus chargé qu'un autre (Figure 5-6) et ce, quelle que soit la température.

Nous nous sommes demandés si cet effet d'amplification était aussi visible dans la partie amorphe du caoutchouc. Pour le savoir nous avons introduit une sonde deutérée de dodécane dans la matrice, comme expliqué chapitre 2, et nous avons effectué une traction mécanique dans une RNN. Lorsque les chaînes de solvant (donc les chaînes de polymère) s'orientent dans le caoutchouc, on observe un dédoublement du pic (**Figure 5-9**). Plus le caoutchouc est étiré, plus les pics dus aux CD_2 et aux CD_3 s'écartent du centre. Leur écartement $\Delta\nu$ traduit l'orientation des chaînes amorphes dans le polymère.

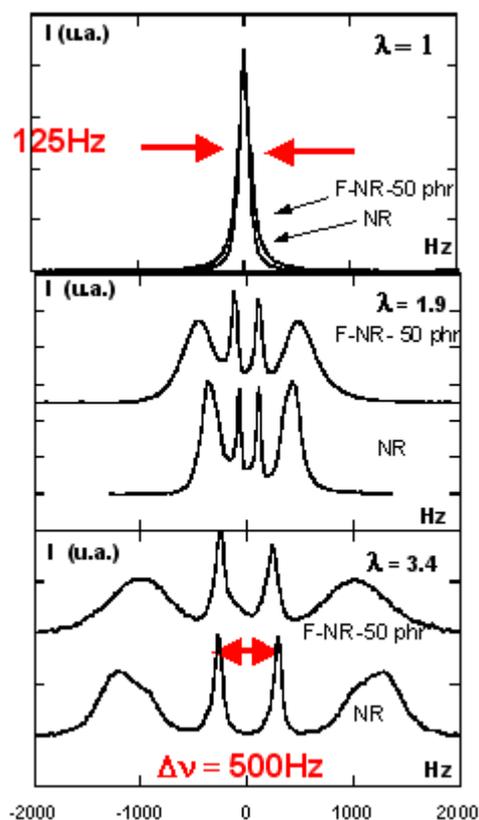


Figure 5-9 : Spectre de RMN du liquide du dodécane deutéré dans un caoutchouc étiré à différentes élongations. Sur le premier spectre le caoutchouc est détendu, sur le second il est étiré à $\lambda=1,9$, sur le troisième à $\lambda= 3,4$. Dès qu'il y a traction, il y a un dédoublement des pics.

Sur la Figure 5-10 est tracé l'écartement quadripolaire en fonction de l'élongation. Lorsque l'on étire des caoutchoucs avec trois quantités de charges différentes, on observe une augmentation linéaire de l'alignement des chaînes jusqu'au point λ_A . Plus le taux de charge est important plus l'alignement est grand. Même si l'extension macroscopique maximale est la même pour le 20 pce et le 40 pce, l'extension locale des chaînes est en réalité sans doute plus importante dans le caoutchouc le plus chargé.

Il y a deux domaines linéaires (Figure 5-10) séparés par une cassure en λ_A . Un premier régime (aux faibles déformations, $\lambda < \lambda_A$) présente une pente à forte croissance jusqu'à un ralentissement en λ_A . Ce point correspond à l'extension critique observée en rayons X à laquelle apparaît la cristallisation (Figure 5-11). Le second régime linéaire (fortes déformations : $\lambda > \lambda_A$) présente une pente plus faible. Cela confirme ce que l'on soupçonnait lors des tractions mécaniques au niveau du plateau : l'existence de deux effets simultanés, cristallisation et relaxation des chaînes. Cela s'explique par le fait qu'avec l'apparition des cristallites, une partie des chaînes relaxe tout en continuant de se réorienter.

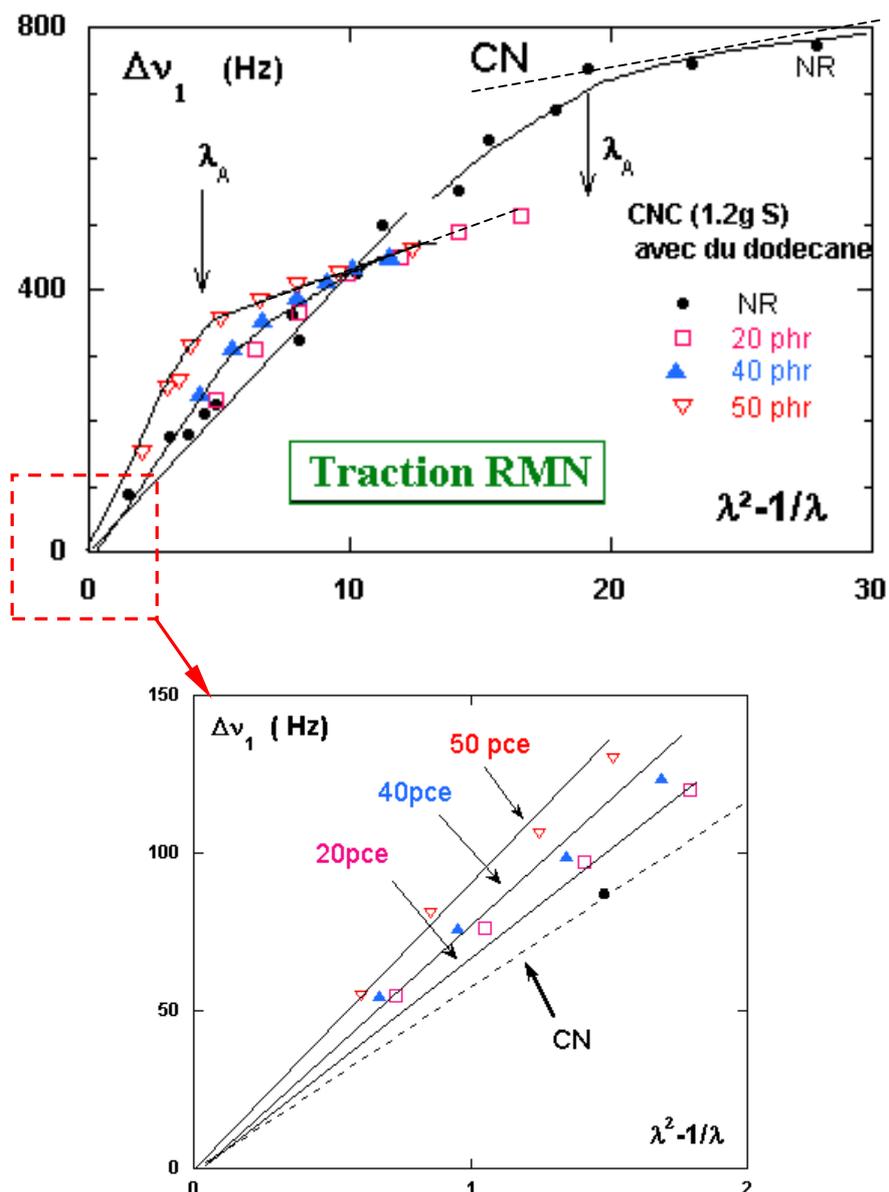


Figure 5-10 : Ecartement quadripolaire dans les caoutchoucs chargés et le non chargé, en fonction du terme d'élasticité entropique (à petite et à grande élongations) (orientation des chaînes de solvant deutéré contenu dans les caoutchoucs) cycle mécanique d'un caoutchouc naturel étiré à 700%, d'un CNC 20pce, d'un 40pce et d'un 50pce étiré à 400%, étudié en RMN..

L'écartement quadripolaire Δv (orientation) croît avec la concentration en charge (effet d'amplification des contraintes) et la traction de l'échantillon. Plus le caoutchouc est chargé, plus la cristallisation débute à une faible extension. Pour le CNC à 50pce, elle apparaît à $\lambda=2,2$, pour CNC à 40pce à $\lambda=2,5$, pour le 20 pce à $\lambda=3,1$ et pour le CN à $\lambda=4$.

Le durcissement dû aux charges est visible dans la partie amorphe du caoutchouc naturel. L'écart quadripolaire Δv_1 augmente avec la traction dans les deux régimes, avant et après cristallisation. Pour $\lambda > \lambda_A$, si on mesure les pentes, on se rend compte que les chaînes relaxent faiblement pour les CNC chargés avec 20 et 40 pce et de façon plus importante pour le 50 pce. Le CNC 50 pce relaxe plus que le caoutchouc naturel (relativement à son état initial, on le verra plus tard §1.5.4, figure 5.38).

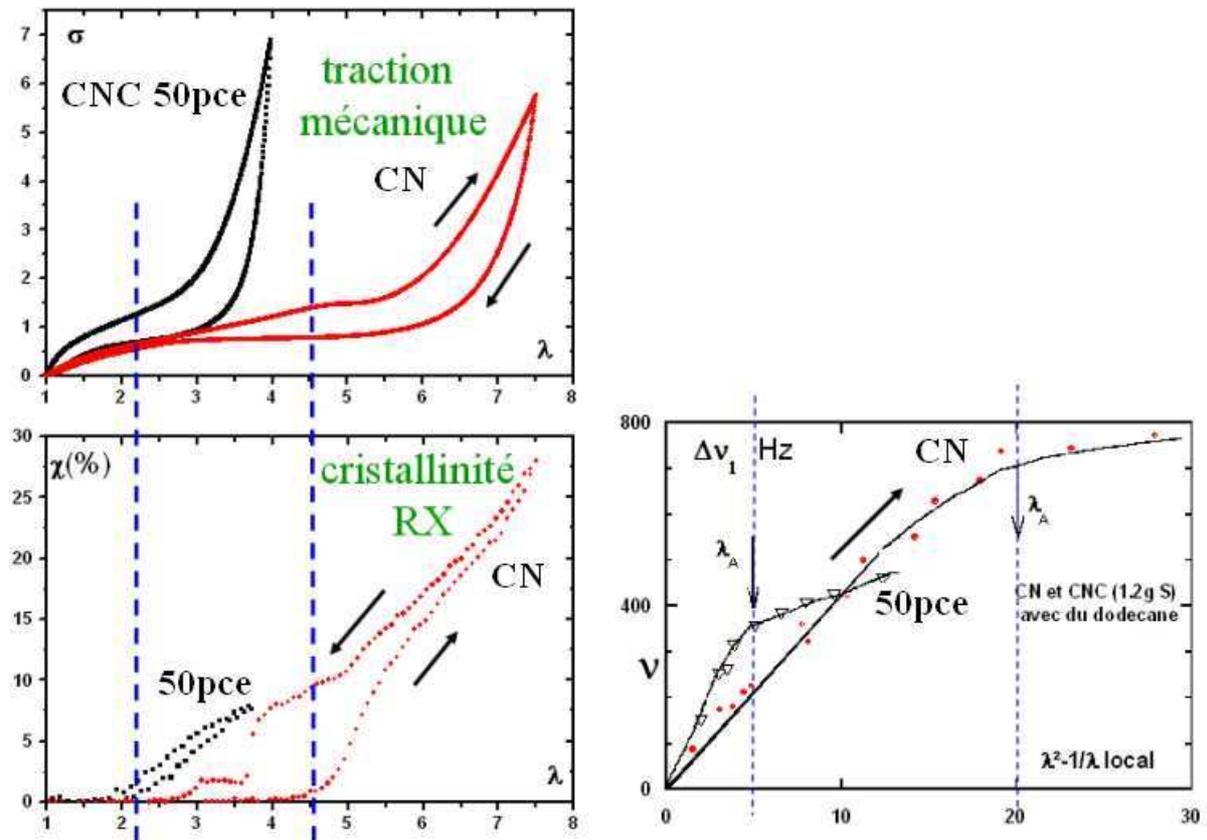


Figure 5-11 : Les barres verticales indiquent le début de la cristallisation observé aux rayons X (graph en bas à gauche) lors de la traction mécanique classique (en haut à gauche mécanique) et d'une traction mécanique dans une RMN du liquide (en bas à droite), d'un caoutchouc naturel (en rouge) et d'un caoutchouc naturel chargé à 50 pce de noir de carbone.

La **Figure 5-9** montre que pour la même déformation macroscopique, la largeur W (qui indique la distribution d'orientation moyenne des chaînes amorphes (cf. fin du chapitre2) augmente avec la teneur en charge. Si l'on compare maintenant les spectres de matériaux ayant même valeur Δv (c'est à dire même déformation locale) on remarque que la largeur W est constante. Figure 5-12 les caoutchoucs présentent le même écartement Δv , à l'élongation particulière $\lambda=3,5$ et la largeur de leurs pics $W(\Delta v_i)$ est la même pour les CN et CNC (quels que soit le taux de charge). On pouvait s'attendre à ce que la distribution d'orientation moyenne soit élargie dans le cas d'un caoutchouc plus chargé, car le noir de carbone crée localement des hétérogénéités de contraintes.

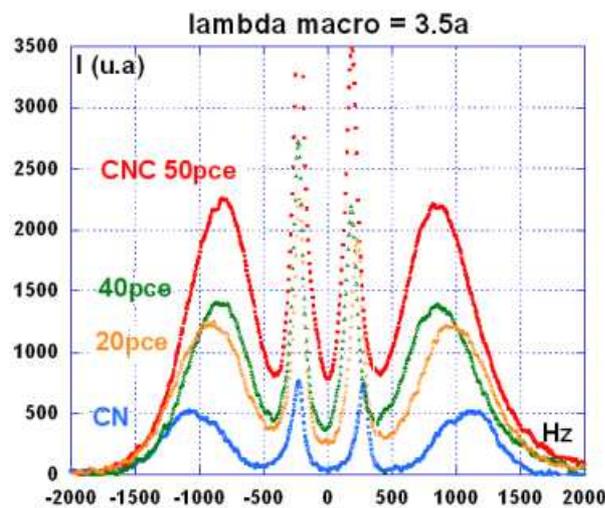


Figure 5-12 : Spectre RMN du liquide qui correspond au point d'étirement macroscopique d'environ $\lambda=3,5$ pour le caoutchouc naturel et les trois caoutchoucs chargés (rouge 50pce de noir de carbone, vert 40pce, orange 20pce).

Conclusions :

Les charges :

- Amplifient le module du caoutchouc (durcissement),
- Accélèrent la cinétique de cristallisation (car modifient les élongations locales)
- Agissent comme des centres de nucléation,

L'extension critique λ_A observée par RMN coïncide avec le début de la cristallisation du caoutchouc observée par RX. Deux régimes linéaires $\Delta v(\lambda^2-1/\lambda)$ sont observés dans tous les chargés. La transition entre ces deux régimes correspond au rapport λ_A du début de cristallisation.

La dernière figure tend à confirmer que pour une même extension locale λ_{local} , la distribution d'orientations moyenne des chaînes amorphes est la même dans un caoutchouc naturel qu'il soit chargé ou non.

On a cherché à définir la valeur de l'amplification en fonction de la quantité de charge contenue dans le caoutchouc. Pour ce faire nous sommes inspirés des travaux de G. Kraus et M. Dannenberg [7][8]. Nous avons tracé l'élongation du caoutchouc chargé en fonction de l'élongation du caoutchouc non chargé pour une valeur de force donnée et ceci pour toute la courbe de traction. Nous avons fait de même à cristallinité donnée pour la totalité d'un cycle (Figure 5-13).

$$Amplification = \frac{\lambda_{CN} - 1}{\lambda_{CNC} - 1}$$

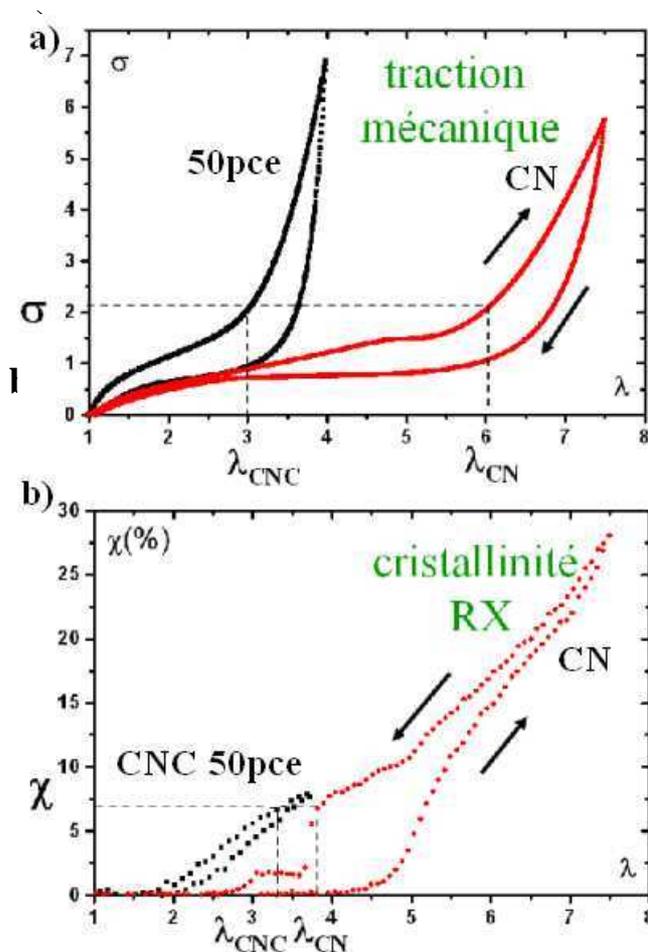


Figure 5-13 : a) Traction mécanique (en haut) du CN (rouge) et du CNC avec 50pce de noir de carbone (noir), b) cristallinité correspondant à ces cycles (en bas). Les pointillés indiquent que pour chaque valeur de σ (ou pour chaque valeur de cristallinité) on a une élongation λ_{CN} du caoutchouc naturel que l'on fait correspondre à l'extension λ_{CNC} du caoutchouc naturel chargé conduisant à la même force (respectivement à la même cristallinité), afin ensuite de tracer λ_{CNC} en fonction de λ_{CN} . La courbe $\lambda_{CNC}(\lambda_{CN})$ est reportée Figure 5-14.

Ceci nous a permis d'obtenir l'amplification entre le caoutchouc naturel et le caoutchouc naturel chargé à différents taux de charge. Nous avons également étudié l'amplification des chargés en fonction de la température des cycles de traction, afin d'observer si l'amplification était constante. En effet, la contrainte ainsi que la cristallinité diminuent beaucoup avec la température. Voici ce que nous obtenons concernant l'amplification se rapportant au cycle de traction mécanique (cf. Figure 5-14).

On peut observer deux régimes. Un premier régime, linéaire, qui correspond à la partie élastique avant cristallisation. Puis un saut qui correspond au début de la cristallisation dans chaque type de matériau.

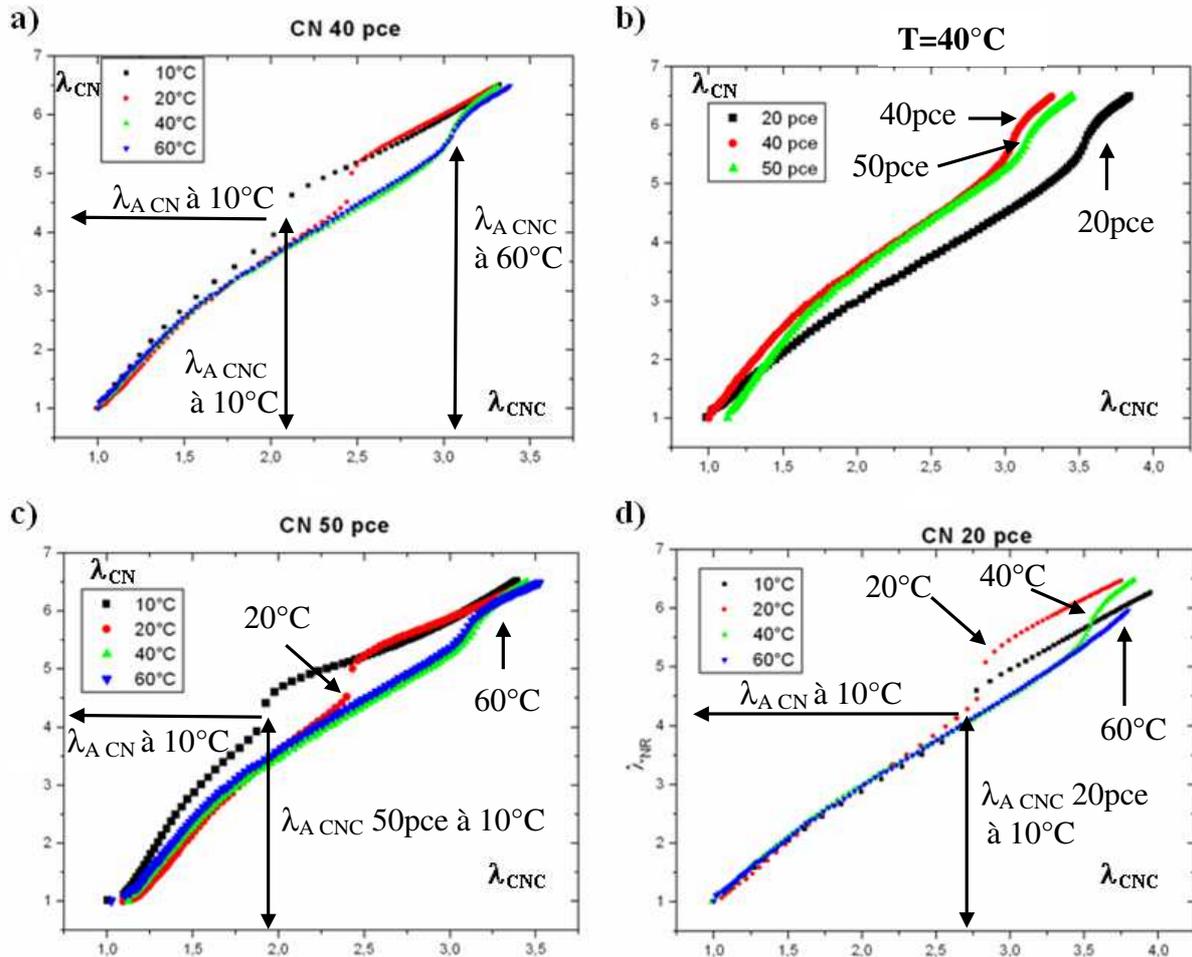


Figure 5-14 : Elongation d'un caoutchouc non chargé en fonction de l'élongation, pour la même valeur de la force, d'un chargé et ceci pour la partie allée du cycle de traction mécanique. **a)** pour le 40 pce à quatre températures différentes, 10°C, 20°C, 40°C et 60°C, **b)** Comparaison de l'amplification pour les trois taux de charge à 40°C, **c)** comme le graphique a) mais pour le 50 pce, **d)** même chose que le graphique a) mais pour le 20 pce.

Le saut se fait bien à (courbes a, c et d Figure 5-14, rouge pour 20°C) environ $\lambda=2,2$ (courbe c)) pour le CNC à 50pce, à $\lambda=2,5$ pour CNC à 40pce (courbe a)), à $\lambda=2,8$ pour le 20 pce (courbe d)) et à $\lambda=4,5$ pour le CN (courbe a)c)d) à 20°C). Ces valeurs correspondent à l'extension critique trouvée en RMN et au début de cristallisation observé en rayons X. Sur les graphes a), c) et d) on voit que ce changement de régime se produit à plus faible élongation quand la température est basse. Pour $\lambda > \lambda_c$, les amplifications convergent vers la même limite quelle que soit la charge. Chaque régime, un avant et un après cristallisation, est caractérisé par un facteur d'amplification distinct. A une température donnée (Figure 5-14 b), à 40°C), le caoutchouc chargé à 40pce et 50pce présente presque le même facteur d'amplification, plus élevé que le 20pce. On observe le même comportement quelle que soit la température.

Si à présent on fait de même pour le cycle décrivant la cristallinité, voici ce que l'on obtient :

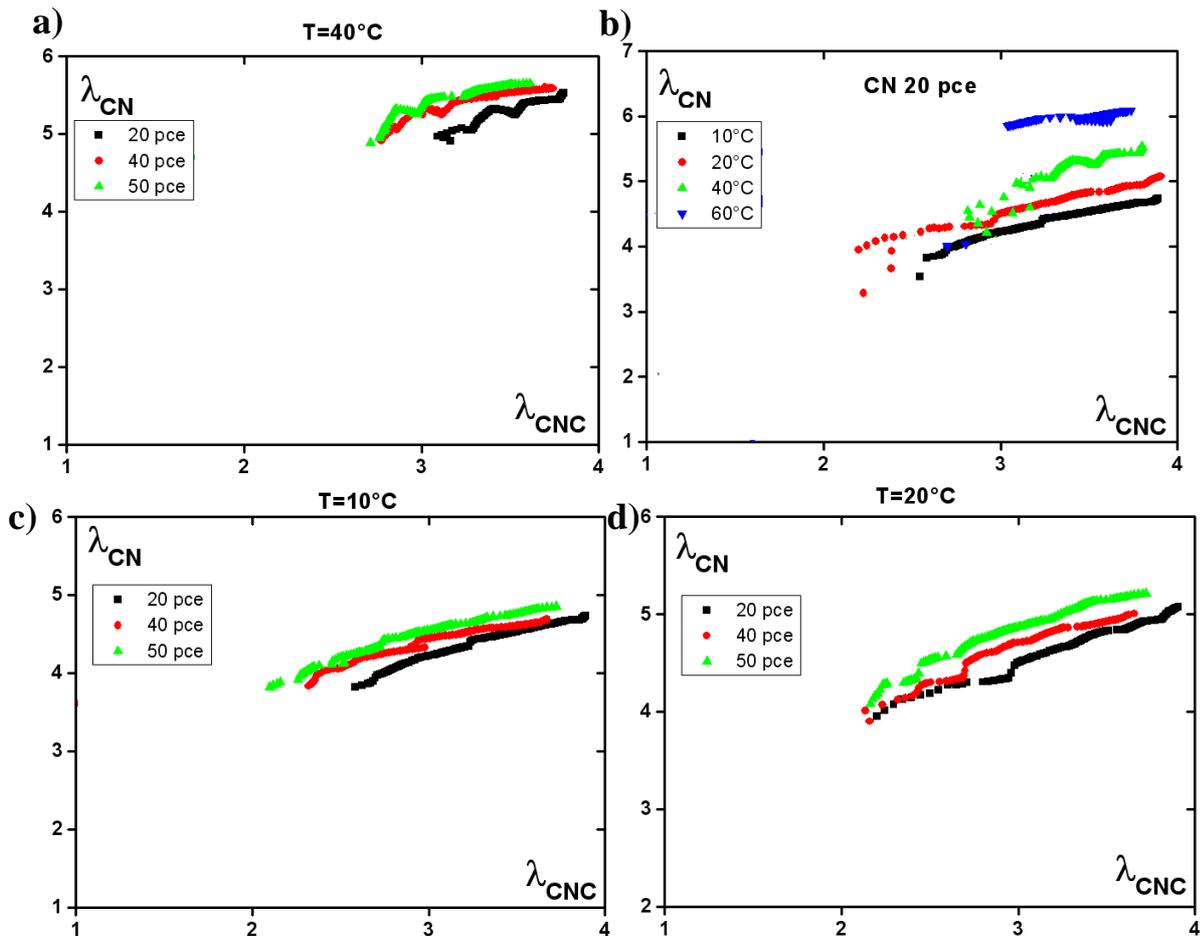


Figure 5-15 : Elongation d'un caoutchouc non chargé, en fonction de l'élongation, pour la même valeur de cristallinité, d'un chargé et ceci pour la partie aller du cycle de traction (cycle cristallin). **a)** Comparaison de l'amplification pour les 3 taux de charges à 40°C, **b)** Comparaison de l'amplification pour le 20 pce à 4 températures différentes, 10°C, 20°C, 40°C et 60°C, **c)** Comparaison de l'amplification pour les 3 taux de charges à 10°C, **d)** Comparaison de l'amplification pour les 3 taux de charges à 20°C.

L'amplification de la cristallinité traduit le même effet que l'amplification mécanique : localement l'étirement des chaînes est accru en présence de charges, ce qui induit une plus forte cristallisation. On note que ce facteur d'amplification déduit de la cristallinité est à peu près constant (λ_{CN} en fonction de λ_{CNC} sont des droites avec la même pente). Cependant il n'est pas proportionnel à l'amplification mécanique, contrairement à ce qu'on aurait pu penser : l'augmentation de la contrainte ne suit pas l'accroissement de la cristallinité. L'amplification dépend peu de la charge (légère diminution de la pente pour les matériaux les plus chargés). Quant à l'effet de la température, il est peu perceptible (de plus à haute température la plage d'élongation où il y a cristallisation est très réduite). Enfin, bien qu'il existe plusieurs régimes de cristallisation lors d'une traction (figure 3.16), on n'observe qu'une seule valeur de l'amplification.

On peut faire de même avec les spectres RMN (cf :Figure 5-20).

Les facteurs d'amplification déterminés à partir de la courbe de traction mécanique et de la courbe de cristallinité ne sont pas du même ordre comme on peut le voir sur le graphique b) Figure 5-16 ci-dessous :

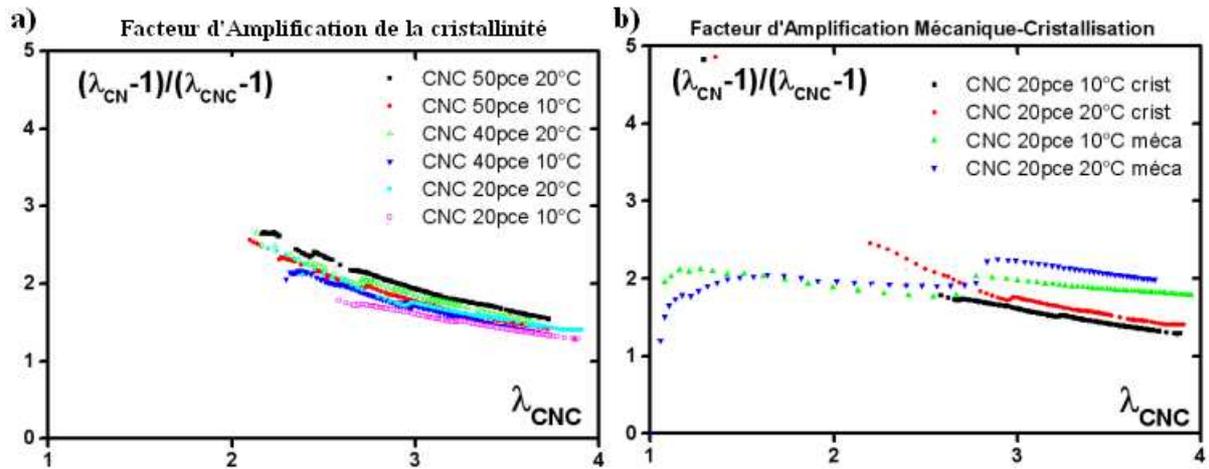


Figure 5-16 : a) Amplification de la cristallinité dans la zone de traction en fonction de l'élongation pour les caoutchoucs chargés à 50pce, 40pce et 20pce à 2 températures (10°C et 20°C). b) Amplification du graphique de cristallinité dans la zone de traction en fonction de l'élongation pour les caoutchoucs chargés à 20pce à 10°C et 20°C, superposé à l'amplification du graphique mécanique dans la zone de traction en fonction de l'élongation pour les caoutchoucs chargés à 20pce aux mêmes températures.

Les amplifications de déformations mécaniques (après cristallisation) tendent vers des valeurs proches de 2 tandis que les amplifications de la cristallinité convergent (au même rythme) vers 1 pour des élongations croissantes (Figure 5-16a), dans les deux cas quels que soient le taux de charge et la température (Figure 5-16 b).

La Figure 5-17 permet de mettre en évidence l'effet de la charge et de la température sur l'amplification, dans chacun des deux régimes décrits plus haut. A petites élongations (avant cristallisation), les amplifications sont très différentes en fonction du taux de charge. Cet écart diminue quand la température augmente (l'amplification passe ainsi de 3.5, à 10°C, à 2.4, à 60°C, pour le 50 pce). Cela peut s'expliquer par une mobilité des chaînes accrue par l'agitation thermique.

L'amplification peut s'expliquer d'une part comme une répartition de la contrainte sur le sous réseau de charge et sur le sous réseau de polymère [10] ; d'autre part elle traduit des élongations locales plus importantes que celle mesurée sur l'échantillon [9]. Dans les deux cas, les valeurs d'amplifications sont de l'ordre de :

$$A \approx \frac{1}{1-\varphi}$$

avec φ la fraction de noir de carbone.

Pour le caoutchouc à 50 pce de noir de carbone ($\varphi=0.33$), on obtient une amplification $A=1,5$ (on obtient $A=1,2$ et $1,4$ pour le 20 pce et 40 pce respectivement) Cette formule est donc en bon accord avec les valeurs expérimentales de la figure5-16a.

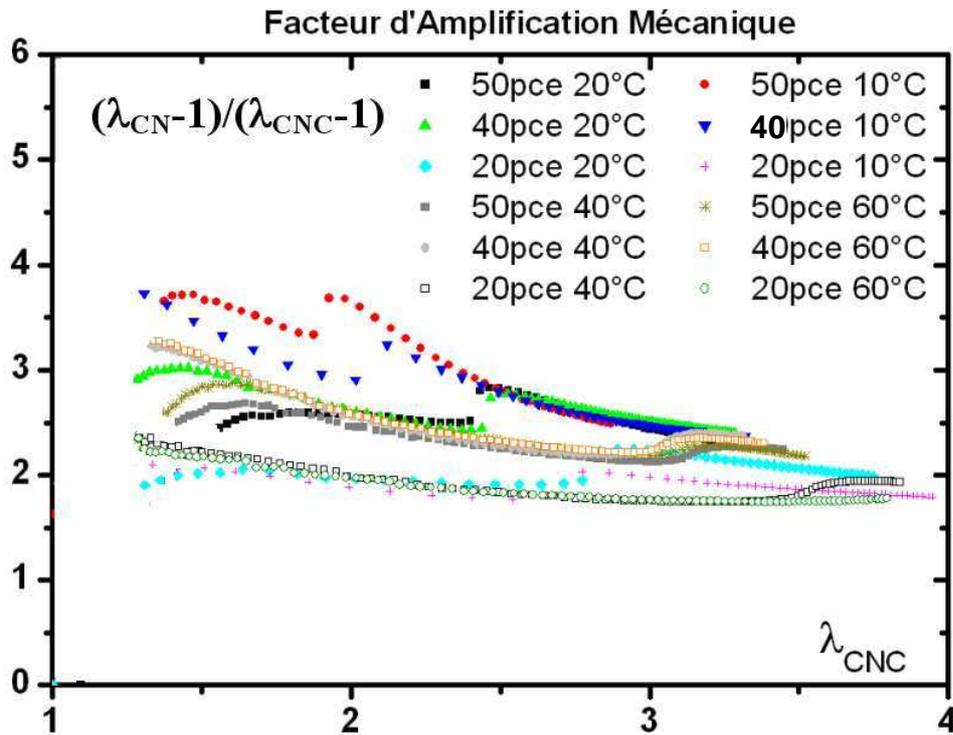


Figure 5-17 : Amplification des déformations tirée des cycles mécaniques dans la zone de traction en fonction de l'élongation pour les caoutchoucs chargés à 20pce, 40pce et 50pce à 10°C et 20°C, 40°C et 60°C.

A grandes élongations les différences entre les divers taux de charges sont minimales, mais les contraintes sont toutes fortement amplifiées par rapport au caoutchouc naturel non chargé. De plus la température ne semble plus avoir qu'un effet limité.

En conclusion, on distingue bien deux régimes d'amplification : un avant et un après cristallisation. A faibles élongations, l'amplification dépend fortement de la charge. En effet les hétérogénéités dans le matériau induites par la présence des charges sont alors très « visibles ». C'est aussi la raison pour laquelle à basse température, ces déformations sont amplifiées par la plus faible mobilité dans le matériau, d'où des variations d'amplification importantes.

Pour estimer plus précisément la valeur de l'amplification, nous avons calculé la dérivée de $\lambda=f(\lambda_{CNC})$ à même contrainte (Figure 5-18).

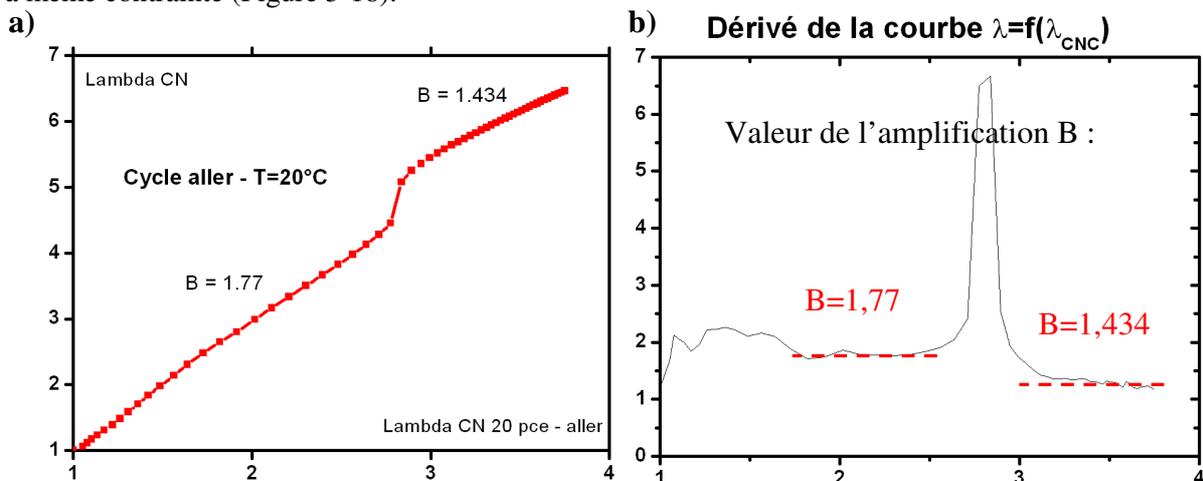
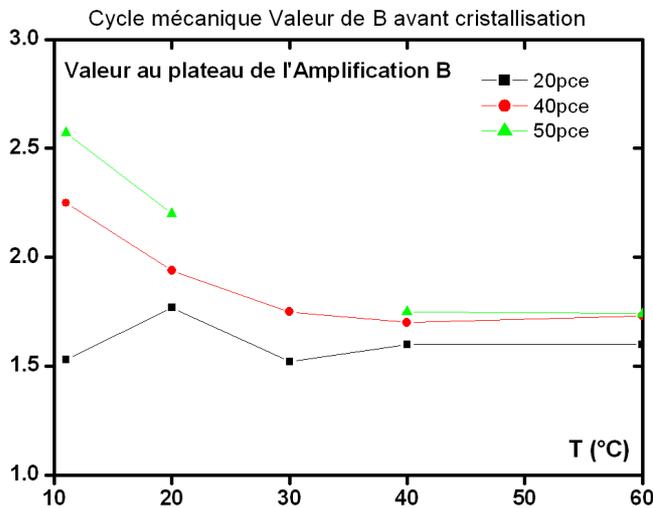


Figure 5-18 : a) Elongation d'un caoutchouc naturel en fonction de l'élongation, pour la même valeur de la contrainte, d'un caoutchouc chargé à 20pce de noir de carbone et ceci pour la partie allée du cycle de traction mécanique (20°C). b) Dérivée de la courbe tracée en a)

A gauche, se trouve la courbe $\lambda=f(\lambda_{CN})$ déduite des courbes de traction mécanique du caoutchouc chargé à 20pce de noir de carbone ($T=20^{\circ}\text{C}$) et à droite la pente de cette courbe. On obtient deux régimes linéaires distincts, en deçà et au-delà de $\lambda=\lambda_{\text{Crist}}$. Les cycles contrainte-déformation se superposent au cycle du caoutchouc non chargé si on fait la transformation $\lambda_{\text{CN}}-1=A(\lambda_{\text{CNC}}-1)$.

Nous avons relevé ces valeurs pour les différents taux de charge et à différentes températures (Figure 5-19). On peut définir l'amplification dérivée B avant cristallisation. On constate que la tendance est la même pour les différents taux de charges. Leur valeur est plus importante à faible température. B varie globalement entre 1,5 et 2,5 et est d'autant plus important que le caoutchouc est chargé.



la même pour les différents taux de charges. Leur valeur est plus importante à faible température. B varie globalement entre 1,5 et 2,5 et est d'autant plus important que le caoutchouc est chargé.

Figure 5-19 : Valeur de B (de l'amplification) avant cristallisation pour les caoutchoucs chargés à 20pce, 40pce et 50pce pour des cycles de tractions ayant lieu à différentes températures.

Le facteur d'amplification peut être aussi calculé par le biais des cycles effectués en RMN. Les valeurs de A trouvées sont plus faibles que celles trouvées pour les cycles mécaniques.

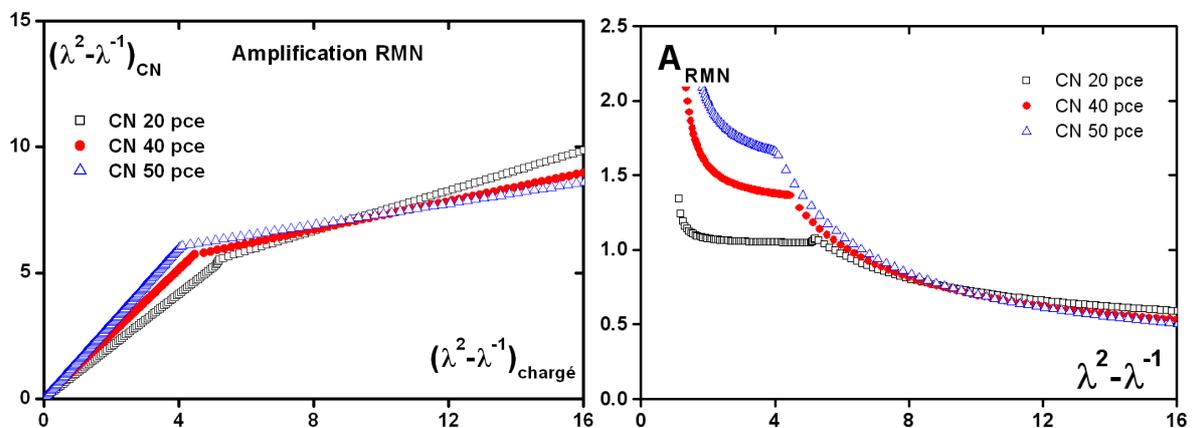


Figure 5-20:(gauche) Elongation d'un caoutchouc non chargé en fonction de l'élongation, pour la même valeur d'écartement quadripolaire, d'un chargé et ceci pour la partie allée du cycle de traction (RMN) Comparaison de l'amplification pour les trois taux de charge à 20°C , **(droite)** Amplification des déformations (RMN) dans la zone de traction en fonction de l'élongation pour les caoutchoucs chargés à 20pce, 40pce et 50pce à 20°C

Conclusion

Il existe un facteur d'amplification pour chacun des deux régimes, un avant et un après cristallisation. Il peut être déterminé par un simple cycle de traction mécanique, ou encore par RMN. Ce facteur d'amplification est dû à la présence des charges, qui sont cause d'hétérogénéités dans le caoutchouc. Il permet de quantifier l'amplification des déformations dans le matériau. Nous avons pu déterminer ce facteur pour les différents taux de charges et sa valeur diffère selon qu'elle est déterminée par le biais de la cristallinité ou du cycle mécanique.

Effet de la charge et la cristallinité

La charge et les cristallites sont des facteurs d'amplification des contraintes dans le matériau. Dans un caoutchouc naturel chargé, il est difficile d'étudier l'un sans l'autre à grande déformation. On peut faire varier la cristallinité qui apparaît sous tension (elle peut être réduite) en augmentant la température à laquelle on effectue l'expérience. Avec la diminution de la cristallinité on s'attend à une augmentation de la force. Car au niveau microscopique lorsque l'on chauffe la cristallinité diminue, et donc les chaînes amorphes sont plus étirées (Figure 5-21).

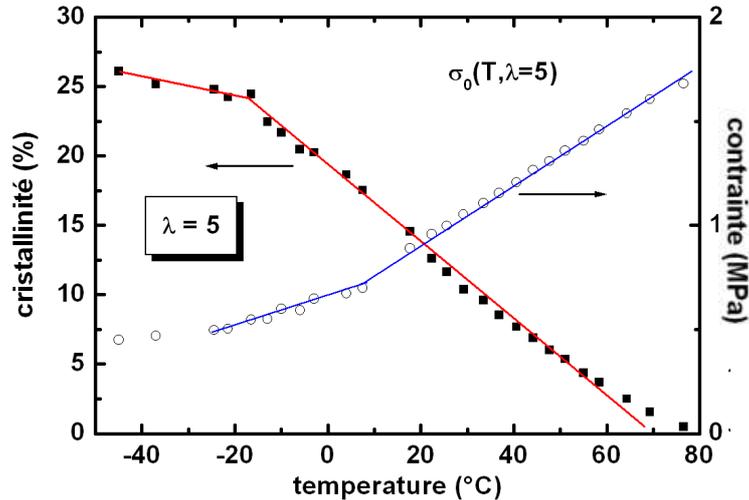


Figure 5-21 : Echantillon de caoutchouc naturel sous extension : 500%. On augmente la température progressivement. Augmentation de la force de rétraction associée à la fusion de la fraction cristalline.

Le cristal est il un facteur d'amplification plus important que la charge, ou est ce l'inverse ?

Il est intéressant de se poser la question de la contribution de la charge et de la cristallinité dans l'amplification. Pour ce faire nous avons fait des cycles de traction mécanique jusqu'à $\lambda=4$, en faisant diminuer la cristallinité à chaque cycle en augmentant la température de 10°C en 10°C . Nous avons relevé les contraintes mesurées à l'extension maximum d'un cycle de traction mécanique étiré jusqu'à 400% à une température donnée pour chaque caoutchouc chargé respectivement avec 0pce, 20pce, 40pce et 50pce de noir de carbone. Nous avons retranscrit ces tensions en fonction de la quantité de charge contenue dans le matériau et de la température à laquelle à été effectuée l'expérience.

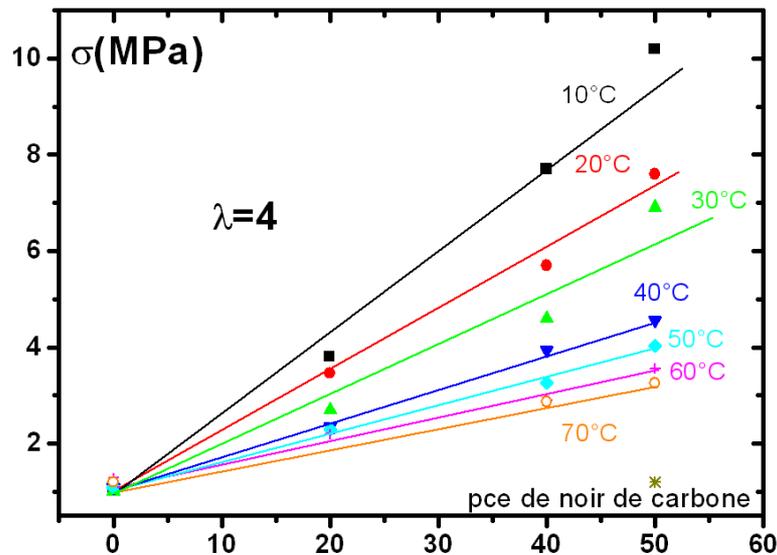


Figure 5-22 : Chaque point correspond à la force mesurée à l'extension maximum d'un cycle de traction mécanique à 400%. Pour des caoutchoucs chargés à 0pce, 20pce, 40pce et 50pce, aux températures indiquées.

La contrainte nominale (à λ et T constants) du matériau est proportionnelle à la quantité de charge que contient le caoutchouc. L'intersection des droites se fait à 1 Mpa. A 70°C les caoutchoucs sont tous non cristallins. La pente de la droite à 70°C ($d\sigma/dc=0,04\text{MPa}$) traduit l'amplification due uniquement à la charge. A 10°C le caoutchouc cristallise à hauteur d'environ 10% (Figure 5-6). La pente de la droite à 10°C ($d\sigma/dc=0,18\text{MPa}$) traduit ici l'amplification due à la charge et à la cristallisation à la cristallisation. La pente à 10°C est très supérieure à celle à 70°C, cela signifie que l'amplification due à la cristallinité est supérieure à l'amplification due à la charge dans le caoutchouc. Il faut ajouter à cela que le 40pce et le 50pce cristallisent à peu près autant l'un que l'autre, or sur le graphe on voit bien que les forces sont supérieures dans le 50pce. La cristallisation se répartit donc probablement différemment dans les deux matériaux.

Conclusion :

Dans notre gamme de matériaux la cristallinité a un effet d'amplification supérieur à celui de la charge. Quand on augmente la température, on favorise la mobilité des chaînes (effet prédit par Flory), il y a augmentation de la force de rétraction associée à la fusion de la fraction cristalline. Dans les caoutchoucs (chargés et non chargés) les cristallites jouent le rôle de charges (réticulantes) renforçantes, d'autant plus renforçantes que la température est basse (puisque le nombre de cristallites croit lorsque la température baisse).

Température de fusion

Le caoutchouc naturel cristallise à -10°C quand il est détendu. A température ambiante il ne cristallise pas à moins d'être sous tension. La température de début de cristallisation varie avec l'élongation et le type d'élastomère. Plusieurs auteurs ont cherché à déterminer l'influence de la température sur les cycles de traction [11][12].

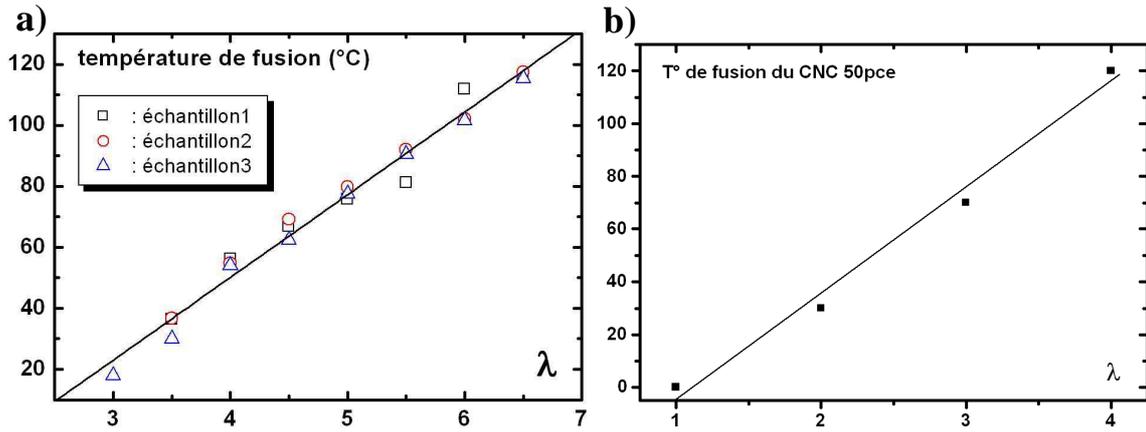


Figure 5-23 : Un point représente la température de fusion de l'échantillons à une extension **a)** du caoutchouc naturel. **b)** du caoutchouc naturel chargé (CNC) avec 50pce de noir de carbone. Il y a augmentation de la température de fusion avec le taux d'extension.

Dans l'expérience illustrée Figure 5-23, il s'agit d'une mise sous tension statique d'un caoutchouc. On augmente ensuite la température jusqu'à fusion totale des cristallites. Plus le caoutchouc est étiré et plus la température de fusion est élevée. Dans la thèse qui a précédé ce travail, il a été constaté que la température de fusion des cristallites dans le caoutchouc naturel croît linéairement avec le taux d'extension (Figure 5-23a) (ce que d'autres auteurs ont montré). C'est également le cas pour le caoutchouc chargé(Figure 5-23b).

Lorsqu'on trace la cristallinité en fonction de la température, le résultat est plus remarquable. Dans le caoutchouc naturel, la cristallinité diminue linéairement quand la température augmente. Par contre ce n'est pas le cas pour les caoutchoucs chargés, qui présentent d'abord une diminution linéaire de la cristallinité avec la température, puis un plateau (plus long quand la traction est plus importante) pour enfin rediminuer jusqu'à disparition des cristallites (Figure 5-24).

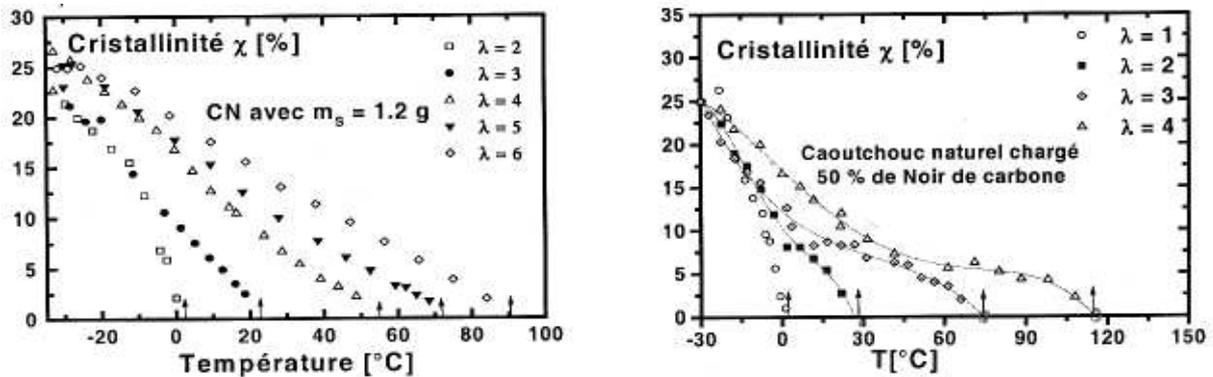


Figure 5-24 : Un point représente la cristallinité maximum lors d'une traction statique, à une température donnée, **b)** sur des caoutchoucs chargés à 50pce, étiré à $\lambda \in [1,4]$ ou **a)** sur un caoutchouc naturel étiré à $\lambda \in [2,6]$.

Cela peut être dû :

- à la présence des charges qui créent des hétérogénéités dans le caoutchouc. Si cette hypothèse est vraie, il y a plusieurs tailles de cristallites dans le matériau et les plus grandes fondent à température plus élevée. Le plateau devrait donc être plus allongé pour un caoutchouc plus chargé en noir de carbone si l'hétérogénéité du matériau croît avec la concentration de charges.

- au fait qu'il y a dans le caoutchouc chargé des zones ayant des rapports d'extension plus élevées que le λ macroscopique. De ce fait il y a une distribution de températures de fusion T_m .

Nous avons mesuré la cristallinité maximum en fonction de la température comme précédemment, mais cette fois lors de cycles de tractions mécaniques, étirés à la vitesse $v=2\text{mm/min}$. Cette expérience a été effectuée à des températures comprises entre 0°C et 100°C (tous les 10°C), sur des caoutchoucs chargés, avec 20pce de noir de carbone, 40pce ou 50pce, et étirés à 400%. Cela nous permet de les comparer les caoutchoucs chargés entre eux, mais pas de déterminer leur température de fusion en extrapolant jusqu'à cristallinité nulle (comme nous pouvions le faire quand l'expérience est à l'équilibre Figure 5-24), car le système n'est pas à l'équilibre. Nous avons fait cette même expérience dans les mêmes conditions sur le caoutchouc naturel, mais étiré à 700%, car à 400% la cristallinité est pour ainsi dire inexistante.

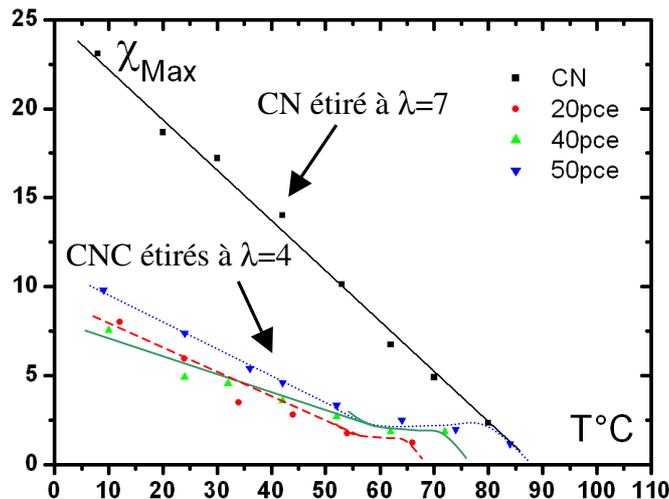


Figure 5-25 : Un point représente la cristallinité maximum lors d'un cycle de traction mécanique, à la vitesse $v=2\text{mm/min}$, à une température donnée, sur des caoutchoucs chargés (à 20pce, 40pce ou 50pce) étirés à $\lambda=4$ ou sur un caoutchouc naturel étiré à $\lambda=7$.

Notons tout d'abord que la cristallinité que nous obtenons est plus basse que celle obtenue dans la Figure 5-24 : ce qui semble normal car, lors d'un cycle dynamique, le caoutchouc n'a pas le temps de cristalliser autant qu'il peut le faire lorsqu'il reste étiré de façon statique. Par ailleurs on constate que cet effet de « plateau » est présent chez tous les caoutchoucs chargés, et ce quelle que soit la quantité de charge ajoutée au caoutchouc. Par contre « le plateau », comme on s'y attendait, est plus long pour le caoutchouc le plus chargé.

Deux explications sont possibles :

- Comme précédemment cet effet est expliqué par la présence d'hétérogénéités dans les chargés. Dans le CNC 50pce, étiré à $\lambda=4$, les chaînes ont en moyenne des extensions locales telles que $(\lambda_{\text{local}}-1)=A(\lambda-1)$ avec $A\approx 1,7$ pour $\lambda=4$ et $\lambda_{\text{local}}=6$. Ce qui donne d'après la Figure 5-23 une température de fusion proche de $T_m=100^\circ\text{C}$. La température extrapolée pour $\chi=0$ Figure 5-25 est de 90°C (soit $\lambda_{\text{local}}=5,5$).
- Plus le caoutchouc est chargé, plus il est susceptible de contenir une large dispersion de taille de cristallites. La température de fusion serait donc moindre quand le matériau est moins chargé, car il contiendrait de moins grandes cristallites. La cristallinité disparaît à 68°C pour le 20pce, à 75°C pour le 40pce et à 87°C pour le 50pce. Alors que le caoutchouc chargé avec 50pce de noir de carbone fusionnait à 115°C dans le cadre d'une traction statique, étiré à $\lambda=4$ (Figure 5-24), la fusion Figure 5-25, se produit à 87°C en traction dynamique. Si la vitesse de

traction du cycle était plus rapide, la cristallisation serait moins importante (pour des raisons cinétiques), la fusion se ferait alors sans doute à plus basse température encore (ici la vitesse de traction est très lente comparé par exemple à la rotation d'un pneu).

Conclusion :

Le taux de cristallisation au point maximum d'un cycle mécanique de traction dynamique est inférieur celui obtenu pour une même élongation lors d'une traction statique. Pour les chargés en déformation statique ou dynamique, la température de fusion des cristallites n'est pas linéaire avec T, pour les chargés. On observe un effet de « plateau » pour les trois taux de charges, causé sans doute par des hétérogénéités dues à la présence des charges, qui engendreraient l'apparition de plusieurs types ou tailles de cristallites. (la température de fusion croit avec la taille des cristallites). Dans cette hypothèse il y aurait dans les chargés, par suite de l'hétérogénéité de structure, une hétérogénéité des déformations, ce qui conduirait à une double population de cristallites (de morphologies différentes).

5.4 Relation entre l'hystérésis et la présence de cristallites, énergies mises en jeu

Un autre moyen de renforcer le caoutchouc est l'insertion de charges de noir de carbone, avec des fractions volumiques relativement élevées. On considère ici quatre types d'échantillons, chargés respectivement avec 0, 20, 40 et 50 pce de noir de carbone. Nous cherchons à quantifier le « pouvoir » renforçant des charges, et le comparer avec le "réticulant" soufre. Nous voulons déterminer si la charge agit comme un nœud de réticulation (les ponts soufre, les enchevêtrements) et quel est son effet sur la cristallisation. Comme pour le caoutchouc naturel (§ 1.4.2), nous montrerons le renforcement du polymère par la cristallisation puis, par le calcul des l'énergies mises en jeu au cours d'une traction, nous mettrons en évidence l'effet de la relaxation des chaînes.

Aire d'hystérèse

Contribution visco-élastique

La partie de l'énergie qui est perdue au cours du cycle par viscoélasticité dépend beaucoup du taux de charge dans le matériau. Freakley [13] interprète une augmentation initiale de la viscosité par les interactions charges-chaînes. Ensuite la diminution de la viscosité surviendrait du fait de la désagglomération des agrégats de noirs au cours de la traction, ainsi que de la réduction de la longueur des chaînes (effet réticulant des charges).

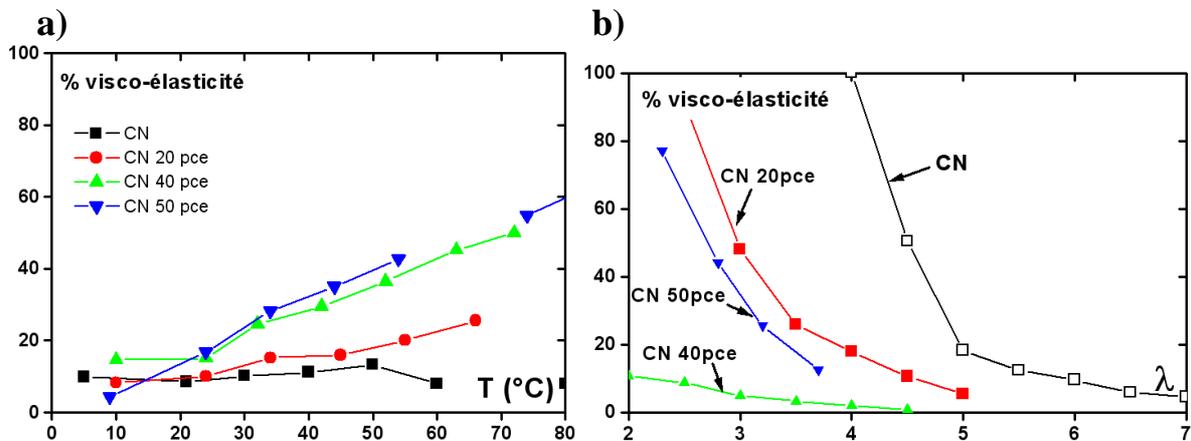


Figure 5-26 : a) Fraction de l'énergie viscoélastique sur hystérèse mécanique totale, en fonction de la température. (cycles à $\lambda_{max}=4$) b) Fraction de l'énergie viscoélastique sur hystérèse totale pour les quatre taux de charges dans le caoutchouc naturel pour des élongations maximales croissantes

On pourrait penser que plus la fraction de charge augmente, plus les pertes sont faibles car le matériau est plus rigide (Figure 5-26 droite). Les chaînes ont moins de degrés de liberté et les frottements sont donc moins importants. Sur la Figure 5-27, on montre seulement le rapport $H_{\text{visc}}/H_{\text{total}}$, et non une valeur de H_{visc} . On voit que la correction à apporter est relativement faible à forte élongation (moins de 10% de l'hystérèse totale). A faible élongation la viscoélasticité peut atteindre 80% de l'aire totale du cycle. La Figure 5-26 nous montre que la fraction de l'énergie viscoélastique sur hystérèse totale est constante pour le caoutchouc naturel, mais que ce rapport croit avec l'augmentation de la température et du taux de charge.

Si nous traçons l'énergie visco-élastique $H_{v.e}$ (J/cm^3) en fonction de la température, on obtient la Figure 5-27. Les pertes viscoélastiques diminuent linéairement avec la température (et la cristallinité comme on l'a vu dans le chapitre du caoutchouc naturel standard contenant 1,2g de soufre). A partir de 60°C quand les caoutchoucs chargés ne cristallisent presque plus, la contribution viscoélastique est presque nulle. A faible température, les frottements inter-chaînes sont plus importants.

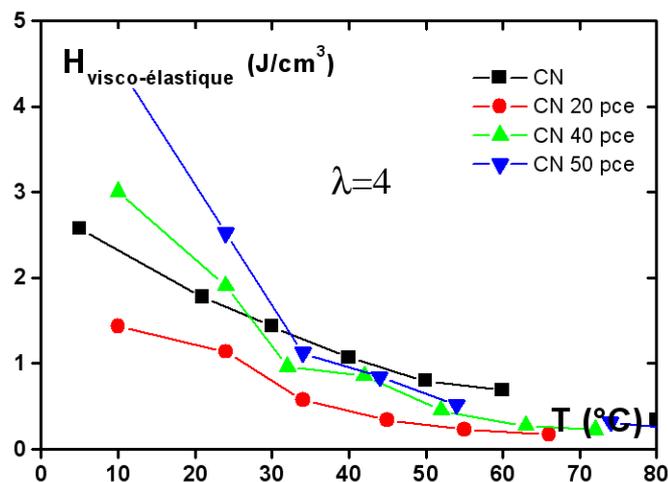


Figure 5-27: énergie visco-élastique $H_{v.e}$ (J/cm^3) pour le CN 1,2g ($\lambda=7$), CNC ($\lambda=4$) 20pce, 40pce, et 50pce de noir de carbone pour 100g de caoutchouc en fonction de la température.

On voit ici que la viscoélasticité est plus importante dans le caoutchouc le plus chargé en noir de carbone à faible température. Avec l'augmentation de la température l'importance des aires viscoélastiques dans le cycle s'inversent. Le CN devient dès 40°C autant ou plus visqueux que les CNC.

Aire d'hystérèse et cristallinité

Nous cherchons ensuite à déterminer l'effet des charges sur les propriétés mécaniques du caoutchouc : sa résistance à la rupture, le module d'Young, etc ...

On trace l'aire mécanique en fonction de la cristallinité maximum (à différentes températures). L'hystérèse, qui mesure la résistance du matériau, varie linéairement en fonction de la cristallinité maximale atteinte au cours du cycle mécanique. Cette dissipation augmente avec le taux de charge.

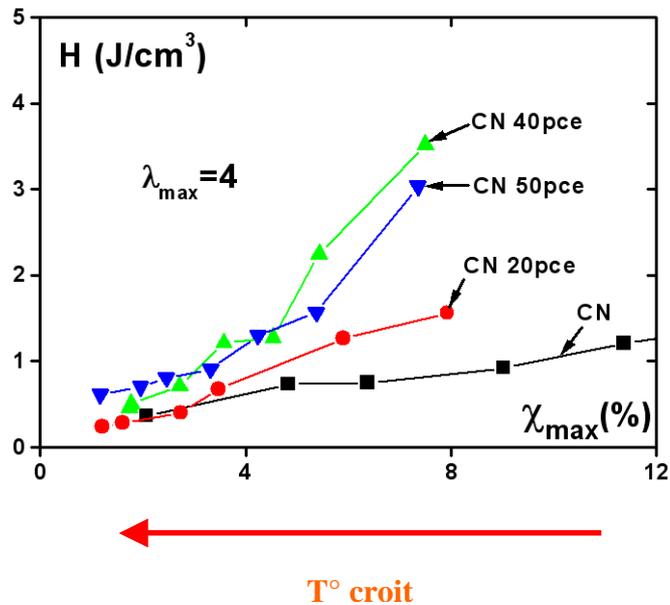


Figure 5-28 : hystérèse mécanique en fonction du taux de cristallinité maximum et de la température. Comparaison du caoutchouc naturel chargé contenant 20pce de noir de carbone, 40pce, et 50pce ($\lambda=4$). Les cycles ont été fait à même températures et même vitesse pour les trois matériaux.

On ne voit pas comme pour le CN non chargé de point d'inflexion sur les courbes. La charge permet de renforcer le caoutchouc, car l'aire de l'hystérésis est plus importante pour les caoutchoucs les plus chargés. Les contraintes supportées sont plus élevée même si leur extensibilité est limitée. Le 40 et le 50 pce présentent des courbes caractéristiques très similaires, car la fraction volumique de charge diffère très peu.

Relation phénoménologique aire de l'hystérèse-cristallinité

Nous allons calculer comme dans le chapitre 3, la valeur de l'énergie dissipée par le système par cristallite apparu. Nous connaissons le travail à fournir au cours d'un cycle de traction (taille de l'aire de l'hystérésis), le pourcentage de cristallinité et la taille d'une cristallite (grâce aux rayons X), on peut donc imaginer calculer la contribution d'une cristallite à l'énergie dissipée $H_{méca}$ (aire totale) au cour d'un cycle : voire équation 3.9. L'énergie dissipée au cours d'un cycle, ramenée à une cristallite (c'est-à-dire divisée par le nombre de cristallites dans l'échantillon) (Figure 5-29) est la même pour les caoutchoucs chargés que pour le caoutchouc naturel non chargé, sur toute la gamme de températures. Ce calcul tient compte du fait que les cristallites ont une taille plus réduite dans les chargés que dans les non-chargés ; pour une même fraction volumique χ , ils sont plus nombreux.

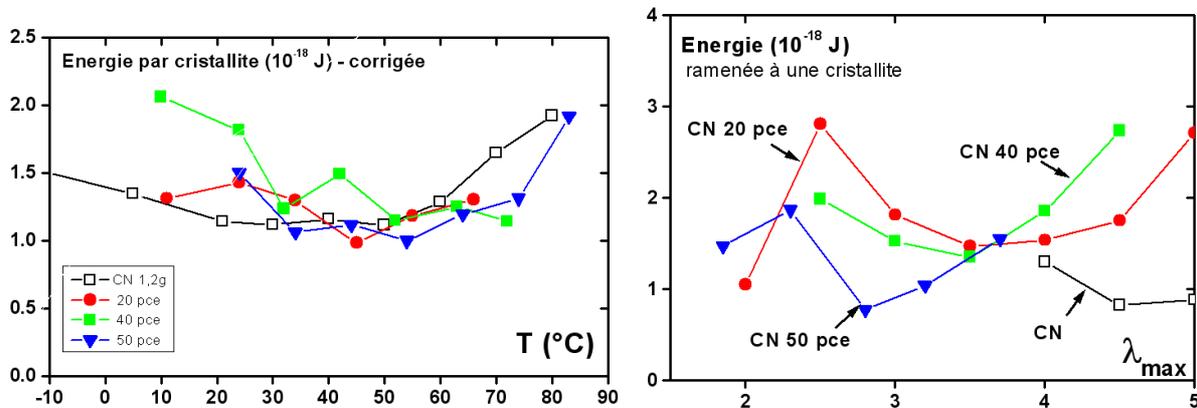


Figure 5-29 : (à gauche) Energie dissipée, ramenée à une cristallite au cours d'un cycle dans le caoutchouc naturel contenant 0, 20pce, 40pce et 50pce de noir de carbone, en fonction de la température. (CNC $\lambda_{max}=4$ et CN $\lambda_{max}=7$), (à droite) en fonction de l'élongation maximale λ_{max} à température ambiante.

Ce calcul confirme l'idée que l'hystérésis dépend essentiellement de la densité en cristallites dans le polymère, car l'énergie dissipée ramenée à une cristallite est constante (en fonction du taux de charge, de la température). Pour l'énergie dissipée par cristallite en fonction l'élongation, les valeurs sont beaucoup plus dispersées que dans les non chargés.

Conclusion :

L'énergie dissipée par les CNC au cours d'un cycle est composé de :

- La visco-élasticité qui représente entre 10 et 40% des pertes d'énergie (les cycles mécaniques ne vont pas à très fortes extensions, d'où l'importance de la viscoélasticité). Elle est plus importante pour les matériaux les plus chargés à faible température ($T < 40^{\circ}\text{C}$) au delà les viscoélasticité deviennent plus similaires pour les CNC et le CN.
- Le reste de l'hystérésis mécanique semble être attribuable à la quantité de cristallites qui apparaît dans le caoutchouc. L'énergie ramenée à une cristallite dépend peu de la température, ou du taux de réticulation. (il y a plus de cristallites plus petites dans un matériau plus réticulé pour une même aire hysteretique).

L'ajout de charge permet au polymère d'accroître sa résistance à la tension.

Nous allons à présent chercher la contribution que représente l'énergie élastique des chaînes.

5.4.1 Energies mises en jeu au cours de la traction

Comme pour le caoutchouc naturel standard, nous cherchons à évaluer les énergies des principaux phénomènes survenant au cours d'une traction :

- le travail mécanique fourni par l'opérateur U (l'aire sous la courbe de traction)
- l'énergie élastique des chaînes amorphes du polymère $E_{\text{élast}}$
- l'énergie nécessaire pour former les cristallites, E_{crist} , qui s'équilibre avec le gain d'entropie des chaînes amorphes qui relaxent.

Durcissement par cristallisation

Pour calculer l'énergie élastique, il faut définir l'élongation locale que subissent réellement les chaînes. Nous y avons accès grâce à la RMN, comme cela a été montré dans le chapitre3, figure 3.25 (c'est-à-dire prendre en compte la relaxation induite par la cristallisation). D'autre part il faut évaluer le module dynamique k^* de ces chaînes (équation 3.13). Lui aussi dépend de la cristallinité du matériau.

L'analyse des spectres RMN (Figure 5-10) nous a permis (le calcul n'est pas détaillé ici, il l'a été pour le CN et les CN avec différents taux de réticulation chapitre4 §1.3.3) d'estimer l'élongation locale des chaînes, qui est a priori plus petite que l'élongation macroscopique imposée à l'échantillon. La matrice polymère est sans doute moins homogène pour les matériaux chargés que pour le caoutchoucs non chargés, ce qui doit induire des variations de tensions locales des chaînes plus importantes. Une fois le λ_{local} déterminé (Figure 5-37), nous avons cherché le lien entre durcissement et les charges. Le renforcement de la matrice (des chaînes amorphes dans le matériau non-cristallisé ou semi-cristallisé) est estimé grâce au calcul du module dynamique k^* lors de la phase de traction du cycle. k^* , a été défini de la même manière que pour le caoutchouc naturel, avec le modèle de Flory et Kuhn (équation 3.13).

Etudions les variations du module dynamique k^* au cours d'une traction mécanique pour les trois matériaux chargés, en fonction de l'élongation et de la cristallinité : (le module de la partie amorphe, varie peu avec le taux de charge).

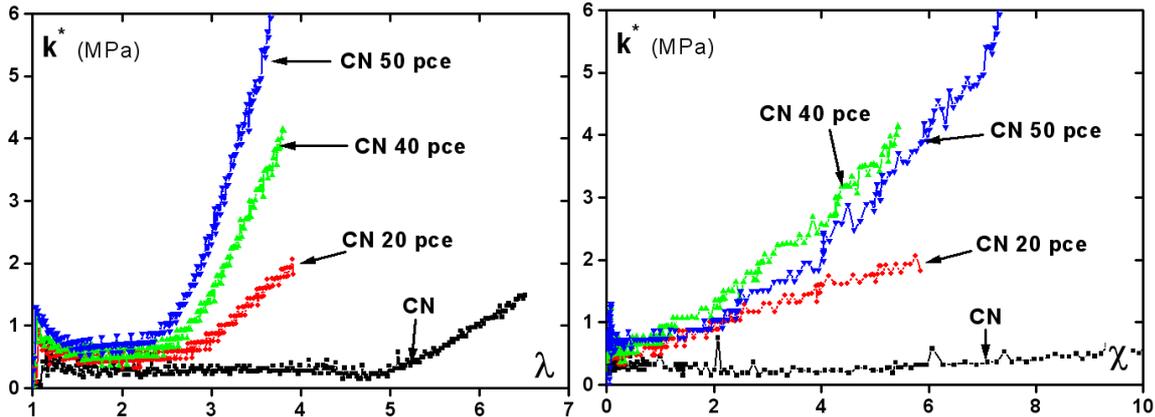


Figure 5-30 : module dynamique k^* : (à gauche) en fonction de l'élongation macroscopique au cours d'une traction ; (à droite) : en fonction de la cristallinité χ au cours de cette même traction

Comme on le voit sur la Figure 5-30, aux petites élongations (avant cristallisation, soit $\lambda < 2$), le module croît en fonction du taux de charge de manière linéaire (aux petites élongations : $\lambda_{local} = \lambda_{macro}$). Dans cette zone, l'élasticité est presque constante et est proportionnelle au taux de charge. Lors de la cristallisation, le module du polymère augmente très fortement quand le caoutchouc contient beaucoup de charges. La dépendance de k avec χ est plus forte pour 50pce que pour 20pce : la charge renforce l'effet de durcissement de la cristallisation ou, inversement, l'apparition des cristallites décuple l'effet des charges. A partir du moment où le matériau cristallise, plus le matériau est chargé, moins le module k^* croît de façon linéaire. Cela est sans doute dû à l'augmentation des inhomogénéités dans la matrice avec l'augmentation de la masse en charge.

Contrainte et énergie élastiques

Après détermination des valeurs de λ_{local} (à partir des cycles RMN) et de k^* , il est possible de calculer la contrainte élastique de la phase amorphe du caoutchouc d'après la formule de Flory et Kuhn [14] :

$$\sigma_{vraie} \approx k^* \left(\lambda_{local}^2 - \frac{1}{\lambda_{local}} \right) \text{ et } E_{él} = V \int k^* \left(\lambda_{local}^2 - \lambda_{local}^{-1} \right) d(\lambda)$$

On part des hypothèses suivantes :

- $\lambda_{local} = \lambda_{macro}$ quand le matériau n'est pas encore cristallisé.
- On extrait $\lambda_{local} = f(\lambda_{macro})$ grâce aux spectres RMN
- le module dynamique k^* est pris constant avant cristallisation et augmentant linéairement avec χ lors de la cristallisation

Evaluons les énergies élastiques (dans la partie amorphe) pour les différents matériaux :

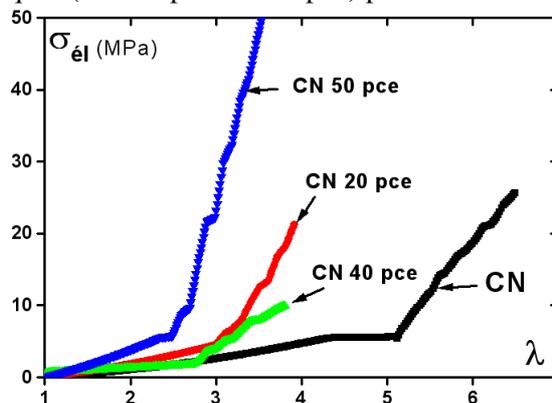


Figure 5-31 : Force élastique calculée en fonction de l'élongation

Sur la Figure 5-31, on observe que la contrainte due à l'élasticité des chaînes augmente avec le taux de charge. Comme observé expérimentalement lors d'un cycle mécanique, ici il n'y a pas de plateau de relaxation apparent, et le durcissement dû à la cristallisation est de plus en plus prononcé avec l'accroissement de la concentration en charge. L'effet de la charge est encore plus grand quand le matériau a cristallisé (grandes elongations).

Pour le calcul de l'énergie élastique on tient compte de la relaxation et du durcissement. Quand le taux de charge augmente la relaxation est plus importante (spectres RMN) mais le durcissement augmente aussi .

A petites elongations, l'effet de la charge sur l'élasticité du matériau amorphe est linéaire avec de la fraction massique de noir de carbone (théorie prédite pour les petites elongations, vraie tant que le polymère n'a pas commencé à cristalliser). Au delà, il est difficile de tirer des conclusions car le nombre de points de mesure par cycle est faible (spectres RMN).

Contrairement aux ponts soufre qui ne lient que peu de chaînes ensemble, les particules de noir de carbone sont des nœuds de réticulation où peuvent se greffer un grand nombre de chaînes. Il y a une large distribution de taille et de surface spécifique des charges dans le matériau. Leur fonctionnalité (nombre de chaînes connectées par nœud) peut être très variable. Les particules se rapprochent au cours du cycle, se réorganisent, leur capacité de renforcement est donc peu évidente à estimer.

Energie mécanique totale

L'énergie mécanique totale $U(\lambda)$ apportée par l'opérateur au système pour effectuer la traction (travail au cours de la traction) : se calcule comme cela a été expliqué dans le chapitre 3 (équation 3.17) :

$$U(\lambda) = \int_1^\lambda \sigma(l) S \cdot d(l) = V \int_1^\lambda \sigma(\lambda) \cdot d(\lambda)$$

où V est le volume de l'échantillon.

On a vu pour le caoutchouc naturel que le travail à fournir pour la traction dépendait très peu de la température. Voyons ce qu'il en est pour les caoutchoucs chargés :

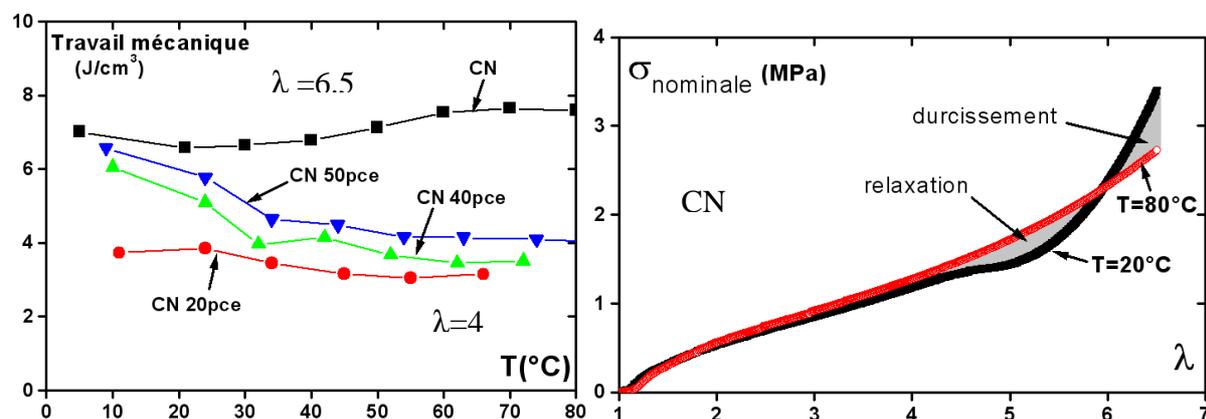


Figure 5-32 : à gauche : travail mécanique fourni au cours d'une traction à 400% à diverses températures pour le CN et les CNC à 20pce, 40pce et 50pce de noir de carbone ; à droite : courbes de traction mécanique du CN à T=20°C et 80°C (rouge) (et la différence entre ces deux courbes).

Lorsque la température croît, le travail fourni $U(\lambda_{max})$ est presque constant. Il augmente très faiblement pour le caoutchouc naturel et diminue faiblement pour les chargés, alors que la cristallinité maximale diminue. Il faut donc fournir autant d'énergie pour tirer un échantillon étiré à $\lambda=4$ à 20°C qu'à 80°C pour un même matériau! Le travail à fournir pour effectuer une traction identique est plus importante pour les caoutchoucs les plus chargés que pour les moins chargés. Quand la température augmente: la viscosité diminue et donc les pertes visco-élastiques sont moindres. Par ailleurs la cristallisation

diminue, et les chaînes relaxent moins (elles sont soumises à l'extension λ_{macro}) : les deux effets se compensent. La cristallisation induit la relaxation (c'est un effet entropique) mais aussi l'augmentation du module k^* , ce qui explique que les deux phénomènes soient corrélés.

Conclusion :

L'effet de l'ajout de noir de carbone est un renforcement notable des qualités mécaniques du caoutchouc. Le module d'Young, le module dynamique k^* et l'aire d'hystérèse augmentent avec le taux de charge. De plus cela augmente l'effet de durcissement induit par les cristallites, à grande élongation. L'énergie dissipée rapportée à une cristallite est constante, la taille de ces cristallites diminue avec la charge : la morphologie des cristallites s'adapte donc pour supporter le plus de contrainte possible avant rupture. Pour finir, le travail à fournir pour une traction augmente avec le taux de charge.

5.5 Réticulés et chargés

Dans ce paragraphe nous comparerons qualitativement et quantitativement les effets du soufre, du noir de carbone et des cristallites sur les propriétés mécaniques du caoutchouc, au repos et sous traction. Nous montrerons que la présence de soufre ou de particules de noir de carbone dans la matrice polymère crée un réseau de nœuds qui modifie la répartition de la contrainte dans le matériau. Ainsi certaines chaînes sont très étirées localement même à faible taux d'extension macroscopique. Il faut définir une extension locale pour décrire l'effet de ces réticulants sur la contrainte globale.

5.5.1 Elongation locale

Mullins et Tobins [15] ont proposé une expression de la déformation effective locale $\varepsilon = \lambda - 1$ en fonction du taux de charge (sur le modèle de l'équation de Guth et Gold) :

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1 + a\varphi + b\varphi^2)$$

où $\varepsilon_0 = \lambda_0 - 1$ est la déformation macroscopique, φ est la fraction volumique de charge de noir de carbone, et a et b des constantes.

Bueche [9], suggère l'expression suivante :

$$\lambda_{\text{local}} = \frac{\lambda - \varphi}{1 - \varphi} \text{ où le dénominateur s'explique par le fait que la fraction de polymère diminue quand}$$

on introduit plus de charge, ce qui n'est pas le cas avec le soufre.

Bien sûr l'effet de ces adjuvants sur la contrainte dépend de la fonctionnalité des nœuds créés par l'ajout de soufre ou de noir, autrement dit le nombre de liaisons effectives créées avec les chaînes.

Dans ce chapitre (méthode Figure 5-13) nous avons comparé l'amplification A (déterminé par le biais des cycles mécaniques) pour les CNC chargés et pour les CN contenant différents taux de réticulant. L'amplification A aux faibles déformations est la pente des courbes $(\lambda - 1) = f(\lambda_0 - 1)$. λ et λ_0 étant les élongations des CNC et CN conduisant à une même valeur de σ . Pour les non chargés on utilise la même procédure, on compare λ du réticulé (0,8g et 2g de soufre) à λ_0 du réticulé 1,2g de soufre. La grandeur A est proportionnelle au taux de soufre et au taux de charge, ce qui est cohérent avec les deux modèles exposés. Il est intéressant de se demander lequel du noir ou du réticulant a un facteur d'amplification plus important, comparons-les :

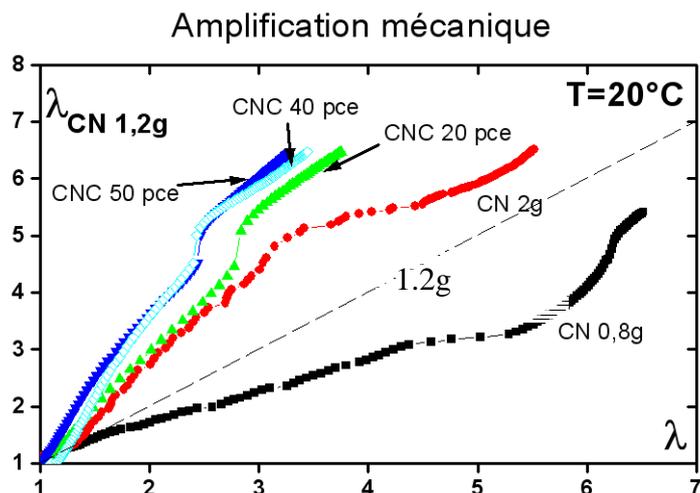


Figure 5-33 : Comparaison des amplifications : Elongation d'un caoutchouc non chargé (1,2g) en fonction de l'élongation, pour la même valeur de la force, d'un chargé ou d'un réticulé et ceci pour la partie allée du cycle de traction mécanique, à 20°C (pour le 20pce, le 40 pce, le 50pce et les caoutchoucs naturels non chargés réticulés avec 0,8g , 1,2g en pointillés et 2g de soufre).

L'amplification est plus importante pour le caoutchouc chargé (Figure 5-33) que pour les non chargés. Même le plus faiblement chargé (20pce : soit 16% de charge de noir) a un facteur d'amplification supérieur au caoutchouc le plus réticulé (2g : 2% de soufre). Il est notable aussi que la différence d'amplification soit si faible entre (20pce et 50pce : soit 16g et 33g pour 100g de caoutchouc), alors qu'elle est si importante entre le 0,8g et le 2g de soufre (différence de 1,2g pour 100g de caoutchouc).

La différence d'amplification est plus visible encore sur la figure Figure 5-34, représentant le facteur d'amplification A en fonction de l'extension. Nous avons mis sur le même graphique les chargés (1,2g de soufre) et les caoutchoucs naturels contenant différents taux de réticulant (0,8g; 1,2g et 2g de soufre), afin de comparer la modification du module induite par l'ajout de ces deux adjuvants.

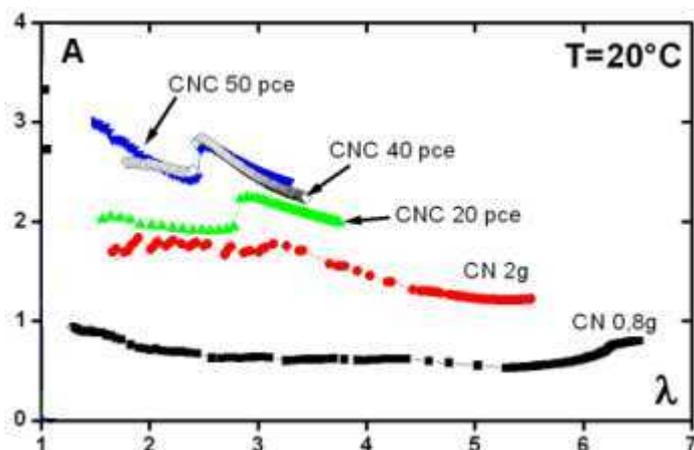


Figure 5-34 : Comparaison des amplifications mécaniques dans la zone de traction en fonction de l'élongation pour les caoutchoucs chargés à 20pce, 40pce et 50pce et les caoutchoucs naturels non chargés réticulés avec 0,8g et 2g de soufre, à 20°C .

Les caoutchoucs non chargés convergent vers une amplification de valeur $A=1$ après cristallisation alors que les chargés convergent vers $A=2$. L'amplification est plus importante avant qu'après cristallisation lors du cycle mécanique.

5.5.2 Aire d'hystérésis

Nous avons repris les résultats des études menées dans les paragraphes précédents pour comparer l'action du soufre et du noir de carbone sur la matrice polymère.

Le renforcement par l'ajout de particules dans le caoutchouc se manifeste de manière macroscopique en premier lieu par une augmentation de la taille de l'hystérèse mécanique (H) (Figure 5-35). L'aire est liée aux propriétés de résistance à la fatigue du matériau. Elle mesure sa capacité à dissiper l'énergie de traction sans déformations irréversibles. On constate que cette augmentation n'est pas linéaire en fonction du pourcentage en masse de soufre ou de noir de carbone ajouté.

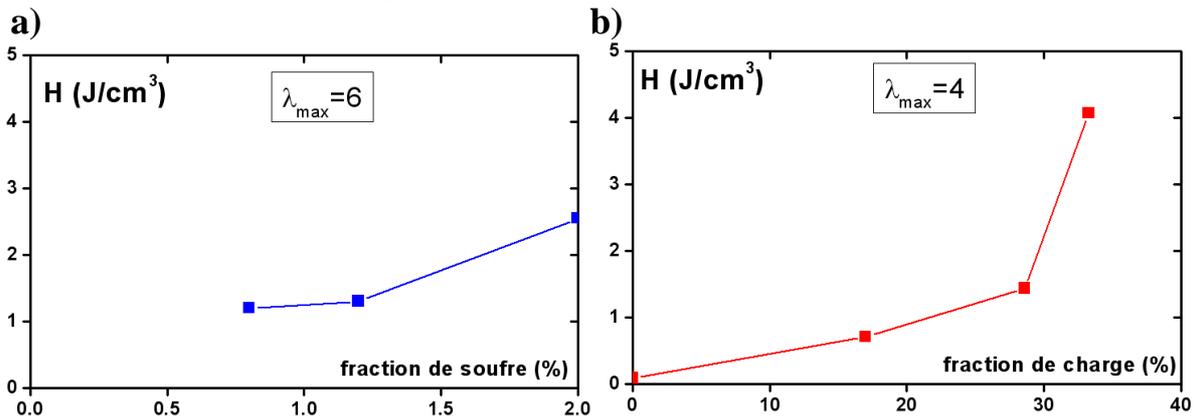


Figure 5-35 : Aire de l'hystérèse H du cycle mécanique **a)** des caoutchoucs réticulés étirés à 600% **b)** des matériaux chargés étirés à 400 %

L'inclusion de nouveaux nœuds dans la matrice de chaînes polymères, par l'introduction de noir de carbone, crée un réseau de particules qui supporte une partie des contraintes, mais tendent à créer des inhomogénéités d'élongations, ce qui rigidifie le matériau.

L'ajout d'une faible quantité de soufre renforce beaucoup le matériau alors qu'il faut introduire de grandes quantités de noir de carbone (jusqu'à 33 % en masse) pour obtenir des effets comparables. Outre la densité en adjuvant, d'autres facteurs influencent la taille de l'hystérésis : les phénomènes qui entrent en compte avec leurs cinétiques sont: la relaxation des chaînes, le durcissement du polymère, la cristallisation qui varie selon la réticulation du matériau (chargés et cristallisés), la mobilité des chaînes autour des particules, des mouvements des particules elles mêmes...

5.5.3 Renforcement, énergie dissipée au cours d'une traction

Les différentes particules (soufre, noir de carbone) que l'on introduit dans le caoutchouc sont censées le rendre plus résistant à la rupture et plus dur. Nous avons comparé (juste avant) la résistance à la rupture des caoutchouc en comparant l'aire des cycles d'hystérésis. Une autre propriété mécanique importante du caoutchouc, l'élasticité, est mesurée par le module du matériau. Nous allons comparer les élasticités des différentes compositions de caoutchoucs. Etant donné cette élasticité, nous calculerons l'énergie que le système peut absorber ou dissiper au cours d'une traction, ce qui nous éclaire sur la manière dont le matériau réagit à une contrainte.

Module d'Young

Le module d'Young E calculé à $\lambda=1$ (Figure 5-36) donne une mesure de la dureté de l'élasticité du caoutchouc amorphe. On a vu que E augmentait presque linéairement en fonction du taux de noir de carbone et du taux de soufre (équation de Medallia). Il est quasi-indépendant de la température.

Comme on peut le voir sur la Figure 5-36, le module E croît plus vite avec le taux de soufre qu'avec le pourcentage de noir de carbone.

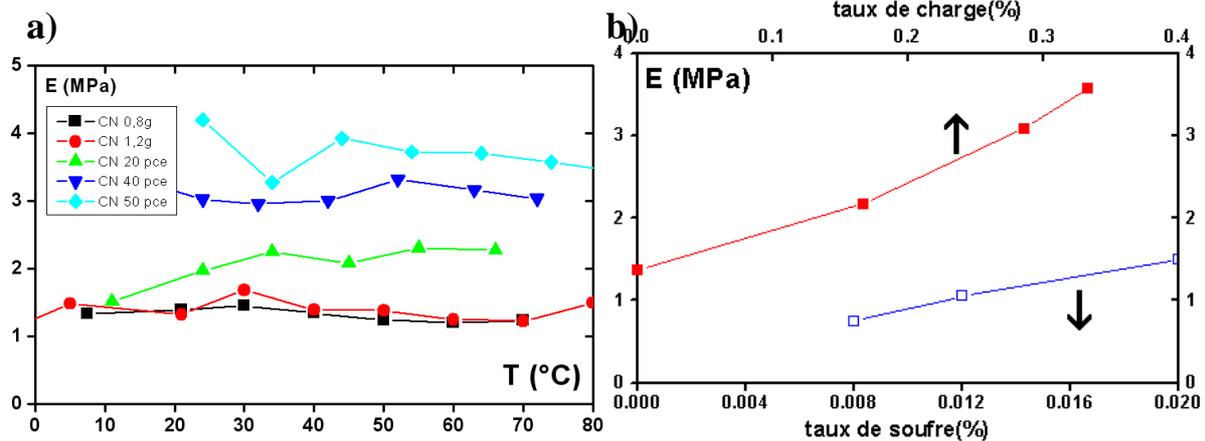


Figure 5-36 : module d'Young du caoutchouc naturels à divers taux de soufre et de noir de carbone ; a) en fonction de la température, b) en fonction de la fraction massique de réticulant et de charge

Si on compare les pentes Figure 5-36 b, la pente pour le CNC (pour énormément de charge) est bien inférieure à celle du CN (qui contient peu de réticulant).

On a :

$$\frac{E}{E_0} \approx 1 + 2.18\varphi_C + 8\varphi_C^2 \text{ pour les chargés } (\varphi_C \text{ est la fraction massique de noir}) \text{ et}$$

$$\frac{E}{E_0} \approx 1 + 450\varphi_S \text{ pour les réticulés } (\varphi_S \text{ est la fraction massique de soufre}).$$

De ce point de vue, le soufre est un meilleur réticulant que le noir de carbone. Mais ajouter plus de 2% de soufre dans un caoutchouc qui est exposé à de fortes températures de façon répétée rend ce matériau cassant car la longueur des ponts soufre raccourcit de chauffe en chauffe. La longueur des chaînes polymères entre deux nœuds de réticulation diminue.

Relaxation

Par le biais de la RMN nous avons comparé le degré d'orientation des chaînes avant et après cristallisation (c'est à dire la relaxation des chaînes). Les adjuvants ont des effets difficiles à quantifier. La démarche est donc de mesurer de combien relaxent les chaînes par rapport à leur orientation initiales pour chacun des matériaux (du fait de la cristallisation). La relaxation des chaînes amorphes lorsqu'il y a cristallisation peut se mesurer en traçant pour un Δv donné la valeur de l'extension λ du matériau qui n'aurait pas cristallisé en fonction de l'extension macroscopique. Ceci est expliqué dans la figure 5.36 (voir chapitre 3 fig 3-25 et 4-16)

Les spectres RMN ont servi à évaluer la relaxation des chaînes pour chacun des matériaux après cristallisation. L'élongation locale des chaînes amorphes qui sont reliées aux cristallites est alors plus faible que l'élongation macroscopique à laquelle est soumis l'échantillon. Voici ce que l'on obtient :

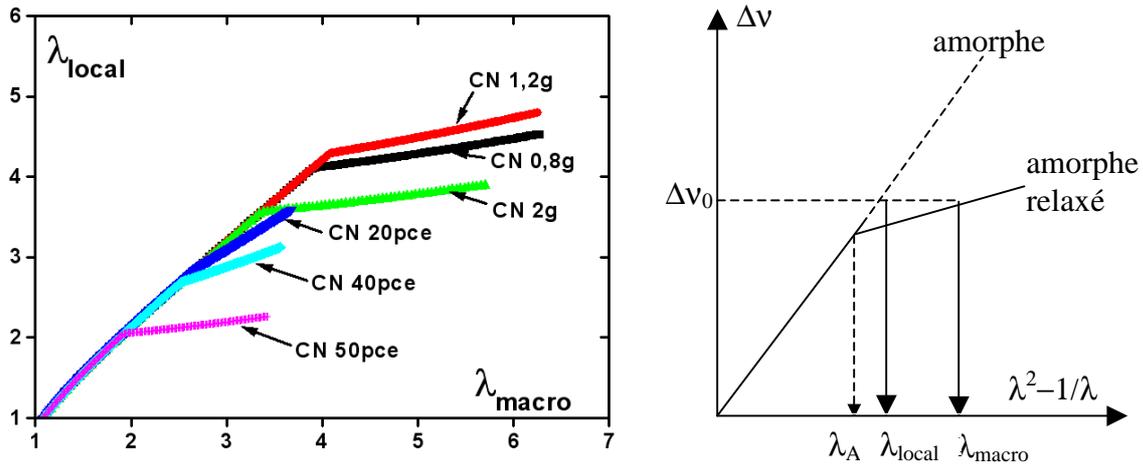


Figure 5-37 : élongation locale en fonction de l'élongation macroscopique pour chacun des matériaux ; la relaxation se traduit par un changement de pente pour $\lambda > \lambda_{\text{crist}}$

On constate que la relaxation des chaînes amorphes à est peu près la même pour les caoutchouc contenant les différents taux de réticulant. La relaxation est plus importante pour les caoutchoucs réticulés au soufre que pour les caoutchoucs réticulés et chargés au noir de carbone (sauf l'échantillon 50 pce). Ceci est dû au fait que les particules de noir de carbone constituent un réseau de nœuds supplémentaires qui limite et contraint le mouvement des chaînes de polymère (on le constate pour le 20 et le 40pce). Elles se déplacent un peu au cours de la traction (du fait même du mouvement de la matrice), modifiant ainsi les conditions de contraintes locales dans le polymère. Contre toute attente, plus on ajoute de charges, plus la relaxation des chaînes amorphes est importante. Le caoutchouc à 50pce de noir permet d'obtenir la relaxation maximale (comparable au caoutchouc non chargé), tout en conservant ses qualités de résistance à la rupture et d'usure conférées au noir. A partir d'un certain taux de noir de carbone, les cristallites et le noir forment sans doute un réseau (selon l'axe de traction) percolant entre lesquelles les chaînes peuvent relaxer.

Le durcissement

Comme pour le module d'Young, le module dynamique k^* (Figure 5-38) dans l'amorphe augmente linéairement en fonction du taux de réticulant (soufre) ou de charge (noir de carbone) inclus dans le matériau. Cependant encore une fois la dépendance est bien plus grande pour le soufre.

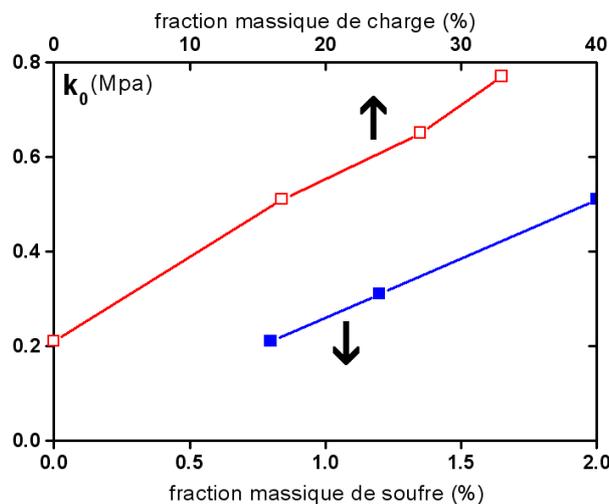


Figure 5-38 : module dynamique k^* avant cristallisation en fonction de la fraction massique de soufre et de noir de carbone insérés dans la matrice polymère

Pour comparer leur effet de renforcement et montrer s'ils jouent bien le rôle de nœuds dans la matrice polymère, il faut mesurer le nombre μ de nouvelles jonctions (par unité de volume) créées dans le caoutchouc [16]:

$$\mu = \mu_0 + \rho S_p n_s \frac{\phi}{1 - \phi}$$

où μ_0 est la densité de nœuds déjà existants (enchevêtrements), ρ est la densité des particules, S_p leur surface spécifique, n_s la densité de sites actifs (susceptibles de créer des jonctions) par unité de surface et ϕ la fraction volumique de particule dans le caoutchouc.

De par leur structure, les particules de noir de carbone ont une très grande surface spécifique (connectent beaucoup de chaînes). Par contre, pour une même masse incluse, leur densité en particules est faible par rapport au soufre. On peut pas définir réellement une surface spécifique pour les ponts soufre, mais on peut estimer une valeur pour le produit $S_p n_s$ qui est le nombre de chaînes connectées à un même nœud (c'est-à-dire la fonctionnalité ϕ). ϕ est a priori grand dans le cas des noirs et petite pour les ponts soufre ; leur densité ρ suit par contre un ordre inversé. Ainsi le produit $\rho\phi$ est la grandeur essentielle qui caractérise le pouvoir renforçant de ces adjuvants.

La fraction volumique ϕ des charges est très importante, cela diminue d'autant la quantité de caoutchouc présente dans le mélange et modifie donc les propriétés mécaniques.

L'inclusion de réticulant augmente aussi le durcissement du caoutchouc lors de la cristallisation. On a vu que l'élasticité pouvait s'écrire sous la forme :

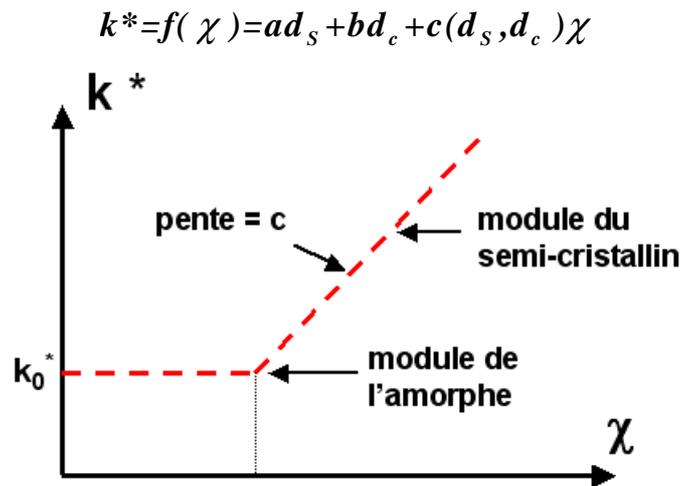


Figure 5-39: Evolution schématique du module dynamique k^* en fonction du taux de cristallisation au cours d'une traction.

où d_s et d_c sont respectivement les densités en soufre et en noir de carbone. Le coefficient c indique le renforcement du caoutchouc par la cristallisation. Regardons l'évolution du coefficient c (Figure 5-40) :

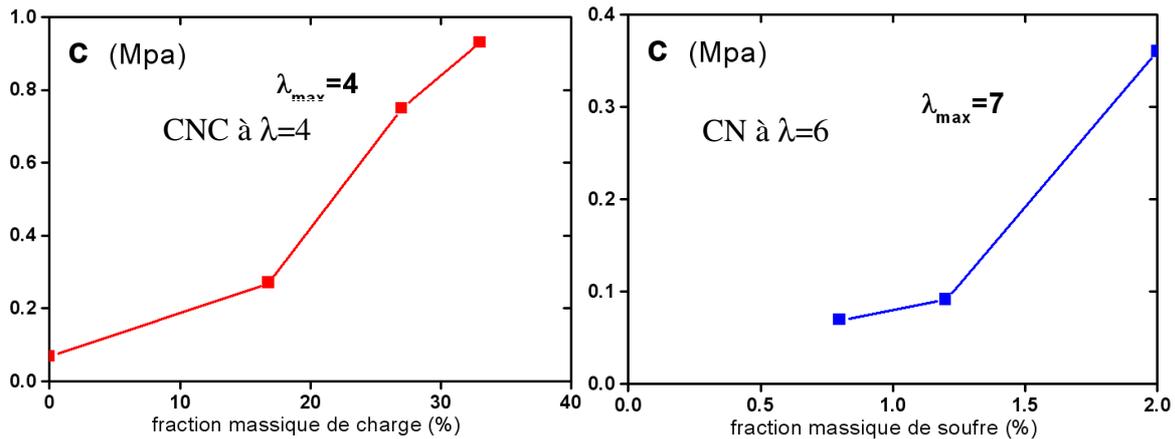


Figure 5-40 : coefficient c exprimant la dépendance du module dynamique k^* en fonction de la cristallinité au cours du cycle, pour des taux de noir de carbone (gauche) et de soufre (droite) croissants

On constate que cette fois-ci l'effet n'est pas linéaire en fonction de la concentration de réticulant : le renforcement est très fort pour le caoutchouc avec 50 pce de noir de carbone ou 2g de soufre. Cela signifie que cristallites et réticulant ne font pas simplement que cohabiter. La présence de particules de noir modifie l'effet de la cristallisation sur la contrainte (amplifie). L'action du soufre est encore une fois plus efficace que celle du noir de carbone.

Les mécanismes microscopiques qui montrent que la cristallisation est favorisée par la présence de réticulant ne sont pas clairement connus. On peut penser que les réticulants favorisent la germination des cristallites en créant des zones où l'élongation et l'alignement des chaînes voisines sont telles que des cristaux naissent. Une autre hypothèse serait que les propriétés du matériau sont améliorées par les adjuvants, qui créent des jonctions entre différentes chaînes cristallisées. Ces connections renforceraient le matériau de façon non linéaire.

L'énergie élastique résulte à la fois du gain d'énergie du système par la relaxation des chaînes amorphes (élongations moyennes) et de l'augmentation de cette énergie lors du durcissement (forte élongation) : ces effets se compensent partiellement.

Avec ce modèle, nous avons pu reconstituer l'évolution de la contrainte et de l'énergie élastique au cours d'une traction, avec un relatif accord avec l'expérience. Ce modèle permet de bien distinguer les contributions de la relaxation des chaînes amorphes et le durcissement de la matrice polymère à la contrainte totale. On constate que le système « réagit » (en cristallisant) pour minimiser la contrainte et à résister à la rupture. L'influence de la réticulation au soufre et de l'inclusion du noir de carbone est analysée et comparée à la cristallinité.

5.6 Conclusion

L'ajout de charges (noir de carbone) ou de réticulant (soufre) sont deux phénomènes extrêmement différents comme on a pu le constater, même si ces deux adjuvants ont tous deux un effet renforçant. Pour obtenir la même amplification il est nécessaire d'introduire une beaucoup plus grande quantité de noir que de soufre (attention avec seulement 2g de soufre, le caoutchouc résiste déjà mal aux contraintes en températures). Par le biais de la RMN, on a constaté que les chaînes amorphes du caoutchouc s'orientent infiniment plus du fait du soufre que du fait du noir de carbone compte tenu de la quantité de noir et de réticulant ajouté.

Le noir de carbone induit la cristallisation, contrairement au soufre, mais crée aussi de fortes inhomogénéités au sein de la matrice. Le caoutchouc non chargé et réticulé semble bien plus homogène que le chargé. Dans les chargés on a observé sous forte contrainte une grande distribution de taille des cristallites (et donc de températures de fusion).

Références :

- [1] J. P Wittmer , A. Tanguy, J. L Barrat et L. Lewis, *Europhysics Letters*, **57** 423 (2002)
- [2] M. Dymitrowska, *Modélisation du fluage dans les élastomères chargés*, Rapport de stage Post-Doctoral (2002)
- [3] S. Merabia, Thèse (2004)
- [4] J. Rault, J. Marchal, P. Judeinstein, P. A. Albouy *Chain Orientation in Natural Rubber Part2*. European Physical Journal (2006) (soumis)
- [5] A. Einstein, *Ann. Phys.*, **19** 289 (1906)
- [6] E. Guth, O. Gold, *Phys. Rev.*, **53** 322 (1938)
- [7] G. Kraus, “*Reinforcement of Elastomers* “ Interscience Pub., New York, 64 (1965)
- [8] M. Dannenberg, J. Brennan. *J. Rubber. Chem. Technol*, **39** 597 (1965)
- [9] F. Bueche, *J. Appl. Polym. Sci.*, **4** 107 (1960)
- [10] W.F. Reichert, D. Goritz, E. Dusch, *Polym.*, **34** 6 1216 (1993)
- [11] S. Trabelsi, thèse (2002)
- [12] S. Toki, T. Fujimaki, M. Okuyama, *Polymer*, **41** 5423 (2000)
- [13] P.K. Freakley, J. Clarke, *Rubb. Chem. Technol.*, **67** 700 (1995)
- [14] P. J. Flory , *Principle of Polymer Chemistry*, Cornell University Press (1953)
- [15] L. Mullins, N.R. Tobin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2993 (1965)
- [16] L. Bokobza, *Macromol. Mater. Eng.*, **289**, 607–621, (2004)

CHAPITRE 6

6.1	Procédure expérimentale	191
6.2	Matériaux.....	192
6.3	Butyle.....	194
6.3.1	Effet Mullins.....	194
6.4	Comparaison du caoutchouc synthétique (CS) et du caoutchouc naturel (CN)	195
6.4.1	Effet Mullins.....	195
6.4.2	Etude du cycle de traction	196
6.4.3	Effet de la réticulation sur le module.....	199
6.5	Chloroprène	201
6.5.1	Effet Mullins.....	201
6.5.2	Rayons X	203
6.5.3	RMN	205
6.6	Polybutadiène 1,4 cis (PBcis) et Polybutadiène 1,4 trans (PBtrans)	207
6.6.1	Effet Mullins.....	207
6.6.2	Cristallinité	208
6.6.3	RMN et rayons X.....	210



Chapitre 6 Autres Matériaux

Dans les chapitres 3, 4 et 5, nous avons exploré les propriétés du caoutchouc naturel lors d'une traction mécanique en faisant varier de nombreux paramètres. Nous allons à présent envisager le système sous un autre aspect : ce sixième chapitre sera consacré à d'autres matériaux (butyl, polybutadiène, chloroprène ...) afin de les comparer au caoutchouc naturel et d'évaluer l'impact de la morphologie des chaînes sur la cristallisation de l'élastomère, quand cela est possible. Nous commencerons par étudier l'éventuelle existence d'un effet Mullins. Nous effectuerons ensuite une étude identique à celle appliquée au caoutchouc naturel, en faisant varier la température et l'élongation maximale des cycles. Nous avons complété le travail par l'étude de l'orientation des chaînes amorphes par RMN. La plupart de ces matériaux sont chargés au noir de carbone. L'étude n'est bien entendu pas aussi poussée qu'a pu l'être celle du caoutchouc naturel, mais elle donne matière à réflexion sur l'effet de la structure des élastomères. Nous avons étudié :

- 1- L'effet Mullins (pour les différents élastomères). Pour certains élastomères l'étude s'arrêtera là, nous verrons lesquels et pourquoi. Pour les autres matériaux nous ferons l'étude détaillée du déroulement d'un cycle de traction mécanique en même temps que celle de croissance cristalline du système (par rayons X). On complète l'étude par des tractions mécaniques dans une RMN, afin d'observer la partie amorphe du matériau. Enfin nous évaluons la contribution d'énergie élastique, et visco-élastique dans l'hystérésis quand cela est possible.
- 2- La contribution du vulcanisant (pour quelques polymères).
- 3- L'effet de la température sur un cycle. Nous avons, comme pour le caoutchouc naturel, fait varier la température afin d'observer son influence sur la cristallinité, le cycle d'hystérésis et les propriétés mécaniques du matériau.

6.1 Procédure expérimentale

Échantillons étudiés

- 1- Le caoutchouc synthétique à différents taux de charges (0 pce et 50 pce de noir de carbone pour 100g de caoutchouc) et à différents taux de réticulation (0,8g et 1,2g de soufre).
- 2- Le butyl chargé à 50pce de noir de carbone
- 3- Le polybutadiène-cis chargé avec 50pce de noir de carbone à différents taux de réticulation (0,6g et 1,2g de soufre), le polybutadiène-trans chargé à 50pce à 1,2g.
- 4- Le chloroprène chargé à 50pce de noir de carbone et non chargé.

Ingrédients de base	C Synthétique	Butyl	PBcis	PBtrans	Chloroprène
Caoutchouc	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g
Acide stéarique	2 g	2 g	2 g	2 g	0.5 g
Oxyde de zinc	5 g	5 g	5 g	5 g	3 g et 3g MgO
Antioxydant	0.8 g	0.8 g	0.6 g	0.6 g	
Soufre	0,8 et 1,2g	1,2g	0,6 et 1,2g	1,2g	TMTD 0.3g
Accélérateur	0.8 g	0.8 g	0.6 g	0.6 g	
Noir de carbone N375	0pce et 50pce	50pce	50pce	50pce	0pce et 50pce

Figure 6-1: Composition chimique du caoutchouc synthétiques chargés et non chargés délivrés par la manufacture Michelin

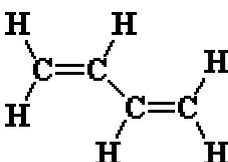
Instrumentation

Le dispositif expérimental utilisé est le même que pour les expériences sur le caoutchouc naturel (voir chapitre 2) : la machine de traction, la source de rayons X (longueur d'onde $\lambda=1,542\text{\AA}$ et le diamètre du faisceau est 0,5mm), le détecteur pour la détection du faisceau de rayon X diffracté.

6.2 Matériaux

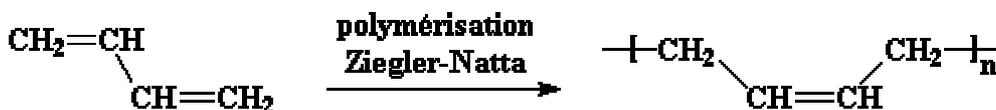
Polybutadiène

Le polybutadiène a été un des premiers élastomères synthétiques à être inventé. Il est très similaire au caoutchouc naturel. Il a une bonne tenue à l'abrasion, à l'absorption des chocs et atténue les vibrations. Mais il est surtout apprécié car il est adapté aux applications aux basses températures. Les pneumatiques pour automobiles sont en partie composés de polybutadiène.



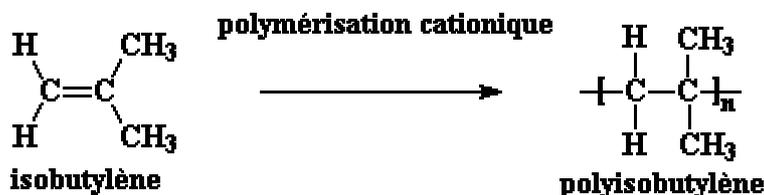
Le butadiène a deux doubles liaisons carbone-carbone

Le polybutadiène est un polymère diène, c'est-à-dire qu'il contient deux double liaisons carbone-carbone. Il est fabriqué par polymérisation Ziegler-Natta.



Butyl

Le polyisobutylène, caoutchouc synthétisé au début des années 40, a la particularité d'être très imperméable aux gaz. Il résiste aussi aux intempéries, à la chaleur et au froid, aux bases, aux acides. On appelle aussi *butyle* ou *PIB*, ce polymère vinylique, très semblable dans sa structure au polyéthylène ou au polypropylène (les méthyles sont remplacés par un groupe éthyle). Il est synthétisé par polymérisation cationique.



Il est composé en partie d'isoprène, auquel on ajoute une fraction d'isobutylène. La polymérisation se fait à température contrôlée, à $-100\text{ }^\circ\text{C}$.

Voici regroupé dans ce tableau les caractéristiques de ces matériaux :

Matériaux	T_g	T_f	Structure cristalline
Caoutchouc synthétique	-65°C	30°C	monoclinique a = 1,246 nm ; b = 0,889 nm ; c = 0,81 nm ; $\beta = 92^\circ$
Polybutadiène	Cis : -108°C Trans : -86°C	-10°C +40 et +63°C	monoclinique a = 0,46 nm ; b = 0,95 nm ; c = 0,86 nm ; $\beta = 109^\circ$
Butyl : Copolymère de butadiène et d'isoprène	-65°C	5°C	orthorhombique a = 0,688 nm ; b = 1,191 nm ; c = 1,86 nm
Chloroprène	-35°C	40 et 115°C	orthorhombique a = 0,9 nm ; b = 0,823 nm ; c = 0,479 nm

6.3 Butyle

6.3.1 Effet Mullins

Le premier cycle du matériau non chargé montre une hystérésis assez réduite et, dès le second cycle, elle n'est plus visible. Il est noté dans la littérature que ce matériau cristallise. Nous constatons une absence d'hystérésis du butyle non chargé cyclé, qui nous porte à croire qu'il ne cristallise pas sous tension. Ceci est confirmé par les rayons X : nous n'avons pas détecté de cristallinité, même lorsque le matériau est porté à basse température.

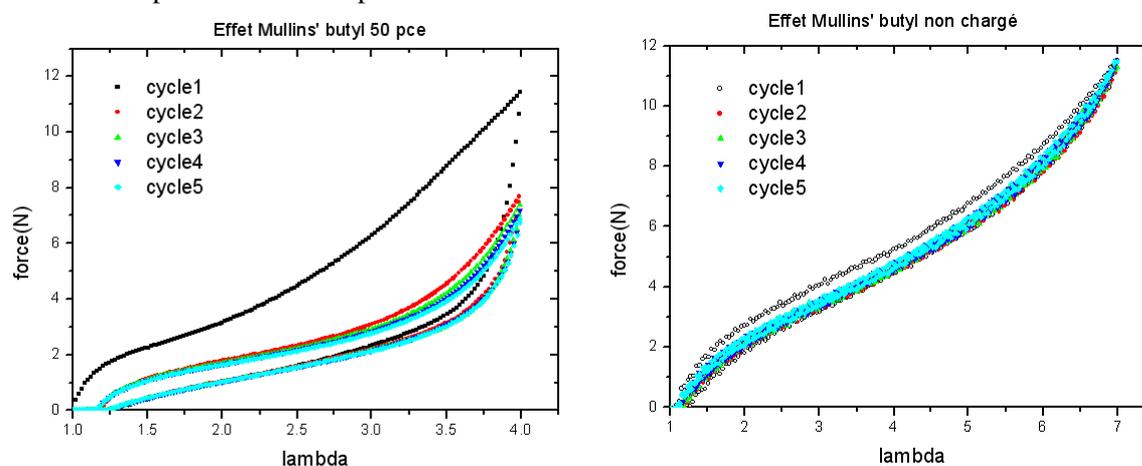


Figure 6-3 : 5 tractions successives, à $v=0,01\text{mm/s}$, à la température de 22°C, à gauche d'un caoutchouc butyl chargé avec 50 pce de noir de carbone et à droite d'un butyl non chargé.

Le butyle chargé présente un effet Mullins. Cet effet est notable entre le premier et le second cycle. Dès le second, les cycles deviennent quasiment superposables. On peut entièrement attribuer cet effet aux charges de noir de carbone, car le matériau non chargé, qui contient par ailleurs les mêmes additifs que le chargé, ne présente pas cet hystérésis « persistant » lors des cycles suivants. Le système est plus viscoélastique et les chaînes moins mobiles du fait de la présence des charges.

Il est étonnant que les contraintes en jeu ne soient pas plus importantes dans le butyle chargé. Le renforcement n'est pas très marqué. Les charges ne jouent pas le même rôle de « durcisseur » que dans le caoutchouc naturel. La longueur moyenne des chaînes de polymère (trouvée par la méthode de

gonflement) est presque la même pour le caoutchouc naturel (110 monomères/chaîne) et le butyle (96 monomères/chaîne) (voir annexes).

6.4 Comparaison du caoutchouc synthétique (CS) et du caoutchouc naturel (CN)

Nous avons effectué des essais de traction sur le caoutchouc synthétique dans le but de le comparer au caoutchouc naturel. Ce travail avait débuté lors de la thèse précédente. Il a été complété par des expériences en température et des essais sur des caoutchoucs synthétiques contenant d'autres taux de réticulation. Les tractions statiques et dynamiques effectuées sur des caoutchoucs naturels et synthétiques ont montré des différences de propriétés mécaniques [1][2], bien que la composition chimique et la structure des matériaux soient presque identiques. On sait que la cristallisation sous tension est à l'origine de la résistance à la déchirure, de l'augmentation du module d'Young [3][4][5]. La différence entre le caoutchouc naturel et le caoutchouc synthétique viendrait d'après Gent [2] et Tanaka [6][7] de leur façon de cristalliser. En effet, le caoutchouc synthétique cristallise moins que le caoutchouc naturel et sa cinétique est plus lente [2], pour des raisons de composition. On attribue cela à la présence, entre autres, de protéines et d'acide stéarique au sein de la matrice caoutchoutique à l'état naturel (6% de composants autre que du caoutchouc entrent dans la composition du matériau, ce qui n'est pas le cas dans le caoutchouc synthétique) [8] mais aussi au fait que la matrice serait composée de 98% polyisoprène 1,4 cis.

Lors d'une étude de Tanaka [9], de l'acide stéarique (agent de nucléation) et un ester (plastifiant) ont été introduits dans du caoutchouc synthétique. Leur présence a engendré une augmentation de la cristallisation dans le matériau.

6.4.1 Effet Mullins

Le caoutchouc synthétique le moins réticulé (0,8g de soufre) ne présente presque pas d'effet Mullins, la cristallisation et la force sont les mêmes pour les deux premiers cycles.

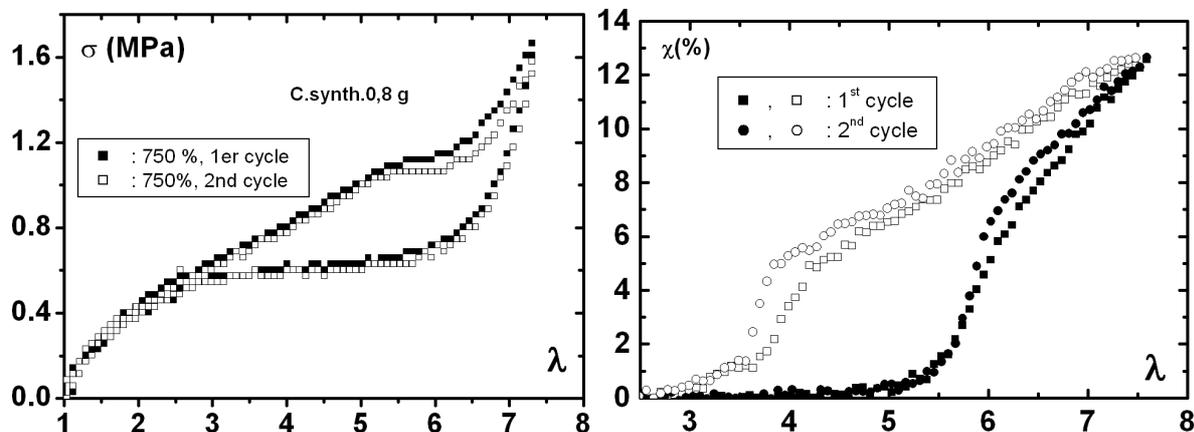


Figure 6-4 : (gauche) Graphique: contrainte en fonction de la déformation du caoutchouc synthétique (0,8g de soufre) deux premiers cycles, (droite) cristallinité en fonction de la déformation au cours des deux mêmes cycles. Tractions à $v=0,034\text{mm/s}$, à la température de 22°C .

Un plateau est visible à $\lambda=5,25$ sur la partie traction du cycle mécanique : relaxation des chaînes amorphes au début de la cristallisation. Il y a une amorce de striction à la rétraction entre $\lambda=4$ et 3 (visible sur le graphique représentant la cristallinité), mais pas d'effet de striction bien visible à l'ambiante comme c'était le cas pour le caoutchouc naturel. Le cycle se referme sur lui-même comme pour le CN à $\lambda=3$.

Observons à présent un caoutchouc plus réticulé en soufre :

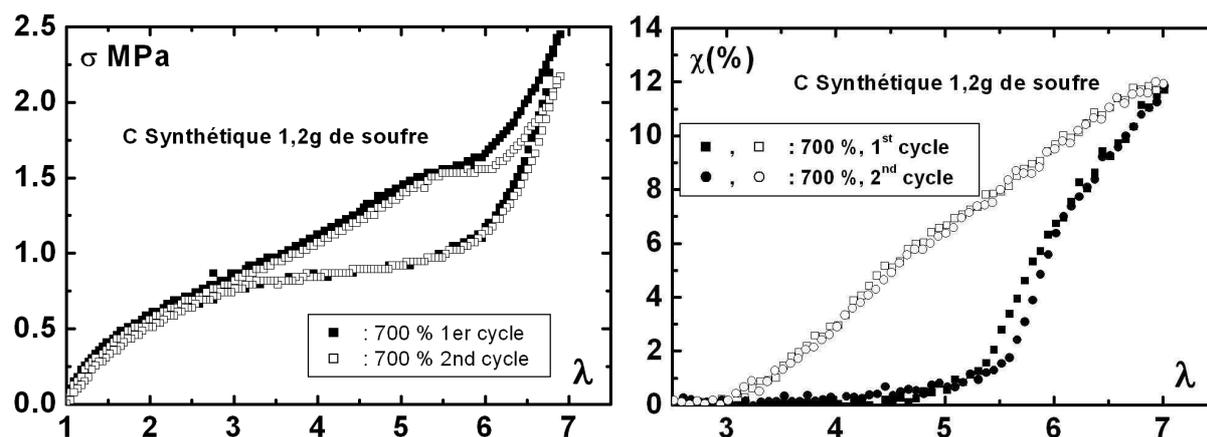


Figure 6-5 : (gauche) Graphique: contrainte en fonction de la déformation du caoutchouc synthétique (1,2g de soufre), deux premiers cycles, (droite) : cristallinité en fonction de la déformation au cours des deux mêmes cycles. Tractions à $v=0,034\text{mm/s}$, à la température de 22°C .

Le plateau est ici un peu plus court entre $\lambda=5,5$ et 6 (visible sur le cycle mécanique). La contrainte est un peu plus importante que pour le caoutchouc le moins réticulé : ici $\sigma=2,25$ MPa (pour 1,2g de soufre) au lieu de 1,6 MPa (0,8g de soufre). Aucune amorce de striction n'est visible à la rétraction (visible sur le graphique représentant la cristallinité). Le cycle se referme sur lui-même à un peu plus grande extension : $\lambda=3,25$ (fusion des derniers crstallites).

Le plateau apparaît à $\lambda=5,5$ au cours du cycle mécanique, mais il n'y a pas d'effet de striction bien visible à l'ambiante comme c'était le cas pour le caoutchouc naturel. Le cycle se referme sur lui-même comme pour le CN à $\lambda=3$. Le caoutchouc réticulé avec 0,8g de soufre cristallise à 13%, alors que le 1,2g cristallise à hauteur de 12% (c'est sensiblement pareille). L'effet Mullins est plus visible sur le cycle mécanique du caoutchouc contenant 1,2g de soufre, que pour le 0,8g, car plus de liaisons doivent se rompre lors de la première traction. Cette différence entre les deux premiers cycles implique qu'il est nécessaire de cycler le caoutchouc avant de commencer les expériences.

6.4.2 Etude du cycle de traction

Comme précédemment, nous avons déterminé le taux de cristallinité, la taille des cristallites et leurs orientations lorsque le caoutchouc est tiré de manière statique à une élongation donnée. Le caoutchouc naturel et le caoutchouc synthétique forment des cristallites qui ont mêmes dimensions et même orientation (selon l'axe de traction) à même élongation.

Taille cristallites	Axe L_{200} a	Axe L_{120} b	Axe L_{002} c	Désorientation moyenne au cours d'un cycle	χ_{max} à $\lambda=7$ $T=26^\circ\text{C}$ $V=2\text{mm/mn}$
Caoutchouc naturel 1,2g	75 Å	20 Å	50 Å	5 à 9°	22,3%
Caoutchouc Synthétique 1,2g	75 Å	20 Å	50 Å	4,5 à 9°	14,5%
Caoutchouc naturel 0,8g	80 Å	25 Å	70 Å	5 à 8°	17,7%
Caoutchouc Synthétique 0,8g					12,7%

Le caoutchouc naturel commence à cristalliser à plus faible élongation ($\lambda_{\text{max}}=4$) que le caoutchouc synthétique ($\lambda_{\text{max}}=5$) (ses chaînes s'orientent mieux, Figure6-8) et le taux de cristallinité est plus faible comme indiqué dans la littérature. Les caoutchoucs synthétiques ont à peu près la même composition chimique (à 2% de trans près) que le caoutchouc naturel.

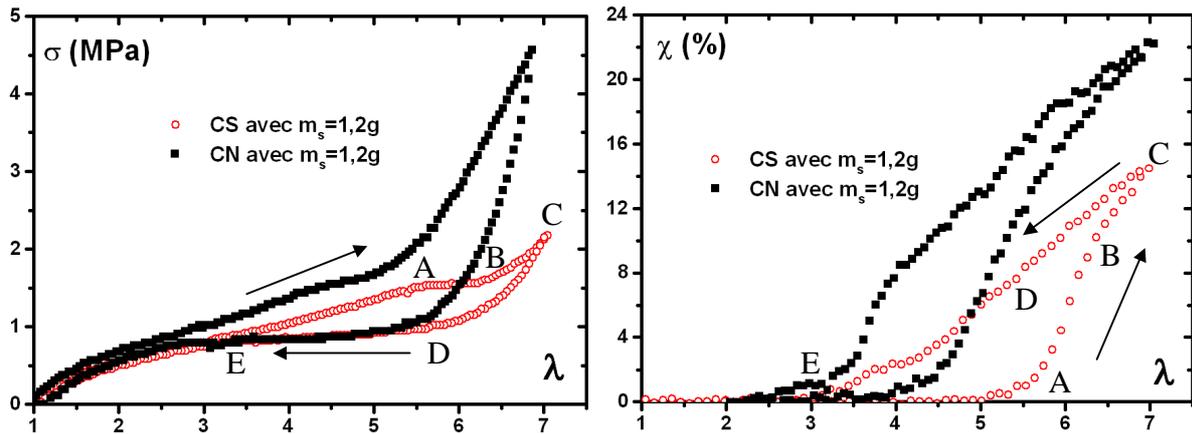


Figure 6-6 : (gauche) Graphique: contrainte en fonction de la déformation du caoutchouc naturel et synthétique (1,2g de soufre), (droite) cristallinité en fonction de la déformation au cours des deux mêmes cycles. Tractions à $v=0,034\text{mm/s}$, à la température de 22°C .

Sur la Figure 6-6, il apparaît que le module d'Young des deux élastomères est le même. Les courbes sont très semblables, mais le caoutchouc synthétique présente une contrainte plus faible que le caoutchouc naturel à même élongation. Le plateau [AB] avant durcissement commence à forte extension $\lambda=5$ (car la cristallisation débute à forte extension) et est très marqué dans le CS comparé à celui du CN (qui débute à $\lambda=4$), ce qui signifie que la relaxation est plus importante dans ce matériau. La zone de rétraction [DE] du cycle mécanique du CS est confondue avec la courbe du CN, la contrainte à l'équilibre est bien la même. L'observation du cycle de cristallisation dans la zone de rétraction [CE], donne le sentiment que le CS est plus homogène que le CN, car la courbe est plus lisse, le phénomène de micro strictions n'est pas visible.

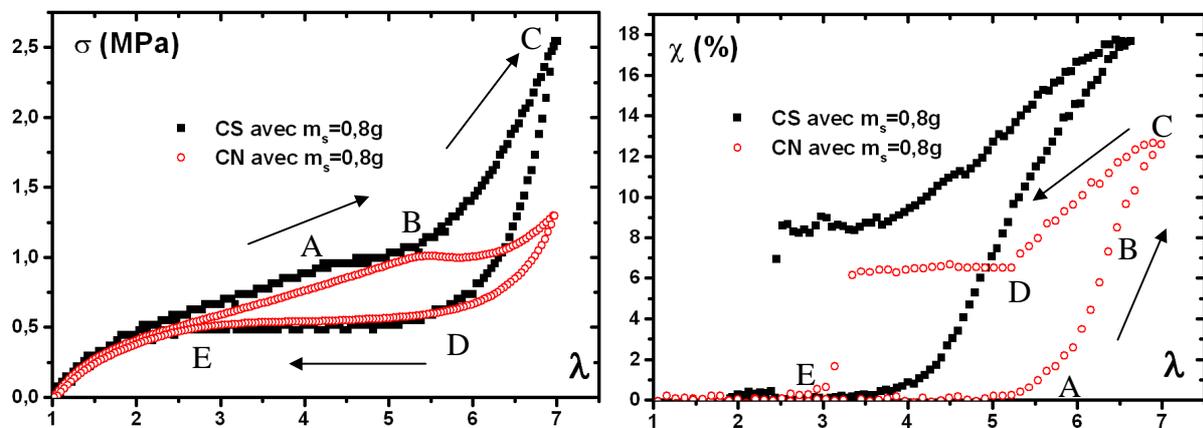


Figure 6-7 : (gauche) Graphique contrainte en fonction de la déformation du caoutchouc naturel et synthétique (0,8g de soufre), (droite) cristallinité en fonction de la déformation au cours des deux mêmes cycles. Tractions à $v=0,034\text{mm/s}$, à la température de 22°C .

Comparons à présent le CS (Figure 6-7) contenant $m_s=0,8g$ (concentration massique en soufre) avec le même caoutchouc plus réticulé : $m_s=1,2g$ (Figure 6-6). La longueur du plateau de relaxation [AB] (dans le cycle mécanique) diminue avec l'augmentation du taux de réticulant. La cristallisation, commence à même extension ($\lambda=5$ pour le CS) quelle que soit la quantité de réticulant. Le caoutchouc contenant 1,2g de soufre a des chaînes plus courtes, du fait du plus grand nombre de nœuds de réticulation. C'est la raison pour laquelle la cinétique de cristallisation est plus rapide et un peu plus importante pour le caoutchouc le plus réticulé. L'amplification de la force est essentiellement due à la réticulation des chaînes et non à la cristallinité (car celle-ci est presque la même pour les deux taux de réticulation dans le CS). Ces effets sont les mêmes que ceux constatés sur le CN (chapitre 4). Le CS semble néanmoins pouvoir contenir plus de soufre que le CN pour atteindre les mêmes performances,

car les effets sur la contrainte ou la cristallisation sont moins importants que sur son homologue naturel. Il y a un phénomène de striction inverse au cours de la fusion (on le voit entre [DE] sur la courbe de cristallisation) (cf. voir en quoi consiste la striction dans le paragraphe I.4).

Nous avons fait des cycles à diverses températures sur les CS qui nous ont apporté d'autres informations. Tout d'abord le CS contenant 0,8g de soufre présente une striction inverse jusqu'à 30°C ($\lambda_E=3$ $\chi_{max}=13\%$) alors que le CN contenant le même taux de soufre en présente une jusqu'à 40°C ($\lambda_E=3$ $\chi_{max}=13\%$)(à température plus élevée il n'y a plus de striction). Le CS contenant 1,2g de soufre présente une striction inverse jusqu'à 10°C ($\lambda_E=4,4$ $\chi_{max}=20\%$) alors que le CN contenant le même taux de soufre en présente une jusqu'à 9°C ($\lambda_E=2,5$ $\chi_{max}=22,5\%$). Au delà de cette température le matériau ne cristallise plus suffisamment pour que la striction soit perceptible. Plus le matériau cristallise, plus la striction est importante (et le plateau [DE] du cycle de traction mécanique est long). Il semblerait que pour le CS aussi, plus le caoutchouc est réticulé, moins il y a de striction (le réticulant uniformise sans doute la phase cristalline).

L'amorce de la cristallisation (λ_A) et la fusion (λ_E) du caoutchouc ne se produisent pas à même élongation selon la température. Nous avons relevé ces élongations pour chacune des températures pour les deux taux de soufre dans le caoutchouc naturel et synthétique (0,8g et 1,2g).

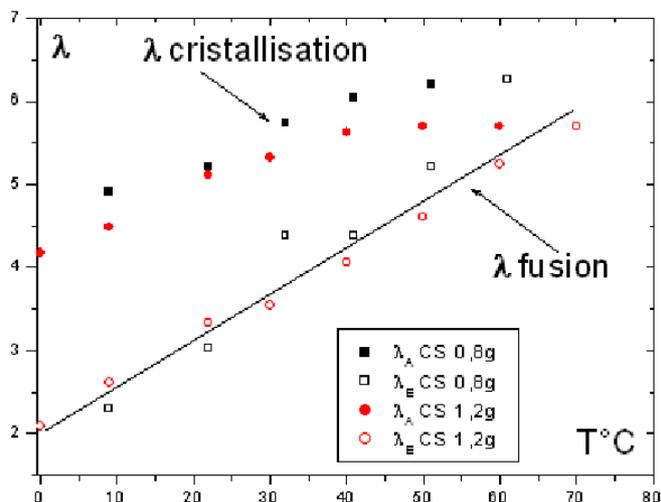


Figure 6-8 : Représentation des élongations de début de cristallisation (λ_A , signes pleins) et des élongations de début de fusion des derniers cristallites (λ_E , signes ouverts) à différentes températures, pour le caoutchouc synthétique à deux taux de réticulation (les cercles 0,8g de soufre et les carrés 1,2g de soufre).

La cristallisation débute à plus forte extension pour le caoutchouc le moins réticulé. Les λ_E sont tous sur une même droite quelque soit le taux de réticulation (0,8g, 1,2g). Autrement dit quelle que soit la quantité de soufre introduite dans le caoutchouc, la fusion des cristallites a lieu à la même température, car au point de fusion, la courbe de rétraction est à l'équilibre (il n'y a pas de retard à la fusion).

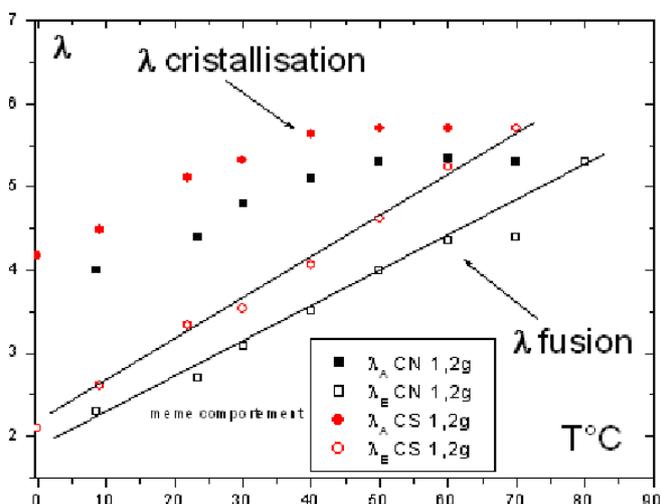


Figure 6-9 : Représentation des élongations auxquelles débute la cristallisation (λ_A , signes pleins) et des élongations auxquelles à lieu la fusion des derniers cristallites (λ_E , signes vides) à différentes températures, pour le CN et CS au taux de réticulation de 1,2g de soufre.

Comme on l'a vu Figure 6-7, la cristallisation débute à plus forte extension pour le caoutchouc synthétique que pour le caoutchouc naturel, à même taux de réticulation. Les élongations auxquelles ont lieu la fusion λ_E sont tous sur une même droite, mais les valeurs sont différentes pour le CN et le CS. On obtient donc deux droites. Les courbes mécaniques de ces deux élastomères sont confondues dans la zone [DE], mais la fusion des derniers cristallites se produit à plus faible extension (à même température) pour le CN que pour le CS. Si on prolonge les droites passant par les températures de fusion des deux caoutchoucs, elles se coupent à environ -10°C .

L'écart entre les droites $\lambda_A(T)$ et $\lambda_E(T)$ est dû au phénomène de « supercooling ». L'écart ($T_m - T_c$) (appelé surfusion) est à peu près constant pour un même taux de réticulation, lorsque l'extension λ change, par contre l'écart se réduit considérablement quand il s'agit d'un caoutchouc chargé.

Conclusion:

Avec l'augmentation du taux de réticulation, on observe un effet plus important sur le cycle mécanique du CN que sur le synthétique (CS) :

- une diminution de la longueur du « plateau » de relaxation [AB]
- une légère augmentation du taux de cristallisation à même élongation
- augmentation des contraintes mises en jeu. L'amplification de la force est essentiellement due à la réticulation des chaînes et non à la cristallinité.

Grâce aux cycles en température on peut identifier le taux de cristallinité en dessous de laquelle le phénomène de striction ne se produit plus. Plus le matériau cristallise, plus la striction est importante. Plus le caoutchouc est réticulé, moins il y a de striction. Le réticulant uniformise la répartition de la phase cristalline.

λ_A et λ_E ne se produisent pas à même élongation selon la température, mais quelle que soit la quantité de soufre dans le caoutchouc, la fusion des cristallites a lieu à la même température pour un même caoutchouc. Le CS cristallise après le CN et les derniers cristallites fusionnent à plus faible élongation que ceux du CN. L'écart entre les droites $\lambda_A(T)$ et $\lambda_E(T)$ est dû au phénomène de « supercooling ». Dans le cas des caoutchoucs réticulés le supercooling est d'autant plus important (λ_A distant de λ_E) que le matériau est peu réticulé. L'écart ($T_m - T_c$) est à peu près constant pour les deux caoutchoucs, pour un même taux de réticulation.

6.4.3 Effet de la réticulation sur le module

Nous avons cherché à savoir si on pouvait définir un effet « d'amplification » du module par fait de l'ajout de réticulant dans le caoutchouc synthétique. Nous sommes inspirés des travaux de G. Kraus et M. Dannenberg (pour voir la méthode détaillée se reporter au point 1.3 du chapitre 5 : « Facteur d'amplification »). Nous avons tracé l'élongation du caoutchouc synthétique réticulé (0,8g de soufre) en fonction de l'élongation du caoutchouc synthétique réticulé avec 1,2g de soufre (matériau de référence) pour une valeur donnée de force.

$$\text{Amplification} = \frac{\lambda_{CS} - 1}{\lambda_{CSR\text{éticulé}} - 1}$$

Nous avons étudié l'amplification des caoutchoucs en fonction de la température des cycles de traction, afin d'observer si elle est constante. En effet la contrainte et la cristallinité diminuent beaucoup avec la température. Voici ce que nous obtenons concernant l'amplification se rapportant au cycle de traction mécanique (Figure 6-10) :

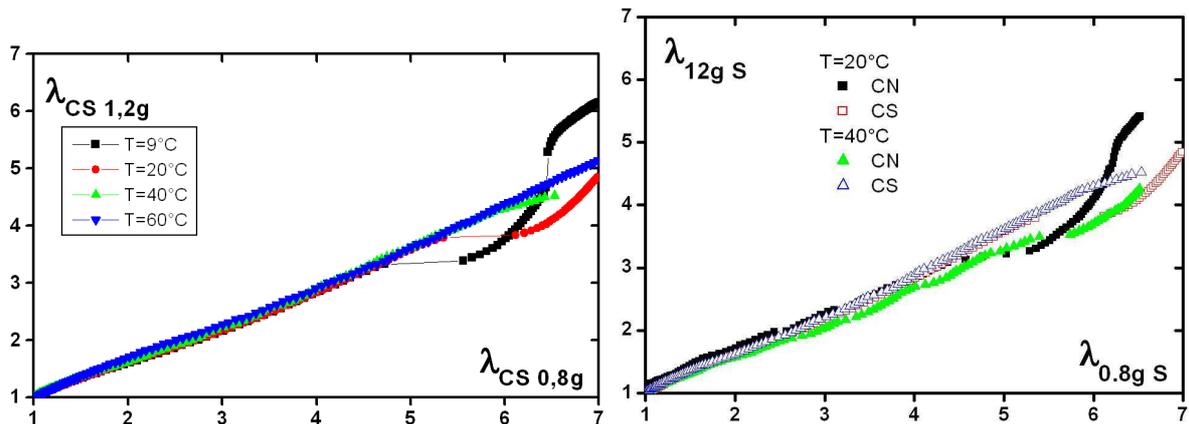


Figure 6-10 : (gauche) Elongation d'un CS réticulé avec 1,2 g de soufre en fonction de l'élongation, pour la même valeur de la force, d'un CS réticulé avec 0,8 g de soufre et ceci pour la partie allée du cycle de traction mécanique à 3 températures différentes, 9°C, 20°C, 40°C et 60°C, (droite) Comparaison de l'amplification du CN et du CS à deux températures.

Sur la Figure 6-10, on distingue deux régimes, un premier linéaire qui correspond à la partie élastique d'avant cristallisation, puis il y a une discontinuité qui correspond au début de la cristallisation (pour chaque température). La discontinuité a lieu autour de $\lambda=5$ pour 9°C, vers $\lambda=5,4$ pour 20°C et $\lambda=6,3$ pour 40°C il n'est pas visible pour 60°C. C'est à ces extensions que débute la cristallisation. Après cristallisation l'amplification est difficile à déterminer sur la figure. Avant cristallisation, l'amplification du CN et du CS sont sensiblement les mêmes. L'effet du soufre est donc identique sur les deux matériaux, seule la cristallinité est réellement différente.

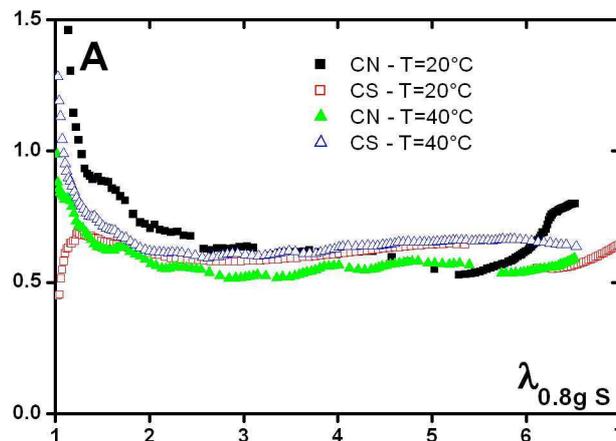


Figure 6-11 : Amplification du graphique mécanique dans la zone de traction en fonction de l'élongation pour les CN et le CS réticulés avec 0,8g, et 1,2g de soufre à deux températures.

Ci-dessus est représenté le coefficient d'amplification $A=(\lambda_{CS}-1)/(\lambda_{CSRéticulé}-1)$, qui montre l'amplification de la courbe de cristallinité dans la zone de traction en fonction de l'élongation pour les CN et CS réticulés avec 0,8g, et 1,2g de soufre à deux températures. La valeur de l'amplification avant cristallisation est comprise entre [0,5-0,7] après cristallisation cette valeur semble augmenter un peu.

Si on compare les hystérésis des CN et CS ($m_s=1,2g$) pour la même gamme d'extension $\lambda=[4-7,5]$, il apparaît un écart presque constant $\delta\lambda$ compris entre [0,7-1]. Cet écart est très proche de celui trouvé quand on calcule la différence de cristallinité $\delta\chi$ pour une même extension entre les deux caoutchoucs, ou la différence de contrainte $\delta\sigma/\sigma_{aller}$ (ou l'amplification).

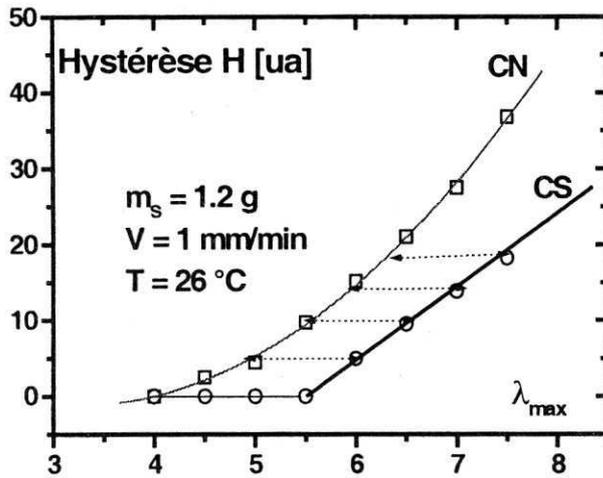


Figure 6-12 : Comparaison des hystérésis H des caoutchoucs naturels et synthétiques en fonction du taux d'extension à température ambiante.

Conclusion :

On peut déterminer un facteur d'amplification qui prend deux valeurs distinctes, avant et après cristallisation. Ce facteur représente l'amplification des déformations dans le matériau réticulé par rapport au caoutchouc synthétique. Il peut être déterminé par RX lors d'un cycle de traction mécanique. Les matériaux (CS et CN) ont un comportement très semblable à une translation près.

6.5 Chloroprène

6.5.1 Effet Mullins

L'effet Mullins concernant le chloroprène est assez surprenant. Les cycles qui ont été effectués sur ce matériau non chargé ont été réalisés successivement, sans chauffer l'échantillon entre chaque cycle (contrairement à la procédure habituelle). On note d'abord que le matériau est très rigide lorsqu'on le sort du froid à 3°, il semble cristallin. Nous avons tenté de l'analyser aux rayons X à cette température, mais l'absorption du faisceau par l'échantillon est telle qu'il ne nous a pas été possible d'obtenir un cliché exploitable. Il aurait fallu une épaisseur de caoutchouc beaucoup moins importante. Une fois à température ambiante le matériau est extrêmement élastique, autant que du caoutchouc naturel. Lorsqu'on l'étire à 700%, il se crée des stries aux extrémités de l'échantillon (selon l'axe de traction) et l'échantillon ne revient pas à son élongation initiale. Un échantillon mesurant 6*1.6*30 mm initialement mesure 4.7*1.2*53mm après la première traction ($\lambda_{max}=7$).

Sur le graphique on constate que le premier cycle part de $\lambda = 1$, mais qu'il y a un fluage important car le cycle se referme à $\lambda=1,5$. Le caoutchouc ne recouvre pas entièrement sa longueur de départ. Sa longueur au repos après une traction est d'environ 30% supérieure. Lorsque l'échantillon est chauffé il ne retrouve pas non plus entièrement sa longueur initiale. Lors du premier cycle il y a des ruptures de liaisons et une reconfiguration des ponts de réticulant. Le second cycle commence à $\lambda=1,5$ (nouvelle longueur de l'échantillon après un cycle) et se referme presque sur lui-même. Malgré tout, il y a à nouveau un fluage. Ce n'est qu'à partir du 3^{ème} cycle que le fluage disparaît et que le cycle se stabilise.

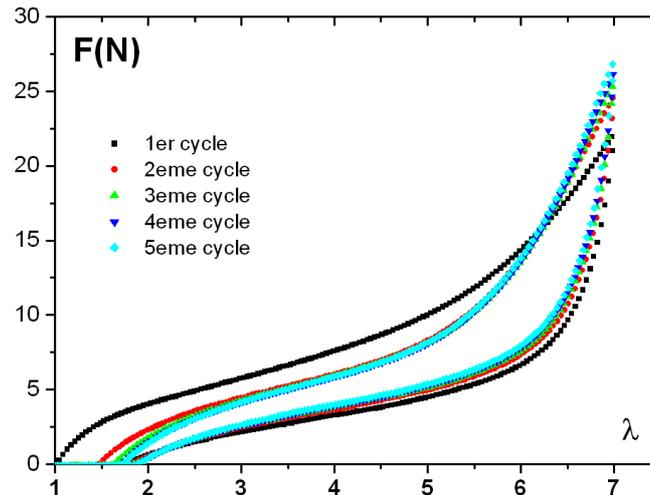


Figure 6-13 : cinq tractions successives, à $v=0,01\text{mm/s}$, à la température de 21°C , du chloroprène non chargé [10].

Il est intéressant de noter que la force au maximum du second cycle est plus importante que celle au premier cycle. On peut penser que le matériau a cristallisé au cours de la première traction et n'a que partiellement ou pas fondu au cours de la rétraction ; c'est donc un matériau partiellement cristallin que l'on soumet à la seconde traction.

La cristallisation est un facteur qui contribue à augmenter le module d'Young (au même titre qu'une charge ou qu'un réticulant). Cela pourrait expliquer le durcissement du matériau. Par ailleurs on a constaté que, lorsque l'on chauffe l'échantillon à 110°C alors qu'il est sous tension, il est fragilisé et casse à 60°C . Si par contre le matériau est détendu lorsqu'il est chauffé (pour que le matériau retrouve sa conformation initiale) il supporte ensuite de plus hautes températures sans casser.

Nous avons ensuite essayé de faire de même sur du chloroprène chargé avec 25pce de noir de carbone. Ce matériau semble a priori plus élastique que le caoutchouc naturel. Nous l'avons soumis aux mêmes contraintes que pour le caoutchouc naturel chargé. Il s'est avéré que le matériau casse dès la première ou la deuxième traction et ce quelque soit l'élongation choisie.

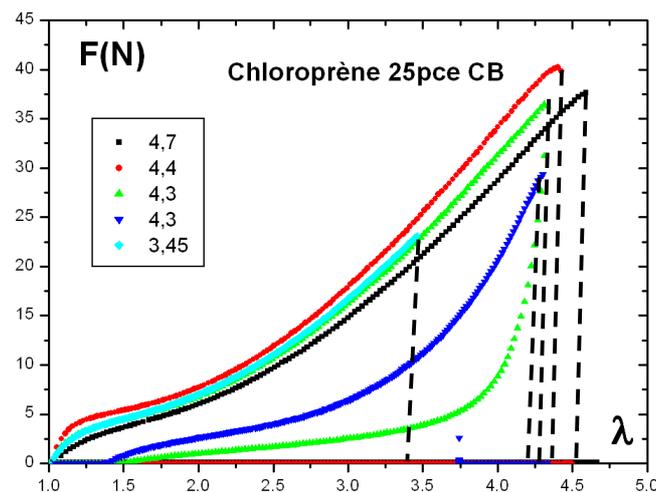


Figure 6-14 : Mise en évidence d'un effet Mullins sur un caoutchouc chloroprène chargé avec 25 pce de noir de carbone, à $v=0,01\text{mm/s}$, à la température de 21°C , qui casse lors de la première ou de la 2^{ème} traction, et ce à des élongations imprévisibles et variées.

Il est probable que si le processus de cristallisation se produit dans le matériau chargé tel qu'il a été décrit ci-avant dans le non chargé, le durcissement au niveau microscopique doit être très important du fait de :

- la charge qui renforce le matériau, qui crée aussi de nouveaux centres de nucléation ($F=5N$ à $\lambda=1,5$ dans le chargé et il vaut la moitié dans le non chargé à même élongation)
- du raccourcissement des chaînes amorphes du fait de la cristallisation importante
- de l'inhomogénéité du matériau, dont certaines chaînes se cassent ou se réorganisent lors d'une première traction.

La charge dans ce cas-ci semble fragiliser le matériau dès lors que celui-ci est cristallisé. Le rôle que peut avoir la charge dans le matériau (centre de nucléation, centre sur lequel s'adsorbent les chaînes de polymère) et l'homogénéité discutable de sa répartition dans la matrice peut expliquer que le caoutchouc casse selon les cas à des élongations si variables.

Une solution pourrait être d'introduire un autre polymère dans la matrice (tel que du butyl ou du polybutadiène). Cela ferait diminuer la cristallinité du fait des irrégularités ; cela repousserait l'élongation de rupture, et peut-être cela permettrait-il d'utiliser le chloroprène sous sa forme chargée.

Nous avons du chloroprène chargé avec 50 pce de noir de carbone, mais aucune étude n'a pu être menée à bien car il casse systématiquement (à $\lambda = 2.3$) au cours de la première traction.

6.5.2 Rayons X

Nous avons étudié le chloroprène non chargé lors d'une traction mécanique comme nous l'avons fait précédemment pour le caoutchouc naturel. Nous avons commencé par prendre des clichés de diffraction du matériau afin de placer correctement le détecteur de rayons X, de vérifier que le matériau cristallise bien selon la structure décrite dans la littérature. Voici ce que nous avons obtenu :

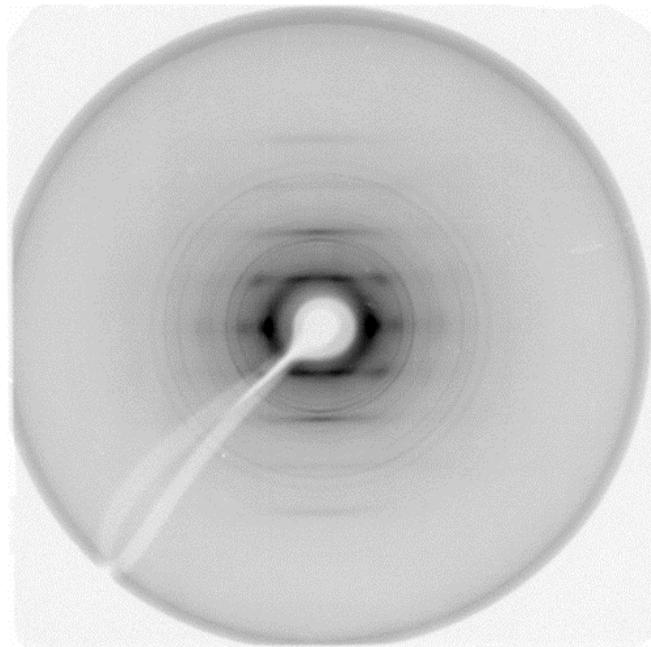


Figure 6-15 : cliché de diffraction X d'un chloroprène tiré à $\lambda=7$

Le soufre est peu utilisé comme réticulant de ce matériau, car son emploi :

- améliore les propriétés à la rupture,
- diminue la viscosité
- mais le rend instable, il se détériore en peu de temps

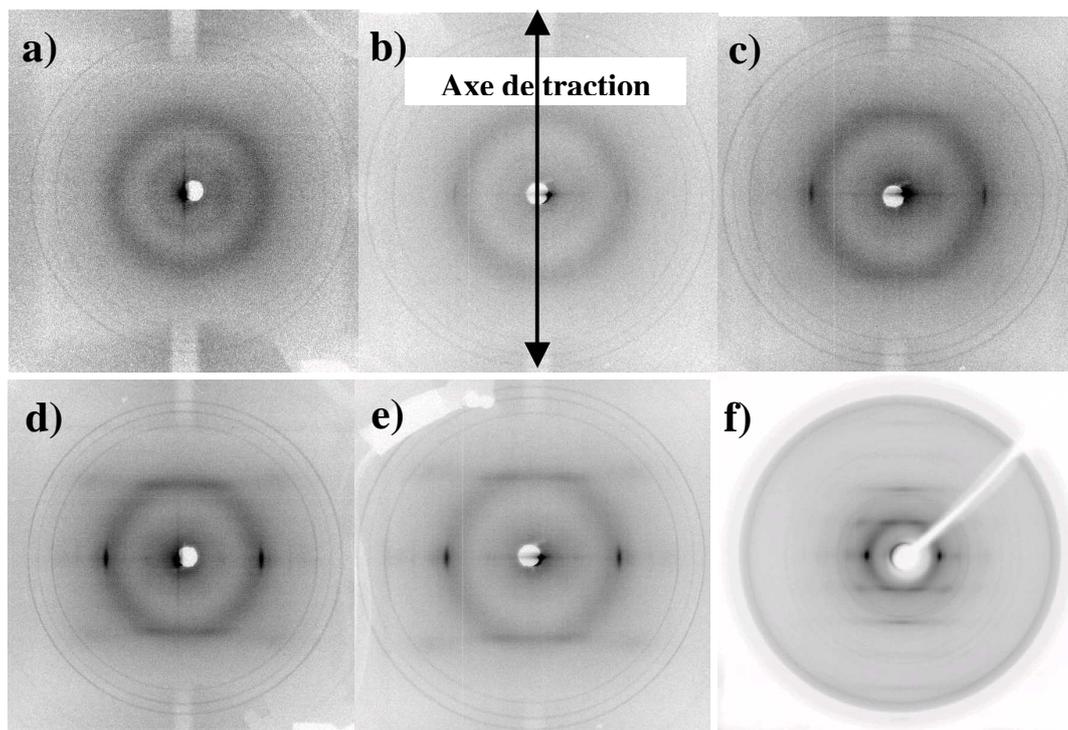


Figure 6-16 : le cliché a) a été pris à $\lambda=3$ le chloroprène est amorphe, b) à $\lambda=4$ un début de tache de Bragg est visible, il y a un début de cristallisation, c) à $\lambda=5$ les taches de Bragg sont plus visibles et des plans diffus commencent à apparaître, d) à $\lambda=7$ et e) à $\lambda=8$, les taches de Bragg sont très nettes, les plans diffus aussi. Les cristallites sont extrêmement bien orientées, f) précession à $\lambda=7$, à basse température avec une anode de molybdène.

On peut voir de gauche à droite un cliché de RX du chloroprène étiré à $\lambda = 3, 4, 5, 7, 8$ et un caoutchouc étiré à $\lambda = 7$ à basse température (RX avec une anode de molybdène).

Les deux premiers clichés ne sont pas exploitables, car le signal a été absorbé en grande partie par l'échantillon. Le chlore diffuse beaucoup le faisceau. Il y a donc un signal de fond trop important par rapport aux taches de Bragg. Ce n'est qu'à de grandes elongations que le matériau devient suffisamment fin pour permettre d'obtenir un cliché exploitable.

Le cliché que nous avons pris à $\lambda = 7$ montre des lignes parallèles dues à la diffraction des atomes substitués de chlore. La largeur des plans diffus est inversement proportionnelle à la longueur de corrélation. Or les positions des chlores ne sont corrélées que lorsqu'ils appartiennent à la même chaîne de polymère ; donc la longueur de corrélation correspond à la longueur moyenne d'une chaîne de polymère. Ce calcul nous permet donc de connaître en moyenne la taille des chaînes ordonnées de polymère. Après calcul, et si l'on considère que l'on a un motif tétragonal, on trouve une longueur de chaîne moyenne de 77Å ce qui correspond à environ 17 monomères. La distance entre ces plans nous permet de calculer la distance entre deux motifs successifs de chlore de la chaîne de polymère. La distance entre deux substitutions de chlore serait de $27,7\text{Å}$.

Lorsque l'on compare le cycle mécanique du caoutchouc naturel au chloroprène on obtient:

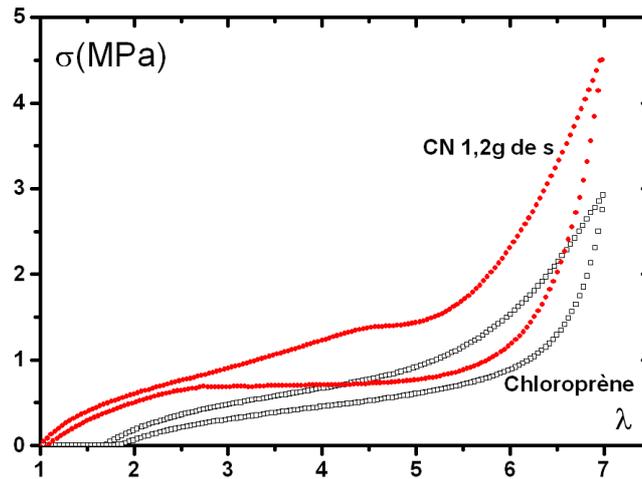


Figure 6-17 : Contrainte en fonction de la déformation du chloroprène et caoutchouc naturel (1,2g de soufre). Tractions à $v=0,034\text{mm/s}$, à la température de 22°C .

Les deux matériaux cristallisent mais la contrainte est plus importante pour le caoutchouc naturel. Cela peut paraître étonnant car la différence entre le CN et le chloroprène réside juste dans la substitution de certains groupements CH_3 par un atome de chlore. Le chloroprène ne présente pas comme le CN de plateau de relaxation. Dès le début de la traction mécanique Figure 6-17, le chloroprène est déjà cristallin, car il n'a pas fondu.

6.5.3 RMN

Nous avons cherché un complément d'étude en passant un échantillon en RMN. Nous avons introduit 2% d'écicosane, solvant deutéré que l'on a déposé sur le caoutchouc et laissé diffuser dans la matrice. Puis nous avons effectué une traction de l'échantillon dans la RMN. Sur la courbe ci-dessous on compare le caoutchouc naturel au chloroprène.

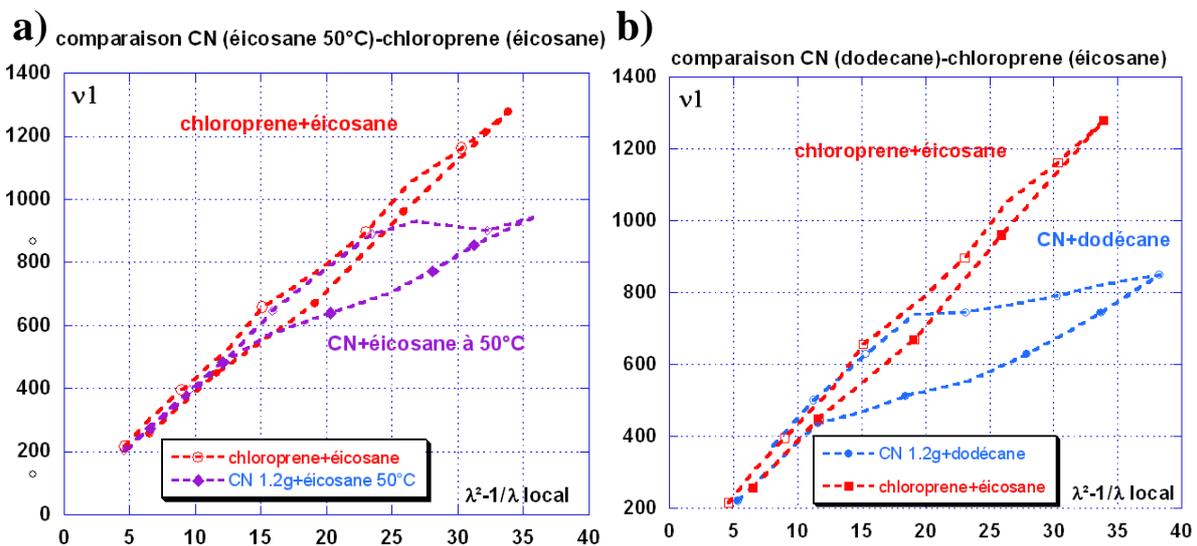


Figure 6-18 : cycle de traction a) d'un chloroprène avec de l'écicosane et d'un caoutchouc naturel avec de l'écicosane b) d'un chloroprène contenant de l'écicosane et d'un caoutchouc naturel avec du dodécane.

Le solvant indique l'orientation que prennent les chaînes amorphes lors de la traction mécanique. Les courbes que l'on obtient respectivement pour le caoutchouc naturel et le chloroprène non chargé contenant de l'écicosane sont très similaires (Figure 6-18). La différence vient de l'existence de deux régimes observés dans le caoutchouc naturel, inexistantes pour le chloroprène. Le point de changement de pente (cf. chapitre 5) correspond approximativement à l'élongation de cristallisation. Cela

signifierait qu'à $\lambda=5,5$ environ, le chloroprène n'a pas commencé à cristalliser. Ce n'est pas le cas car les clichés de rayons X montrent qu'il cristallise dès $\lambda=4$ (Figure 6-16). De plus lors d'un cycle mécanique on voit bien un hystérésis (Figure 6-13). Pour s'assurer que ce comportement ne vient pas du solvant utilisé nous avons fait la même expérience avec du dodécane introduit dans du caoutchouc naturel (Figure 6-18). L'orientation des chaînes obtenue est parfaitement identique à celle obtenue précédemment avec l'éicosane. Lorsque l'on augmente la température à laquelle on effectue le cycle de traction on voit que la transition entre les deux régimes se fait plus tard, en effet le caoutchouc naturel commence à cristalliser à plus forte élongation lorsque la température est plus élevée.

On peut imaginer deux explications :

- une interaction solvant-polymère modifiée par rapport aux autres matériaux à cause de la présence des chlore qui rendent le matériau polaire.
- La seconde explication semble plus plausible : on constate un fort durcissement quand le matériau commence à cristalliser (Figure 6-13), vers $\lambda=4$. Aucun cycle ne présente de plateau de relaxation (qui correspond à la relaxation partielle d'une partie des chaînes amorphes) comme on peut en voir lors d'une traction lente de caoutchouc naturel. Ceci nous laisse à penser que la cinétique de cristallisation est supérieure à la cinétique de relaxation des chaînes (elle n'est donc pas visible). De plus, le chloroprène une fois étiré ne revient à son élongation initiale que si il est chauffé (les chaînes ne relaxent que lorsque l'on diminue la viscosité des chaînes et que l'on supprime tout cristal). Les spectres obtenus en RMN nous confortent dans l'idée que les chaînes ne relaxent pas quand le matériau cristallise car la Figure 6-18 ne montre pas de plateau à l'amorce de la cristallisation. Remarquons que l'hystérèse est petite. Il se peut qu'il y ait un retard à la fusion, car mécaniquement on ne voit pas de plateau (plateau D-E) dans un état de pseudo-équilibre, comme pour le caoutchouc naturel, au cours du cycle de rétraction.

Par ailleurs, (Figure 6-19) le spectre RMN nous permet de constater qu'à même élongation le solvant a un comportement très différent dans le chloroprène et dans le caoutchouc naturel. En effet, même si la largeur du pic à mi-hauteur, qui traduit la distribution moyenne d'orientation des chaînes de solvant dans le caoutchouc étiré, est comparable dans le chloroprène et le CN, la séparation des pics est très différente. Le pic externe ne se subdivise pas, comme le fait le solvant contenu dans le caoutchouc naturel.

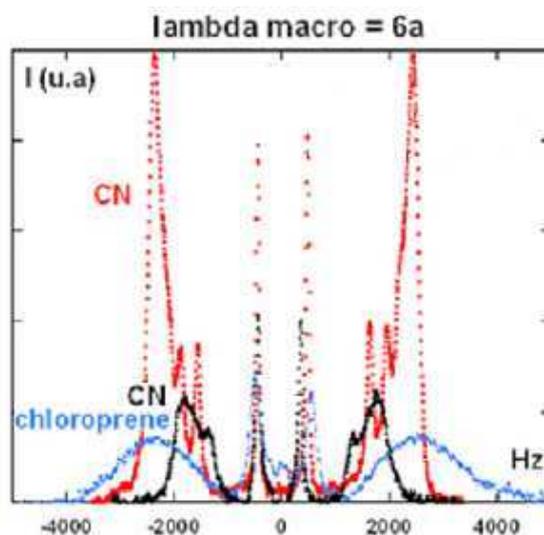


Figure 6-19 : superposés : (en rouge) spectre RMN du caoutchouc naturel contenant 2% de solvant deutéré eicosane, étiré à une élongation de $\lambda=6$, (en noir) spectre RMN du caoutchouc naturel contenant 2% de solvant deutéré dodécane, étiré à une élongation de $\lambda=6$, (en bleu) spectre RMN du caoutchouc chloroprène contenant 2% de solvant deutéré eicosane, étiré à une élongation de $\lambda=6$

Ceci s'explique par le fait que la T_g du chloroprène est plus élevée que celle du caoutchouc naturel. La dynamique des chaînes est donc plus lente dans le chloroprène (le solvant met plus de temps à s'orienter). Une durée d'acquisition plus longue pour le chloroprène aurait donc sans doute permis d'obtenir une séparation des pics plus nette, identique à celle obtenue pour le caoutchouc naturel.

6.6 Polybutadiène 1,4 cis (PBcis) et Polybutadiène 1,4 trans (PBtrans)

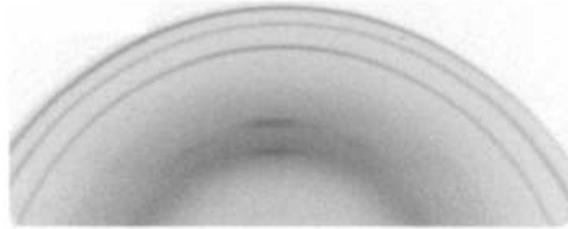


Figure 6-20 : Cliché de diffraction X d'un polybutadiène 1,4 cis tiré à $\lambda=4$

Le polybutadiène 1,4 cis et le polybutadiène 1,4 trans se distinguent par leur structure. Considérons la relation donnant la température de fusion : $T_f^0 = \frac{\Delta h_f}{\Delta s_f}$

L'augmentation de la rigidité des chaînes diminue l'entropie de fusion Δs_f et l'augmentation des interactions inter chaînes augmente l'enthalpie de fusion Δh_f . Le fait que la température de fusion du 1,4-polybutadiène-trans soit de 164°C alors que celle du 1,4-polybutadiène-cis est de 11,7°C nous indique que le premier matériau doit être plus rigide que le second. Gent décrit le PB cis comme un matériau qui cristallise jusqu'à 20% à l'état détendu à basse température. Il cristallise moins que le caoutchouc naturel, mais plus rapidement à grande élongation (le caoutchouc naturel chargé avec 50pce de noir de carbone cristallise à partir de $\lambda=2,2$, alors que le PB cis chargé cristallise à partir de $\lambda=2$). Par contre la relaxation des chaînes dans la partie amorphe lors de la cristallisation est moins importante pour le PB cis que pour le caoutchouc naturel, car il cristallise moins et la densité d'enchevêtrement est bien supérieure [11]. Nos matériaux sont chargés avec 50 pce de noir de carbone (33%) et réticulés avec 0,6g et 1,2g de soufre. Les non chargés qui nous ont été fournis cassent très vite lors de la traction, avant même la cristallisation.

6.6.1 Effet Mullins

Voici les courbes représentant l'effet Mullins des polybutadiènes chargé avec 50pce de noir de carbone, 1,4 cis (PBcis) et trans (PBtrans) réticulés avec 1,2g de soufre:

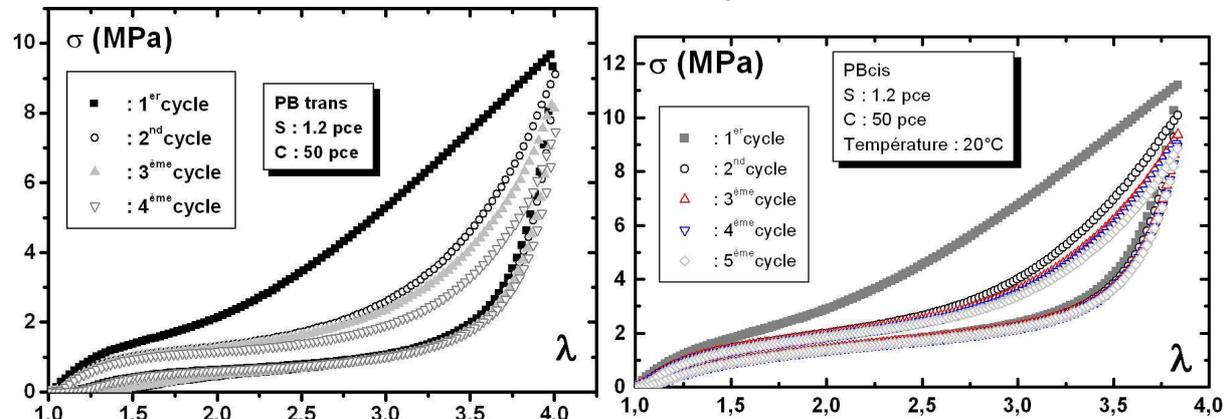


Figure 6-21 : 4 tractions successives, à $v=0,01\text{mm/s}$, à la température de 21°C, (figure de gauche) d'un polybutadiène-1,4-trans chargé avec 50pce de noir de carbone (33%), (à droite) d'un caoutchouc polybutadiène-1,4-cis chargé avec 50pce de noir de carbone (33%).

Le PB cis semble plus rigide que le PB trans. En effet à même extension le module d'Young est plus élevé pour le PB cis, de plus la courbe a un plateau à l'aller et un au retour qui sont moins marqués que pour le PB trans. Cela tendrait à nous faire penser que le caoutchouc PB trans cristallise plus, donc les chaînes amorphes relaxent plus à partir de λ_A , et le cycle présente ainsi un plateau au retour. Le PB cis par contre, plus rigide, cristallise peu et donc relaxe moins. Le PB trans ne se stabilise qu'à partir du 5^{ème} cycle, jusqu'au 4^{ème} cycle il y a du fluage. Par contre le PB cis se stabilise dès le 3^{ème} cycle, il semble plus élastique. Ces deux matériaux ont une stabilisation des cycles beaucoup plus rapide que le caoutchouc naturel chargé, dont les quatre premiers cycles sont biens distincts (quand les cycles sont ininterrompus).

6.6.2 Cristallinité

Nous avons étudié la cristallinité de caoutchoucs en fonction de la température et du taux d'extension (étirés à élongation fixe) par le biais des rayons X. A même élongation (Figure 6-22d) un caoutchouc PB de conformation trans cristallise mieux qu'un PB-cis. Ces deux caoutchoucs cristallisent moins bien qu'un caoutchouc naturel chargé et réticulé au même taux. La température de fusion des CNC comme des PB (cis et trans) (Figure 6-28c) chargés n'est pas linéaire et ce, exclusivement sous forte contrainte. On peut attribuer cela à de fortes contraintes locales près des charges [12]. A. Lapra a observé par AFM qu'une déformation macroscopique de 145% sur un caoutchouc chargé peut engendrer des déformations locales de 760% au niveau des chaînes de polymères entre deux agrégats de charge. Cette redistribution des déformations fait que, lors d'une traction importante, une distribution de taille de cristallites plus grande pourrait se créer. Une cristallite plus grande est plus stable et fond donc à plus haute température. Cela pourrait expliquer ce phénomène.

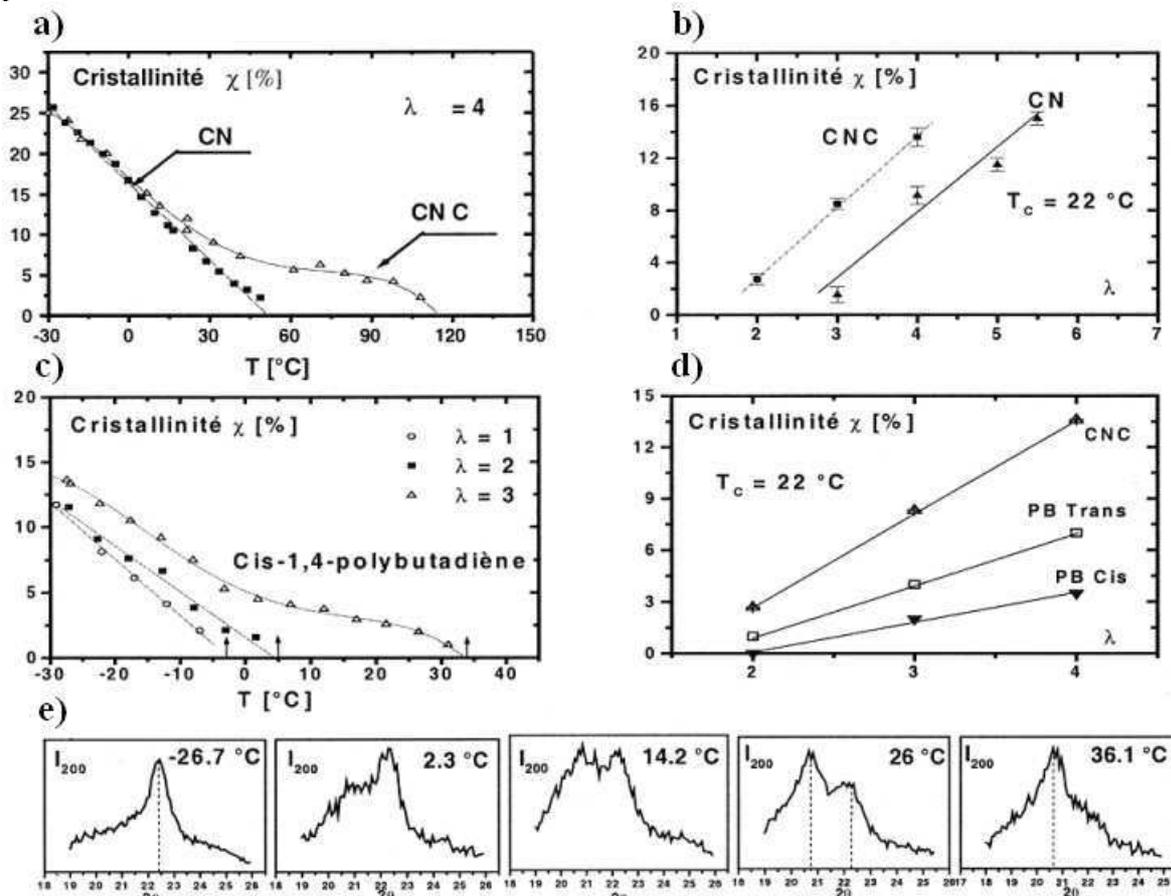


Figure 6-22 :Tractions statiques: a) Comparaison de la fusion du CN et du CNC 50pce pour la même extension ($\lambda=4$) b) Comparaison de la cristallinité $\chi(\lambda)$ du CN et du CNC 50pce à $T_c=22^\circ\text{C}$. c) Cristallinité en fonction de λ et de T pour le cis-1,4-polybutadiène chargé avec du noir de carbone (33%) et 1,2g de soufre. d)

Comparaison de la cristallinité $\chi(\lambda)$ du CNC 50pce et du 1,4-cis- et trans-polybutadiène chargé au noir de carbone (33% en masse) à $T_c=22^\circ\text{C}$. e) Transition de la maille cristalline du trans-1,4-polybutadiène à $T=14^\circ\text{C}$ lors de la fusion des cristallites formées à basse température ($T_c = -26^\circ\text{C}$) [10]

D'après la thèse de S. Trabelsi, le caoutchouc naturel chargé cristallise à hauteur de 26% ($T=-30^\circ\text{C}$), alors que le polybutadiène-1,4-cis cristallise à 13%, probablement parce que le PB-cis est beaucoup plus enchevêtré. On a comparé la cristallinité de ces élastomères chargés à température ambiante ($T=22^\circ\text{C}$) (Figure 6-22d). On obtient une estimation du taux de cristallinité : celle du CNC 50pce est le double de celui du PB-trans (chargé 50pce), qui est elle-même le double du taux de cristallinité du PB-cis chargé. Le CNC présente donc le plus fort taux de cristallinité des trois matériaux et aussi (de fait) les meilleurs propriétés mécaniques. Le PB-trans cristallise mieux sous tension que le PB-cis. De plus il y a une transition dans la maille cristalline du polybutadiène-1,4-trans (Figure 6-22e), (on voit des profils de diffraction de la raie (200) correspondant à différentes températures). Elle a été enregistrée lors de la fusion des cristallites formées sous tension à très basse température ($T=-26^\circ\text{C}$). La transition débute approximativement à $T=14^\circ\text{C}$ [10].

Ce qui est étonnant est que les cycles que j'ai effectué en température semblent indiquer que le PB trans ne cristallise pas:

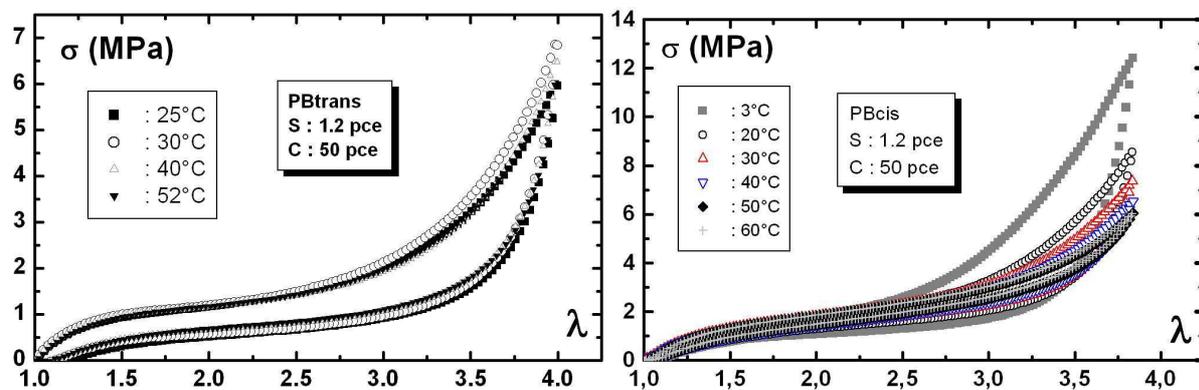


Figure 6-23: tractions jusqu'à $\lambda=4$, à différentes températures, à $v=0,01\text{mm/s}$, (figure de gauche) d'un polybutadiène-1,4-trans chargé avec 50pce de noir de carbone (33%) $m_s=1,2\text{g}$ de soufre, (à droite) d'un caoutchouc polybutadiène-1,4-cis chargé avec 50pce de noir de carbone (33%) $m_s=1,2\text{g}$ de soufre

La Figure 6-23 indique que lorsque la température croît, la taille de l'hystérésis mécanique du polybutadiène-1,4-trans (chargé avec 50pce de noir de carbone (33%), $m_s=1,2\text{g}$ de soufre) varie très peu alors que celle du polybutadiène-1,4-cis (chargé avec 50pce de noir de carbone (33%) $m_s=1,2\text{g}$ de soufre) diminue sensiblement. Or la température est un facteur qui modifie le taux de cristallinité dans le caoutchouc sous tension (la taille de l'hystérésis est liée au taux de cristallinité du système). Le fait que la taille de l'hystérésis mécanique du PB trans ne varie pas quand la température augmente nous mène à conclure que ce matériau cristallise très peu (comparé au PB cis) et que son hystérésis serait presque entièrement attribuable à la viscoélasticité.

La Figure 6-27 qui représente du polybutadiène-1,4-cis moins réticulé (chargé avec 50pce de noir de carbone et avec $m_s=0,6\text{g}$ de soufre) au cours de tractions mécaniques en température, va dans le même sens. L'augmentation de la température provoque la diminution de la taille des hystérésis mécaniques. À présent il serait intéressant de compléter cette analyse par une étude en RMN afin d'observer l'orientation des chaînes amorphes durant une traction mécanique.

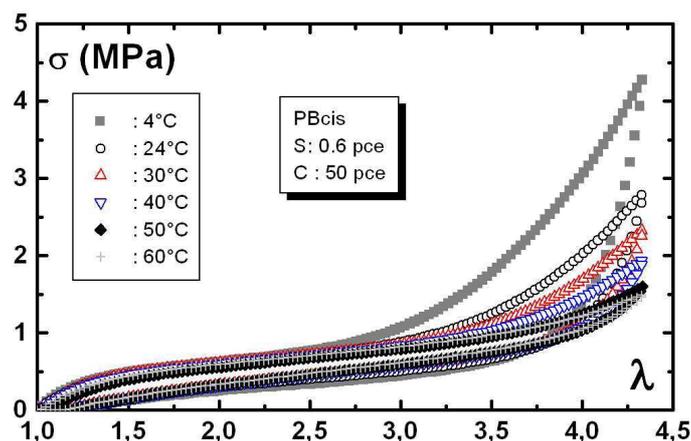


Figure 6-24: tractions jusqu'à $\lambda=4,25$ à différentes températures, à $v=0,01$ mm/s, d'un caoutchouc polybutadiène-1,4-cis chargé avec 50pce de noir de carbone (33%) $m_S=0,6$ g de soufre

6.6.3 RMN et rayons X

Quand on compare le PB cis et le PB trans (non chargé, contenant 1,2g de soufre) en RMN on obtient la figure ci dessous:

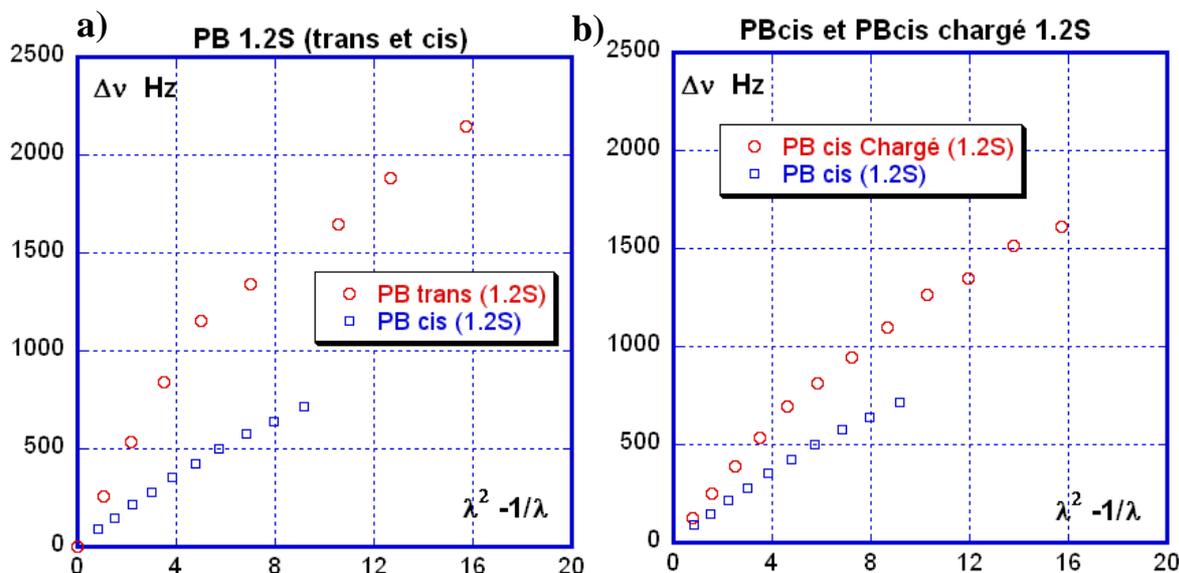


Figure 6-25: Courbes représentatives des écarts quadripolaires en fonction du terme d'élasticité λ^2-1/λ : a) du PB trans et du PB cis 1,2g de soufre b) PBcis chargé et non chargé et réticulés avec 1,2g de soufre

Les molécules de solvant sont moins bien orientées dans le PBcis que dans le PBtrans non chargés. La conformation des chaînes dans une configuration trans favorise naturellement une meilleure orientation que dans le même matériau de configuration cis, car le solvant s'aligne mieux le long de la chaîne trans qui est plus « linéaire ». Le PB trans présente un début de cristallisation vers l'extension $\lambda=2,2$ alors que la cristallisation n'a pas débuté dans le PB cis non chargé à $\lambda=3$. Sur la figure b), il apparaît que les chaînes du PB cis chargé sont plus orientées à extension égale que les chaînes du PB cis non chargé. Comme on l'a vu précédemment pour le caoutchouc naturel, l'ajout de renforçant (tels que le noir de carbone) raccourcit les chaînes (en créant des nœuds de réticulation), ce qui augmente les déformations locales au sein du caoutchouc lors de la traction. Par ailleurs, sans renforçant, le PBcis casse à faible élongation, alors que l'on constate qu'une fois chargé (figure 6-28 b) il peut être autant étiré qu'un CN chargé, sans rompre. L'ajout de charges a donc un effet renforçant, qui augmente la contrainte à la rupture.

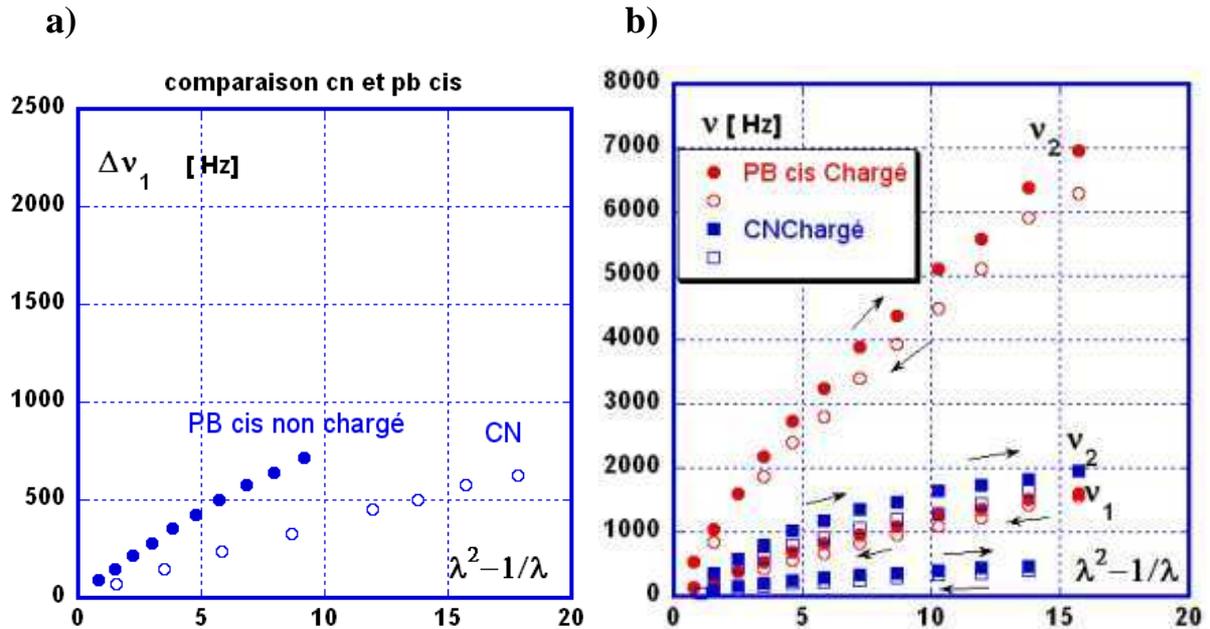


Figure 6-26: Courbes représentatives des écarts quadripolaires en fonction du terme d'élasticité λ^2-1/λ : a) du PB cis et du CN cis 1,2g de soufre b) du CNC et du PB cis Chargé.

La Figure 6-26 a) indique que les sondes dans le PB cis et dans le PB en général sont plus orientées que celles dans le CN (car les chaînes amorphes du PB cis sont moins orientées que celles du PB trans à même extension). Sur la Figure 6-26b) les chaînes du PB cis chargé sont plus orientées que celles du CNC (cet effet pourrait venir du fait que les réticulations ne sont pas comparables).

Ainsi, lorsque l'on compare le PB et le CN, qu'ils soient chargés ou non, les sondes deutérées dans le PB sont toujours plus orientées que celles dans le CN.

La configuration des chaînes du CN et des chaînes du PB (Figure 6-27) montrent que pour un même degré d'orientation, le solvant aura plus de facilité à « coller » à la conformation du PB (cis ou trans) plutôt qu'à celle du CN, car la chaîne de PB crée moins d'encombrement stérique.

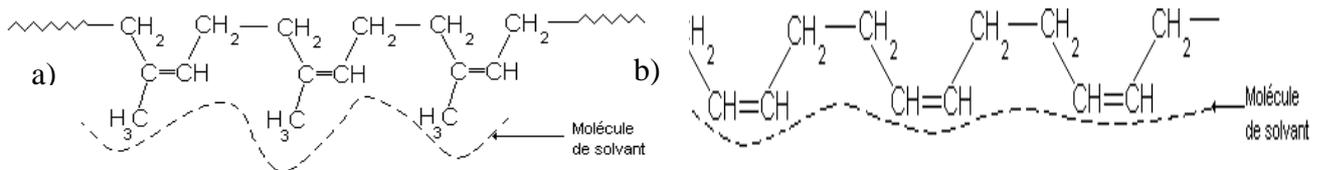


Figure 6-27 : Schéma représentant l'orientation de la molécule de solvant deutéré en fonction de la configuration de la chaîne amorphe de caoutchouc : a) CN b) PB

La présence du groupe CH₃ dans le caoutchouc semble être un obstacle à l'orientation des sondes deutérées.

La Figure 6-28a représente l'écart quadripolaire en fonction du taux d'extension λ . La cristallisation a pour conséquence de permettre à une partie des chaînes amorphes restante de relaxer, ce qui tend à diminuer la contrainte. C'est le changement de pente que l'on voit sur la courbe a. Les courbes a et b permettent de conclure que la cristallisation sous tension du PB trans chargé débute vers $\lambda=2$.

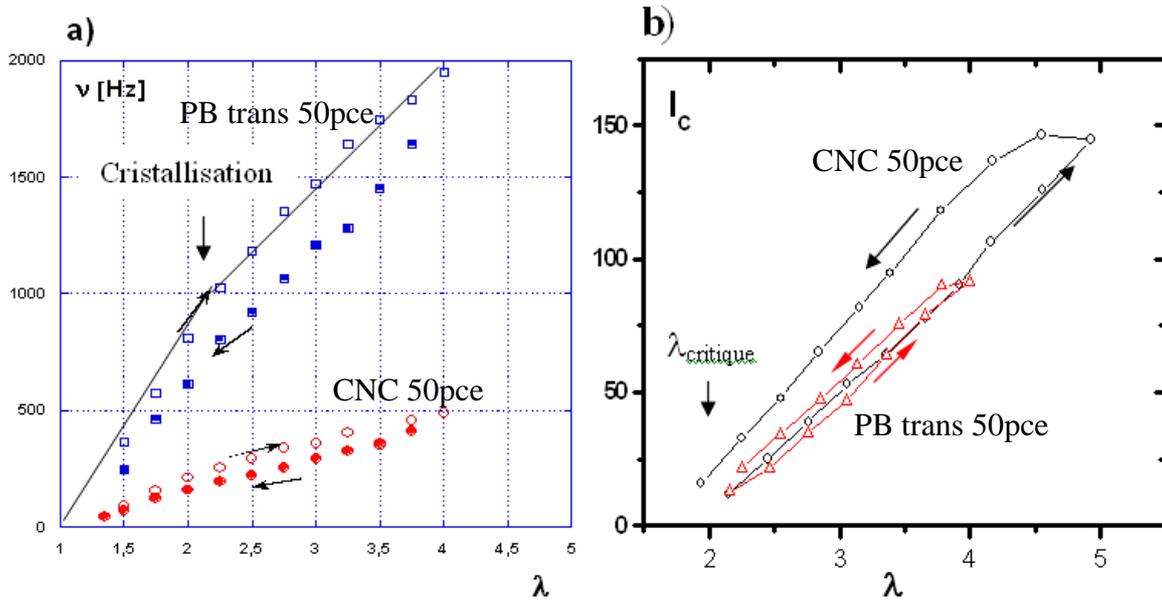


Figure 6-28 : Courbes du CNC 50pce et du PBtrans Chargé 50pce $m_s=1,2g$ de soufre, **a)** Ecart quadripolaire du PB trans Chargé en fonction du taux d'extension (cycle $\lambda_{max}=4$), **b)** Courbe de la cristallinité en fonction du taux d'extension du CNC 50pce et du PB trans chargé 50pce (cycle $\lambda_{max}=4$ et $\lambda_{max}=5$)

Sur la Figure 6-22d, on a vu que la cristallinité du CNC est deux fois plus importante que celle du PB trans chargé à même extension. Les chaînes amorphes semblent pourtant beaucoup plus orientées dans le PB trans chargé que dans le CNC. Là encore, cela peut être dû à un comportement différent de la sonde dans le PB et dans le CNC. On constate que les écarts quadripolaires du PB trans chargé et du CNC sont beaucoup plus élevés que celles du CN et du CNC.

Nous avons également comparé les PB trans chargé (50pce de noir de carbone, 1,2g de soufre) au PB trans non chargé (1,2g de soufre).

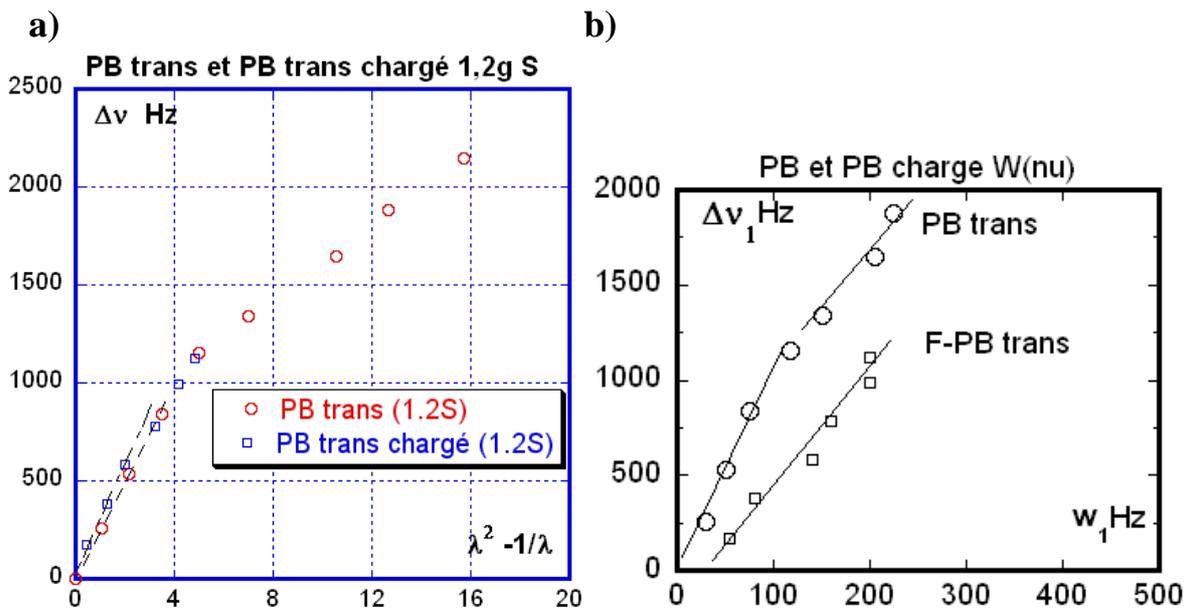


Figure 6-29 : Courbes représentatives des écarts quadripolaires en fonction du terme d'élasticité λ^2-1/λ : a) du PB trans chargé et non chargé 1,2g de soufre b) PB trans chargé et non chargé 1,2g de soufre $W(\Delta v_1)$

La Figure 6-29 représente les écarts quadripolaires en fonction du terme d'élasticité λ^2-1/λ pour le PB trans chargé et non chargé 1,2g de soufre. Le résultat est stupéfiant, l'orientation des particules de solvant semble être la même dans le matériau qu'il soit chargé en noir de carbone ou non. La cristallisation débute aussi au même λ , comme si la charge ne jouait aucun rôle dans ce matériau. Si l'on regarde à présent la largeur moyenne des pics à mi hauteur W (voir chapitre 2), on constate tout de même une différence. Pour une même orientation de la sonde dans le PB chargé (que dans le non chargé), la distribution moyenne d'orientation est plus large dans le matériau chargé. Cela semble logique car la présence de charge crée une désorientation locale.

Le PB cis a un comportement qui se rapproche beaucoup du CN. Lorsque l'on fait varier le taux de réticulation de $m_S=0,6g$ de soufre à $m_S=1,2g$ de soufre, l'orientation des chaînes amorphes augmente, comme c'était le cas pour le caoutchouc naturel.

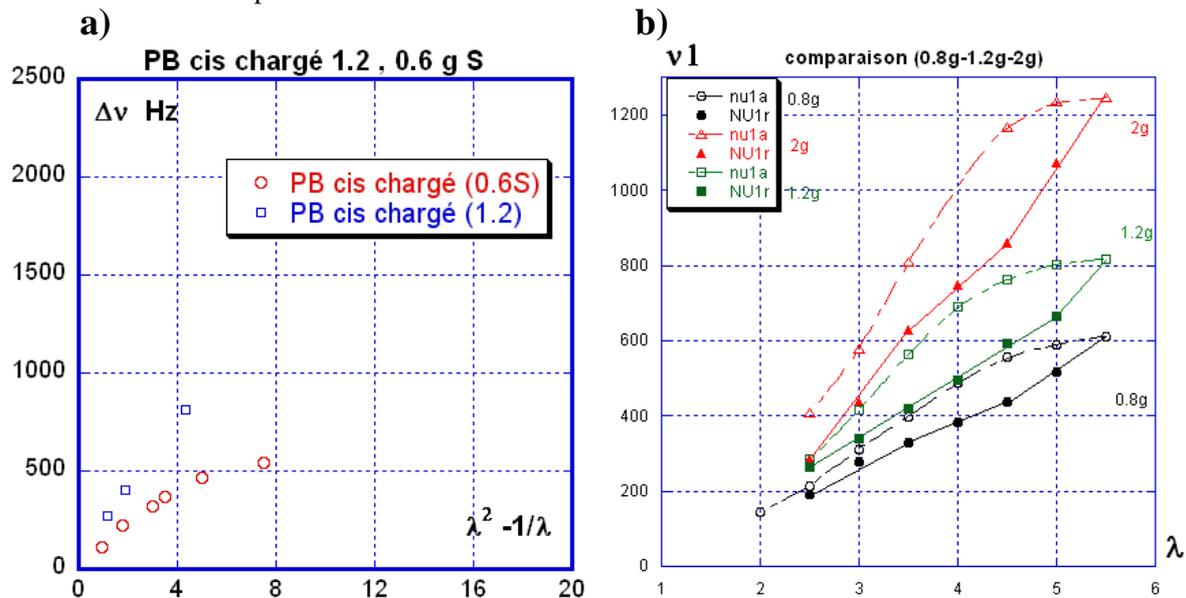


Figure 6-30: Courbes représentatives des écarts quadripolaires en fonction du terme d'élasticité λ^2-1/λ ou de l'élongation: a) du PB cis chargé 0,6g de soufre et 1,2g de soufre b) du CN réticulé avec 0,8g de soufre, 1,2g et 2g de soufre.

L'écart quadripolaire est du même ordre pour le caoutchouc naturel réticulé avec $m_S=0,8g$ de soufre et $m_S=1,2g$ de soufre que pour le PB cis réticulé respectivement avec $m_S=0,6g$ de soufre et $m_S=1,2g$ de soufre.

Conclusions :

Les différentes techniques mènent à la même conclusion. L'introduction de charges au sein d'un caoutchouc entraîne une augmentation de la résistance. Le polybutadiène chargé devient donc très intéressant du point de vue de ses propriétés caoutchoutiques. Il faut tout de même noter que la RMN du deutérium mesure la dynamique locale des chaînes par l'intermédiaire de molécules sonde insérées dans le caoutchouc. Il nous semble probable que lorsqu'un caoutchouc est étiré, les molécules deutérées ne sonderaient que les chaînes amorphes les moins étirées, c'est-à-dire celles ayant une énergie libre faible.

Le nombre de degrés de liberté diminue quand on passe de la conformation cis à trans, et la T_g augmente en passant de la structure isotactique à syndiotactique. La rigidité des chaînes augmente, donc la température de fusion aussi (après traction le polybutadiène-1,4-trans se rétracte mal).

Références :

- [1] R.Clamroth, Th. Kempermann, *Polym. Test.*, **6** 3 (1986)
- [2] A.N. Gent, S. Kawahara, J. Zaho, *Rubber Chem.Techn.*, **71** 668 (1998)
- [3] J.F.M. Oth, P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **80** 1297 (1958)
- [4] R.J. Gaylord, D.J. Lohse, *Polymer-Engineering and Science*, **16** 168 (1976)
- [5] J.C. Mitchell, D.J. Meier, *Journal of Polymer Sci. Part A-2* **6**, 1689 (1968)
- [6] N. Nishiyama, S. Kawahara, T. Kabuko, A.H. Eng, Y. Tanaka, *Rubber Chem.Techn.*, **69** 608 (1996)
- [7] A.E. Eng, S. Ejiri, S. Kawahara, Y. Tanaka, *Journa Appl.Polym. Sci.*, Appl.Polym.Symp., **53** 5 (1994)
- [8] Y. Tanaka, *Journal Appl.Polym.Sci.,Appl.Sci.*, Appl.Polym.Symp. **44**, 1 (1989)
- [9] T. Kabuko, A.I. Matsuura, S. Kawahara, Y. Tanaka, *Rubber Chem.Techn.*, **71** 70 (1997)
- [10] S. Trabelsi, thèse (2002)
- [11] A.N. Gent, L.-Q. Zhang, *Journal of Polymer Sci. Part B: Polymer Physics*, **39** 7 811-817 (2001)
- [12] A. Lapra, F.Clement, L.Bokobza and L.Monnerie, *Rubber Chem.Techn.*, **76** 60 (2003)
- [13] A.N. Gent, L.-Q. Zhang, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **39** 7 811-817 (2001)

Conclusion générale:

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés de cristallisation et de fusion de poly-cis-isoprène naturel réticulé à différents taux de soufre, chargés et non chargés. Nous avons sondé la phase cristalline par diffraction des rayons X (orientation, épaisseur des cristallites, cristallinité) et l'orientation de la phase amorphe (caoutchoutique $T > T_g$) par RMN quadripolaire. Ces deux techniques complémentaires permettent de mieux comprendre les processus apparaissant lors des déformations, entre -10°C et 80°C . Nous donnons ci-dessous les conclusions les plus importantes.

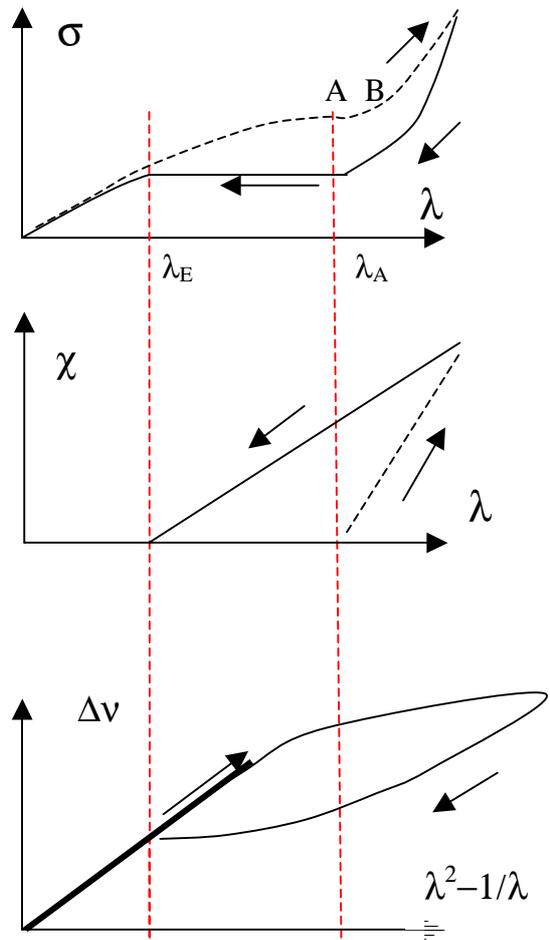
Au cours de la cristallisation, les chaînes qui restent amorphes relaxent (fig 3.8). C'est un phénomène prédit par Flory dès 1947, et vérifié directement par RMN quadripolaire (fig 3.11c). Cet effet explique l'existence du plateau de contrainte [AB] au cours de la traction. Durant la fusion le phénomène inverse est observé.

Le début de la cristallisation se fait à une extension critique λ_A et la fin de la fusion à λ_E . La différence $\lambda_A - \lambda_E$ est due au supercooling. Dans les matériaux non chargés, ces extensions critiques varient linéairement avec la température, et ne dépendent pas de la réticulation en soufre (fig 4.5). Le supercooling ($T_C - T_m$) est de l'ordre de 45°C quelque soit λ . Dans les chargés les droites $\lambda_A(T)$ et $\lambda_E(T)$ se rapprochent l'une de l'autre lorsque la charge augmente (fig 5.7) : le supercooling est de l'ordre de 5 à 10°C pour 50pce. Ceci montre que les charges jouent le rôle de centre de nucléation et/ou accélèrent la cristallisation.

Au cours de la traction tous les matériaux présentent un durcissement, la contrainte est de la forme $\sigma \cong \lambda(\lambda - \lambda_A)$ et la cristallinité $\chi \cong (\lambda - \lambda_A)$. Nous pensons que dans ce domaine les cristallites jouent le rôle de points de réticulation. A haute température (pas de cristallisation), le durcissement disparaît. Ceci confirme le rôle des cristallites. On a vérifié par RMN que les chaînes amorphes restantes sont peu orientées.

Pendant la rétraction tous les caoutchoucs présentent un plateau de contrainte [DE]. Dans les caoutchoucs non chargés de faible réticulation, ce plateau correspond à une instabilité géométrique (striction inverse : fig. 4.26) que nous avons étudié en détail (voir Eur.Phys.j.E-17, 247, 2005). Il est très vraisemblable que le même effet se produise mais localement dans les autres matériaux. (qui ne montrent pas de striction inverse visible à l'œil nu).

L'hystérésis mécanique H des élastomères non chargés est due essentiellement à la cristallisation (et fusion) sous-contrainte. H varie linéairement avec la cristallisation χ_{\max} obtenue au maximum du cycle mécanique. La courbe $H(\chi_{\max})$ est une courbe maîtresse, indépendante de la déformation maximum λ_{\max} , de la température et du taux de réticulation (fig 3.16 et 4.11). Dans les chargés, une même relation $H(\chi_{\max})$ est observée à faible cristallinité. A forte cristallinité ($\chi > 5\%$), l'hystérésis dépend de la concentration en charges (fig 5.27). Dans tous les matériaux on a montré que la composante viscoélastique de l'hystérésis mécanique est faible ($H_{\text{visco}} < 10\%$ lorsqu'il y a cristallisation). D'après la



Effets de la cristallisation et de la fusion des caoutchoucs naturels (chargés et non chargés) sous contrainte sur la contrainte la cristallinité et l'extension des chaînes amorphes

loi Payne le renfort (E_r : énergie de rupture) dans le caoutchouc naturel croît avec l'hystérésis mécanique, $E_r \cong H_m^{2/3}$, la courbe maîtresse $H(\chi_{\max})$ trouvée montre clairement que le renfort dans ces matériaux chargés et non chargés est dû à la cristallisation sous contrainte.

Dans les chargés nous avons séparé les effets de la charge et ceux de la cristallisation sur le facteur d'amplification des contraintes. L'amplification due à la cristallinité est très supérieure à celle due à la charge (fig 5.21). Les facteurs d'amplification déduits des courbes contrainte-déformation sont supérieurs à ceux déduits des mesures RMN (qui donne accès à une élévation locale).

Nous avons mis en évidence plusieurs effets qu'il serait intéressant d'approfondir : L'hystérésis mécanique a une faible composante viscoélastique. Comment varie cette composante avec la vitesse de déformation ? La forme des échantillons dans les mors de la machine de traction peut elle expliquer (en partie) la non recouvrance totale en fin du cycle mécanique ?

Durant la traction la cristallinité ne suit pas exactement la loi linéaire $\chi \cong (\lambda - \lambda_A)$. Il semble bien qu'il y ait au moins deux régimes linéaires (fig 3.18) séparés par un cross-over à $\chi = 12\%$. La même observation est à noter quand on trace l'hystérésis mécanique H_m en fonction de χ_{\max} , les deux régimes linéaires $H_m(\chi_{\max})$ définissent un même cross-over, $\chi = 15\%$ (fig 3.16). L'origine de ce cross-over est-il lié à l'arrangement des cristallites ? Vraisemblablement, car la RMN quadripolaire qui permet de suivre l'état des chaînes amorphes n'indique aucun changement de régime au delà de λ_A (lorsque la cristallisation a débuté).

Les phénomènes de durcissement du poly-cis-isoprène et du poly-cis-butadiène observés par les trois techniques (mécanique, RX, RMN) sont très semblables. Les sondes deutérées sont deux fois mieux orientées dans le PB que dans le caoutchouc naturel (fig 6.25). Une étude de simulation moléculaire pourrait nous en donner la raison.

Les phénomènes d'hystérésis mécanique $\sigma(\lambda)$, et de RMN $\Delta\nu - (\lambda^2 - 1/\lambda)$ du polybutadiène et du CN sont très semblables. Pourquoi le polychloroprène a-t-il un comportement très différent ? L'hystérésis mécanique est très importante (fig 6.14 et 6.15) alors que l'hystérésis RMN est très faible. Nous avons rencontré des difficultés pour mesurer la cristallinité par rayons X, il faudrait trouver une autre technique pour la mesurer.

Il serait également intéressant de motoriser l'appareil de traction utilisé dans la RMN afin d'obtenir une vitesse de traction constante, et non incrémentale comme c'était le cas. Pour finir, faire subir des oscillations à différentes fréquences et températures permettrait de déterminer le seuil d'apparition de la cristallisation.

ANNEXES

Détermination par 4 méthodes de la longueur moyenne des chaînes dans le polymère	219
1. Densité des nœuds de réticulation : technique de gonflement	219
2. Mooney-Rivlin	225
3. Propriétés mécaniques dynamiques - mesure du module.....	227
4. Méthode théorique de Graessley-Ewdards.....	234

ANNEXE

Détermination par 4 méthodes de la longueur moyenne des chaînes dans le polymère

1. Densité des nœuds de réticulation : technique de gonflement

Il est possible de déterminer la longueur moyenne des chaînes dans un polymère réticulé par la méthode de gonflement. Le principe consiste à faire tremper un polymère dans un solvant avec lequel il présente des affinités et de déterminer l'augmentation de volume du polymère après gonflement ainsi que son gain entropique. Le polymère se gorge de solvant et augmente de volume. Cela permet aux chaînes de se détendre partiellement entre les points de réticulations et les enchevêtrements (ces nœuds limitent le gonflement). La présence du liquide étire un peu les chaînes (baisse d'entropie) mais augmente aussi la mobilité des chaînes (le milieu est moins visqueux, il y a un gain d'entropie). On pèse le caoutchouc gonflé de solvant, puis on extrait le solvant et on repèse le caoutchouc (ainsi, les additifs entraînés par le solvant pendant la trempe du caoutchouc ne sont pas comptabilisés).

On suppose le réseau formé à partir d'une matrice (polymère fondu) et d'un certain nombre de nœuds de réticulation. On rappelle qu'une chaîne dans un fondu a un comportement gaussien.

LE MODELE DE KÜHN

Le modèle de Kühn [1] repose sur trois hypothèses :

- les points de réticulation sont fixes (hypothèse 1) : les chaînes s'ignorent (d'où la dénomination de « réseau fantôme »)
- une chaîne comprise entre deux nœuds garde son caractère gaussien comme en dehors d'un réseau (hypothèse 2)
- lorsque l'on déforme macroscopiquement le réseau, la position des points de réticulation se déplace de manière affine (hypothèse 3)

Le volume initial du réseau avant déformation est $V=L_x^0.L_y^0.L_z^0$. Après gonflement au solvant (déformation), il est égal à $V=L_x.L_y.L_z$. On considère que la déformation est homogène dans les trois directions de l'espace.

$$\lambda_x = \frac{L_x}{L_x^0} ; \lambda_y = \frac{L_y}{L_y^0} ; \lambda_z = \frac{L_z}{L_z^0}$$

ENERGIE LIBRE D'UN MELANGE POLYMERE SOLVANT

Si on suppose qu'une chaîne dans un fondu ne ressent pas d'interactions des autres chaînes, elle se comporte comme si elle était isolée. Afin de faciliter les calculs, nous supposons que la chaîne de polymère se trouve sur un réseau fictif (modèle du réseau de Flory). Nous considérons indépendamment les polymères A et le solvant B, constitués respectivement de N_A chaînes de polymère et N_B molécules de solvants. Ils occupent respectivement une fraction volumique φ_A du réseau fictif (de volume total V_T) et une fraction $\varphi_B=1-\varphi_A$. χ_{A-B} est le paramètre d'interaction polymère solvant, il est appelé paramètre de Flory. L'énergie libre totale du mélange devient donc :

$$\Delta G = RT (N_B \ln \varphi_B + N_A \ln \varphi_A + \chi_{A-B} N_B \varphi_A)$$

dite énergie de Flory-Huggins [2][3].

Les deux premiers termes représentent l'entropie de mélange : ils résultent du mélange des deux produits et sont inversement proportionnels au nombre de monomères. A et B se mélangeront donc si le paramètre χ_{A-B} est suffisamment petit, ce qui est rarement le cas lorsque N_A et N_B sont supérieurs à

1000 ou plus. La valeur de χ_{A-B} dépend, elle, de la température. En modifiant ce paramètre, on influe sur la miscibilité de deux produits.

Energie libre

L'état initial est un réseau au repos qui occupe un volume que l'on note V_0 . L'état final est constitué par le mélange du même réseau et d'un fondu de chaînes de N_A segments, qui occupe un volume final V_T . On dit que les chaînes du fondu « gonflent » le réseau ; ceci correspond à un étirement dans les trois directions. On peut écrire :

$$\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = \lambda_0 = \sqrt[3]{\frac{V_T}{V_0}} = \varphi_A^{-\frac{1}{3}}$$

où $\varphi_A = V_0/V_T$.

On fait alors l'hypothèse simpliste que l'énergie libre est la somme d'un terme d'élasticité de déformation du réseau et d'un terme d'entropie de mélange dû à la présence du fondu, le réseau étant supposé être constitué d'une chaîne polymère infinie, de masse infinie et d'entropie nulle. Expression qui est bien proportionnelle au nombre de maille ν du réseau.

$$\Delta G_e = \frac{1}{2} N_A kT (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3 - \ln \frac{V_T}{V_0}) = \frac{\rho RT}{2 M_c} (3\varphi_A^{-2/3} - 3 + \ln(\varphi_A))$$

Avec $NkT = \rho RT/M_c$ avec ρ la densité du caoutchouc et R la constante des gaz parfaits.

L'enthalpie libre totale est :

$$\Delta G = \Delta G_m + \Delta G_e$$

$$\Delta G = RT(N_B \ln \varphi_B + N_A \ln \varphi_A + \chi_{A-B} N_B \varphi_A) + \frac{\rho RT}{2 M_c} (3\varphi_A^{-2/3} - 3 + \ln \varphi_A)$$

Où ΔG_m est la variation d'énergie libre due au gonflement pour un polymère dans un état non réticulé et ΔG_e est la variation d'énergie libre due à l'extension élastique du réseau.

$$\text{Or } \varphi_A = \frac{xN_A}{N_B + xN_A} \text{ et } \varphi_B = \frac{N_B}{N_B + xN_A}$$

où $x = \frac{V_A}{V_B}$ est le rapport des volumes molaires du polymère et du solvant. x représente le nombre de

molécules de solvant dont le volume total est égal au volume d'une chaîne de polymère. Il est donc voisin du degré de polymérisation. On a alors :

$$\Delta G_m = RT (N_A \ln \varphi_A + N_B \ln \varphi_B + \chi_{A-B} N_B \varphi_A)$$

Le potentiel chimique du solvant s'écrit alors :

$$\Delta \mu_{B,m} = \frac{\partial \Delta G_m}{\partial N_B} = RT \left(\ln \varphi_B + \frac{N_B}{\varphi_B} \frac{\partial \varphi_B}{\partial N_B} + \frac{N_A}{\varphi_A} \frac{\partial \varphi_A}{\partial N_B} + \chi_{A-B} (\varphi_A + N_B \frac{\partial \varphi_A}{\partial N_B}) \right)$$

$$\text{avec } \varphi_A + \varphi_B = 1 \text{ d'où } \frac{\partial \varphi_A}{\partial N_B} + \frac{\partial \varphi_B}{\partial N_B} = 0$$

$$\text{On en déduit : } \frac{\partial \varphi_B}{\partial N_B} = \frac{\varphi_A}{N_B + xN_A} \text{ et } \frac{\partial \varphi_A}{\partial N_B} = \frac{-\varphi_A}{N_B + xN_A}$$

Au final on obtient :

$$\Delta\mu_{B,m} = RT \left(\ln \varphi_B + \left(1 - \frac{1}{x}\right)\varphi_A + \chi_{A-B} \varphi_A^2 \right)$$

$$\text{D'autre part : } \Delta\mu_{B,e} = \frac{\partial \Delta G_e}{\partial N_B} = \frac{\rho RT}{2M_c} \cdot \left(-3 \frac{2}{3} \frac{\partial \varphi_A}{\partial N_B} \varphi_A^{-5/3} + \frac{1}{\varphi_A} \frac{\partial \varphi_A}{\partial N_B} \right)$$

$$\Delta\mu_{B,e} = \frac{\rho RT}{2M_c} \cdot \frac{1}{N_B + xN_A} (2\varphi_A^{-2/3} - 1)$$

A l'équilibre de gonflement, on a : $\Delta\mu_B = 0$, ce qui donne :

$$RT \left(\ln \varphi_B + \left(1 - \frac{1}{x}\right)\varphi_A + \chi_{A-B} \varphi_A^2 \right) + \frac{\rho RT}{M_c} \cdot \frac{1}{N_B + xN_A} (\varphi_A^{-2/3} - \frac{1}{2}) = 0$$

$$\ln \varphi_B + \left(1 - \frac{1}{x}\right)\varphi_A + \chi_{A-B} \varphi_A^2 = - \frac{\rho}{M_c} \cdot \frac{1}{N_B + xN_A} (\varphi_A^{-2/3} - \frac{1}{2})$$

On obtient donc :

$$\ln(1 - \varphi_A) + \left(1 - \frac{1}{x}\right)\varphi_A + \chi_{A-B} \varphi_A^2 = - \frac{\rho}{M_c} \cdot \frac{1}{xN_A} (\varphi_A^{1/3} - \frac{\varphi_A}{2})$$

APPLICATION NUMERIQUE

L'objectif est de calculer le nombre de monomères moyen qui constituent une chaîne de polymère entre deux nœuds de réticulations. Nous partons de l'équation trouvée précédemment :

$$\text{Soit } \ln(1 - \varphi_A) + \left(1 - \frac{1}{x}\right)\varphi_A + \chi_{A-B} \varphi_A^2 = - \frac{\rho}{M_c} \cdot \frac{1}{xN_A} (\varphi_A^{1/3} - \frac{\varphi_A}{2})$$

$$\text{On pose pour simplifier : } B = -(\ln(1 - \varphi_A) + \left(1 - \frac{1}{x}\right)\varphi_A + \chi_{A-B} \varphi_A^2)$$

$$\text{et } C = (\varphi_A^{1/3} - \frac{\varphi_A}{2})$$

$$\text{L'équation devient alors : } B = \frac{\rho}{M_c} \cdot \frac{1}{xN_A} C \text{ d'où } M_c = \frac{\rho}{xN_A} \cdot \frac{C}{B}$$

Pour résoudre notre équation il nous faut quelques données telles que :

$$- \varphi_A \text{ qui est la fraction volumique du polymère dans le mélange } \varphi_A = \frac{V_{caout}}{V_{caout} + V_{solv}}$$

avec V_{solv} qui est le volume de solvant absorbé par le caoutchouc

$$\text{On peut calculer } V_{caout} = \frac{m_{caout}}{\rho_{caout}} \text{ et } V_{solv} = \frac{m_{solv}}{M_{solv}} * V_T = \frac{1}{xN_A} \text{ est le volume molaire}$$

pour le solvant utilisé,

Dans le cas du toluène $V_T = V_{solv} = 106,5 \text{ ml/mol} = 106,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$

D'autre part :

- $\rho = 0,92 \text{ g/cm}^3 = 0,92 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ est la densité du caoutchouc
- M_c est la masse molaire d'une chaîne entre deux nœuds de réticulation

Densité des nœuds de réticulation : technique de gonflement

- $M_{\text{solv}} = 92 \text{ g/mol} = 92 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$ est la masse molaire du toluène
- χ est le paramètre d'interaction polymère-solvant ; dans le cas du toluène $\chi=0,393$

$$\varphi_A = \frac{V_{\text{caout}}}{V_{\text{caout}} + V_{\text{solv}}} = \frac{1}{1 + \frac{V_{\text{solv}}}{V_{\text{caout}}}} = \frac{1}{1 + \left[\frac{m_{\text{solv}}}{M_{\text{solv}}} * V_{\text{solv}} * \frac{\rho}{m_{\text{caout}}} \right]}$$

$$\text{et } M_c = \rho \cdot V_T \cdot \frac{C}{B}$$

Voici le tableau récapitulatif des résultats de gonflement au toluène que nous avons fait sur plusieurs polymères :

Type de caoutchouc et masse de soufre	Masse caoutchouc séché (g)	Masse solvant (g)	Mc : Masse molaire d'1 chaîne entre 2 nœuds (g/mol)	Nc : Nombre de monomère moyen d'une chaîne
CN $m_s=0,8\text{g}$	0,2185	1,114	11313,93	166
CN $m_s=1,2\text{g}$	0,22586	0,91424	7392,98	109
CN $m_s=1,2\text{g}$	0,3925	1,4775	6466,51	95
CN $m_s=2,0\text{g}$	0,2254	0,7216	4799,10	71
CS $m_s=0,8\text{g}$	0,7327	3,5173	8473,35	125
CS $m_s=1,2\text{g}$	0,5704	2,1746	5615,19	83
CS chargé $m_s=1,2\text{g}$	0,6667	1,3523	1845,84	27
PB trans NC	0,6175	2,2275	5978,06	111
PB cis NC	0,7563	2,4614	4872,24	90
PB trans NC	0,5466	1,7754	4854,57	90
PB cis chargé	0,6974	1,0386	1202,74	22
PB trans Chargé	0,9946	1,8249	1730,86	32
Butyl NC	0,7026	1,8758	5358,81	96
Butyl chargé	0,7411	1,0524	1509,27	27

Chloroprène NC	0,7239	3,1754	3503,80	40
Chloroprène Chargé	0,8254	0,9341	438,05	5

Le solvant utilisé ici est le toluène. On considère que, comme le caoutchouc est gonflé, les enchevêtrements sont inexistant ; on considère qu'il ne reste que les points de réticulation entre chaînes. Cette méthode donne donc accès au nombre d'enchevêtrements entre points de réticulation.

Le gonflement du caoutchouc naturel comme du polybutadiène a été mesuré à plusieurs reprises. On peut noter que la mesure de la longueur d'une chaîne de polymère semble être fiable, car elle est reproductible. On trouve un nombre de monomères moyen constant entre deux points de réticulation comme on peut le voir dans le tableau ci-dessous :

Type de caoutchouc et taux de soufre (g)	Masse caoutchouc séché (g)	Masse solvant (g)	M_c : Masse molaire d'1 chaîne entre 2 nœuds (g/mol)	N_c : Nombre de monomère moyen d'une chaîne
CN $m_s=1,2g$	0,22586	0,91424	7392,98	109
CN $m_s=1,2g$	0,3925	1,4775	6466,51	95
CN $m_s=1,2g$	0,563	2,1436	6603,76	97
PBcis $m_s=1,2g$	0,6145	1,8557	4248,59	79
PBcis $m_s=1,2g$	0,7563	2,4614	4872,24	90
PBcis $m_s=1,2g$	0,6603	2,0712	4554,78	84

Pour vérifier la qualité de nos mesures de gonflement nous avons gonflé nos polymères avec un autre solvant. Nous avons remplacé le toluène par l'heptane. Les mesures effectuées avec le nouveau solvant ont donné le même nombre de monomères entre points de réticulation que le nombre trouvé avec le toluène. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Type de caoutchouc et taux de soufre	Solvant	Masse caoutchouc séché (g)	Masse de solvant (g)	M_C : masse molaire d'une chaîne entre deux nœuds (g/mol)	N_C : nombre moyen de monomères d'une chaîne
CS $m_s=0,8g$	Toluène	0,7327	3,5173	8473,35	125
CS $m_s=0,8g$	Heptane	0,6239	1,4661	7986,04	117

CS $m_s=1,2g$	Toluène	0,5704	2,1746	5615,19	83
CS $m_s=1,2g$	Heptane	0,5532	1,1068	5593,10	82

m_s est la quantité de soufre introduite dans le polymère pour le vulcaniser. Plus cette quantité est importante, plus les chaînes sont courtes et le nombre de monomères entre points de réticulation est petit. Ainsi il y a 166 monomères en moyenne dans une chaîne pour le caoutchouc naturel réticulé avec 0,8g de soufre (c'est-à-dire 0,8 g de soufre pour 100 grammes de polymère), 100 monomères pour le caoutchouc à 1,2g de soufre et 70 monomères pour le caoutchouc réticulé avec 2g de soufre. Si l'on ajoute de la charge en noir de carbone, le nombre de monomère entre nœuds diminue encore considérablement, car le noir a un effet réticulant dans la mesure où les chaînes de polymère s'adsorbent sur ces particules.

Type de caoutchouc et taux de soufre (g)	Noir de carbone (pce)	Masse du caoutchouc sec (g)	Masse de solvant (g)	Masse molaire d'une chaîne entre deux nœuds (g/mol)	Nombre de monomère moyen d'une chaîne
CS $m_s=1,2g$	0	0,5704	2,1746	5615,19	83
CS $m_s=1,2g$	0	0,6866	2,6817	5862,81	86
CS $m_s=1,2g$	50pce	0,6667	1,3523	1845,84	27
PBcis $m_s=1,2g$	0	0,7563	2,4614	4872,24	90
PBcis $m_s=1,2g$	0	0,6603	2,0712	4554,24	84
PBcischargé	50pce	0,6974	1,0386	1202,75	22
PBtransNC	0	0,5466	1,7754	4854,57	90
PBtransNC	0	0,5307	2,0994	6971,31	129
PBtransChargé	50pce	0,9946	1,8249	1730,86	32
Chloroprène	0	0,7239	3,1754	3503,81	40
Chloroprène	0	0,8041	3,5699	3573,07	41
Chloroprène	0,5 TMTD (remplace le noir)	0,8254	0,9341	438,06	5

Il est intéressant de noter que le polybutadiène cis et le polybutadiène trans comptent environ le même nombre de monomères par chaîne alors que la conformation de ces chaînes est très différente. Analyser le gonflement d'un polymère chargé n'est pas évident, car il dépend fortement de l'adhésion du polymère à la charge.

Dans le cas du caoutchouc synthétique, le nombre de monomères entre deux points de réticulation est inférieur à celui que l'on obtient pour le caoutchouc naturel, à taux de réticulation équivalent.

On a par exemple 124 monomères entre deux noeuds pour le synthétique réticulé avec 0,8g de soufre, alors que les chaînes du caoutchouc naturel semblent un peu plus longues (166 monomères). De même le caoutchouc synthétique réticulé avec 1,2g de soufre a des chaînes constituées en moyenne de 80 monomères contre 100 pour son homologue naturel. Or le caoutchouc naturel et le caoutchouc synthétiques ont même formule chimique. La seule différence réside dans le fait que le caoutchouc naturel est plus pur en élément cis (il cristallise mieux que le synthétique).

Le point de rupture de ces différents matériaux lors d'une traction (chargé signifie 50 pce de noir de carbone) :

Type de caoutchouc	Elongation de rupture
PBtrans chargé 0,6g S (soufre) Chloroprène chargé	40mm
PB trans NC 1,2g S	100mm
PB cis chargé 0,6 et 1,2g S	105mm
PB cis NC et PB trans chargé 1,2g S	110mm
Isoprène chargé 50pce 1,2g S	120mm
Isoprène chargé 40pce 1,2g S	135mm
Isoprène chargé 20pce 1,2g S	140mm
Butyl chargé (présente un fort fluage)	150mm
Chloroprène NC (butée ne casse pas) CN (ne casse pas)	> 193mm

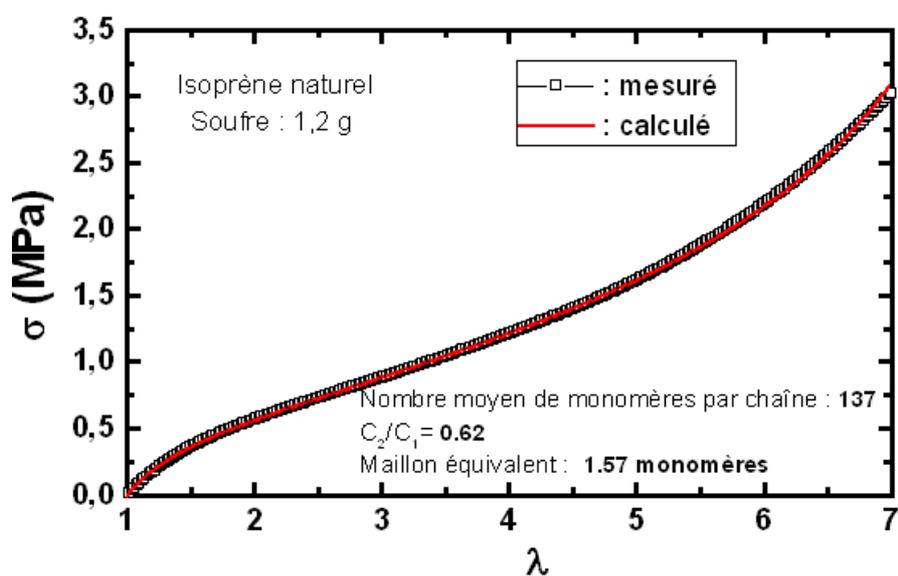
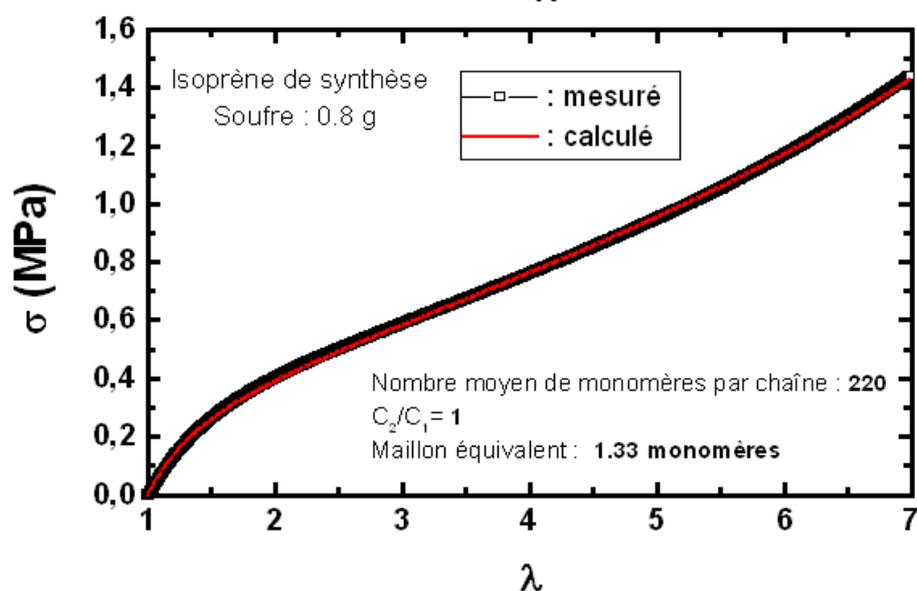
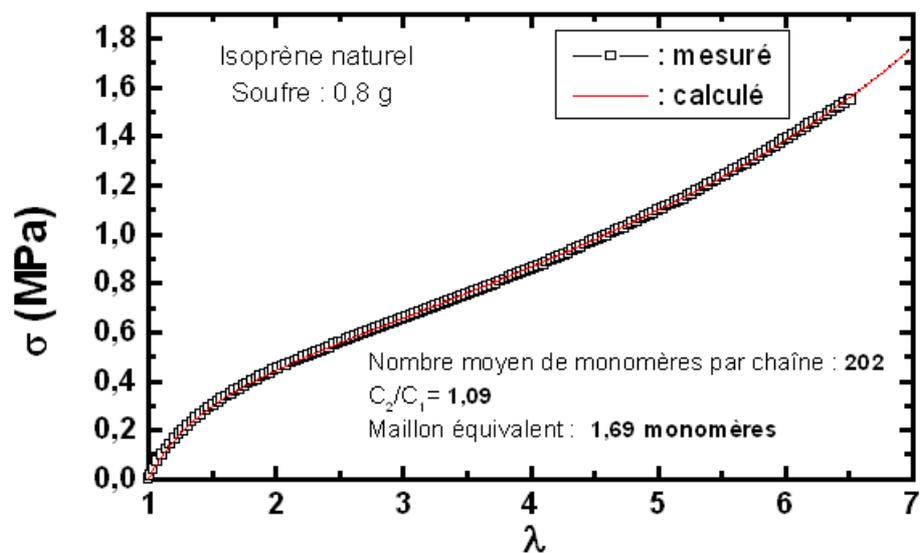
2. Mooney-Rivlin

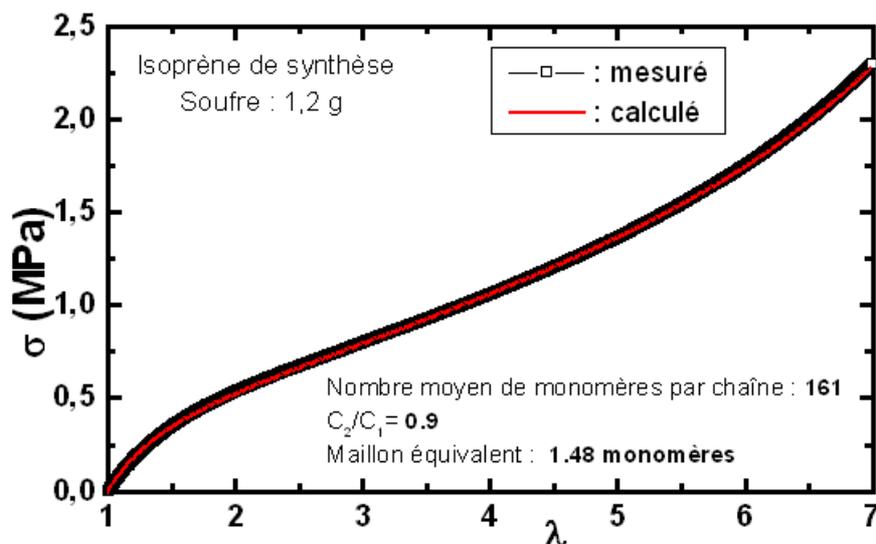
Une autre méthode de calcul consiste à utiliser la relation de Mooney-Rivlin (qui présente un bon ajustement aux petites élongations) combiné à la formule de Langevin (qui s'applique bien aux grandes élongations). Cette relation présente un bon ajustement avec la courbe expérimentale.

$$\sigma = 2C_1 \frac{\lambda_m}{3} \left(L^{-1} \left(\frac{\lambda}{\lambda_m} \right) - \frac{1}{\lambda^{3/2}} L^{-1} \left(\frac{1}{\lambda_m \lambda^{1/2}} \right) \right) + 2C_2 \left(1 - \frac{1}{\lambda^3} \right)$$

On fait varier C_1 , C_2 , λ et λ_m (le pas de Kuhn).

D'après Grubrell, Mullins et Rivlin 1953 [4], la constante C_1 dépend du taux de réticulation. La détermination de C_1 et C_2 est possible à partir de la courbe de contrainte mécanique $\sigma=f(\lambda)$ de l'élastomère. Cela permet ensuite d'avoir accès au taux de réticulation et au nombre de monomères entre enchevêtrement du même coup. On trace $\sigma=f(\lambda)$ et on ajuste la courbe avec l'équation ci-dessus en faisant varier nos paramètres, jusqu'à ce que les 2 courbes se superposent. Cet ajustement a été fait pour le caoutchouc naturel et synthétique.





3. Propriétés mécaniques dynamiques - mesure du module

Généralités

La température de transition vitreuse T_g est une donnée très importante. On détermine les propriétés mécaniques dynamiques pour connaître le comportement thermomécanique d'un polymère. On sollicite par une excitation sinusoïdale (~ 10 Hz) de petite amplitude (quelques %) une éprouvette de polymère en fonction de la température. A chaque instant on mesure le module et le déphasage entre contrainte et déformation, représentée en général par la tangente de l'angle de déphasage $\tan \delta$. La Figure 1 montre que les polymères amorphes ont un comportement rigide avant la T_g et caoutchoutique après. Si la T_g du polymère est très inférieure à la température ambiante, le polymère est un élastomère (sinon c'est un plastomère).

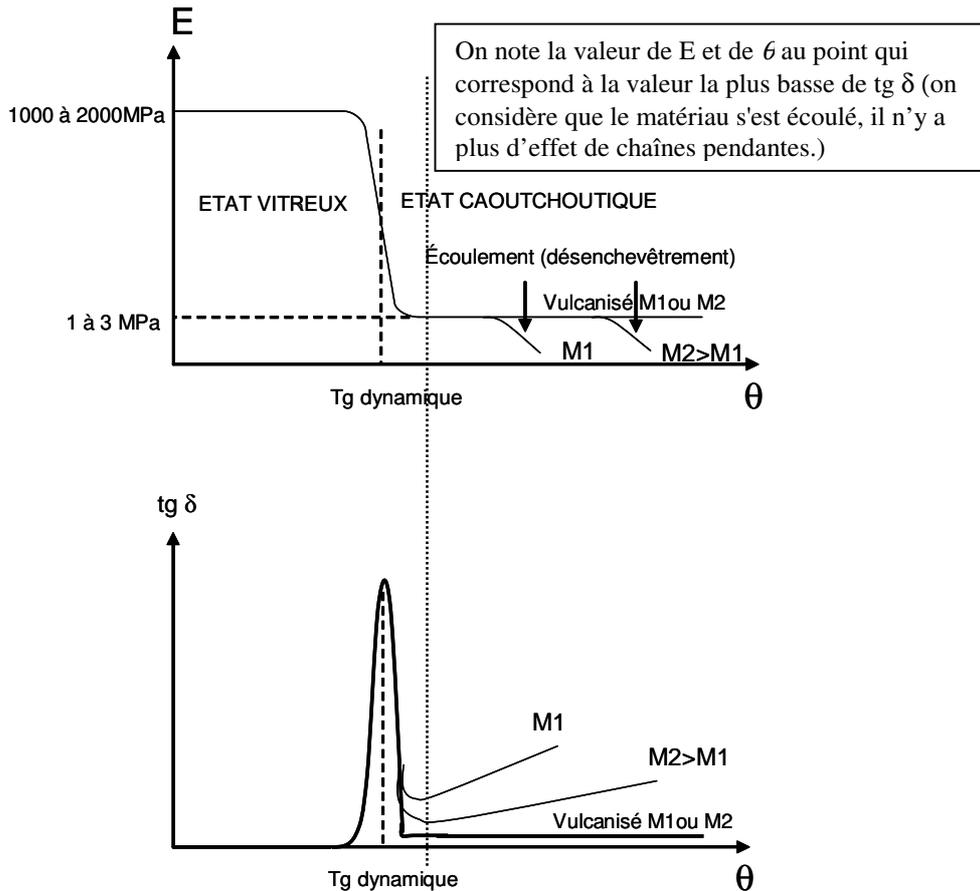


Figure 1 : Haut : Exemples d'élastomères de même type mais de masses différentes : $M_2 > M_1$ Bas : On note la valeur de E et de θ au point qui correspond à la valeur la plus basse de $\text{tg } \delta$, puis on détermine N grâce à de la formule $E=3NRT$. E'' varie avec la charge. Aux petites élongations le caoutchouc se désenchevêtre ; aux grandes élongations le module augmente car on commence à étendre les chaînes.

La T_g est liée à la structure chimique du polymère :

- L'existence du plateau caoutchoutique ($M_{\text{critique}} = 10$ à 15000) et sa longueur dépendent de la masse moléculaire du polymère (plus la masse est grande plus le plateau est long).
- Sa hauteur est caractéristique comme la T_g de la nature chimique du polymère, elle traduit sa densité en enchevêtrements (accroître la concentration en soufre fait augmenter la T_g).

Sur la Figure 1, on voit que le maximum de la $\text{tg } \delta$ correspond approximativement au point d'inflexion de la courbe et caractérise la T_g dynamique. Cette grandeur est influencée par la fréquence à laquelle on sollicite l'échantillon (à plus grande fréquence, on déplace le maximum de $\text{tg } \delta$ à de plus grands θ). Un SBR sollicité à 10Hz à 0°C aura même module et même déphasage qu'à 100Hz à 8°C .

On remarque aussi sur la Figure 1 la valeur élevée de $\text{tg } \delta$ au début du plateau caoutchoutique. Dans cette zone de température l'élastomère a un comportement viscoélastique ou hystérétique.

Notre étude

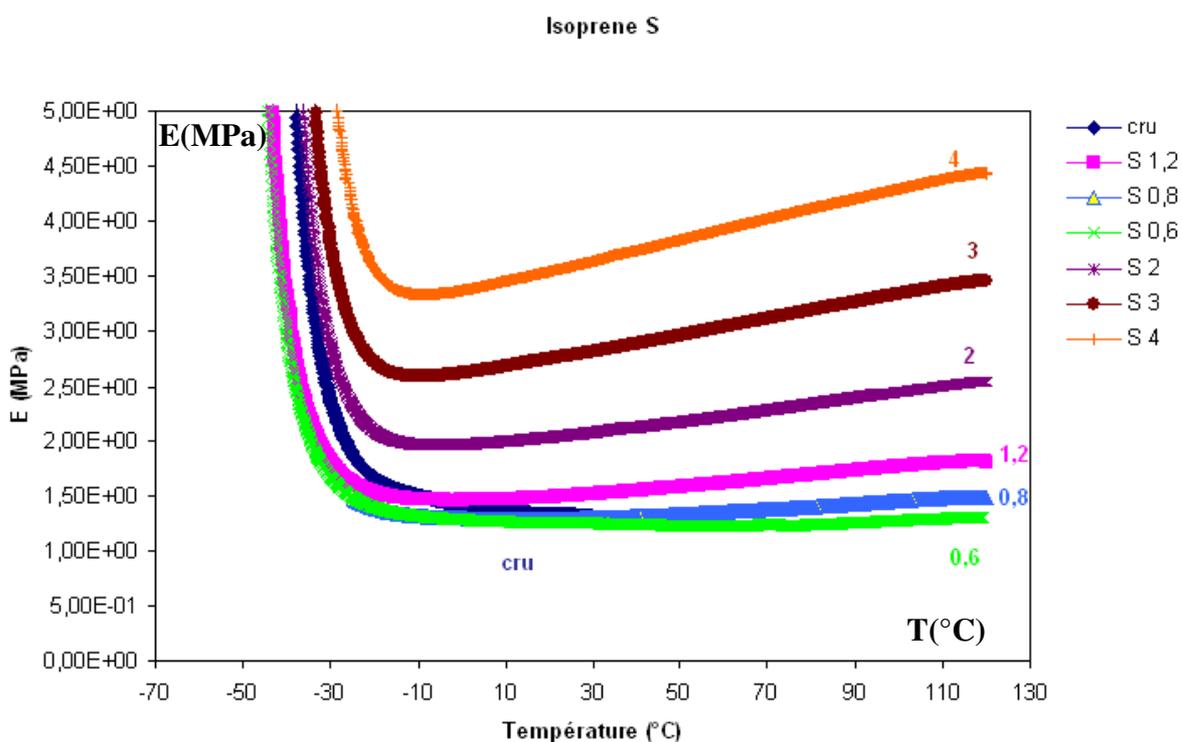
L'objectif de cette étude est là encore de mesurer la taille moyenne des chaînes de polymère dans nos élastomères et d'en déduire le nombre de monomères entre deux nœuds de réticulation. La mesure de M_e et M_C permet de classer les matériaux. Les échantillons ont la forme d'un cylindre. Leurs dimensions sont d'environ $19,5$ mm de haut et 10 mm de diamètre. L'échantillon est collé à des mors à ses extrémités et est sollicité de façon sinusoïdale à une fréquence de 10Hz , une force de 5N (aux

petites déformations ~5 % - la contrainte est fixée) en faisant varier la température entre -95°C et 120°C (cela dépend des échantillons). Pour chaque matériau, on fait varier le taux de réticulation. Le polymère lors de cette sollicitation dissipe de l'énergie et en restitue une partie. On peut la quantifier et elle permet d'avoir accès au module du matériau, à la rigidité ou à la déformabilité.

La première expérience a été effectuée sur l'isoprène synthétique :

Nous avons effectué des expériences sur l'isoprène synthétique avec 6 taux de réticulations différents. Nous avons tracé $E=f(T)$ afin de déterminer N (le nombre de monomères entre deux enchevêtrements sur une chaîne) par le biais de la formule $\frac{E}{3RT} = N$ et $M_e = \frac{1}{N}$.

L'un des matériaux est cru, c'est-à-dire qu'il n'est pas réticulé, c'est celui représenté par la courbe bleu marine sur le graphique ci-dessous : (aucun de ces matériaux n'est chargé)



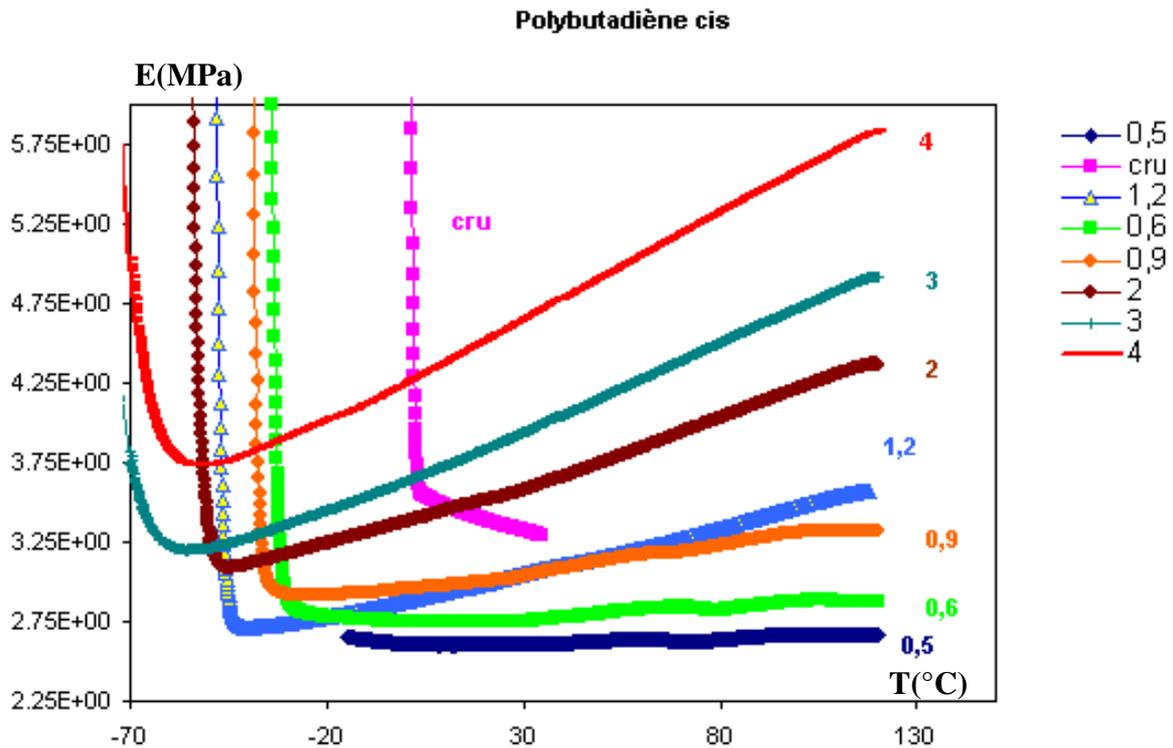
L'isoprène synthétique cru s'écoule, on ne peut pas mesurer la pente de son module élastique. Quand le matériau est très peu réticulé, il est difficile de mesurer cette pente. On remarque que quelque soit le taux de réticulant le matériau cristallise environ à la même température entre -25 et -15°C.

Voici les équations de droite de la partie linéaire que nous avons déterminé pour chaque taux de réticulation de l'isoprène synthétique:

Taux de réticulant en soufre (g)	Equation de la partie linéaire de l'IR	N_e : Nombre de monomères par chaîne d'IR	M_e
0 (cru)	Il y a écoulement	-	-
0,6	$y = 0,0014x + 1,1273$	261.995798	17815.7143
0,8	$y = 0,0024x + 1,2089$	152.830882	10392.5
1,2	$y = 0,0032x + 1,4162$	114.623162	7794.375

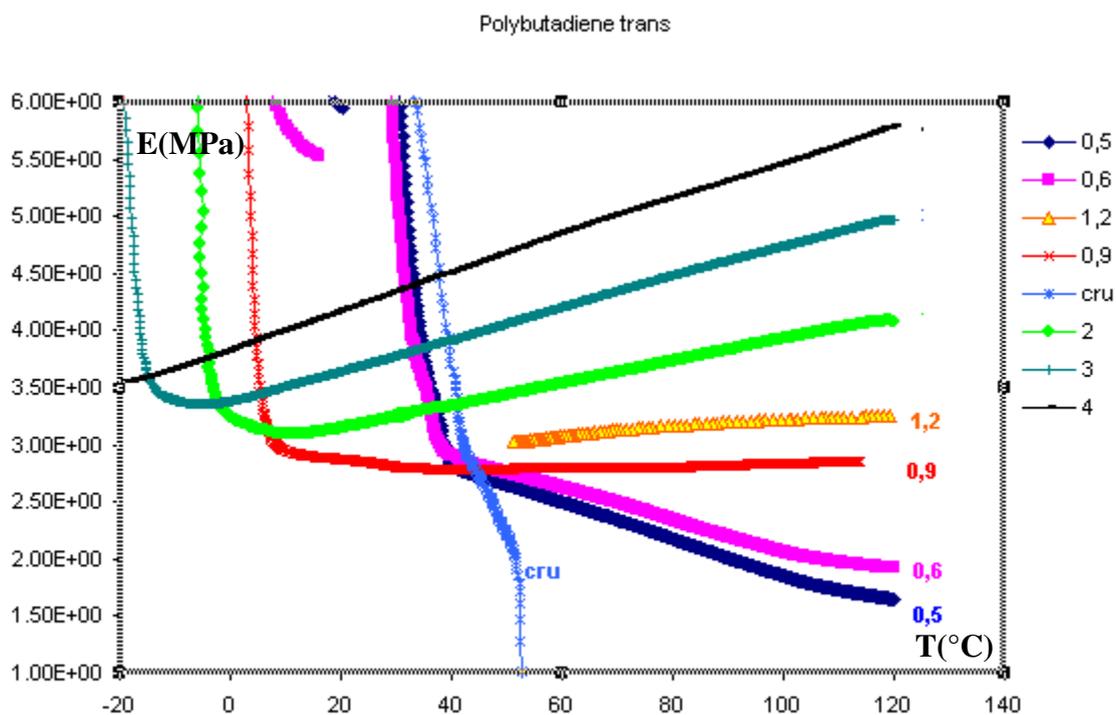
2	$y = 0,0051x + 1,9272$	71.9204152	4890.58824
3	$y = 0,0073x + 2,6074$	50.2457695	3416.71233
4	$y = 0,0093x + 3,3677$	39.4402277	2681.93548

On fait de même pour le polybutadiène-cis :



Taux de réticulant en soufre (g)	Equation de la partie linéaire du PB cis	N_e : Nombre de monomères par chaîne de PB cis	M_e
0.5	$y = 0,0013x + 2,566$	355.299145	19186.1538
0.6	$y = 0,0014x + 2,7243$	329.920635	17815.7143
0,9	$y = 0,0035x + 2,9427$	131.968254	7126.28571
1,2	$y = 0,0061x + 2,8574$	75.71949	4088.85246
2	$y = 0,0091x + 3,2969$	50.7570208	2740.87912
3	$y = 0,0111x + 3,6139$	41.6116116	2247.02703
4	$y = 0,0134x + 4,2565$	34.4693201	1861.34328

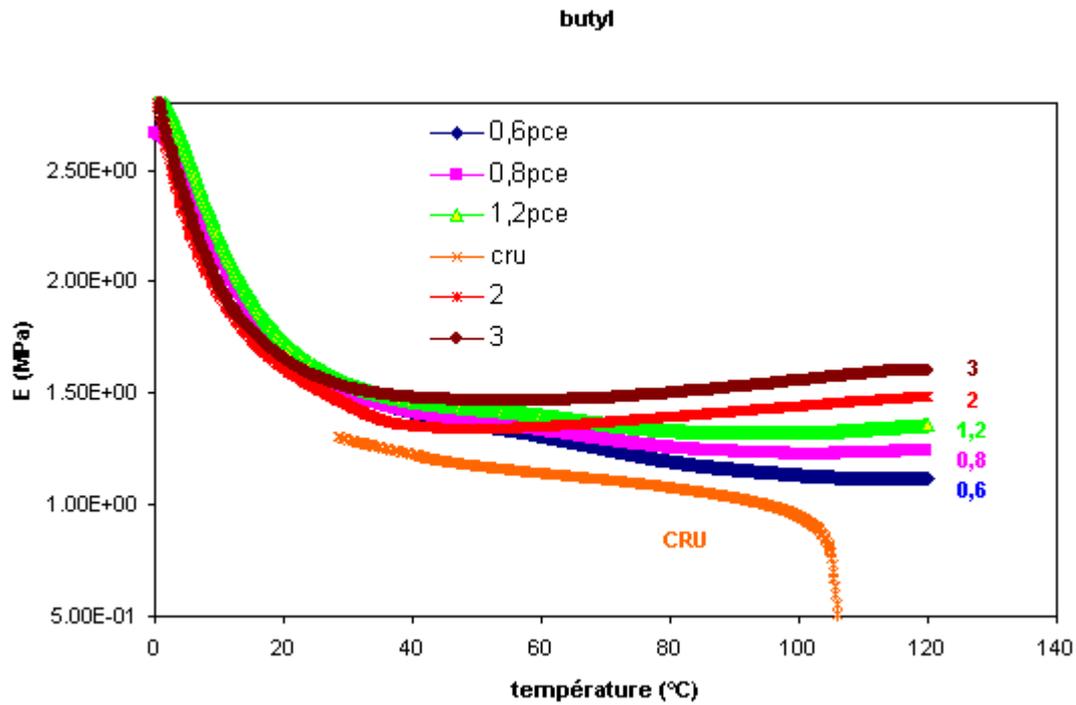
Le Polybutadiène cru s'écoule, mais les trois plus faibles réticulations ne présentent pas une pente positive bien nette. La première pente nettement croissante correspond à 1,2g de soufre.

Polybutadiène trans :

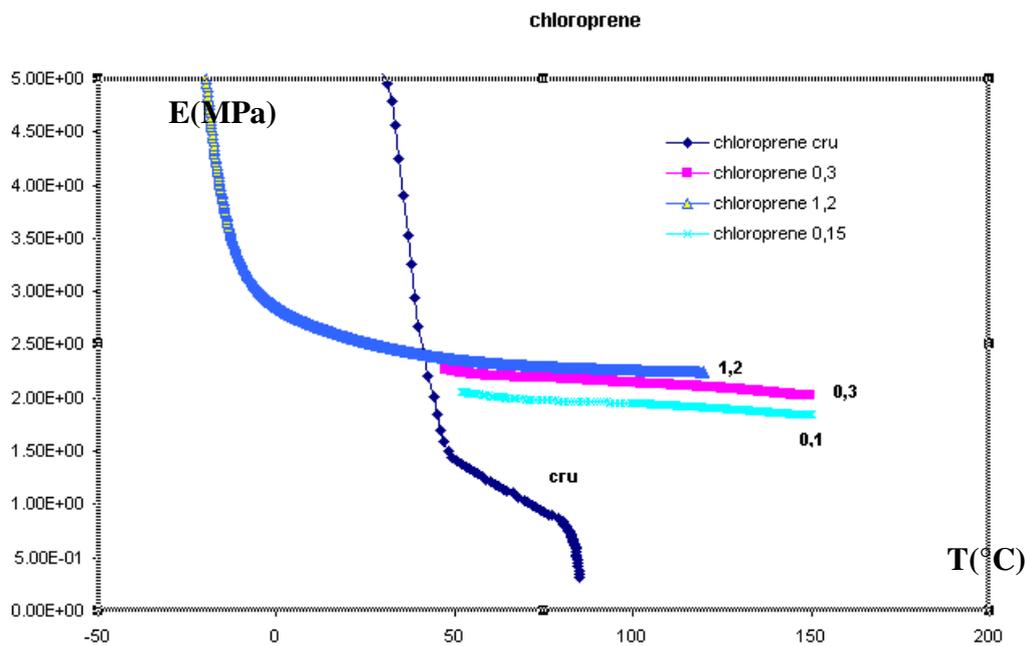
Taux de réticulant en soufre (g)	Equation de la partie linéaire du PB trans	Ne : Nombre de monomères par chaîne de PB trans	Me
0,5			
0,6			
0,9	$y = 0,0016x + 2,6748$	288.680556	15588.75
1,2	$y = 0,0035x + 2,8691$	131.968254	7126.28571
2	$y = 0,0097x + 2,9529$	47.6174112	2571.34021
3	$y = 0,0097x + 2,9529$	33.7145174	1820.58394
4	$y = 0,0163x + 3,8537$	28.3367416	1530.18405

Les courbes de faibles réticulations (pour le polybutadiène 1,4 trans) présentent une pente négative. Ce n'est qu'à partir de 1,2g de soufre que la pente devient positive. Il en va de même pour le butyl.

Butyl :



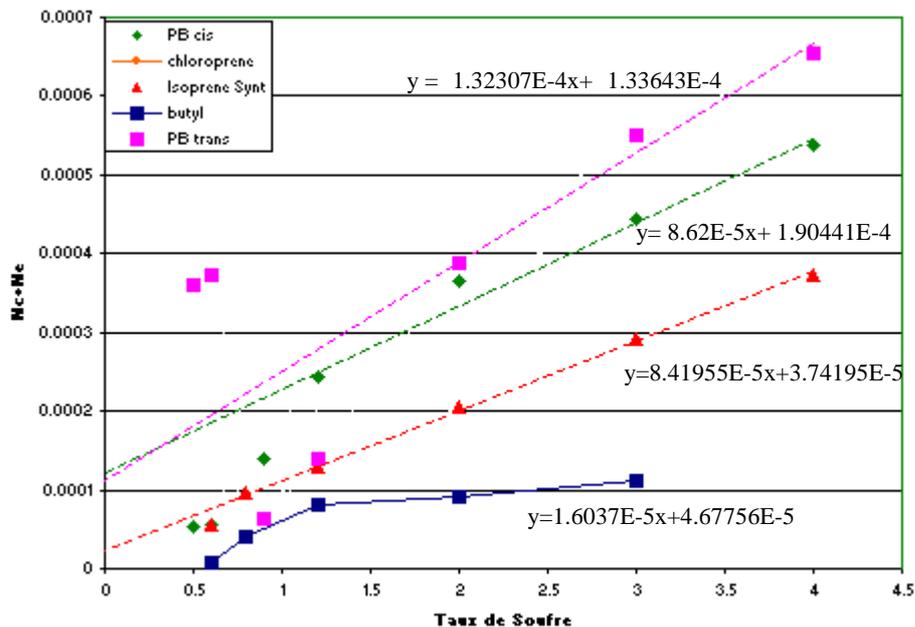
Taux de réticulant en soufre (g)	Equation de la partie linéaire du butyl	Ne : Nombre de monomères par chaîne de butyl	Me
cru			
0,6			
0,8	$y = 0,0016x + 2,6748$	2187.89474	124710
1,2	$y = 0,0035x + 2,8691$	437.578947	24942
2	$y = 0,0097x + 2,9529$	218.789474	12471
3	$y = 0,0097x + 2,9529$	190.251716	10844,3478
4	$y = 0,0163x + 3,8537$	156.278195	8907,85714

Polychloroprène :

Pour le chloroprène on ne peut pas mesurer de pente, les chaînes ne sont pas assez réticulées pour que le module remonte à haute température, le matériau s'écoule. Or il n'est pas possible de le réticuler davantage, il devient cassant.

Interprétation :

Cette méthode donne accès à $N_e + N_c$ qui correspond au nombre de monomères entre points de réticulation et entre enchevêtrements. On trace $(N_c + N_e) = f(\text{taux de soufre})$. L'intersection de la droite et de l'axe des ordonnées donne M_e . Car l'axe des ordonnées correspond au taux de soufre zéro, donc ne reste que les enchevêtrements.



A trop bas taux de réticulation, c'est à dire en dessous de 1.2g de soufre pour 100g de polymère, on n'obtient pas un régime linéaire. On ne peut obtenir la valeur de M_e qu'à partir du moment où le matériau a une réticulation qui dépasse 1.2g de soufre pour 100g de polymère.

	PB cis	PB trans	Poly isoprène synthétique	butyl
Me lu en $x=0$	4725.87311	6734.3594	2.41E+04	1.92E+04
Ne	87,5	124,7	354	343

Dans le modèle du gonflement, on considère qu'il n'y a pas d'enchevêtrement car les chaînes sont étendues du fait du solvant, ce qui désenchevêtre les polymères. Du coup ce que l'on mesure ne correspond qu'à M_c . Dans cette expérience ci, on a M_e et M_c . Cela fait plus de points de réticulation. Il devrait donc y avoir moins de monomères par chaînes dans ce modèle ci.

Calcul théorique de masse entre enchevêtrements que l'on va comparer à la méthode expérimentale :

4. Méthode théorique de Graessley-Ewdards

Selon le modèle développé par Graessley et Edwards [5], la relaxation des polymères aux temps longs (impliquant des réorganisations importantes des chaînes) est caractérisée par un module élastique qui s'avère indépendant :

- du type de polymère observé,
- de la longueur des chaînes,
- ainsi que de la température.

Ce résultat est valide dans la limite où l'on se restreint à des polymères à longues chaînes linéaires, avec des faibles fluctuations dans la distribution de masse molaire et est essentiellement vrai pour les fortes concentrations.

Dans le cadre de cette hypothèse, le module élastique G_N est universel pour tous les polymères non dilués. De manière générale il ne dépend plus que de la fraction volumique ϕ et décroît avec elle. Cette dépendance peut être décrite par une loi de puissance :

$$G_N = G_N^0 \phi^a$$

où l'exposant a , lui aussi une constante, varie typiquement entre 2 et 2,3.

Pour les mêmes raisons, le poids molaire caractéristique d'une chaîne suit une loi similaire :

$$M_c = M_c^0 \phi^{1-a}$$

mais est indépendant de T .

▪ Module élastique

On peut considérer la quantité G_N/kT comme la densité d'interactions dans un réseau de chaînes polymères. Changer le type de molécule, la longueur des chaînes ou bien leur concentration ne fait qu'affecter l'intensité de ces interactions entre chaînes et donc indirectement le module élastique. Le modèle de Graessley Ewdards est basé sur l'hypothèse que le quotient G_N/kT dépend uniquement de vL , la densité volumique de longueur de chaîne (L est la longueur de chaîne et v est le nombre de chaînes par unité de volume) et de l , la longueur d'un segment de Kuhn. l décrit la taille des conformations des chaînes à grande échelle ; seule la réorganisation structurelle du polymère aux larges échelles joue un rôle aux temps longs de la relaxation.

Par analyse dimensionnelle, on trouve la relation liant le module élastique G_N à ces deux paramètres pertinents :

$$\frac{G_N l^3}{k_B T} \propto (\nu L l^2)^a$$

d'où

$$G_N = K_1 (\nu L)^a l^{2a-3} k_B T$$

avec

$$\nu = \frac{\rho \phi N_{av}}{M} \quad L = \frac{M}{m_0} l_0 \quad l = c_\infty l_0$$

Ici ρ est la masse volumique du polymère, M est la masse molaire d'une chaîne, l_0 la longueur moyenne des liaisons dans la chaîne, m_0 la masse molaire portée en moyenne par une liaison de la chaîne. C_∞ est un rapport caractéristique du matériau.

On obtient :

$$G_N = K_1 N_{av} c_\infty \left(\frac{\rho}{m_0} \right)^2 l_0^3 RT$$

Le module s'exprime en MPa si ρ est en g.cm^{-3} , m_0 en g.mol^{-1} , l_0 en cm.

Les relations ci-dessus sont relativement bien en adéquation avec les résultats expérimentaux, ce qui permet d'extraire les valeurs des coefficients a (de 2.1 pour le polystyrène à 2.25 pour le polybutadiène) et K_1 .

- Longueurs des chaînes

La masse molaire moyenne de la chaîne entre deux nœuds d'enchevêtrement s'écrit :

$$M_e = \frac{\rho RT}{G_N} \quad \text{ce qui donne dans ce modèle : } M_e = \frac{m_0^2}{K_1 N_{av} c_\infty \rho l_0^3}$$

D'autre part la masse molaire du polymère entre deux points de réticulation peut être calculé de la manière suivante :

$$\frac{1}{M_c} = K_2 \frac{N_{av} c_\infty \rho l_0^3}{m_0^2}$$

On constate que le ratio $\frac{M_c}{M_e} = \frac{K_1}{K_2}$ prend une valeur constante d'environ 2,2.

- Estimations

D'après le modèle de Graessley-Edwards et avec les paramètres de $[\eta]$ (pour $a=2$) :

Polymère	G_N (MPa)	Me	Me/M	M_c	M_c/M
Polybutadiène 1,4 cis	1.2	1842	34	4480	83
Polybutadiène 1,4 trans(a=2.3)		2958	54		
Polyisoprène	0.4436	5027	74	9896	146
Polyisobutylène	0.2526	8728	155	15020	268
Polychloroprène	0.53	6175	70		

où M est la masse molaire d'une chaîne : M_c/M est donc le nombre de monomères dans une chaîne. En conclusion on peut comparer ces résultats avec les deux expériences précédentes :

- les longueurs de chaînes calculées à partir de la pente du module visco-élastique mesuré expérimentalement en fonction de T,
- les mesures de longueur de chaînes Mc entre points de réticulation mesurés par gonflement au toluène :

Polymère	Taux de soufre(g)	M	N	Graessley-Edwards		Gonflement Nc	Mooney Langevin
				Ne	Nc		
PB cis	0.5	19186	355				
	0.6	17816	330				
	0.9	7126	132				
	1.2	4089	76	34	83	84	
	2	2741	51				
	3	2247	42				
	4	1861	35				
PB trans	0.5	-					
	0.6	-					
	0.9	15589	289				
	1.2	7126	132	54		130	
	2	2571	48				
	3	1821	34				
	4	1530	28,5				
Isoprène synthétique	0.6	17816	262				
	0.8	10393	153			119	202
	1.2	7794	115			80	137
	2	4891	72				
	3	3417	50				
	4	2682	39				
Butyl	0.6					-	
	0.8	124710	2188			-	
	1.2	24942	438			95	
	2	12471	219			-	
	3	10844	190			-	
	4	8908	156	155	268	-	
Polyisoprène naturel	0.8					117	220
	1.2			74	146	96	161
	2					59	
Chloroprène				70		40	

Références

- [1] W. Kühn, *Kolloid Zitschrift*, **76** 258 (1936)
- [2] P.J.Flory, *J.Chem.Phys.*, **10** (1942) 51
- [3] M.L.Huggins, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **43** 1 (1942)
- [4] S.M.Grubrell, L.Mullins, R.S. Rivlin , *Trans.Faraday Soc.*, **49** 1495 (1953)
- [5] W.W. Graessley, S.F. Edwards, *Polymer*, **22** 1329 (1981)