



HAL
open science

DYNAMIQUE, DÉFORMATIONS LOCALES ET IRRÉVERSIBILITÉS DANS DES ÉLASTOMÈRES RENFORCÉS PAR DU NOIR DE CARBONE.

Stephane Dupres

► **To cite this version:**

Stephane Dupres. DYNAMIQUE, DÉFORMATIONS LOCALES ET IRRÉVERSIBILITÉS DANS DES ÉLASTOMÈRES RENFORCÉS PAR DU NOIR DE CARBONE.. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 2006. Français. NNT: . tel-00154875

HAL Id: tel-00154875

<https://theses.hal.science/tel-00154875v1>

Submitted on 14 Jun 2007

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: 8485

THÈSE

Présentée devant

devant l'Université de Paris Sud

pour obtenir

le grade de : DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS XI
Mention SCIENCES-PHYSIQUES

par

Stéphane DUPRES

Équipe d'accueil : Pôle Polymères - Laboratoire de Physique des Solides
École Doctorale : Chimie du Sud de Paris
Composante universitaire : UNIVERSITÉ PARIS-SUD

Titre de la thèse :

*Dynamique, déformations locales et irréversibilités dans des
élastomères renforcés par du noir de carbone*

soutenue le 30 novembre 2006 devant la commission d'examen

Me. :	Liliane	LÉGER	Présidente
MM. :	Françoise	LAUPRÊTRE	Rapporteurs
	François	LEQUEUX	
MM. :	Didier	LONG	Examineurs
	Julian	OBERDISSE	
	Paul	SOTTA	

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay. Je remercie Jean-Paul POUGET de m'y avoir accueilli.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Liliane LÉGER, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, ainsi qu'à Françoise LAUPRÊTRE et François LEQUEUX, qui ont accepté la charge de rapporteurs. J'ai beaucoup apprécié la rigueur et le sérieux de leurs rapports ainsi que la grande pertinence de leurs remarques.

Je remercie Julian OBERDISSE et Didier LONG d'avoir bien voulu juger le fruit de mes recherches. Saluons les qualités scientifiques de ce dernier, qui fut co-directeur de ma thèse et a toujours été une source d'inspiration lors de nos discussions pour imaginer et réaliser de nouvelles expériences.

Mes plus vifs remerciements vont à Paul SOTTA, qui a dirigé ma thèse, pour sa disponibilité durant ces trois années et notamment en toute fin de parcours. J'ai pris un très grand plaisir dans ce travail conjoint qui nous a amené à sacrifier des nuits entières en vue d'obtenir des spectres de rayons X fortement anisotropes, si possible !

Pour son enthousiasme et ses précieux conseils, je tiens en outre à exprimer ma gratitude à Bertrand DELOCHE. J'ai été heureux de faire parti de son groupe.

Merci également à Frédéric RESTAGNO et Mehdi ZEGHAL pour leur sympathie et tous les services rendus.

Comment ne pas adresser ici une pensée reconnaissante à Pawel WZIETEK, qui m'a apporté son assistance pour mener à bien de nombreuses expériences de RMN ? Saluons notamment son expertise technique après un quench !

Vincent KLEIN, Jean-Paul CROMIÈRES : je vous ai bien souvent sollicités et vous avez largement contribué à l'avancement de ce travail. Je me souviendrai de votre extrême disponibilité et de la qualité des outils que vous avez développés.

Merci à Pierre-Antoine ALBOUY de m'avoir permis d'effectuer des expériences de diffraction de rayons X aux grands angles.

Je n'oublie pas non plus les chercheurs du Laboratoire Léon Brillouin du CEA de Saclay, avec qui j'ai eu le plaisir d'effectuer des expériences de diffusion de neutrons et de rhéométrie. Merci à François BOUÉ, Géraldine CARROT, Abdes EL HARRAK, Hakima MENDIL et Laurence NOIREZ.

Merci également à Erik GEISSLER et Cyrille ROCHAS pour leur soutien lors de nos expériences de diffusion X à l'ESRF de Grenoble. Ce fut un réel enrichissement de pouvoir bénéficier de leurs connaissances durant ces deux semaines.

Mention spéciale à Samy et Mireille, mes deux camarades de bureau pour leur bonne humeur au quotidien. Je n'oublierai pas de sitôt nos longues journées de recherches parallèles, ni les fous rires dans lesquels nous nous retrouvions !

Je décerne une autre mention particulière à Jaysen et Stefano, les rois de la microscopie électronique, et j'en profite pour leur souhaiter bon courage pour la suite.

Et vous, amis thésards du laboratoire qui avez contribué à instaurer une très bonne ambiance durant ces quelque 1145 jours : merci à Claire, Lionel, Antonin, Attila, avec

qui j'ai souvent noyé mes soucis à la piscine d'Orsay ! à Jeanne, Benoît, Aurélie, François, pour les discussions mouvementées et toutes les pauses café partagées ; au chaleureux clan tunisien : Nada, Imen, Siwar, Mohamed, et à la squadra azzurra du LPS : Valentina, Simona, Adriano, Giovanni, Rossella, pour avoir animé les couloirs de leur joie de vivre toute italienne.

Merci également à Mahassine, Jérôme, Fayneh, Mark-Olivier, Jean-Noël, Catherine, Gilles, ... et bien d'autres encore.

N'oublions pas les membres du personnel du bâtiment 510, qui ont permis d'assurer le bon déroulement de ma thèse.

Enfin, merci à Brunhild pour m'avoir soutenu constamment durant ces trois années.

Table des matières

Table des matières	2
Introduction	7
Description par chapitres	11
1 Présentation générale et données bibliographiques	13
1.1 Les élastomères renforcés - principaux constituants et mise en œuvre . . .	14
1.1.1 L'élastomère et la réticulation	14
1.1.1.1 Influence du taux de réticulation	15
1.1.1.2 Longueur des chaînes entre nœuds de réticulation	15
1.1.1.3 Répartition des nœuds de réticulation	15
1.1.2 Les charges renforçantes	15
1.1.3 Les autres constituants d'un élastomère renforcé	17
1.1.4 Mise en œuvre des élastomères renforcés	18
1.2 Élastomères et renforcement	19
1.2.1 Comportement mécanique d'un élastomère	19
1.2.2 Élastomères non renforcés : élasticité caoutchoutique	20
1.2.2.1 Élasticité entropique de la matrice polymère	20
1.2.2.2 Modèle gaussien	22
1.2.2.3 Modèle pour les grandes déformations	23
1.2.2.4 Autres modèles pour l'élasticité caoutchoutique	23
1.2.3 Dynamique et relaxation de polymères	24
1.2.3.1 Modèle de ROUSE	26
1.2.3.2 Dynamique des chaînes enchevêtrées : reptation	29
1.2.4 Renforcement	30
1.2.4.1 Interaction entre élastomère et noir de carbone	31
1.2.4.2 Renforcement hydrodynamique	31
1.2.4.3 Concept du réseau de charges	34
1.2.4.4 Concept du caoutchouc lié	35
1.2.4.5 Concept du caoutchouc occlus	37
1.2.4.6 Concept de la couronne de polymère	37
1.2.5 Un modèle récent de renforcement	38
1.3 Phénomènes de dissipation d'énergie propres aux systèmes renforcés . . .	44

1.3.1	L'effet PAYNE	44
1.3.2	L'effet MULLINS	49
1.3.3	La plasticité	52
1.4	Conclusion	53
2	Matériaux et techniques expérimentales	55
2.1	Le noir de carbone	55
2.2	Caractéristiques des échantillons étudiés	59
2.2.1	Le polyisoprène	59
2.2.2	Les échantillons renforcés	60
2.3	Microanalyse	61
2.4	Expériences de gonflement à l'équilibre	62
2.4.1	Protocole expérimental	62
2.4.2	Gonflement à l'équilibre d'un élastomère : théorie de Flory	63
2.4.3	Gonflement d'un élastomère renforcé	64
2.5	Résonance Magnétique Nucléaire	65
2.5.1	Principales interactions nucléaires	66
2.5.1.1	Le déplacement chimique	66
2.5.1.2	Cas des protons : interaction dipolaire magnétique	66
2.5.1.3	Cas du deutérium : interaction quadrupolaire	67
2.5.2	Évolution temporelle	68
2.5.3	Solides isotropes	69
2.5.4	Liquides isotropes	70
2.5.5	Liquides anisotropes	71
2.5.6	Dispositif expérimental	72
2.5.6.1	Le spectromètre de RMN	72
2.5.6.2	Principe d'une expérience de RMN	75
2.5.7	Apports de la RMN dans l'étude des polymères	76
2.5.8	Séquence de « filtre dipolaire »	79
2.5.9	Expérience de RMN du deutérium	81
2.5.9.1	Généralités sur la RMN du deutérium	81
2.5.9.2	Orientation induite dans un caoutchouc	82
2.6	Diffraction de rayons X aux grands angles et cristallinité	84
2.7	Diffusion de rayons X et neutrons aux très petits angles	86
2.7.1	La diffusion de rayonnement aux petits angles comme technique d'étude de la morphologie des charges	86
2.7.2	Expériences de diffusion de rayons X aux petits angles	89
2.8	Mesures mécaniques	90
2.8.1	Dispositif expérimental	90
2.8.2	Expériences réalisées	91
2.9	Rhéologie	92
2.10	Conclusion	93

3	Caractérisation des échantillons à l'échelle macroscopique	95
3.1	Expériences de gonflement à l'équilibre	95
3.1.1	Influence de la composition des échantillons	96
3.1.1.1	Influence de la fraction en noir de carbone	96
3.1.1.2	Influence du taux de réticulation en soufre	97
3.1.2	Interprétations	98
3.2	Déformations dynamiques dans le régime linéaire	100
3.2.1	Influence de la température	100
3.2.2	Influence de la fréquence	102
3.2.3	Principe de superposition temps-température	103
3.2.4	Conclusions concernant les déformations dans le régime linéaire	105
3.3	Déformations à forte amplitude, dans le régime non linéaire	105
3.3.1	Cycles de contrainte-déformation	106
3.3.1.1	Influence du type de charges	106
3.3.1.2	Influence de la fraction en charges	107
3.3.1.3	Influence du taux de réticulation	109
3.3.1.4	Influence de la température	111
3.3.2	Relaxation et effet mémoire	112
3.3.2.1	Influence de la vitesse d'étirement	112
3.3.2.2	Relaxation de la contrainte sous forte déformation	113
3.3.2.3	Effet MULLINS	117
3.3.2.4	Influence de la vitesse d'étirement du premier cycle	122
3.3.2.5	Deux cycles consécutifs à déformations croissantes	124
3.3.3	Influence des temps de relaxation	125
3.4	Plasticité	127
3.4.1	Mesure de la plasticité	127
3.4.2	Relaxation de la plasticité	130
3.5	Conclusion	135
4	Caractérisation des échantillons à l'échelle microscopique	137
4.1	Dynamique et contrainte des chaînes polymères	137
4.1.1	État de contrainte des chaînes polymères dû aux charges renforçantes	137
4.1.2	Estimation d'une couche vitreuse de polymère aux interfaces	144
4.1.3	Mise en évidence d'une différence de mobilité liée aux charges	150
4.2	Cristallisation des chaînes de polymères	153
4.3	Anisotropie et réorganisation des charges de noir de carbone	159
4.3.1	Expérience préliminaire de neutrons aux petits angles	159
4.3.2	Diffusion de rayons X aux petits angles	160
4.3.2.1	Le renforcement dépend du type de noir de carbone	160
4.3.2.2	Clichés 2D des échantillons de noir de carbone purs	160
4.3.2.3	Clichés 2D des échantillons non étirés	161
4.3.3	Clichés 2D des échantillons étirés	165
4.3.4	Effet de la concentration en noir de carbone	167

4.3.5	Relaxation de l'anisotropie induite	168
4.3.6	Effet MULLINS	169
4.3.6.1	Rappel	169
4.3.6.2	Effet MULLINS observé par rayons X	170
4.3.7	Plasticité - déformation résiduelle	172
4.3.8	Discussion	175
4.4	Conclusion	177
5	Synthèse et discussion	179
5.1	Synthèse entre les mesures macroscopiques de mécanique et microscopiques de RMN	180
5.2	Concept d'amplification des contraintes	182
5.2.1	Principe du concept	182
5.2.2	Estimation de l'étirement local ressenti par la matrice élastomère	186
5.2.3	Limites au modèle d'amplification des contraintes	190
5.3	Modèle de renforcement physique	190
5.3.1	Principe du modèle de « couche vitreuse »	191
5.3.2	Évolution de la couche vitreuse en fonction de la température	192
5.4	Relaxation aux temps longs, dynamique lente, irréversibilités	195
5.4.1	Interprétation de l'effet MULLINS	195
5.4.2	Interprétation de la plasticité et de sa relaxation	198
5.4.3	Rôle des réorganisations, modèle de simulation numérique.	200
5.5	Interprétation des relaxations	205
5.6	Conclusion	209
	Conclusion	211
	Glossaire	215
	Bibliographie	230
	Table des figures	231

Introduction

Les élastomères renforcés sont des matériaux nanocomposites constitués d'une matrice polymère (un polymère réticulé à l'état caoutchoutique, *i.e.* à une température $T > T_g$: température de transition vitreuse) chargée par des particules de taille nanométrique, ou agrégats solides. Parmi ces dernières, les plus utilisées sont le noir de carbone et aujourd'hui la silice, en particulier dans l'industrie du pneumatique. Les charges de noir de carbone se présentent généralement sous forme d'agrégats de nature fractale aux structures et morphologies variées [142, 174].

Ces systèmes ont fait l'objet de nombreuses études visant à dégager les rôles respectifs joués par les charges, le polymère, les interactions polymère-charges et éventuellement les agents de couplage introduits dans le mélange afin d'accroître la compatibilité entre constituants [3, 49, 92, 93, 102, 103, 164].

Leur intérêt majeur réside dans leurs propriétés mécaniques remarquables, tant du point de vue industriel que fondamental. L'ajout de charges dans les élastomères permet en effet d'obtenir un excellent renforcement, et ce sur une large gamme de températures. On note ainsi une augmentation considérable du module élastique [75, 76], une résistance significative à la rupture (possibilité de supporter une contrainte très forte), à la déchirure [97], à l'abrasion [68, 72, 114, 161], *etc.* Ces matériaux renforcés se caractérisent également par des comportements non linéaires exceptionnels et de nombreuses irréversibilités, avec notamment une élongation résiduelle après déformation appelée ici plasticité.

Depuis 1970 environ, d'importants progrès ont été réalisés dans l'explication de ces phénomènes ; les comportements mécaniques sont bien décrits [99] (effet MULLINS, effet PAYNE, variation du module viscoélastique en fonction de la température, de la fraction volumique et de la structure des charges). Si leur origine précise à l'échelle microscopique reste mal comprise et fait l'objet de nombreux débats au sein de la communauté scientifique, les modèles récents de transition vitreuse dans les polymères aux interfaces les expliquent en partie par l'existence d'une couche de polymère à l'état vitreux au voisinage des charges [8, 10].

Cette théorie a donné lieu à une série d'études récemment achevée sur un système modèle renforcé, une matrice polyacrylate chargée avec des billes de silice monodisperses, bien dispersées [126, 127] et relativement bien diluées (fraction volumique d'environ 18 %). On y a observé la présence de liaisons covalentes entre les chaînes polymères et la surface des particules. De plus, la comparaison des résultats de mécanique et de

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) a montré que les propriétés de renforcement, notamment la concentration, la température et la dépendance en fréquence du module élastique, pouvaient s'expliquer par un gradient à grande échelle de la température de transition vitreuse dans la matrice polymère au voisinage des particules renforçantes. Une courbe maîtresse du renforcement (définie par le rapport R du module de l'élastomère renforcé sur celui de la matrice pure) a permis de mettre en évidence ce phénomène, si l'on considérait une fraction solide effective constituée des particules de silice entourées d'une couche de polymère à l'état vitreux. Une nouvelle loi de superposition temps-température pour les propriétés viscoélastiques des élastomères renforcés a donc dû être proposée. Elle est notamment fondée sur la supposition que la couche de polymère vitreuse entourant les charges n'interagit pas, ou de manière assez marginale, avec celles-ci. Or, la plupart des élastomères renforcés utilisés pour des applications pratiques sont chargés avec des particules solides formées de structures en agrégats relativement complexes et en concentration assez importantes (supérieure à 35 % en volume). Par conséquent, cette loi est mal adaptée à la description du comportement de tels systèmes. En outre, d'après celle-ci, le meilleur renforcement (R de 20 à 60) s'obtient dans un domaine restreint de températures, situé seulement 10 à 15 K au-dessus de la température de transition vitreuse de la matrice polymère. Cette proposition est donc également peu satisfaisante pour les applications industrielles.

La première préoccupation de la présente thèse a été d'utiliser les techniques permettant de répondre au mieux à ces questions, en particulier la diffusion de rayons X et la RMN. En effet, de précédents travaux ont établi que cette dernière était un outil d'investigation très sensible, particulièrement pertinent pour l'observation de la dynamique des segments de chaînes polymères [8, 19, 43, 96, 128, 151, 199, 203].

La RMN a ainsi révélé que lorsqu'un élastomère est renforcé par du noir de carbone, les chaînes sont affectées par la présence de ces charges : l'orientation et l'état de contrainte des polymères sont très influencés par ces changements de configuration. Dans notre étude, nous présentons des résultats expérimentaux apportant des renseignements à l'échelle microscopique sur les processus responsables du comportement mécanique à l'échelle macroscopique de ces systèmes. Nous nous concentrons en particulier sur les effets de la morphologie du noir de carbone. En corrélant des expériences de RMN et des mesures mécaniques à forte déformation, nous montrons que celle-ci détermine en grande partie l'énergie élastique stockée dans le système à l'échelle des chaînes polymères. Nous estimons que cette observation peut être très utile dans la compréhension du mécanisme de renforcement par ces agrégats.

Les principales questions auxquelles nous avons tenté de répondre sont les suivantes :

- * quels sont les mécanismes physiques microscopiques du renforcement ?
- * comment les paramètres (charge, température, déformation) influent-ils sur les propriétés mécaniques ?
- * la présence des charges se traduit-elle par des contraintes supplémentaires au sein de la matrice polymère ? Pouvons-nous les mettre en évidence ?
- * existe-t-il une couche de polymère à mobilité réduite au voisinage des charges ? Pouvons nous l'identifier ?

* comment interpréter les réorganisations et anisotropies du réseau de charges solides observées en diffusion de rayons X ?

Autre interrogation centrale de ce travail : comment expliquer les relaxations et phénomènes non linéaires spécifiques à ces systèmes ? On s'est notamment attaché à expliquer l'origine de leur plasticité, c'est-à-dire la déformation résiduelle irréversible subsistant fréquemment dans les élastomères chargés à la suite de contraintes mécaniques. Ce phénomène, toujours inexpliqué, est en effet une source de difficultés dans de nombreuses applications pratiques des caoutchoucs renforcés. Nous avons donc tenté d'apporter des éléments de réponse en effectuant de nombreuses expériences de RMN et de diffusion de rayonnement sur des échantillons déformés et non déformés.

Dans ce travail, nous donnerons dans un premier temps des informations générales sur les élastomères, et plus particulièrement sur les caoutchoucs renforcés. Nous fournirons ensuite un aperçu des principales techniques utilisées montrerons leur intérêt dans le cadre de cette étude, en effectuant notamment un rappel des notions de base de RMN et de rayons X nécessaires à l'appréciation des expériences réalisées. Les troisième et quatrième chapitres seront consacrés à la présentation des résultats obtenus par caractérisation macroscopique (mesures de mécanique, rhéologie, gonflement à l'équilibre), puis par des expériences à l'échelle microscopique (RMN, diffusion de rayons X aux petits angles et anisotropie induite au sein des charges, diffraction de rayons X aux grands angles et cristallinité). Pour finir, nous confronterons l'ensemble de ces mesures afin de corrélérer et de tenter d'harmoniser les comportements de ces élastomères renforcés à ces deux échelles.

Description par chapitres

Chapitre 1 : Présentation générale et données bibliographiques

On rappelle dans ce premier chapitre quelques notions de base sur les élastomères renforcés, dont les propriétés de l'élasticité caoutchoutique d'une part et des systèmes composites d'autre part. On aborde ensuite les phénomènes de dissipation d'énergie propres à ces systèmes renforcés : l'effet PAYNE, l'effet MULLINS et la plasticité.

Chapitre 2 : Matériaux et techniques expérimentales

Ce deuxième chapitre est consacré dans un premier temps aux matériaux étudiés, les élastomères polyisoprène renforcés par des particules de noir de carbone, et à leurs propriétés physico-chimiques. On introduit ensuite les différentes techniques expérimentales développées lors du travail de thèse pour caractériser les échantillons (RMN, mécanique, diffraction et diffusion de rayons X, rhéologie, gonflement, *etc*), en attirant l'attention du lecteur sur l'intérêt spécifique de chacune d'entre elles. Il y trouve également des informations indispensables à l'interprétation des résultats présentés dans les chapitres suivants.

Chapitre 3 : Caractérisation des échantillons à l'échelle macroscopique

Cette première section dédiée aux résultats expérimentaux apporte des renseignements sur les échantillons à l'échelle macroscopique. Le comportement des élastomères renforcés dans les régimes linéaire (à faible déformation) et non linéaire (à forte déformation) est analysé en détail par rhéométrie et mesures mécaniques. On caractérise notamment les phénomènes non linéaires d'effet MULLINS, de relaxation des contraintes et de plasticité. Une partie importante est consacrée ici aux études en température.

Chapitre 4 : Caractérisation des échantillons à l'échelle microscopique

Dans cette partie, nous présentons à présent les résultats expérimentaux effectués à l'échelle microscopique. La RMN nous permet ainsi de caractériser la dynamique et les contraintes des chaînes de polymères ; la diffraction de rayons X aux grands angles met l'accent sur la cristallisation de ces dernières ; l'anisotropie induite sous étirement des

charges renforçantes est mise en évidence par des analyses de diffusion de rayons X aux très petits angles.

Chapitre 5 : Synthèse et discussion

Ce dernier chapitre a une fonction de synthèse. On y propose des explications et théories au comportement physique de nos échantillons à la lumière des résultats macroscopiques et microscopiques obtenus tout au long de ce travail de thèse. On introduit notamment le concept d'amplification des contraintes et un modèle de renforcement physique, puis une interprétation des phénomènes de relaxation observés. Le lecteur découvrira enfin un modèle de simulation numérique développé au sein du groupe en vue de mieux comprendre les réorganisations existant au sein des systèmes soumis à de fortes sollicitations.

Chapitre 1

Présentation générale et données bibliographiques

Avant d'aborder plus en détail cette étude, il est important de rappeler quelques notions de base sur les systèmes étudiés : les élastomères renforcés. Tout d'abord, qu'est-ce qu'un élastomère ? C'est un polymère réticulé, chaîne macromoléculaire synthétisée par polymérisation à partir d'un monomère, constitué de longues chaînes flexibles attachées entre elles par des nœuds chimiques. Il se caractérise par la recouvrance de ses propriétés initiales lorsqu'une sollicitation imposée prend fin. Celle-ci est rendue possible par le processus de vulcanisation, *i.e.* de création de liaisons chimiques entre les chaînes macromoléculaires, qui forment alors un réseau tridimensionnel stable. Le système ainsi formé donne un caractère solide à l'élastomère à l'échelle macroscopique, les nœuds empêchant les chaînes de glisser, bien que ces dernières soient dans un état liquide entre chaque jonction. Un élastomère possède également la faculté de pouvoir supporter de très grandes déformations. Toutefois, l'amélioration de ses performances requiert, dans la plupart des applications, l'incorporation de charges renforçantes, dont la présence vise à accroître les propriétés mécaniques de l'élastomère [9, 15, 99, 102, 146] (module élastique, résistance à la déchirure, à la rupture et à l'abrasion [240]), et à augmenter sa capacité à dissiper en partie l'énergie fournie. L'influence des charges est observée dans tous les domaines de déformation : aux petites déformations, la quasi-linéarité du module élastique du polymère disparaît avec l'introduction de particules renforçantes ; aux grandes déformations, le renforcement augmente considérablement.

En pratique, différents types de charges (principalement la silice et le noir de carbone) sont utilisés, mais leur choix demeure empirique. Ainsi, l'interprétation des mécanismes microscopiques intervenant dans le renforcement reste en partie soumise à discussion et fait l'objet de nombreux débats au sein de la communauté scientifique [9, 14, 103, 243]. Dans une première partie, nous présentons les principaux constituants et la mise en œuvre des élastomères renforcés. Nous discutons ensuite de la microstructure des élastomères chargés et rappelons les différents concepts nécessaires à l'interprétation du comportement mécanique des matériaux étudiés. Nous abordons pour finir les phénomènes de dissipation d'énergie (effet MULLINS, effet PAYNE et plasticité).

1.1 Les élastomères renforcés - principaux constituants et mise en œuvre

1.1.1 L'élastomère et la réticulation

Nous présentons ici un bref aperçu des élastomères les plus couramment utilisés pour mettre au point des caoutchoucs d'intérêts pratiques. Les chaînes polymères auxquelles on a recours pour la synthèse d'un élastomère peuvent être de différentes natures, mais le caoutchouc naturel ou polyisoprène de synthèse (utilisé lors de cette étude) reste largement majoritaire. Ce sont des chaînes qui, à l'état d'utilisation du matériau (état caoutchoutique), se trouvent à une température au moins supérieure de 50 K à la température de transition vitreuse T_g du polymère. Le matériau ainsi synthétisé possède à la fois un comportement de liquide à l'échelle microscopique dû à la très grande mobilité des chaînes entre points de réticulation, et un comportement macroscopique solide dû à la présence des nœuds de réticulation qui empêchent la possibilité d'écoulement des chaînes (à la différence par exemple d'un système composé de longues chaînes enchevêtrées, où le caractère solide existerait jusqu'à ce que les chaînes glissant les unes par rapport aux autres se désenchevêtrent). Les élastomères les plus couramment utilisés au sein de systèmes composites charges-matrice polymère sont reportés dans le tableau (1.1), classés par ordre de technicité. (Pour de amples renseignements sur les différents

Type de caoutchouc	Chaînes de polymères	Code
Naturel	Polyisoprène (Natural Rubber)	NR
Synthétique « normal »	« Caoutchouc naturel synthétique »	IR
	polyisoprène (Isoprene Rubber)	
Synthétique « spécial »	Butadiène (Butadiene Rubber)	BR
	Butadiène-styrène	SBR
	(Styrene Butadiene Rubber)	
	Polyéthylène chloré, polychoroéthylène	CM
Synthétique « très spécial »	(Chlorinated polyethylene Rubber)	
	Polychloroprène, Néoprène	CR
	(Chloroprene Rubber, Néoprène)	
Synthétique « très spécial »	Acrylates, Caoutchouc acrylique	ACM
	(Acrylic Rubber)	
	Polyétheruréthane	EU

TAB. 1.1: Polymères principalement utilisés pour la synthèse d'élastomères. On indique dans chaque cas le type de caoutchouc, la chaîne polymère correspondante et l'appellation ou code couramment utilisé.

polymères utilisés, voir en particulier les références [135, 179].)

À l'état de polymère, les chaînes isolées non réticulées se trouvent sous forme de pelotes statistiques [41, 63]. L'élasticité des élastomères est par conséquent de nature purement entropique. La cohésion du matériau est assurée par le biais d'interactions physiques (*i.e.* d'enchevêtrements moléculaires de chaînes polymères entre elles) et chi-

miques (la vulcanisation). La vulcanisation peut être réalisée de diverses manières selon l'élastomère utilisé, grâce notamment à l'existence de sites actifs au sein des chaînes de polymères, ou par l'action d'un agent de vulcanisation au niveau des insaturations de la chaîne polymère. Cette dernière solution est la plus courante pour les élastomères hydrocarbonés comme le polyisoprène. L'agent de vulcanisation le plus répandu est le soufre qui en se fixant sur les chaînes, forme des ponts entre ces dernières (les liaisons disulfures). Le soufre se fixe sur les chaînes naturellement ou à l'aide d'une série de réactions nécessitant des activateurs et des accélérateurs afin d'optimiser la réticulation.

1.1.1.1 Influence du taux de réticulation

Certaines des propriétés mécaniques comme l'élasticité, la dureté et les modules dynamique et statique sont considérablement améliorées lorsque le degré de réticulation augmente (on parle aussi parfois de « nombre de ponts »). Cependant, d'autres fonctions se dégradent, notamment les propriétés de rupture au-delà d'un seuil (résistance à la rupture, résistance au déchirement et à la fatigue [111, 116]). Certains auteurs ont aussi montré une corrélation entre l'influence du taux de réticulation et l'ordre réorientationnel généré dans les réseaux sous contrainte [51].

1.1.1.2 Longueur des chaînes entre nœuds de réticulation

En règle générale, pour un même degré de réticulation, on remarque que plus la longueur des chaînes entre nœuds de réticulation est importante, plus les mouvements des chaînes polymères sont facilités [74, 133, 157]. Les nœuds de réticulation font office d'entrave à la mobilité de ces dernières. Cela s'explique par une diminution des degrés de liberté des chaînes qui se traduit par une augmentation de leur temps de relaxation T_2 que l'on peut mesurer de manière très sensible en RMN [18]. Elle entraîne aussi une diminution notable dans l'aptitude de ces matériaux à cristalliser sous tension, cristallisation qui peut être suivie par DSC, RMN [118] ou rayons X [223, 224].

1.1.1.3 Répartition des nœuds de réticulation

Certains auteurs s'intéressent à l'influence de la répartition des nœuds de réticulation sur les propriétés des élastomères. Ainsi selon GROBLER [73], une hétérogénéité dans la réticulation du polymère (résultant du processus de vulcanisation) permettrait d'améliorer les propriétés mécaniques via une meilleure dissipation de l'énergie de déformation.

1.1.2 Les charges renforçantes

On s'intéresse ici à l'autre constituant majeur des élastomères renforcés : la charge renforçante. C'est une phase rigide introduite au sein du polymère (avant même la réticulation) pour entre autre, améliorer les propriétés mécaniques de l'élastomère. On entend par propriétés mécaniques une augmentation considérable du renforcement (*i.e.*

une augmentation de la contrainte pour une déformation imposée), mais aussi l'amélioration des propriétés à la rupture. Le renforcement lié à la présence des charges permet donc d'accroître considérablement le domaine d'application des élastomères. L'optimisation des propriétés mécaniques des élastomères en présence de charges réside dans la nature et les caractéristiques de ces dernières, que nous allons détailler ci-dessous.

Selon les applications et le renforcement souhaité, différents types de charges peuvent être utilisées. On les classe ci-dessous en fonction de leur pouvoir renforçant :

- * **très peu renforçantes** : craie naturelle, talc [100],
- * **semi-renforçantes** : argiles (kaolins) [87], silicoaluminates, carbonates de calcium (étanchéité) [252], sulfate de baryum (charges qui améliorent l'élasticité du produit final, sans augmenter sa résistance), billes de verre [14, 61, 115],
- * **renforçantes** : principalement le noir de carbone [56, 58, 89, 102, 192, 227] et la silice [10, 20, 232].

Pour caractériser ces charges, on considère généralement différents paramètres, définis ci-dessous :

La structure. La structure de la charge se définit selon différentes échelles de taille. La structure primaire de la plupart des charges nanométriques découle du regroupement lors de la synthèse des particules élémentaires sous forme d'agrégats indivisibles. Une attraction plus faible existe aussi entre les agrégats conduisant à la formation d'une structure secondaire sous forme d'agglomérats. La structure secondaire est destructible sous l'effet d'une action mécanique comme c'est le cas lors du malaxage (au cours de la mise en œuvre du matériau) ou en conséquence de sollicitations ou de contraintes imposées au matériau lors de son utilisation.

La surface spécifique. C'est la surface que développe la charge par unité de masse. Plus la taille de la particule élémentaire est petite, plus la surface spécifique est grande. Elle est de 10 à 40 m²/g pour les kaolins, de quelques m²/g à 150 m²/g pour les noirs de carbone et elle peut atteindre 400 m²/g pour certaines silices. De manière générale, plus la surface spécifique est importante, plus le renforcement est important.

L'activité chimique de la surface. Faisant l'objet de nombreuses études [47, 168, 237, 238, 247], elle permet de contrôler la compatibilité (dispersion et formation d'interactions) entre la charge et la matrice. L'énergie de surface détermine les interactions charge-charge et polymère-charge. Elle comprend deux composantes :

$$\gamma = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \quad (1.1)$$

avec γ_s^d la composante dispersive correspondant aux interactions entre la matrice et la charge et γ_s^{sp} la composante spécifique ou polaire dont dépend souvent les interactions charge-charge.

Globalement, les noirs de carbone s'incorporent très facilement dans les élastomères du fait de leurs natures chimiques très proches, comme la silice dans les silicones. Toutefois, la chimie de surface de la charge peut permettre grâce à différents traitements de

surface de moduler l'activité chimique de celle-ci. Ainsi, dans le cas des noirs de carbone, le traitement de la charge est possible par acide [194], plasma [226], mais également par ozone [47]. Ces traitements modifient la charge dans sa totalité en limitant seulement le nombre d'interactions avec le polymère.

Dans le cas de la silice, son incorporation au sein d'élastomères hydrocarbonés nécessite généralement l'utilisation d'un traitement de surface pour améliorer leur compatibilité (ce travail portant sur des agrégats renforçant de noir de carbone, ce point n'est pas traité ici ; pour plus de renseignements sur le renforcement par des particules de silice, voir entre autres les références [10, 20, 78, 107, 166, 174, 232, 251]).

Ces trois paramètres caractéristiques des charges (structure, surface spécifique et activité chimique) vont être déterminants lors de l'incorporation et de la dispersion de la charge au sein de la matrice. Ainsi, dans le cas de charges renforçantes avec une grande surface spécifique et une structure élevée, la mise en œuvre nécessite un très fort cisaillement afin de désagglomérer et de mouiller un maximum de surface de charges.

1.1.3 Les autres constituants d'un élastomère renforcé

Pour des échantillons « industriels » tels que les nôtres, la formulation s'impose dans la mesure où les caoutchoucs bruts, même vulcanisés, ne possèdent pas en tant que tels les propriétés recherchées pour des applications industrielles. Il existe cependant quelques exceptions. C'est le cas du caoutchouc naturel qui peut être utilisé à l'état de mélange « pure gomme » pour produire des gants ou des préservatifs. En règle générale, il est donc nécessaire d'ajouter aux élastomères de nombreux ingrédients (souvent une dizaine), qualifiés d'additifs, ayant tous un rôle bien défini. Classiquement, ces additifs sont classés de la façon suivante (on a tenu compte dans ce tableau des charges et agents réticulants déjà abordés plus haut) :

- * **les charges** : noirs de carbone, silices, kaolins, craies. Elles servent à renforcer le mélange et/ou diminuer son prix de revient,
- * **les plastifiants** : huiles (acide stéarique). Ils facilitent la mise en œuvre du mélange ainsi que sa tenue au froid,
- * **les agents vulcanisants** : (soufre, dicumyl peroxide), les accélérateurs et les activateurs. Ces ingrédients participent à l'opération de vulcanisation,
- * **les agents protecteurs** : dérivés aminés ou phénoliques. Ils ont pour rôle de protéger l'élastomère contre l'oxygène et l'ozone,
- * **les ingrédients divers** : agents de mise en œuvre, ignifugeants, agents gonflants, agents desséchants, colorants, *etc.*

Les constituants des formules de mélanges sont donnés en pce (parties en poids pour cent parties d'élastomères). On représente dans le tableau (1.2) un exemple de composition typique d'un élastomère renforcé par des particules de noir de carbone, avec pour chaque constituant sa proportion et sa fonction dans le matériau synthétisé. Outre le polymère, le noir de carbone et l'agent réticulant, l'analyse du tableau (1.2) nous indique la présence de nombreux additifs (en règle générale de 10 à 20) en quantités non négligeables (environ 15% de la masse totale du caoutchouc formulé). Ces additifs contiennent des éléments tels que l'oxygène, l'azote ou encore le zinc. On doit en tenir

Composant	pce	Fonction
Polyisoprène	100	Élastomère de base
Noir de carbone	50	Renforcement
Huile	15	Plastifiant
Soufre	1,5	Système de vulcanisation
CBS (sulfénamide)	1,5	-
TMTD (thiurame)	0,5	-
Acide stéarique	2	-
Oxyde de zinc	5	-
Antioxygène	2	Protection
Antiozone	2	-

TAB. 1.2: Composition typique d'un élastomère renforcé. Les quantités sont exprimées en pce (parties en poids pour cent parties d'élastomères). Les fonctions des différents constituants sont indiquées. D'après des sources de l'IFOCA (Institut de FORMation du CAoutchouc).

compte notamment lors des analyses microscopiques des échantillons, présentées au chapitre (2.3).

1.1.4 Mise en œuvre des élastomères renforcés

Pour les élastomères chargés, la mise en œuvre est une étape déterminante car elle conditionne l'incorporation et la dispersion homogène non seulement des charges renforçantes mais aussi des différents ingrédients de la formulation, répertoriés dans le tableau (1.2). Elle implique l'utilisation de malaxeurs et de mélangeurs qui produisent un très fort cisaillement. La charge est introduite dans un moule en même temps que la matrice, le tout étant malaxé pour assurer une répartition homogène. L'incorporation des charges augmente alors le cisaillement mécanique et la température du mélange. En fonction du taux de charges, on varie l'intensité du cisaillement qui influence ainsi la désagglomération. Pour de faibles taux de charges ($\phi < 15\%$), MELE et coll. [143], après une caractérisation rigoureuse de la dispersion de leurs échantillons, ont constaté qu'une population d'agrégats et d'agglomérats disparaît au profit uniquement d'agrégats pour les plus forts taux de charges.

L'étape de mélange s'accompagne également d'une augmentation puis d'une diminution de la viscosité. Dans le cas des noirs de carbone, FREAKLEY [65] interprète l'augmentation de la viscosité par la formation d'interactions physiques entre la matrice et la charge. Il attribue ensuite la diminution à la désagglomération des charges en agrégats indivisibles. Durant ce processus de désagglomération et de dispersion, un maximum de la surface de la charge se trouve en contact avec l'élastomère. FREAKLEY observe finalement une seconde diminution de viscosité qui serait due à la réduction de la masse molaire du caoutchouc sous l'effet du cisaillement (notamment dans le cas du caoutchouc naturel pour lequel il existe des chaînes de très grandes longueur entre nœuds de réticulation). De plus, la dispersion des charges au sein de la matrice dépend

du temps de malaxage. Le malaxeur a pour fonction la dispersion des constituants mais sert aussi de réacteur chimique entre ces composants, notamment dans le cas du greffage de silane sur la surface de silice. Le renforcement est lié à la fois à la présence, à la dispersion des charges et à l'état de surface de la charge. Il dépend donc fortement du protocole de mise en œuvre.

Dans les parties suivantes, on s'intéresse à l'élasticité caoutchoutique du polymère seul, puis à la microstructure de l'élastomère renforcé qui s'établit durant cette phase d'incorporation et de dispersion de la charge.

1.2 Élastomères et renforcement

Avant même d'aborder les principaux modèles relatifs au comportement élastique des élastomères [41, 46, 49, 62, 63, 210, 225], intéressons nous aux propriétés mécaniques d'un élastomère.

1.2.1 Comportement mécanique d'un élastomère

Dans ce paragraphe, nous présentons l'évolution du module élastique pour de très faibles déformations en fonction de la température (mesures mécaniques dynamiques), puis l'évolution de la contrainte en fonction de l'élongation pour des déformations plus grandes, jusqu'à la rupture, comme indiqué sur la figure (1.1-a). Un élastomère qui subit

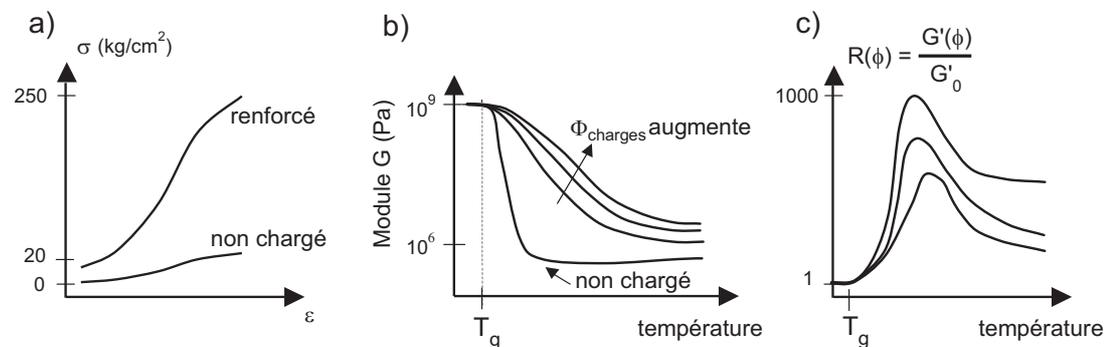


FIG. 1.1: (a) : Courbes typiques de contrainte-déformation; (b) : Courbes typiques de mécanique, variation du module élastique en fonction de la température, pour un échantillon non renforcé et des échantillons chargés; (c) : Renforcement en fonction de la température.

une sollicitation mécanique possède une réponse viscoélastique. Pour de très faibles sollicitations, le comportement de l'élastomère est linéaire et le module est indépendant de la déformation (ou de la contrainte) appliquée.

Sur la figure (1.1), le schéma (b) décrit le comportement typique d'un élastomère lors d'une sollicitation dynamique à fréquence constante en fonction de la température, et ceci pour différents taux de charges renforçantes. De manière générale, pour un élastomère non renforcé :

- * **À basse température**, l'élastomère est dans l'**état vitreux**. Le module mesuré est de l'ordre de quelques GPa. Les mouvements des chaînes à grande échelle sont bloqués.
- * **Quand la température augmente**, on observe une diminution brutale du module élastique à la température de transition vitreuse T_g . La température T_g correspond à l'apparition de mouvements de chaîne à grande échelle (que l'on appelle mouvements α). La valeur de T_g dépend de la mobilité intrinsèque des chaînes influencée par l'encombrement stérique des segments, leur polarité, et très légèrement de la réticulation [125, 146, 150].
- * **Pour les plus hautes températures**, correspondant à l'**état caoutchoutique**, la valeur du module est comprise entre 0,1 et 1 MPa. L'agitation thermique devient prédominante sur les interactions entre les chaînes. Le module de l'élastomère est directement lié à l'enchevêtrement des chaînes (liaisons physiques), à la réticulation (liaisons chimiques) et aux charges qu'il contient éventuellement. Pour l'essentiel des applications, ce sont les propriétés mécaniques de cette zone qui sont exploitées : le module élastique varie peu et le facteur de perte d'énergie ($\tan \delta$) est minimum.

1.2.2 Élastomères non renforcés : élasticité caoutchoutique

- * On décrit ici le **module statique** (plateau caoutchoutique).
- * L'une des hypothèses essentielles est que les temps de relaxation sont rapides par rapport à l'échelle de temps de l'expérience considérée. Cela implique une description statistique ; le système explore tout son espace des phases.

L'élasticité caoutchoutique se caractérise tout d'abord par un module élastique bien plus faible que dans un solide usuel. Elle se modélise en considérant dans un premier temps le modèle gaussien. Ce modèle très simple considère les chaînes comme un assemblage indépendant de segments libres en rotation. La variation de l'élasticité caoutchoutique est alors dite « entropique » car elle se déduit d'une description statistique des nombreuses conformations possibles de ces segments. L'élastomère se compose alors d'un assemblage de ces chaînes gaussiennes. Son élasticité dépend de la longueur des chaînes entre nœuds et a fortiori de la réticulation. Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- * les chaînes sont **gaussiennes**,
- * il n'y a **pas de volume exclu** (chaînes « fantômes », ne se voient pas, peuvent s'interpénétrer),
- * **déformation affine** des nœuds.

1.2.2.1 Élasticité entropique de la matrice polymère

Nous sommes ici en présence d'élastomères, c'est à dire de polymères réticulés. Les modèles classiques simples de l'élasticité caoutchoutique reposent sur le concept d'élasticité entropique d'une chaîne polymère. Entre deux nœuds de réticulation, nous pouvons considérer une chaîne de N maillons de vecteur bout à bout \vec{R} . Une telle chaîne exerce

une contrainte liée uniquement au fait que son nombre de configurations a été restreint. Pour une chaîne prise dans un ensemble de chaînes gaussiennes, on représente la distribution de probabilité des vecteurs bout à bout comme

$$P(\vec{R}) = \left(\frac{2\pi Na^2}{3}\right)^{-3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Na^2}\right) \quad (1.2)$$

Une telle chaîne polymère fixée par des nœuds se comporte comme un ressort (de longueur au repos nulle). La force qu'il faut appliquer sur ses extrémités (d'origine entropique) pour maintenir le vecteur \vec{R} fixé est, dans le régime linéaire (régime des faibles déformations, soit $R/Na \ll 1$) :

$$\vec{f} = \frac{3k_B T}{Na^2} \vec{R} \quad (1.3)$$

De l'énergie libre élastique est donc stockée dans le matériau en raison des chaînes fixées par les nœuds de réticulation. Cette énergie augmente lorsqu'on déforme le matériau (en l'étirant par exemple) : c'est l'origine de la force élastique mesurée macroscopiquement. En supposant que la déformation est transmise de façon affine aux nœuds de réticulation, la distribution des vecteurs bout à bout devient, pour un étirement macroscopique $\lambda = L/L_0$ dans la direction z :

$$P_\lambda(\vec{R}) \approx \exp\left(-\frac{3\lambda x^2}{2Na^2}\right) \exp\left(-\frac{3\lambda y^2}{2Na^2}\right) \exp\left(-\frac{3z^2}{2Na^2\lambda^2}\right) \quad (1.4)$$

où (x,y,z) sont les composantes cartésiennes du vecteur bout à bout \vec{R} . Lorsqu'on étire un élastomère, la force résultante est la somme des contributions de toutes les chaînes. La variation ΔF associée à un allongement λ (par unité de volume) s'écrit :

$$\Delta F = \frac{3k_B T}{Na^2} \int R^2 P_\lambda(\vec{R}) d\vec{R} - F(\lambda = 1) = \frac{k_B T n}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3\right) \quad (1.5)$$

La force par unité de surface non déformée est donnée par

$$\vec{f} = \frac{\partial \Delta F}{\partial \lambda} = k_B T n \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) \quad (1.6)$$

Il en résulte que le module élastique G , pour des chaînes gaussiennes ($\langle R^2 \rangle = Na^2$) est de la forme :

$$G = 3k_B T n = \frac{3k_B T}{Na^3} \quad (1.7)$$

où

- * n est le nombre de chaînes élastiques par unité de volume,
- * N la longueur des chaînes entre nœuds de réticulation.

(n est aussi le nombre de nœuds par unité de volume ou densité de points de réticulation. Dans ce nombre, il faut tenir compte des nœuds de réticulation chimiques et des enchevêtrements piégés). On a donc la relation

$$nN = \rho = \frac{1}{a^3} = \frac{\mathcal{N}_A d}{M} \quad (1.8)$$

avec

- * ρ le nombre de segments par unité de volume,
- * d la densité du polymère en kg/m^3 ,
- * \mathcal{N}_A le nombre d'Avogadro,
- * M la masse molaire du monomère en grammes.

Cette contribution (de nature entropique) est importante à haute température (typiquement à $T = T_g + 100$ K). Dans ce modèle, la force \vec{f} , et donc le module élastique G , augmente avec la température. Ces formules illustrent le fait que le module élastique est directement relié à l'étirement des chaînes.

Pour $d \approx 10^3 \text{ kg/m}^3$ et $M \approx 100$ g, a vaut typiquement 0,52 nm et le module est d'ordre $G \approx 0,3 \times 10^8/N$. Il faut bien noter que N ne se confond pas avec le nombre de monomères de la chaîne. Pour des chaînes un peu plus rigides, il faut définir un segment statistique qui contient un certain nombre de monomères. Ainsi, le nombre de segments statistiques N est relié à la masse moyenne en nombre M_n (nombre de monomères) par $N = M_n/\kappa$, où κ est d'autant plus grand que la chaîne est plus rigide.

1.2.2.2 Modèle gaussien

On considère le réseau idéal, *i.e.* que le déplacement des jonctions (nœuds de réticulation) par rapport à la déformation est supposé affine avec une déformation à volume constant. La contrainte lors de l'extension d'un réseau affine de chaînes gaussiennes sans interaction entre les chaînes en dehors des nœuds, s'écrit d'après FLORY et KUHN [63] (voir aussi TRELOAR [225]), en exprimant la contrainte nominale σ_n appliquée à l'échantillon en fonction de son allongement macroscopique résultant λ :

$$\sigma_n = \frac{F}{S_0} = k_B T n \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (1.9)$$

avec

$$G = k_B T n = \frac{k_B T}{N a^3} \quad (1.10)$$

et

- * λ l'allongement macroscopique de l'échantillon : $\lambda = L/L_0$,
- * S_0 la section initiale de l'échantillon,
- * N la longueur des chaînes (nombre de segments statistiques) entre deux nœuds consécutifs,
- * n le nombre de chaînes par unité de volume $\left(nN = \rho = 1/a^3 = \frac{\mathcal{N}_A d}{M} \right)$ avec ρ le nombre de segments par unité de volume, d la densité du polymère en kg/m^3 , \mathcal{N}_A le nombre d'Avogadro et M la masse molaire du monomère en grammes.

On parle souvent de la contrainte vraie σ_v au lieu de la contrainte nominale σ_n . Dans ce cas, on écrit :

$$\sigma_v = \frac{F}{S} = \sigma_n \times \lambda = k_B T n \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (1.11)$$

S est ici la section de l'échantillon correspondant dans ce cas à une élongation donnée (et non plus la section initiale S_0).

1.2.2.3 Modèle pour les grandes déformations

Du fait de l'extensibilité limite des chaînes, les écarts entre la théorie gaussienne et l'expérience pour les plus grandes déformations ont conduit ARRUDA et BOYCE [5] à remplacer l'approche gaussienne par une autre approche faisant intervenir la fonction réciproque de LANGEVIN. Ces travaux reprennent ceux de JAMES et GUTH ainsi que ceux de FLORY et TRELOAR sur les modèles à 3 et 4 chaînes pour proposer un modèle similaire mais à 8 chaînes. Un des avantages de ce modèle est sa simplicité : lors d'une sollicitation, toutes les chaînes s'étendent de manière identique. La valeur de cette extension λ_c est donnée par la relation :

$$\lambda_c = [(\lambda^2 + 2/\lambda) / 3]^{1/2} \quad (1.12)$$

L'expression de la contrainte vraie devient alors :

$$\sigma_v = \frac{nk_B T \sqrt{N}}{3} \left[\frac{\lambda^2 - \lambda^{-2}}{\lambda_c} \right] \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{\lambda_c}{\sqrt{N}} \right) \quad (1.13)$$

avec

- * n la densité de chaînes du réseau,
- * N le nombre moyen de segments par chaîne. C'est un paramètre qui permet de reproduire la courbure positive (durcissement) de la courbe de traction. Il est lié à la limite d'extensibilité des chaînes, et dépend de la densité de réticulation et d'enchevêtrements,
- * \mathcal{L}^{-1} est la fonction inverse de LANGEVIN : $\mathcal{L}(x) = \coth x - \frac{1}{x}$. Le développement en série de \mathcal{L}^{-1} conduit à l'expression suivante :

$$\mathcal{L}^{-1}(x) = x + \frac{9}{5}x^3 + \frac{297}{175}x^5 \quad (1.14)$$

Cette relation permet de décrire le comportement d'une matrice élastomère pour de grandes déformations.

1.2.2.4 Autres modèles pour l'élasticité caoutchoutique

Modèle fantôme. Dans ce modèle introduit par JAMES et GUTH en 1947 [91], on considère toujours le réseau idéal, mais les fluctuations des positions des jonctions autour de leur position moyenne sont admises [165]. Ce régime est atteint en présence de chaînes courtes, lors de grandes déformations ou dans un système gonflé. Dans ce cas, on peut écrire :

$$\sigma_n = \left(1 - \frac{2}{f}\right) \frac{k_B T n}{V_0} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) \quad (1.15)$$

avec f la fonctionnalité du réseau.

Relation de MOONEY et RIVLIN. On prend en compte ici la dépendance du module en fonction de la déformation [153, 154, 185]. On obtient :

$$\sigma_v = 2 \left(C_1 + \frac{C_2}{\lambda} \right) \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (1.16)$$

avec $2(C_1 + C_2)$ une approximation du module aux faibles déformations (module affine), et $2C_1$ une approximation du module aux fortes élongations (on se rapproche alors du réseau fantôme).

Modèle à fluctuations de contraintes de jonctions. Dans ce modèle [64], on considère le réseau réel et on prend en compte les contraintes topologiques exercées par les enchevêtrements sur les points de réticulation.

Modèle de RUBINSTEIN et PANYUKOV. On considère ici le comportement non élastique des réseaux [188, 208]. On prend en compte la dépendance en déformation du confinement des chaînes : les enchevêtrements sont décrits comme des liens glissants sur les tubes représentant le confinement des chaînes [209, 216, 220].

1.2.3 Dynamique et relaxation de polymères

On s'intéresse ici à la dynamique des chaînes polymères [41, 46, 63, 96, 110, 125, 193, 201]. On considère des chaînes assez longues, de grande masse moléculaire. Les modèles présentés dans cette partie permettent d'expliquer le comportement singulier du module viscoélastique d'un polymère (dans un fondu) en fonction du temps, représenté figure (1.2). Lorsqu'une déformation est appliquée à un polymère à l'état fondu, ses segments

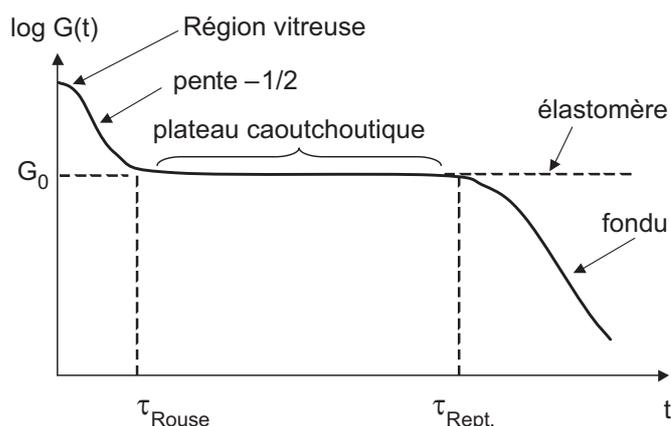


FIG. 1.2: Schéma de variation du module viscoélastique G' en fonction du temps, pour un polymère de grande masse moléculaire.

moléculaires s'orientent dans la direction de la déformation. Les molécules perdent donc leur forme initiale de pelote, forme la plus stable d'un point de vue entropique. Dans

un premier temps, le polymère réagit comme un solide élastique, capable de stocker de l'énergie et de l'utiliser pour retrouver sa forme initiale (première partie du graphe (1.2) jusqu'à τ_{Rouse}). Ensuite, les molécules se réorganisent peu à peu dans l'espace, en bougeant les unes par rapport aux autres et se libérant des contraintes créées lors de la déformation. Ainsi, la déformation restant appliquée, elles retrouvent peu à peu leur forme de pelote et, comme les liquides Newtoniens, ne seront plus capables de retrouver leur état initial. C'est la relaxation du polymère. Il décrit le passage du polymère de l'état solide à l'état liquide. La figure (1.2) représente les différentes étapes de la relaxation d'un polymère, via une description de la forme de son module de relaxation en fonction du temps.

- * **La première région**, à des temps très courts, est le plateau vitreux (appelée région vitreuse sur le schéma), qui persiste tant qu'aucun mouvement des chaînes, même local, ne peut avoir lieu.
- * **La deuxième région** décrit le premier processus de relaxation du polymère, qui ne permet sa relaxation qu'au niveau des sous-chaînes de ses molécules. C'est un processus de ROUSE, utilisé pour décrire la relaxation des molécules en solution (voir partie 1.2.3.1). Dans le cas d'un polymère fondu, ce processus aura lieu tant que les molécules n'interagissent pas avec leur environnement. Au cours du temps, il permettra la relaxation de sous-chaînes de plus en plus longues, jusqu'au moment où les chaînes ne pourront plus continuer à relaxer, gênées par leurs voisines (qu'elles ne peuvent pas interpénétrer). À ce moment, le processus de relaxation (caractérisé par une diminution du module viscoélastique G' via une pente en $-1/2$) prend fin pour un temps appelé généralement τ_{Rouse} , le temps de ROUSE, indépendant de N dans un fondu de polymère. On arrive alors dans la troisième région du module.
- * **La troisième région** correspond à un état semblable à celui des polymères réticulés. Les enchevêtrements entre les molécules réagissent en effet comme s'ils étaient permanents (similaire à l'exemple des liaisons chimiques dans un réseau caoutchoutique). Cela traduit une élasticité permanente, comme dans un solide, pendant un temps qui est très long, et d'autant plus que les chaînes sont longues. Les enchevêtrements sont fixés, le comportement est de type caoutchoutique. Dans cette région, le module est caractérisé par un plateau, nommé couramment **plateau caoutchoutique**, dont la valeur détermine un paramètre très important dans la définition de la viscoélasticité d'un polymère : le module de plateau caoutchoutique G_N^0 . Un autre paramètre important découle de cet état d'équilibre : la masse des plus longues sous-chaînes ayant pu relaxer selon le processus de ROUSE. Cette masse représente la masse moyenne d'une sous-chaîne comprise entre deux enchevêtrements successifs. Elle est nommée M_e et est liée à la valeur du module au plateau caoutchoutique par :

$$G_N^0 = \frac{4}{5} \frac{\rho RT}{M_e} \quad (1.17)$$

où ρ représente la masse volumique du polymère, R la constante des gaz parfaits et T la température. Un des points essentiels est que la valeur du module au plateau

G_N^0 est indépendante de N . D'autre part, les molécules suffisamment courtes ne sont pas enchevêtrées, elles pourront relaxer complètement selon ce mécanisme. Ce plateau est présent jusqu'à un temps appelé $\tau_{\text{Rept.}}$ (voir partie 1.2.3.2) pour des polymères non réticulés, et « infini » pour des élastomères réticulés.

- * **La quatrième région** du module de relaxation, pour des temps supérieurs à $\tau_{\text{Rept.}}$, représente la zone d'écoulement du polymère. En effet, après un certain temps, les molécules relaxent grâce à de nouveaux processus de relaxation (la reptation ou les fluctuations) et ce malgré qu'elles continuent à sentir l'effet de leur environnement. Ces nouveaux processus permettront, petit à petit, la désorientation de tous les segments d'une chaîne, de ceux proches de ses extrémités vers ceux situés en son centre.

On décrit ci-dessous les deux phénomènes de relaxation introduits lors de la description de la figure (1.2) : le modèle de ROUSE [187] et le modèle de reptation de DEGENNES-EDWARDS [40, 41, 54].

1.2.3.1 Modèle de ROUSE

Description du modèle de ROUSE en solution. Ce modèle est le premier qui a été développé pour prédire le module de relaxation d'un polymère en solution (solvant, autres polymères formant une solution), et ainsi étudier la dynamique des polymères, *i.e.* interpréter les résultats macroscopiques en se fondant sur une description microscopique du mouvement des chaînes polymères [187]. Il permet donc une représentation simple des concepts de base de la dynamique d'une chaîne linéaire, et est à la base des modèles développés par la suite.

Ce modèle représente une chaîne de polymères par une série de points de friction reliés par un ressort. On peut le simplifier en représentant chaque chaîne par une simple paire de points de friction reliés par un ressort. On détermine alors facilement la fonction de distribution des configurations $\Psi(\vec{R})$, qui représente la densité de probabilité de trouver la chaîne observée dans la position \vec{R} . Juste après la déformation, les chaînes sont en effet orientées dans le sens de l'écoulement et étirées par une **force visqueuse ou de convection** (friction engendrée par le solvant). Ensuite, grâce à l'existence de **forces Browniennes**, elles pourront, petit à petit, reprendre une orientation aléatoire et, par le biais de leur nature entropique qui tend à ramener chaque molécule sous sa forme stable de pelote, les chaînes retrouveront leur longueur d'équilibre. L'expression utilisée pour déterminer $\Psi(\vec{R})$ sera donc :

$$\frac{\partial \Psi(\vec{R})}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Psi(\vec{R})}{\partial \vec{R}^2} - \frac{\partial (\Psi(\vec{R}) \cdot \underline{K} \cdot \vec{R})}{\partial \vec{R}} + D \frac{\partial \left(\Psi \frac{\partial (Ek_B T)}{\partial \vec{R}} \right)}{\partial \vec{R}} \quad (1.18)$$

où E est l'énergie libre d'une chaîne et \underline{K} le tenseur des gradients de vitesse. Les trois termes de droite représentent respectivement la force Brownienne, la force de convection et la force entropique du polymère. En l'absence de sollicitation extérieure, la résolution de cette équation pour des chaînes représentées par deux points de friction reliés par un ressort, montre que $\Psi(\vec{R})$ est une Gaussienne. La probabilité que le vecteur \vec{R}_0

reliant les extrémités d'une chaîne composée de n segments de KUHN (qui, de longueur a , forment un groupe de monomères pouvant être considérés comme une entité rigide) soit égal à \vec{R} vaut :

$$P_n(\vec{R}_0 = \vec{R}) = \left(\frac{2\pi na^2}{3}\right)^{-3/2} \exp\left(\frac{-3|\vec{R}|^2}{2na^2}\right) \quad (1.19)$$

où a représente la longueur d'un segment de KUHN. De cette équation, on détermine facilement l'énergie libre $F_n(\vec{R})$ associée à une chaîne dont les extrémités sont reliées par le vecteur \vec{R}_0 :

$$F_n(\vec{R}_0) \simeq \frac{3k_B T}{2na^2} |\vec{R}_0|^2 \quad (1.20)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T la température. La forme la plus stable du polymère sera donc celle d'une pelote, qui assure une distance moyenne nulle entre les extrémités de la chaîne. Cette énergie libre correspond à l'énergie libre d'un seul ressort entre deux points de friction. Pour se rapprocher de la réalité, la chaîne doit être représentée comme un ensemble de points de friction reliés par des ressorts, chacun d'eux ayant un caractère Gaussien.

Temps caractéristiques de ROUSE en solution. Le temps de relaxation d'une sous-chaîne Gaussienne en solution dérive directement de l'équilibre entre deux forces : la première est créée par l'écoulement du solvant qui exerce sur la sous-chaîne une force proportionnelle au coefficient de friction ζ entre la sous-chaîne et le solvant. La seconde est une force de rappel, qui tend à ramener la sous-chaîne à sa longueur d'équilibre, et qui découle directement de l'équation (1.20). À partir de leurs expressions, on peut calculer l'évolution de ΔL , variation de la longueur de la chaîne par rapport à sa longueur d'équilibre :

$$\zeta \frac{d(\Delta L(t))}{dt} = -\frac{3k_B T}{na^2} \Delta L(t) \quad (1.21)$$

soit :

$$\Delta L(t) = \Delta L(0) \exp\left(\frac{-3k_B T}{na^2 \zeta} t\right) \quad (1.22)$$

Comme le temps caractéristique de relaxation τ d'une sous-chaîne Gaussienne est égal au temps qui lui est nécessaire pour retrouver son état d'équilibre, son expression s'écrit :

$$\tau = \frac{\zeta_0 a^2}{3k_B T} n^2 \quad (1.23)$$

où n représente le nombre de segments de KUHN de la chaîne et ζ_0 le coefficient de friction d'un monomère ($\zeta = n\zeta_0$). Ce temps de relaxation varie donc en fonction du carré de la longueur de la sous-chaîne.

Si maintenant on considère la chaîne entière en solution, formée de n segments de KUHN, elle aura elle aussi un comportement Gaussien (comme n'importe laquelle de ses

sous-chaînes), et sera caractérisée par un ensemble de temps de relaxation τ_i correspondant à ses différents modes de relaxation (τ_i étant associé au temps de relaxation des sous-chaînes formées de n/i segments de K_{UHN}) :

$$\tau_i = \frac{\zeta_0 a^2}{3\pi k_B T} \left(\frac{n}{i}\right)^2 = \frac{\tau_{\text{Rouse, chaîne}}}{i^2} \quad (1.24)$$

Description du processus de ROUSE dans un polymère fondu. Dans un polymère à l'état fondu, les chaînes de faibles masses ($M < M_c$) ne sont pas enchevêtrées. Elles relaxeront donc comme si elles étaient en solution (dans un solvant θ). Par contre, les chaînes de longueur plus importantes ne pourront pas relaxer complètement selon le processus de ROUSE. En effet, **seules les sous-chaînes de masses inférieures à M_e relaxent comme si elles étaient dans un solvant.** Comme expliqué précédemment, la relaxation des plus longues sous-chaînes est bloquée par les molécules voisines qu'elles ne peuvent traverser (interpénétrer). Les modes de relaxation de ROUSE qui traitent de la relaxation des sous-chaînes supérieures à M_e n'interviennent donc pas dans la relaxation d'un polymère à l'état fondu :

$$G_{\text{Rouse}}(t) = \frac{\rho RT}{M} \sum_{i=1}^N \exp\left(\frac{-i^2 t}{\tau_{\text{Rouse}}(M)}\right) \quad (1.25)$$

où N représente le nombre de segments entre enchevêtrements de la chaîne observée et ρ la masse volumique du polymère. Le phénomène de ROUSE se manifeste très fortement sur les données de $G(t)$. Pour des temps $t < \tau_{\text{Rouse}}$, on peut faire une approximation de l'équation (1.25). La pente de la courbe $G(t)$ est donc de $-1/2$ en fonction du logarithme du temps et on a :

$$G(t) \approx \frac{\rho RT}{\sqrt{2M}} \left(\frac{\tau_{\text{Rouse}}}{t}\right)^{1/2} \quad (1.26)$$

Réciproquement, c'est cette équation qui explique la pente de $-1/2$ observée sur le graphe de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ à hautes fréquences.

Finalement, le modèle de ROUSE décrit une relaxation de toute la chaîne, par des mouvements tout le long de la chaîne, représenté figure (1.3). Les mouvements sont



FIG. 1.3: Relaxation d'une chaîne selon le modèle de ROUSE.

décrits par un ensemble de modes de longueur d'onde variable, avec différents temps de relaxation :

$$\tau_i = \frac{\tau_{\text{Rouse}}}{i^2} \quad (1.27)$$

Les résultats principaux du modèle de ROUSE nous donnent des expressions concernant le coefficient de diffusion, la viscosité et le module élastique $G(t)$ décrivant la relaxation des contraintes stockées dans les chaînes. Cependant, dans le cas de grandes masses $M > M_e$, on observe des comportements surprenants en ce qui concerne la variation du module G' et de la viscosité η . Il faut alors introduire un autre mécanisme pour décrire le mouvement d'une longue chaîne : c'est le modèle de reptation, développé notamment par DEGENNES et EDWARDS [40, 54].

1.2.3.2 Dynamique des chaînes enchevêtrées : reptation

L'idée introduite ici pour décrire le mouvement d'une longue chaîne est celle d'enchevêtrement. On modélise ici le confinement des chaînes par un tube [40, 46, 54, 209]. La chaîne est décrite comme piégée dans un tube, enveloppée de toutes les contraintes topologiques qui s'exercent sur elle à un instant donné, en raison des obstacles environnant (provenant des autres chaînes, car celles-ci ne peuvent pas s'interpénétrer ni se croiser : ce sont des enchevêtrements). Elle peut glisser librement le long de son tube, mais ne peut s'en échapper latéralement. Les mouvements d'un monomère sont identiques à ceux d'un monomère d'une chaîne libre jusqu'aux échelles spatiales comparables au diamètre d du tube. Ensuite, le mouvement du monomère est localement anisotrope : bloqué perpendiculairement à l'axe du tube au-delà de d , libre le long de l'axe local du tube. Sur la figure (1.4), on a représenté de façon très simplifiée le confinement d'une chaîne polymère à l'intérieur du « tube » sous l'effet d'une sollicitation extérieure. Sur

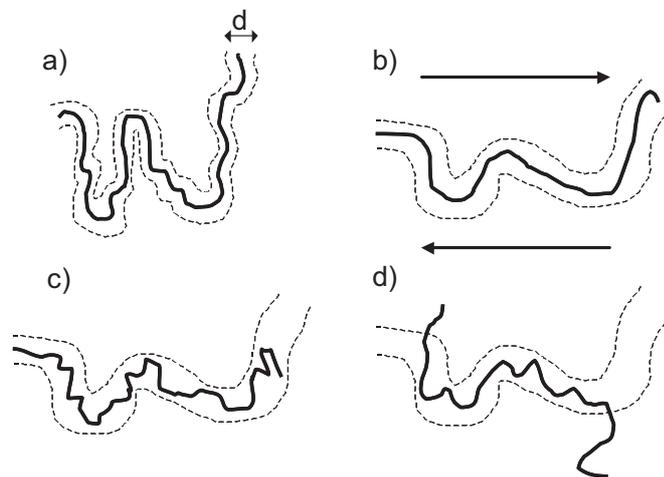


FIG. 1.4: Modèle d'EDWARDS. Confinement d'une chaîne polymère à l'intérieur d'un tube. (a) : avant déformation ; (b) : cisaillement extérieur ; (c) : relaxation de la chaîne dans son tube déformé ; (d) : relaxation aux temps longs.

la figure (1.4-a), avant déformation, la chaîne et le tube sont isotropes. Sous l'effet de la contrainte (1.4-b), l'échantillon se déforme. Aux temps courts, les chaînes n'ont pas le temps de glisser les unes par rapport aux autres. Le tube est déformé. Aux temps

plus longs (1.4-c), la chaîne commence par se rétracter dans son tube déformé, par petites déformations locales. Elle regagne un peu d'isotropie. Pour des temps beaucoup plus longs (1.4-d), elle s'échappe du tube déformé par reptation. Elle retrouve toute son isotropie au bout du temps $\tau_{\text{Rept.}}$, appelé temps de reptation :

$$\tau_{\text{Rept.}} \sim \tau_1 N^3 \phi^{1,5} \quad (1.28)$$

avec τ_1 un temps caractéristique de monomère, N le nombre de monomères entre points de réticulation et ϕ la fraction volumique en chaînes polymères. Au bout de $\tau_{\text{Rept.}}$, la chaîne a perdu tout point commun avec son tube initial. Elle n'a plus de « mémoire » de sa configuration initiale.

Ces deux phénomènes, modèle de ROUSE et reptation, mettent en évidence des temps caractéristiques que l'on a appelé τ_{Rouse} et $\tau_{\text{Rept.}}$. Dans le cas d'élastomères, les chaînes sont bloquées par les nœuds de réticulation, si bien que $\tau_{\text{Rept.}}$ n'intervient pas dans cette étude. Néanmoins, les modes de ROUSE sont bien présents, avec des temps très courts, de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-3} sec. (suivant la température et la densité de nœuds, la nature des chaînes étant toujours identique dans ce travail). Ces temps sont mis en évidence au chapitre (3), et on verra que ce sont des temps très courts comparés aux temps observés lors des expériences de relaxation. Enfin, la dynamique des chaînes est fortement perturbée par la présence de charges, dont la nature renforçante fait l'objet des parties à suivre.

1.2.4 Renforcement

On s'intéresse dans cette partie au renforcement des élastomères. La notion de renforcement définie ici consiste à améliorer toute une gamme de propriétés physiques d'un caoutchouc mélangé à une charge selon les applications que l'on envisage pour ces matériaux [48, 80, 103, 243]. Le renforcement modifie les champs de contrainte et de déformation, améliore considérablement les propriétés d'usage des élastomères, avec notamment une élévation de leur module élastique jusqu'à deux ordres de grandeur. Les élastomères renforcés ont une bien meilleure résistance à la déchirure et à l'abrasion et des caractéristiques de rupture changées [240] (déformation et contrainte à la rupture). Il est cependant rare d'observer une amélioration de toutes ces propriétés (on reviendra plus tard sur les phénomènes limitant ces propriétés de renforcement, avec notamment le phénomène de plasticité). Vue l'ambiguïté de la définition du renforcement, il n'est pas étonnant qu'il n'existe pas une théorie générale du renforcement, mais plutôt un ensemble d'approches s'appliquant plus ou moins bien selon les conditions de sollicitation du matériau [14, 86, 99]. Nous revenons brièvement ci-dessous sur les différents concepts décrivant l'effet d'un ajout de charges dans une matrice polymère. Nous allons voir que le polymère est fortement perturbé par la présence de ces agents renforçants et qu'il adopte un comportement modifiant parfois sa dynamique, notamment près des charges.

1.2.4.1 Interaction entre élastomère et noir de carbone

La notion d'interaction entre élastomère et particules de noir de carbone est étudiée depuis une cinquantaine d'année, avec entre autre les travaux de KRAUS [103], GOETHALS [70], PAPIRER [117, 167, 168], MCKENNA [136], HAIDAR [78], LEISEN [119], *etc.* On sait depuis longtemps que :

- * Les interactions par des forces de Van der Waals entre le polymère et la surface des charges sont suffisantes pour engendrer un renforcement significatif, avec notamment l'augmentation du module élastique.
- * Les interactions entre noirs de carbone (non graphitisés) et élastomères hydrocarbonés ne sont pas de nature purement physique. L'augmentation de l'adhésion des chaînes aux interfaces résultant de mécanismes de chimisorption contribuent aussi largement au pouvoir renforçant de ces matériaux.
- * Les tentatives visant à augmenter le pouvoir renforçant des noirs de carbone par traitements chimiques de surface ont été inefficaces, excepté toutefois dans le cas d'élastomères à faible réactivité chimique envers les noirs de carbone, comme le butyl rubber.
- * Il y a probablement plus d'un mécanisme par lequel des liens très forts entre les chaînes polymères et la surface des charges se créent.

Aujourd'hui, de plus en plus d'études confirment, en plus de ces mécanismes, l'existence d'une couche de polymère à mobilité réduite au voisinage immédiat des charges. Cette couche est bien mise en évidence dans le cas de particules monodisperses de silice [10, 20, 228, 238]. Dans le cas du noir de carbone, son existence demeure controversée. Néanmoins, certains auteurs comme DUTTA [53] et plus particulièrement STRUIK [53, 212, 213, 214, 215, 229], interprètent de nombreux mécanismes microscopiques au sein des élastomères renforcés directement par l'existence d'une couche vitreuse de polymère aux interfaces des particules renforçantes.

On verra par la suite que des travaux de RMN¹H effectués durant ma thèse mettent en évidence non pas une couche vitreuse bien limitée de polymère au voisinage des charges, mais plutôt un gradient de mobilité des chaînes de polymères, qui se manifeste par un gradient de température de transition vitreuse T_g en fonction de la distance par rapport à la surface des charges renforçantes. Toutefois, l'existence d'une couche vitreuse de très faible épaisseur, très difficilement identifiable par des techniques expérimentales, n'est pas à exclure. On interprète plusieurs résultats par l'existence de cette dernière, associée aux ponts vitreux. Ces deux mécanismes (couche vitreuse et ponts vitreux) peuvent engendrer une augmentation du renforcement très conséquente, et ce même avec une fraction de polymère immobilisée très faible (couche de 1 à 2 nm d'épaisseur seulement).

1.2.4.2 Renforcement hydrodynamique

Pour décrire le comportement des particules solides dans un liquide, on parle d'équation hydrodynamique « modifiée ». Les auteurs suivants : WOLFF, DONNET, WANG, SMALLWOOD, GUTH, BURGERS, MEDALIA, *etc.*, ont écrit de nombreux papiers décrivant le renforcement hydrodynamique dans des élastomères renforcés [76, 137, 196, 239,

245, 246]. En partant d'un système « très simple », on verra par la suite plusieurs modifications et concepts, plus ou moins phénoménologiques, expliquant par extension l'un ou l'autre des aspects du renforcement du caoutchouc.

Équation d'EINSTEIN [59]. Elle décrit l'augmentation de la viscosité d'un fluide lorsqu'on y disperse des particules solides sphériques :

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\phi) \quad (1.29)$$

avec

- * η la viscosité de la suspension,
- * η_0 la viscosité du milieu de dispersion.

Cette équation n'est valable que si les conditions suivantes sont réunies :

- * mouillage total des particules solides par le liquide,
- * particules sphériques,
- * pas d'interaction entre particules, supposées isolées (hypothèse de grande dilution).

Équation de GUTH et GOLD [75, 76]. C'est en quelque sorte une extension de l'équation d'EINSTEIN aux systèmes plus concentrés :

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\phi + 14,1\phi^2) \quad (1.30)$$

avec 14,1 un coefficient tenant compte d'une perturbation de second ordre, proportionnelle à ϕ^2 , due à une plus grande concentration en particules sphériques.

Autres Modèles. Nous présentons ci-dessous différents modèles introduits pour décrire le renforcement d'élastomères par des particules solides. Le nombre de modèles existants dans la littérature est bien plus importants, mais les exemples montrés ici permettent déjà de prendre conscience des difficultés rencontrées pour tenter de modéliser des systèmes aussi complexes.

Équation de SMALLWOOD et GUTH [196]. Dans cette équation, un traitement similaire est appliqué au module de cisaillement G de caoutchoucs chargés :

$$G = G_0 (1 + 2,5\phi + 14,1\phi^2) \quad (1.31)$$

Pour des particules en forme de bâtonnet, on peut écrire :

$$E = E_0 (1 + 0,67f\phi + 1,62f^2\phi^2) \quad (1.32)$$

avec f le rapport longueur sur diamètre des particules. f est en quelque sorte un facteur de forme, qui tient compte de l'anisotropie des agrégats.

Équation de KERNER [94]. Cette équation est adaptée à des particules de forme sphérique. Elle prend en compte les interactions existant entre la matrice polymère et les charges. Plusieurs modèles ont été développés, et nous donnons celui-ci à titre d'exemple :

$$\frac{E'}{E'_0} = \frac{G'\phi A + B}{G'_0\phi A + B} \quad (1.33)$$

avec

$$A = \frac{1}{(7 - 5\nu)G'_0 + (8 - 10\nu)G'_f} \quad \text{et} \quad B = \frac{1 - \phi}{15(1 - \phi)} \quad (1.34)$$

et

- * E' et E'_0 les modules de conservation (de traction, modules d'Young) du mélange et de la matrice,
- * ν le coefficient de Poisson de la matrice,
- * G'_f et G'_0 les modules de cisaillement de la charge et de la matrice non renforcée,
- * ϕ la fraction volumique de la charge.

Équation de ZIEGEL et ROMANOV : KERNER simplifiée. ZIEGEL et ROMANOV ont choisi 0,5 comme coefficient de Poisson pour une matrice élastomère. Ils considèrent de plus que le module de cisaillement de la charge est infiniment grand devant celui de la matrice : $G'_f \gg G'_0$. L'équation précédente est alors considérablement simplifiée :

$$\frac{E'}{E'_0} = \frac{2 + 3\phi}{2(1 - \phi)} \quad (1.35)$$

Équation de KERNER modifiée. On peut aussi ajouter un paramètre C qui représente l'augmentation relative du volume efficace de la charge due à la présence d'une « interphase » constituée d'une fraction de polymère immobilisé :

$$\frac{E'}{E'_0} = \frac{1 + 1,5\phi C}{1 - \phi C} \quad (1.36)$$

avec

$$C = \left(1 + \frac{\Delta R}{R_0}\right)^2 \quad (1.37)$$

où $\Delta R/R_0$ représente l'augmentation relative du diamètre des particules sphériques.

Théories de VAN DER POEL, BRINKMAN et EILERS. La théorie de VAN DER POEL [231], basée sur des prédictions numériques pour décrire le comportement du module élastique en fonction de l'élongation d'un échantillon renforcé par des particules sphériques, ne peut se résumer à une simple équation. Nous présentons alors les formules empiriques de BRINKMAN :

$$G = G_0(1 - \phi)^{-5/2} \quad (1.38)$$

et de EILERS :

$$G = G_0 \left(1 + \frac{1,25\phi}{1 - 1,28\phi}\right)^2 \quad (1.39)$$

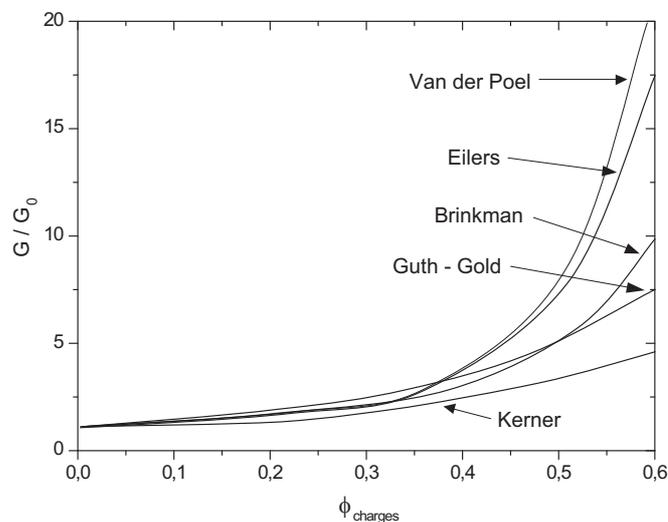


FIG. 1.5: Relations empiriques et modèles de représentation module élastique - concentration en particules sphériques.

Quelques-uns de ces modèles sont représentés sur le graphe (1.5) ci-dessus. Nous avons donc présenté de nombreux modèles décrivant le comportement d'une matrice polymère renforcée par des particules solides. Toutefois, aucun ne reproduit de manière correcte la courbe de contrainte-déformation d'un réseau polymère chargé par exemple de particules aussi complexes que des agrégats de noir de carbone, semblables à ceux étudiés dans ce travail. La complexité de ces systèmes, qu'il s'agisse de la géométrie fractale même des particules renforçantes, ou bien des interactions charges-polymère, charges-charges, ou encore du comportement du polymère au sein de tels systèmes, nous oblige à considérer d'autres processus entrant en jeu au sein de ces échantillons. La partie qui suit est consacrée à la description de ces différents processus.

1.2.4.3 Concept du réseau de charges

Dans les polymères renforcés, au-delà d'une concentration critique appelée seuil de percolation, les particules peuvent se toucher pour former une « association interagrégats » sous forme de réseau tridimensionnel, grâce aux interactions particule-particule gérées par les forces de VAN DER WAALS. Cet effet qui se superpose au réseau constitué par le polymère réticulé a pour conséquence une augmentation du renforcement. En effet, on note que le renforcement est bien plus important pour des élastomères renforcés par des noirs de nature étalée [98, 243] (aspect fractal) que pour des élastomères renforcés par des noirs de structure plus compacte. Cet aspect fractal est très favorable à la formation d'un réseau de charges.

Formation d'un réseau de charges : agglomération et percolation. Le niveau d'agglomération des charges au sein d'un élastomère dépend du processus de mise en

œuvre, de la nature et de la quantité de charges. Lorsque le taux de charges augmente, il s'établit un réseau continu de celles-ci au-dessus d'un certain seuil, appelé seuil de percolation géométrique, souvent noté ϕ_c . Au niveau des propriétés mécaniques, on attend une différence entre un réseau de charges liées uniquement par des liaisons directes (charge-charge) et un réseau constitué de liaisons charge-matrice-charge pour lequel la transmission des contraintes se fait par l'intermédiaire d'une phase de polymère, aux propriétés éventuellement modifiées [55, 181] (c'est cette phase que l'on a appelé ponts vitreux). La mise en évidence du seuil de percolation est possible par différentes techniques expérimentales, dont notamment :

- * des mesures mécaniques : on observe alors une augmentation du module très importante à partir de 20 % en volume de billes dures [2],
- * des mesures de conductivité électrique lorsque les particules sont conductrices (c'est le cas du noir de carbone). On mesure lors de la destruction du réseau une forte chute de la conductivité du matériau [25, 88, 141, 171, 233],
- * la microscopie électronique à transmission [175].

En outre, la complexité de la structure de la charge sous forme d'agglomérat (formés d'agrégats) et l'existence d'un réseau formé d'agglomérats peut laisser supposer qu'une partie de l'élastomère peut être momentanément emprisonnée dans la structure de la charge : on appelle ce dernier le polymère lié ou le polymère occlus.

1.2.4.4 Concept du caoutchouc lié

On le définit comme étant la fraction de polymère qui demeure irréversiblement fixée à la surface de la charge après une extraction prolongée aux solvants d'un mélange non réticulé, polymère-charges. Ce « polymère lié » est dû à l'activité de surface des charges (une mesure de ce caoutchouc lié permet entre autre d'estimer cette activité). Ce phénomène a une très grande influence sur les propriétés mécaniques des mélanges élastomère-charges. Dans le cas du caoutchouc lié, il y a création de liens efficaces entre les chaînes de polymères adsorbées et la surface de la charge, ce qui contribue également à augmenter le renforcement. Ces interactions entre la charge et la matrice sont essentiellement de nature physique dans le cas des noirs de carbone et de la silice [112, 238]. De nombreux phénomènes interviennent dans la formation du polymère lié [34, 35, 113] conduisant à la création de liens efficaces. Les interactions entre la charge et la matrice se créent dès le malaxage lors du processus de mise en œuvre, c'est-à-dire lors du « mouillage » des particules par les chaînes polymères, en même temps que la dispersion. La quantité de polymère lié dépend fortement de l'accessibilité de la surface, de la nature des interactions polymère-charges [66], mais également de la morphologie de la charge, de sa taille, *etc.* Bien souvent, une grande quantité de polymère lié est l'indication d'une grande capacité d'interaction et de pouvoir renforçant de la charge. Résumons ci-dessous les phénomènes dont dépend la quantité de polymère lié :

- * **Fraction volumique et nature de la charge.** Pour GESSLER et coll. [69], le taux de polymère lié augmenterait proportionnellement à la teneur en noir de carbone. WANG et coll. [238] montrent une évolution en deux régimes autour d'un taux en noir de carbone de 40 pce en dessous duquel le gel obtenu après extraction

n'est pas cohérent (sans forme ni tenue). Pour les faibles taux de charge, la distance entre deux particules doit être suffisamment grande pour limiter les adsorptions de segments d'une même chaîne sur plusieurs particules.

- * **Surface spécifique et structure de la charge.** En règle générale, dans le cas des noirs de carbone, le taux de polymère lié augmente avec la surface spécifique (mesures de CTAB, voir chapitre (2.1)). Toutefois, d'autres auteurs rapportent une tendance inverse : la quantité de polymère lié exprimée en grammes par unité de surface augmenterait quand leur surface spécifique diminue. Cette singularité peut trouver son origine dans la valeur plus importante de l'énergie superficielle des noirs à faible surface spécifique du fait de la méthode d'élaboration de ces charges (température de mise en œuvre notamment).
- * **Chimie et énergie de surface.** L'énergie de surface a une très grande influence sur la quantité de polymère lié. Par exemple, la silice ayant une composante dispersive de son énergie de surface moins importante que les noirs de carbone, les mesures de polymère lié sont généralement inférieures pour celle-ci [248]. OU et coll. [166] observent également que la modification de la surface de la silice par le greffage de chaînes alkyles entraîne une diminution de la quantité de polymère lié. Il faut également prendre en compte la nature du caoutchouc (nature chimique du monomère, masse moléculaire [69]) ainsi que les conditions de mise en œuvre (durée de malaxage, température) et de stockage [29]. La mesure dépend aussi de la méthode et des conditions d'extraction du polymère non lié : la température, le temps d'extraction et la nature du solvant [234]. Par exemple, dans le cas du SBR renforcé par des particules de silice, les taux de polymère lié mesurés sont considérablement diminués en présence d'une atmosphère d'ammoniac [174, 238].

En complément de ces différentes études reliant les caractéristiques des systèmes élastomères chargés à la quantité de polymère lié, certains auteurs se sont intéressés à la mobilité de ce polymère lié, essentiellement par des mesures de RMN. Ces études montrent que le polymère lié peut se trouver sous les formes suivantes :

- * **Sous forme de filaments connecteurs.** En fonction de la dispersion et de la fraction de charges, un certain nombre de chaînes peuvent relier les charges.
- * **Sous forme de caoutchouc fortement lié.** Des travaux de RMN¹H du solide [164] (dans le cas de noirs de carbone) démontrent l'existence de cette phase qui est en contact avec la charge par le biais de liaisons de type WAN DER WAALS. WALDROP et coll. [236] concluent que la diminution de mobilité n'est pas très importante contrairement aux travaux de HAIDAR et coll. [78] qui considèrent la formation d'une couche ayant un comportement quasi vitreux. Nous avons essayé de mettre en évidence cette « couche vitreuse » de polymère au voisinage des charges de noir de carbone par des mesures de RMN¹H. Ces résultats sont développés en détail au chapitre (4.1.2). Nous avons trouvé non pas deux régimes au sein des chaînes de polymères : l'un de dynamique vitreuse (signature de polymère vitreux adsorbé à la surface des charges), et l'autre de dynamique liquide synonyme de polymère mobile loin des charges, mais plutôt un gradient de mobilité au fur et à mesure que l'on s'éloigne des charges.

1.2.4.5 Concept du caoutchouc occlus

Dans un élastomère chargé, le « polymère occlus » correspond aux espaces vides à l'intérieur des agrégats remplis par du polymère. C'est en quelque sorte une fraction de polymère protégée de toute sollicitation externe (du moins dans les domaines de faible déformation) qui peut être alors considérée comme faisant partie de la charge renforçante [30, 85]. Cela a pour effet d'augmenter la « fraction volumique apparente » en particules solides. Pour les faibles taux de charges et dans le cas d'une bonne dispersion, le polymère occlus est principalement d'origine intra-agrégat. Pour les taux de charges élevés, le polymère occlus peut être également de type inter-agglomérat. D'après MÉDALIA [138], le principal paramètre intervenant dans la notion de polymère occlus est la structure de la charge. On estime ce « volume occlus » par absorption de dibutyl phtalate (voir partie 2.1) (DBPA : « Dibutyl Phtalate Absorption »), où à partir de la morphologie de l'agrégat grâce notamment à des analyses détaillées de microscopie électronique par exemple. Ce volume vide est estimé comme suit :

$$\frac{V_{\text{occl}}}{V_{\text{NC}}} = \frac{DBPA - 21,5}{68,26} \quad (1.40)$$

avec

- * DBPA le volume (en ml/g) de dibutyl phtalate absorbé,
- * V_{occl} le volume de caoutchouc occlus,
- * V_{NC} le volume de noir de carbone.

En fait, la quantité de polymère occlus dépend de la charge mais aussi de la mise en œuvre et du malaxage qui peuvent influencer l'état d'agglomération final des charges, ce que ne prend pas en compte MÉDALIA dans son estimation. On peut donc s'interroger sur la pertinence de la formule (1.40). Toutefois, ce concept de caoutchouc occlus s'est avéré fort utile pour la mise au point de noirs de carbone encore plus performants.

1.2.4.6 Concept de la couronne de polymère

Par des expériences de RMN du proton, on peut mettre en évidence deux types de polymères entourant les charges :

- * l'un de mobilité limitée, présentant une dynamique de chaîne solide au voisinage immédiat des charges,
- * l'autre complètement immobile, de dynamique liquide, assez loin des particules renforçantes.

Pour des élastomères renforcés par des billes de silice bien monodisperses, BERRIOT et coll. [8] ont mis en évidence cette « couche vitreuse » de quelques nanomètres au voisinage des charges représentée sur la figure (1.6). Dans notre étude, les particules renforçantes sont du noir de carbone, bien moins monodisperses que des billes de silice. On suggère plutôt ici une augmentation progressive de la mobilité des chaînes polymères en s'éloignant de la surface de la charge (on parle alors de gradient de mobilité). Cet effet a pour conséquences d'augmenter la fraction volumique effective de la charge. Les noms donnés à cette couronne de polymère (*Rubber shell*) sont variés : on parle tantôt de mésophase, d'interphase, de couche ou région interfaciale, etc. On l'appelle

ici couche vitreuse, en référence à la dynamique vitreuse du polymère qui la constitue. Des expériences de RMN réalisées sur les protons du polymère nous permettent d'avoir un aperçu concernant le gradient de mobilité des chaînes polymères au voisinage des charges [20].

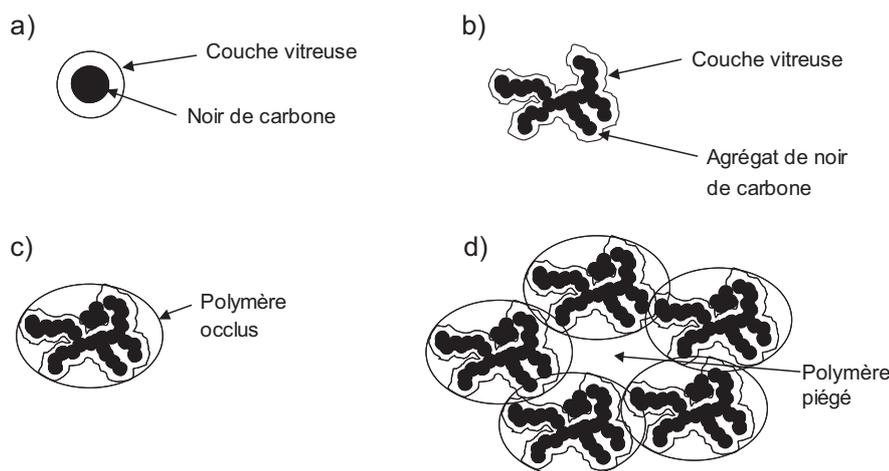


FIG. 1.6: Comportement du polymère au voisinage des charges : (a) Couche vitreuse entourant une charge monodisperse ; (b) Même couche autour d'une charge fractale ; (c) Polymère occlus ; (d) Polymère piégé.

1.2.5 Un modèle récent de renforcement

La nature viscoélastique du comportement mécanique des élastomères se manifeste par une dépendance marquée de la réponse du matériau vis-à-vis de la vitesse de déformation et de la température [62]. La dépendance du module élastique en fonction de la température est représentée sur la figure (1.7). Ces deux facteurs peuvent être reliés avec une certaine approximation par le principe d'équivalence temps-température, qui permet de construire une courbe maîtresse à partir d'essais réalisés à différentes températures et fréquences, situés dans un domaine expérimental limité. Une extension du domaine est envisageable lorsque l'on connaît une propriété caractéristique de la viscoélasticité du matériau appelé « facteur de glissement », noté a_T . La figure (1.8) schématise le principe d'obtention d'une courbe maîtresse à partir des mesures expérimentales d'isothermes.

L'approche phénoménologique de WILLIAMS-LANDEL-FERRY de 1955, introduisant la relation *WLF*, peut être utilisée pour modéliser l'évolution du facteur de glissement au-dessus de T_g [62, 134] :

$$\log a_T = -\frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (1.41)$$

avec

* a_T le facteur de glissement,

- * C_1 et C_2 des coefficients universels dans la théorie *WLF*, mais en fait dépendant souvent des matériaux,
- * T_0 une température de référence choisie arbitrairement ; en règle générale, on prend $T_0 = T_g$ ou $T_0 = T_g + 50$ K, ceci conduisant à une translation de 3 à 10 K pour une décade de fréquence.

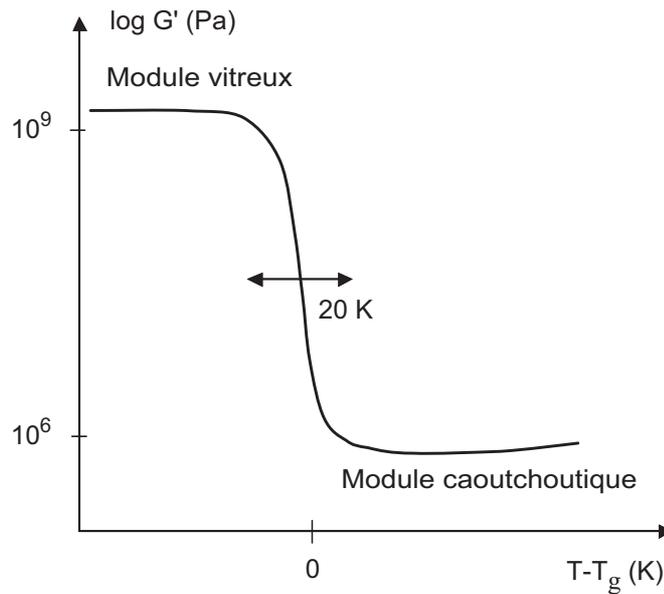


FIG. 1.7: Variation du module élastique G' d'un polymère en fonction de la température. Le module chute de 3 ordres de grandeur sur une plage de température de l'ordre de 20 K. À la température de transition vitreuse T_g du polymère, la variation du module G' avec la température est maximale.

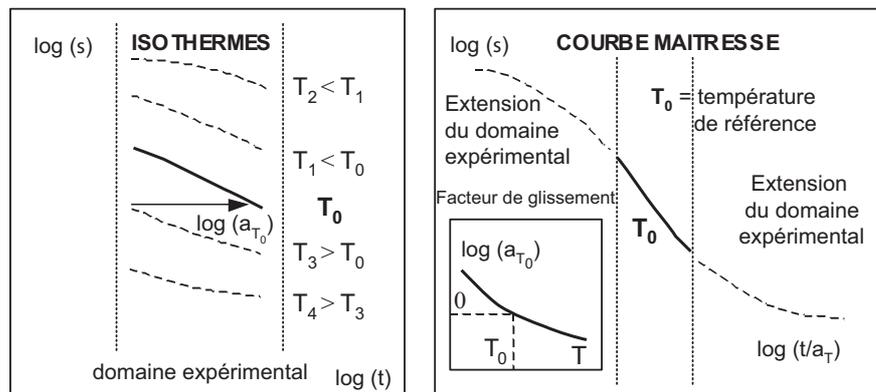


FIG. 1.8: Principe d'équivalence temps-température. Isothermes $\log(\sigma)$ vs. $\log(t)$ et courbe maîtresse de la loi *WLF*. T_0 est pris comme température de référence. L'extension du domaine expérimental est représenté.

Nous avons reporté dans le tableau (1.3) des valeurs de C_1 et C_2 pour quelques polymères ; les « constantes universelles » correspondent aux valeurs de la théorie *WLF*. La conversion de l'énergie mécanique en chaleur, ou hystérèse, est un aspect très impor-

Polymère	C_1	C_2	$T_g(K)$
Caoutchouc naturel	16,7	53,6	200
Polyisoprène (Hévéa)			
Polyisobutylène	16,6	104	202
Élastomère polyuréthane	15,6	32,6	238
Polystyrène	14,5	50,4	373
Polyéthyl méthacrylate	17,6	65,5	335
« Constantes universelles »	17,4	51,6	

TAB. 1.3: Composantes C_1 et C_2 intervenants dans la loi *WLF* pour différents polymères. La température de transition vitreuse T_g est également indiquée.

tant du comportement dynamique des matériaux viscoélastiques [140]. L'hystérèse est la perte d'énergie mécanique par unité de volume et par cycle ; elle est reliée au module de perte G'' et au facteur de perte $\tan \delta$. De nombreuses applications nécessitent des élastomères à l'état caoutchoutique. Dans cet état, dans le domaine des faibles déformations (*i.e.* inférieures à $\lambda = 1,5$), le module élastique est considéré comme linéaire. Pour de plus grandes déformations, on observe un comportement non linéaire mis en évidence sur la courbe de contrainte-déformation de la figure (1.1-b).

Nous présentons dans cette dernière partie consacrée au renforcement un modèle récent développé au sein du groupe. On insiste ici sur les décalages de température de transition vitreuse induits par les interfaces [8, 10, 11, 125, 146]. On considère une dispersion de billes de silice monodisperses d'un diamètre de l'ordre de 50 nm environ réparties au sein d'une matrice élastomère. Pour des fractions volumiques de 20 %, les billes sont bien dispersées : elles ne se touchent pas, l'écart entre deux billes premières voisines étant approximativement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres (60 nm pour des billes de 50 nm de diamètre ordonnées sur un réseau CFC). Les interactions entre le polymère et les billes sont considérées comme fortes (le polymère étant greffé chimiquement aux billes de silice). Ainsi, il est établi qu'à une distance z des billes, la température de transition vitreuse $T_g(z)$ est supérieure à la température de transition vitreuse T_g de la matrice polymère :

$$T_g(z) \approx T_g \left(1 + \left(\frac{\beta}{z} \right)^{1/\nu} \right) \quad (1.42)$$

où $\nu \approx 0,88$ et β de l'ordre de 1 nm pour de très fortes interactions (sa valeur dépend de la densité de greffage). Ces décalages de température de transition vitreuse correspondent à des changements des propriétés viscoélastiques de plusieurs ordres de grandeur à des distances de quelques dizaines de nanomètres [125]. Près des charges, la température de transition vitreuse T_g est supérieure à la température T de la matrice : le polymère est vitreux. Chaque particule est donc entourée d'une couche (ou coquille) vitreuse

représentée figures (1.6) et (1.9) dont l'épaisseur e_g dépend de la fréquence de mesure ω et de la température T (puisque T_g elle-même en dépend). L'épaisseur e_g de cette couche vitreuse se déduit de l'équation (1.42) et est donnée par :

$$e_g(T, \omega) = \beta \left(\frac{T_g(\omega)}{T - T_g(\omega)} \right)^\nu \quad (1.43)$$

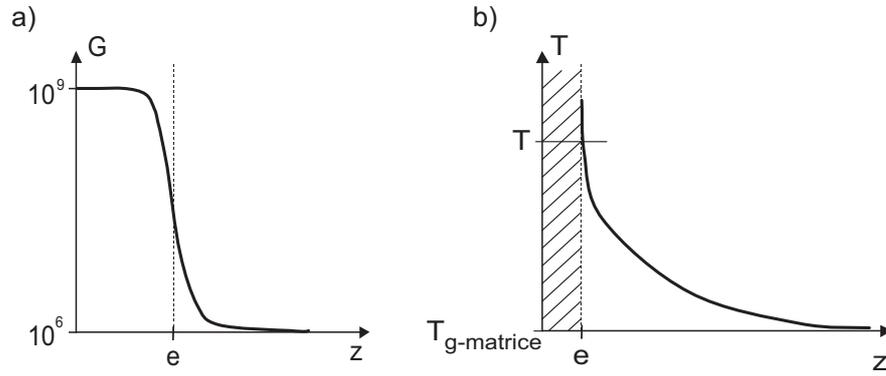


FIG. 1.9: (a) Variation du module G' en fonction de la distance à la surface de la particule solide. (b) Variation de la température en fonction de la distance à cette même surface.

Régime haute température. D'après l'équation (1.43), à haute température, les couches vitreuses sont de faible épaisseur devant les distances typiques entre particules, si bien qu'elles ne se recouvrent pas. Le module chute brutalement (de 10^9 à 10^6 Pa typiquement) lorsqu'on franchit la T_g en s'éloignant des charges, c'est-à-dire pour l'épaisseur e_g . Le polymère est donc infiniment rigide au sein des couches vitreuses comparé à la matrice élastomère prise à la même température. La fraction volumique de particules solides peut alors s'écrire sous la forme d'une fraction volumique effective charge + couche vitreuse :

$$\phi_{\text{eff}} = \phi \left[1 + \frac{\beta}{a} \left(\frac{T_g(\omega)}{T - T_g(\omega)} \right)^\nu \right]^3 \quad (1.44)$$

avec a le rayon des billes de silice. On définit le renforcement R comme le rapport entre le module G' de l'élastomère chargé au module de la matrice élastomère :

$$R(\phi, T, \omega) = \frac{G'(\phi, T, \omega)}{G'(\phi = 0, T, \omega)} \quad (1.45)$$

Dans l'approximation d'une matrice incompressible, on peut écrire une expression de type GUTH et GOLD [75] :

$$R_0(\phi) = 1 + \frac{5}{2}\phi + F(g(r), \phi)\phi^2 \quad (1.46)$$

où F est une fonction de ϕ et de la fonction de corrélation de paire $g(r)$ des particules de silice. Cependant, les résultats représentés sur la figure (1.11) montrent que la modification de la dynamique du polymère dépend de la température. De plus, c'est un effet à longue portée, comparable à la distance interparticulaire. On peut réécrire l'expression du renforcement d'après BERRIOT et coll. [8, 11] selon l'expression suivante :

$$R(\phi, T, \omega) = R_0(\phi_{\text{eff}}) = R_0 \left(\phi \left[1 + \frac{\beta}{a} \left(\frac{T_g(\omega)}{T - T_g(\omega)} \right)^\nu \right]^3 \right) \quad (1.47)$$

Autrement dit, dans le régime haute température et pour des charges bien dispersées (*i.e.* assez éloignées les unes des autres), le renforcement provient de l'effet géométrique de volume exclus entre particules et couche vitreuse au sein de la matrice.

Régime proche de T_g . Dans le cas où la matrice a une température légèrement supérieure à sa température de transition vitreuse T_g , le module G' peut varier de plusieurs ordres de grandeur (voir figure 1.7) et ceci sur des distances très inférieures au diamètre des particules renforçantes, représenté sur la figure (1.10). À une distance z des billes, le module élastique G' du polymère dépend de la $T_g(z)$ locale selon une loi de la forme $G'(z) = G'(T - T_g(z))$ où $(T - T_g)$ représente le module élastique d'un polymère.

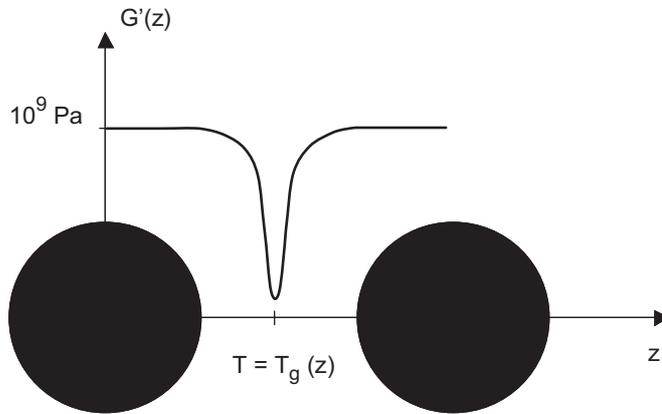


FIG. 1.10: Variation du module élastique G' d'un polymère en fonction de la distance entre charges (les distances sont exagérées sur le dessin).

Étant donné un tel gradient de module élastique, la déformation est localisée à mi-distance des charges et le module élastique du matériau est lié au module élastique à mi-distance de ces dernières. Dans ce régime, le contraste entre le polymère et les charges est maximal et le renforcement doit donc varier de manière vertigineuse pour une gamme de température très étroite. Cette variation est représentée en détail sur la figure (1.11), montrant deux courbes typiques de renforcement, pour deux fractions volumiques de charges ϕ de particules de silice. Le maximum de renforcement observé est d'autant plus grand que la fraction ϕ est élevée, ceci pour une température T_m légèrement supérieure

à T_g . Cette température de renforcement maximal dépend de ϕ . Pour des températures supérieures à T_m , le renforcement décroît lentement avec la température, au moins jusqu'à $T_g + 100$ K. Ces hypothèses et des résultats expérimentaux notamment de

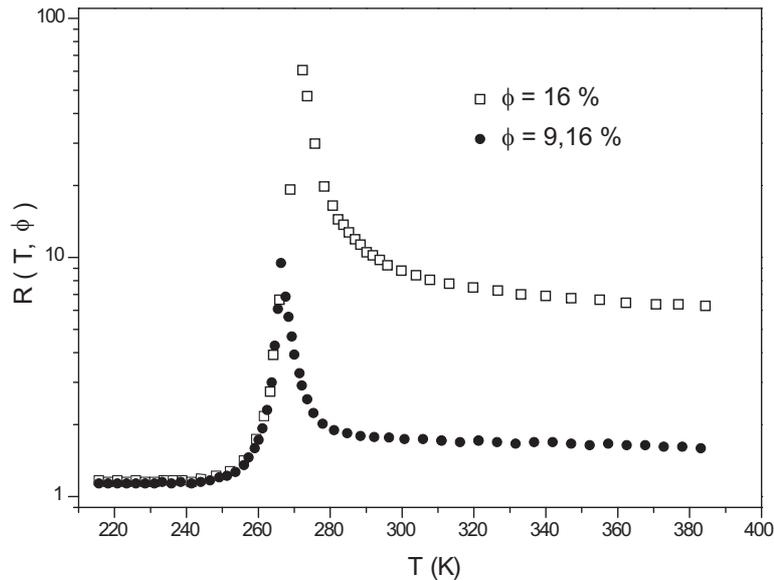


FIG. 1.11: Renforcement en fonction de la température pour un élastomère renforcé par des particules de silice. Le renforcement présente un maximum pour une température de 10 à 15 K au-dessus de la température de transition vitreuse de la matrice caoutchoutique. Au voisinage de cette température, il diminue de près de deux ordres de grandeur pour une variation en température de seulement 10 K (d'après [8]).

RMN¹H [8, 11, 122, 123, 124, 131] sur l'épaisseur de la couche vitreuse amènent aux conclusions suivantes :

- * la dépendance en température du renforcement n'est pas due à la percolation du réseau de charges solides,
- * les changements de la dynamique induits par les interfaces sont à longue portée,
- * la portée de ces effets dépend de la température selon l'équation (1.43).

Pour résumer, l'ensemble des caractéristiques discutées dans ce paragraphe telles que le concept de « réseau de charge », de « polymère occlus » et de « caoutchouc lié », dépend de l'efficacité du processus d'incorporation des charges. Ces différents aspects sont à la base de l'interprétation du comportement viscoélastique des élastomères chargés. Il y a cependant des limites aux théories précédentes : le processus de renforcement est bien plus complexe. On peut citer en exemple la variation du module des mélanges charge-élastomère avec l'amplitude de la déformation dynamique utilisée pour la mesure, phénomène connu sous le nom d'effet PAYNE, caractéristique des élastomères renforcés.

1.3 Phénomènes de dissipation d'énergie propres aux systèmes renforcés

Les élastomères renforcés se caractérisent par leur aptitude à dissiper une partie relativement importante de l'énergie qui leur est fournie, notamment lorsqu'on les sollicite. Nous allons évoquer ici trois phénomènes caractéristiques des élastomères chargés : l'effet PAYNE, l'effet MULLINS et la plasticité.

1.3.1 L'effet PAYNE

Définition. Cet effet est étudié depuis une cinquantaine d'années au sein de la communauté scientifique, avec notamment les travaux de PAYNE lui-même [27, 31, 32, 81, 169, 170, 171]. Il intervient dès les faibles déformations (pour un taux de déformation $\epsilon < 50\%$). Il est propre aux élastomères renforcés et se caractérise par une forte non-linéarité. Cette dernière se manifeste par une diminution parfois conséquente du module élastique G' lorsqu'un échantillon de polymère chargé est soumis à une sollicitation périodique, d'amplitude croissante, à une fréquence donnée. La représentation de cet effet est visible sur la figure (1.12). Cette chute de G' s'accompagne alors d'un maximum

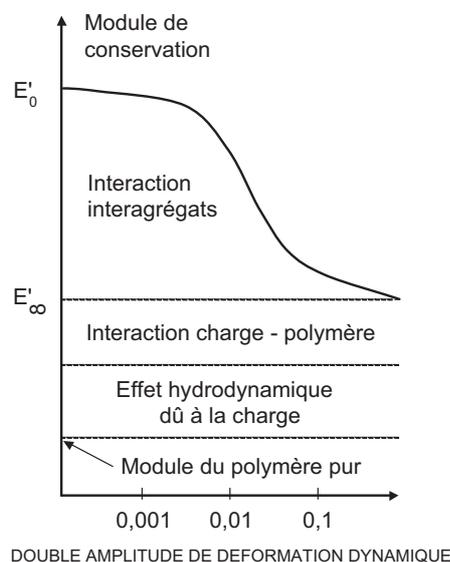


FIG. 1.12: Influence de la charge sur le module d'un échantillon soumis à une déformation dynamique d'amplitude croissante.

du module de perte G'' , traduisant une importante dissipation d'énergie. L'angle δ de déphasage entre contrainte et déformation est appelé angle de perte et se définit par :

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (1.48)$$

Cette grandeur représente en fait la proportion d'énergie dissipée lors d'un cycle de sollicitation et augmente rapidement avec la déformation au cours de l'effet PAYNE. Les variations des quantités G' , G'' et $\tan \delta$ en fonction de la déformation ϵ sont représentées sur la figure (1.13).

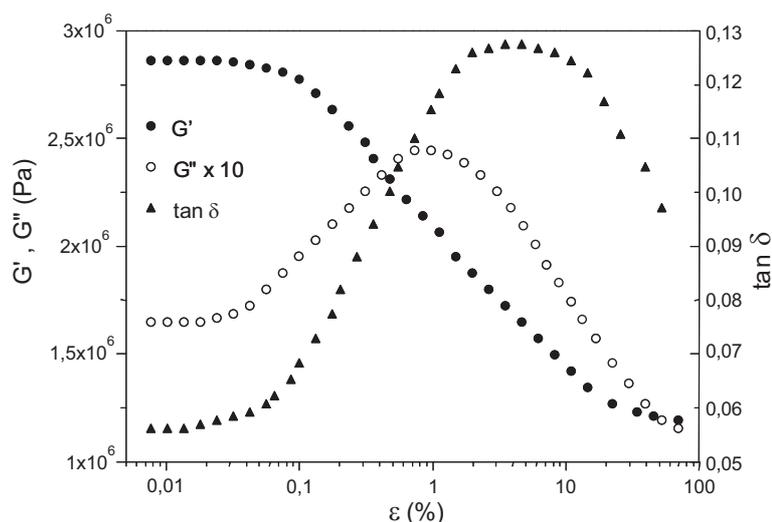


FIG. 1.13: Mécanisme de l'effet PAYNE dans un réseau PDMS renforcé par 40 pce de silice à température ambiante. ϵ est la déformation et $\tan(\delta)$ l'énergie dissipée au cours d'un cycle de sollicitation. D'après les données de [33].

Les origines et caractéristiques de l'effet PAYNE sont diverses : il diminue avec la température et la fréquence de mesure. Il n'est pas totalement réversible. Plus le taux de charges est élevé, plus la chute de module est importante. Plus la charge présente une grande surface spécifique, plus la déformation est importante (le même effet est présent avec la structure). L'influence du mode de préparation du mélange élastomère charge a également un impact considérable sur l'effet PAYNE.

Influence du taux de charges sur l'effet PAYNE. En règle générale, l'amplitude de l'effet PAYNE augmente avec la fraction en charges [121], comme nous l'avons représenté sur la figure (1.14). Ainsi, le module initial montre une forte sensibilité à la fraction volumique de charges, ce qui n'est pas le cas du module aux plus grandes déformations (figure 1.13). L'augmentation de l'amplitude est très influencée pour les taux de charges dépassant le seuil de percolation. Cette sensibilité est associée à de fortes dissipations d'énergie comme le montre l'évolution du facteur de perte en fonction de la déformation sur la figure (1.13). Cet effet est vraisemblablement dû en grande partie à la rupture des forces d'interaction faibles entre les agrégats de noir de carbone, soit les particules qui constituent le réseau secondaire de la charge.

Influence de la dispersion en charges. On observe que l'effet PAYNE est influencé par la dispersion des charges au sein de la matrice polymère. Les travaux de MEDALIA

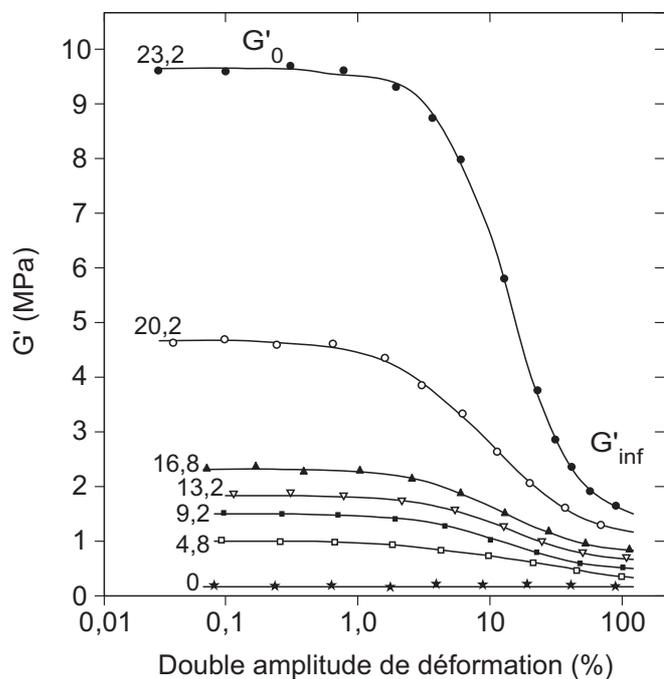


FIG. 1.14: Représentation de l'influence du taux de charges sur l'effet Payne. Module élastique du caoutchouc chargé au noir de carbone en fonction de l'amplitude de déformation. De haut en bas, les fractions volumiques de charges valent : 23,2 ; 20,2 ; 16,8 ; 13,2 ; 9,21 ; 4,8 et 0,0 % (élastomère non chargé). D'après les données de [39].

[138] montrent dans le cas du noir de carbone une diminution du module G'_0 avec des temps de malaxage croissants.

Influence de la surface spécifique et de la structure des charges. En règle générale, l'effet PAYNE augmente avec la surface spécifique de la charge. G'_0 est très sensible à la surface spécifique alors que G''_∞ l'est beaucoup moins. La structure d'une charge étant associée à sa taille et la forme au nombre de particules par agrégats, la structure n'a que peu d'influence sur le module initial mais G''_∞ augmente avec cette dernière. Cet effet est discuté en détails par MEDALIA [139].

Interprétation de l'effet PAYNE. L'effet PAYNE reste un sujet très ouvert et son interprétation fait l'objet de nombreuses études et controverses. Pour l'expliquer, on parle de mécanismes de destruction et reformation du réseau de charges [36, 37, 186, 189], de libération de la gomme occluse inter-agrégats, ou encore de phénomènes d'adsorption et de désorption [132] de la couche d'élastomère liée à la surface des charges [8] (couche vitreuse). Ce dernier effet est parfois mis en évidence notamment lors de mesures en températures : chauffer un échantillon contenant des chaînes liées entraîne une désorption de ces dernières de la surface des charges renforçantes. La dépendance en température de l'effet PAYNE est représentée en détails sur la figure (1.15). On l'explique aussi par

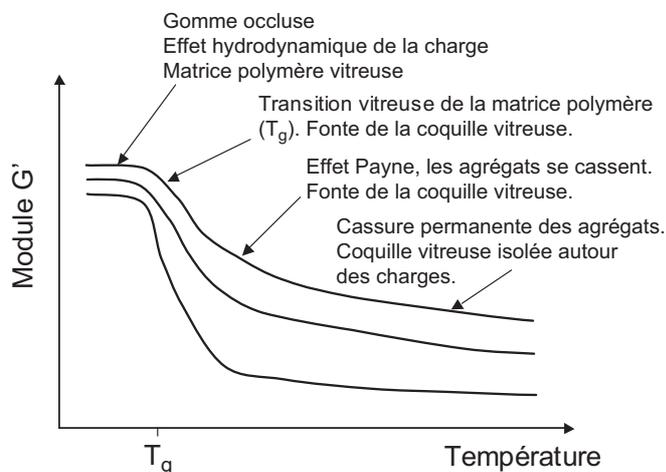


FIG. 1.15: Dépendance en température du module G' pour des élastomères renforcés et non renforcés.

un glissement des chaînes à la surface des charges, phénomène représenté sur la figure (1.16), ou par une sollicitation progressive d'une partie de polymère occlus qui peut « s'extraire » du polymère emprisonné à l'intérieur de l'agrégat renforçant. Ainsi, selon

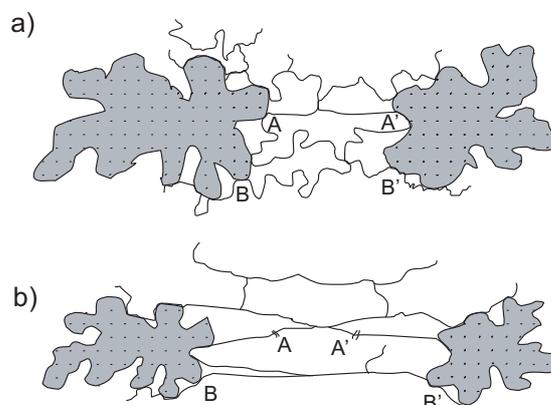


FIG. 1.16: Mécanisme de renforcement mettant en évidence : (a) le glissement et (b) la rupture des chaînes polymères lors d'une sollicitation du matériau composite.

PAYNE, la valeur du module G'_0 dépend essentiellement du réseau de charges et des interactions entre les particules renforçantes. Cette rupture du réseau de charges avec le taux de déformation dans le cas de noirs de carbone a été mise en évidence par VOET [233] en couplant des mesures de conductivité et de module élastique. Dans ce travail, il montre que les mesures de conductivité et de module initial diminuent conjointement lorsque l'on augmente le taux de déformation. Il en déduit que la valeur du module pour une déformation donnée résulte d'un état d'équilibre dans le processus de rupture et de reformation du réseau de charges, engendrant une dissipation d'énergie associée au

maximum du module de perte G'' . Après la rupture du réseau, la valeur du module aux grandes déformations G'_∞ dépendrait de deux facteurs rappelés en partie sur la figure (1.12) :

- * de l'effet hydrodynamique résultant de la présence de charges d'une part,
- * de la contribution de liaisons fortes entre la charge et la matrice d'autre part.

On peut alors estimer la différence entre le module G_∞ et le module de la matrice G_{matrice} comme suit :

$$G_\infty = G_{\text{matrice}} \times F(f, \phi) \times F(A) \quad (1.49)$$

où $F(f, \phi)$ est l'effet hydrodynamique qui dépend du facteur de forme f et de la concentration volumique en charges ϕ , et $F(A)$ un terme dépendant de la nature des liaisons charges-matrice, que l'on peut déterminer notamment par des mesures de gonflement à l'équilibre en bon solvant.

De nombreux auteurs ont tenté d'expliquer l'effet PAYNE en considérant des modèles phénoménologiques à l'image de KRAUS [104]. Dans son interprétation, il introduit une force de rappel entre les charges par le biais de forces de VAN DER WAALS, qu'il considère comme responsable de l'évolution du module élastique G' en fonction de la déformation. Ce modèle est notamment repris par HUBER et VILGIS [90] en considérant la dimension fractale et la connectivité du réseau de charges.

Selon WANG [237], c'est le concept de libération de gomme occluse qui serait responsable du mécanisme de l'effet PAYNE, conjointement avec le procédé de ruptures et reformations du réseau de charges, préféré notamment par KLUPPEL et HEINRICH [86].

Néanmoins, FUNT [67] montre par des mesures de conductivité que l'effet PAYNE est observable même pour des fractions de charges n'engendrant pas forcément la formation d'un réseau de particules renforçantes. Selon lui, l'augmentation du module initial proviendrait plutôt d'une augmentation de la densité de réticulation attribuée à l'enchevêtrement entre le polymère lié et le polymère libre. Lors d'une déformation, la chute de module résulterait du désenchevêtrement des chaînes.

Pour MAIER et GÖRITZ [132], l'effet PAYNE résulte d'un mécanisme de désorption et d'adsorption de chaînes en surface des charges. Ils proposent alors un modèle qui considère les charges comme des nœuds de réticulation multifonctionnels et discutent de l'ancrage des chaînes sur ces charges. Leur interprétation néglige cependant l'effet hydrodynamique de la charge, l'influence de l'agglomération et la présence de volume occlus, conduisant à surestimer le nombre de liaisons entre la matrice et la charge.

Une interprétation basée sur la couche de polymère liée (la couche vitreuse identifiée par des travaux de RMN notamment) est donnée par YATSUYANAGI [250]. Il relie la valeur du module jusqu'à 10 % de déformation avec la couche vitreuse, qui peut être percolante (ponts vitreux), avec la diminution de la distance interparticulaire engendrée par l'augmentation de la fraction volumique de charges. Cette même interprétation est reprise et complétée par LONG et SOTTA [126, 127].

Des travaux de MACOSKO et coll. [4] effectués sur des systèmes non réticulés indiquent que la dissipation d'énergie est sous estimée dans les modèles n'impliquant pas la rupture du réseau de charges, parce qu'ils négligent aux grandes déformations la perte d'énergie liée au désenchevêtrement et au glissement des chaînes au voisinage de

la charge. Cette dissipation se localiserait dans la zone de transition entre le caoutchouc lié et la phase de caoutchouc libre.

L'ensemble de ces interprétations de l'effet PAYNE nous offre des informations très intéressantes sur les processus microscopiques mis en jeu lors de déformations d'élastomères renforcés. Néanmoins, il demeure difficile d'interpréter ce phénomène de manière systématique, tant les théories et la complexité des systèmes considérés sont nombreux.

Nous venons de voir en considérant l'effet PAYNE que les élastomères chargés, dans cette gamme de déformation, impliquent des mécanismes faisant intervenir la structure de la charge et les interactions avec la matrice notamment. Nous allons voir qu'aux plus grandes déformations, ces mêmes mécanismes interviennent dans la description de l'effet MULLINS détaillé dans la partie suivante.

1.3.2 L'effet MULLINS

Définition. L'effet MULLINS (dont le nom vient des travaux effectués par MULLINS en 1947) [155, 156, 158, 159] apparaît aux assez grandes déformations, où les élastomères chargés se caractérisent par une modification importante de leur courbe de traction après une première extension. À la suite d'un premier cycle de déformation (traction et décharge), si on étire à nouveau cet élastomère renforcé, il présente un « ramollissement de contrainte » : c'est l'effet MULLINS dont une représentation est donnée sur la figure (1.17) ci-dessous.

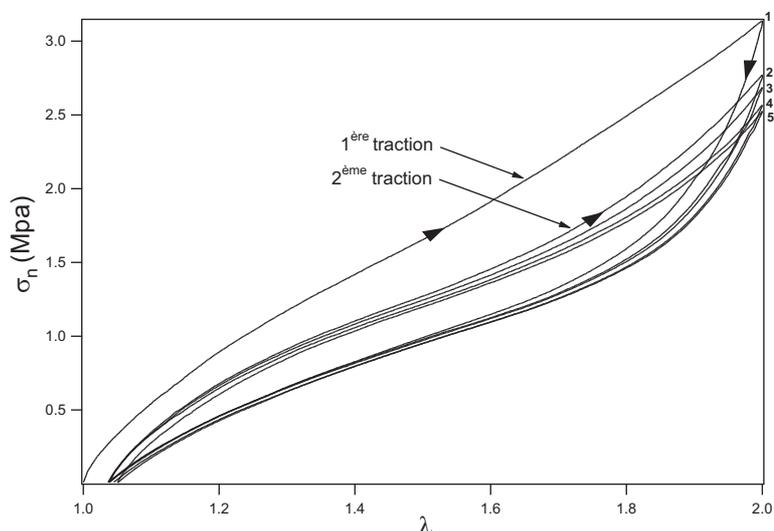


FIG. 1.17: Courbes représentatives de l'effet MULLINS. Échantillon de polyisoprène renforcé par 30 pce de noir de carbone. Température ambiante, vitesse de déformation de 0,1 mm/s.

Interprétation de l'effet MULLINS. L'interprétation de cet effet est toujours mal comprise et fait l'objet de nombreux débats [7, 23, 50, 95]. L'effet MULLINS dépend

en premier lieu d'associations extrêmement complexes dans les élastomères renforcés qui résultent du processus de fabrication. Les chaînes polymères forment une matrice après réticulation chimique. Ces interactions chimiques semblent perdre de leur ampleur après l'étape de refroidissement de l'échantillon. De plus, un second réseau (physique) est dû à la formation d'enchevêtrements et de liaisons polymère-charges et charges-charges. Il est assuré que ce réseau plus fragile peut se rompre ou glisser à la suite d'une sollicitation mécanique, donnant naissance à l'hystérèse et au **ramollissement de contrainte** observé lors des expériences de mécanique. Les principales explications de l'effet MULLINS sont les suivantes :

- * la rupture ou glissement de liens chaînes polymères-particules renforçantes lors de la première traction [38],
- * le nombre de points de réticulation « efficaces » et donc de chaînes élastiques diminue, ce qui explique cet abaissement de la contrainte lors de la deuxième traction.

De plus, l'effet MULLINS est contrôlé par la distribution des longueurs de chaînes entre particules, ainsi que par la force des interactions charges-matrice polymère. L'effet MULLINS n'est recouvrable que partiellement à température ambiante et ceci sur des temps très longs (de l'ordre de plusieurs jours) ou en quelques heures à des températures proches de celle de la vulcanisation, n'excluant pas une rigidité retrouvée par la réactivation du processus de vulcanisation.

MULLINS [155, 159] assimile le renforcement dans cette gamme de déformation à une modification de l'élasticité par une amplification de la contrainte et de la déformation. Lors de la sollicitation, les zones pauvres en charges sont principalement déformées, ce qui augmente localement la contrainte. Expérimentalement, YATSUYANAGI et coll. [251] montrent par des études en microscopie électronique à transmission (MET) la rupture du réseau secondaire (agglomérats) durant la déformation. Une réorganisation du réseau de charges sous l'effet de la traction est également observée par AFM (Microscope à Force Atomique) [130] et par une augmentation de la conductivité dans la direction de la traction avec des mélanges chargés de noirs de carbone [141].

En considérant que la matrice subit localement de fortes déformations, certains auteurs interprètent l'effet MULLINS par des phénomènes faisant intervenir essentiellement les chaînes de polymères. BUECHE [23] l'interprète comme la rupture des chaînes attachées sur des particules adjacentes. Du fait de la distribution en taille des chaînes interparticulaires, à chaque déformation, un certain nombre de chaînes atteignent leur limite d'extensibilité. Les chaînes cassées lors de la première déformation ne participent donc plus aux déformations suivantes, ce qui expliquerait l'adoucissement de la contrainte observé pour deux tractions successives.

En considérant des phénomènes à l'interface entre la charge et la matrice, KRAUS [103] propose un mécanisme impliquant le glissement des segments de chaînes adsorbées à la surface des charges sous l'effet de la déformation [15], mécanisme représenté sur la figure (1.18). Ce glissement permet au réseau d'accommoder la déformation appliquée et prévient ainsi la rupture. Durant ce processus, la contrainte est alors redistribuée sur les chaînes voisines. La redistribution de contrainte entraîne un alignement des molécules et une résistance supplémentaire à la déformation. Ce comportement implique deux

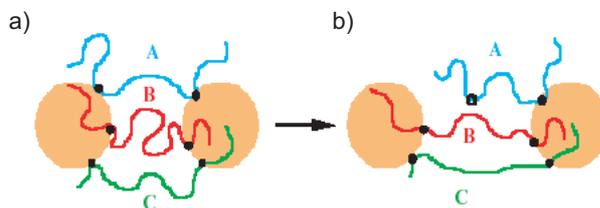


FIG. 1.18: Mécanisme de l'effet MULLINS impliquant le glissement des segments de chaînes adsorbées sur la surface des charges sous l'effet de la déformation. (a) Système non déformé. (b) Système déformé montrant l'extension maximale, le glissement et la désorption des chaînes à la surface des charges.

phases : tout d'abord les chaînes emmagasinent de l'énergie qui est ensuite restituée lors du glissement conduisant à un comportement hystérétique. La présence éventuelle de liaisons chimiques entre la charge et la matrice impliquerait aussi la rupture des chaînes sous l'effet de la déformation [12].

D'autres travaux de BOKOBZA et MONNERIE effectués sur des chaînes de PDMS renforcées par des particules de silice vont dans ce sens [33]. Leur interprétation de l'effet MULLINS est la suivante : lors de la première traction, il y a rupture ou glissement de liens chaîne-silice. Le nombre de points de réticulation « efficaces » et donc de chaînes élastiques diminue, ce qui explique cet abaissement de la contrainte lors de la deuxième traction. L'effet MULLINS serait alors contrôlé par la distribution des longueurs de chaînes entre particules, ainsi que par la force de l'interaction charges-matrice.

Expérimentalement, de récents travaux [107] utilisant des techniques de biréfringence, montrent l'existence d'une orientation moléculaire induite par la traction. Ils mettent aussi en avant la présence de chaînes courtes ou fortement étirées ne répondant plus à la statistique gaussienne durant la déformation. Ces mesures montrent aussi une orientation plus forte des chaînes en présence de liaisons covalentes entre la charge et la matrice. Pour conclure, LAPRA [107] montre qu'à orientation égale la contrainte est plus forte dans un système chargé que dans la matrice seule.

Au cours de ma thèse, j'ai pu mettre en évidence un effet MULLINS relativement important au sein des échantillons étudiés, notamment lors des expériences de mécanique réalisées au chapitre (3.3.2.3). On a étudié notamment la recouvrance de cet effet à la suite de traitements thermiques. Notre interprétation de cet effet est multiple. Elle repose dans un premier temps sur des considérations de couche vitreuse et de ponts vitreux qui se brisent lors de déformations successives des échantillons (voir partie 5.4.1). Dans la partie (4.3.6.2), nous montrons également, via des résultats de diffusion de rayons X aux très petits angles, que la réorganisation du réseau de charges solides semble contribuer à l'effet MULLINS [52].

L'étude de l'effet MULLINS apporte des informations sur les mécanismes microscopiques pouvant intervenir durant la déformation sous traction. Les mécanismes mis en jeu sont assez proches de ceux décrit pour l'effet PAYNE. Cependant, dans cette gamme de déformation conduisant à la rupture, le phénomène d'endommagement est rarement considéré.

1.3.3 La plasticité

Définition. Il n'y a pas à proprement parler une définition exacte de la plasticité. Elle correspond à la déformation résiduelle qui subsiste au sein des échantillons à la suite de déformations d'assez grandes amplitudes. Elle est mise en évidence aussi bien à la suite de déformations en cisaillement ou en élongation, dont un exemple est représenté figure (1.19). En règle générale, la plasticité est très faible voire inexistante au sein d'élas-

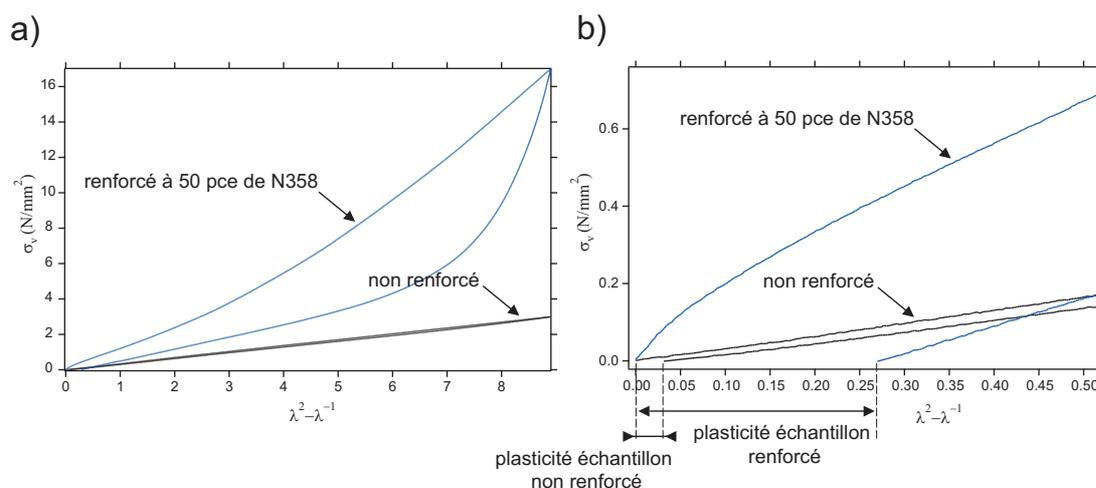


FIG. 1.19: Mise en évidence de la plasticité. Échantillons de polyisoprène non renforcé et renforcé à 50 pce de noir de carbone N358. (a) Cycle de contrainte-déformation à $\lambda_{\max} = 3$. (b) Mise en évidence de la plasticité.

tomères non renforcés, et est d'autant plus importante que le matériau est fortement chargé de particules solides, comme cela est mis en évidence sur la figure (1.19). Les questions essentielles sont de caractériser les mécanismes microscopiques à l'origine de la plasticité, et de voir si cette dernière est permanente ou donne lieu à une relaxation totale ou non, vers l'état initial.

Interprétation de la plasticité. L'interprétation de la plasticité reste un sujet assez peu étudié au sein de la communauté scientifique, notamment en ce qui concerne les élastomères renforcés. Des expériences de simulation numérique réalisées par SOTTA et LONG [126, 127] offrent un modèle pour décrire les mécanismes de relaxation à l'échelle mésoscopique au sein de systèmes élastomère thermo-plastiques mous et de caoutchoucs renforcés dans le régime haute température ($T_g + 100$ K). Ils caractérisent la plasticité par des réorganisations irréversibles à l'échelle mésoscopique qui changent l'environnement local des inclusions solides. Les résultats de simulation montrent que le comportement plastique des échantillons est fortement corrélé à la tendance aux déformations non-affines à l'échelle microscopique. Autrement dit, même si la forme macroscopique de l'échantillon peut être retrouvée par application d'une contre déformation (un cisaillement de sens opposée par exemple), les réorganisations microscopiques du réseau de

charges demeurent irréversibles : l'état de tels systèmes dépend alors fortement de leur historique de déformation.

Selon WITTMER et coll. [244], la plasticité est liée au caractère non-affine des déformations à petite échelle (l'échelle des particules renforçantes). En effet, deux particules subissant une déformation non-affine ne pourront revenir à leurs positions initiales de référence qu'après avoir franchi une barrière d'énergie. Si cette barrière d'énergie est trop grande, le système ne revient pas à son état de référence lorsqu'on annule la contrainte et il peut apparaître une plasticité consécutive. De plus, lorsque la déformation maximale augmente, le nombre de réorganisations non-affines à petite échelle augmente également, et l'effet précédemment discuté est amplifié. La plasticité est alors amplifiée en conséquence.

D'autres mécanismes sont proposés pour expliquer l'origine microscopique de la plasticité. On peut citer notamment la désorption des chaînes de polymères adsorbées à la surface des charges lors de sollicitations macroscopiques des échantillons [28, 42, 123, 128, 132, 197, 235, 249].

Dans la pratique, il est très important de réduire cet effet pour contrôler au mieux les propriétés mécaniques des élastomères. De manière générale, le contrôle et la minimisation de la plasticité requiert une maîtrise parfaite et une réduction du désordre élastique (lié à la réticulation des chaînes) des échantillons [126]. Dans le cas d'élastomères renforcés, cela correspond à une matrice fortement réticulée avec un fort ancrage des chaînes sur les charges, et une très bonne dispersion.

On verra donc au cours des chapitres suivants et notamment (3.4), (4.3.7) et (5.4.2), comment se manifeste la plasticité ainsi que sa relaxation, de quels paramètres elle dépend et nous tenterons d'apporter des éléments de réponse en ce qui concerne son origine microscopique.

1.4 Conclusion

Des petites aux grandes déformations, le renforcement des élastomères chargés est largement influencé par les différentes interactions se créant lors de sa mise en œuvre. Les interactions entre les particules renforçantes sont responsables de l'agglomération et/ou de la formation d'un réseau percolant. Ces structures peuvent emprisonner une partie de la matrice. Sous l'effet d'une sollicitation, les agglomérats de charges peuvent se rompre et libérer ainsi la matrice occluse. Les interactions à l'interface dépendent de la nature de la charge et de la matrice et influencent le renforcement par leur nombre et leur intensité. On peut observer la formation d'une couche de polymère lié plus ou moins épaisse en fonction de l'affinité entre la charge et la matrice. De plus, les élastomères renforcés présentent de nombreux comportements non-linéaires décrits ci-dessus (effet PAYNE, effet MULLINS et plasticité). Nous reviendrons sur ces effets dans les chapitres suivants et tenterons de les interpréter en effectuant diverses expériences présentées au prochain chapitre, aux échelles macroscopique et microscopique.

Chapitre 2

Matériaux et techniques expérimentales

Nous présentons dans ce chapitre les matériaux étudiés durant ce travail de thèse ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées. Nous mettons plus particulièrement l'accent sur les atouts spécifiques apportés par ces dernières en ce qui concerne la caractérisation d'élastomères renforcés.

Le polymère utilisé dans cette étude est du polyisoprène de synthèse, largement utilisé industriellement et qui a déjà fait l'objet de nombreuses études [15, 20, 30, 41, 93, 119, 169, 194, 223]. Les charges renforçantes sont des agrégats de noir de carbone. Nous présentons leurs différentes caractéristiques et spécificités dans la partie ci-dessous.

2.1 Le noir de carbone

Les élastomères étudiés lors de ma thèse sont renforcés par des particules de noir de carbone (souvent notées *CB* pour « Carbon Black »). Ce sont des matériaux carbonés colloïdaux fabriqués industriellement, composés de grains élémentaires de carbone, qui se condensent pour former des particules primaires appelées agrégats, dont les dimensions sont généralement inférieures à 10 voire 1000 nm. Ces agrégats de noir de carbone développent des surfaces spécifiques considérables, comprises entre 40 et 85 m²/g. Le processus industriel de fabrication consiste en une décomposition thermique ou combustion incomplète de composés contenant carbone et hydrogène (hydrocarbures liquides ou gazeux). Un cliché de microscopie confocale, obtenu par des expériences en réflexion effectuées par MICHELS et coll. [149] sur des noirs de carbone N326 et montré figure (2.1), met en évidence ces grandes surfaces spécifiques.

Dans de nombreux polymères, les agrégats ont une forte tendance à s'agglomérer, pour former une « super structure » en noir de carbone, appelée agglomérat, visible sur la figure (2.1-b). Les agrégats de noir de carbone ont des structures et morphologies variées décrites par plusieurs paramètres :

- * le diamètre d et la dimension fractale D_s caractérisant la rugosité de surface des particules (grains) élémentaires,

* la taille L et la dimension fractale D_m des agrégats.

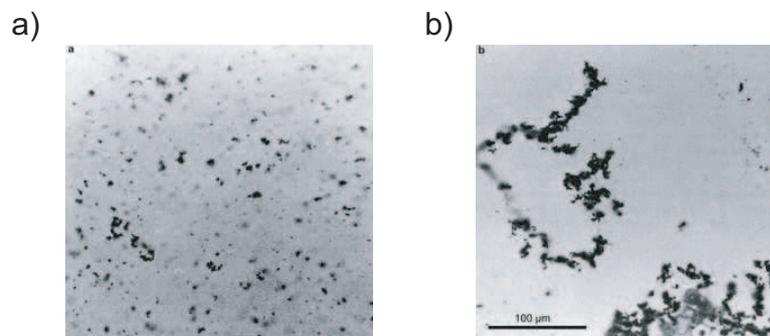


FIG. 2.1: Composite noir de carbone N326 - résine polyépoxyde, microscopie confocale en réflexion. (a) Concentration volumique en noir de 1,4 %. (b) Concentration volumique en noir de 2,6 %. L'échelle est identique pour les deux images. D'après des travaux de MICHELS et coll. [149].

Ces différentes caractéristiques sont représentées sur la figure (2.2). Ces paramètres sont

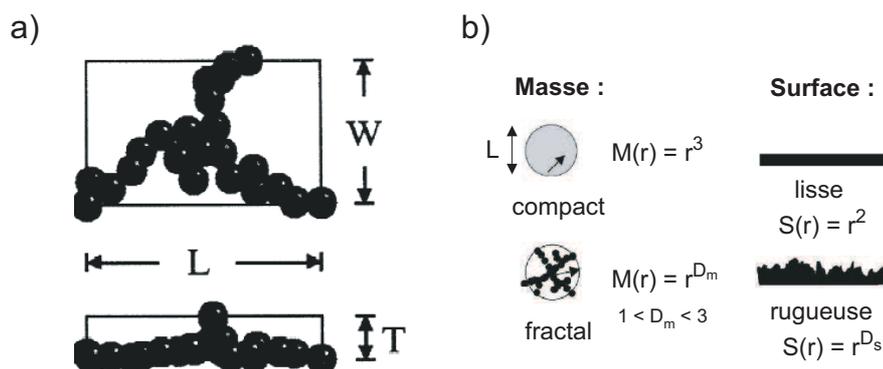


FIG. 2.2: Représentation schématique de la structure fractale des agrégats de noir de carbone. (a) Dimensions et (b) structures fractales de masse et de surface.

obtenus de façon plus ou moins directe par différents tests normalisés :

* La taille des grains (diamètre ou finesse) est reliée à la surface spécifique obtenue par les isothermes d'adsorption de N_2 (« nitrogen surface area », « nitrogen-adsorption capacity »), ou de CTAB :

$$d = \frac{6000v_s}{S_{CTAB}} \quad (2.1)$$

avec d le diamètre des grains en nm, $v_s = 1/\rho_s$ (avec $\rho_s \approx 1,84 \text{ g/cm}^3$) le volume spécifique des particules de noir de carbone et S la surface spécifique en m^2/g , donnée par les isothermes d'adsorption de N_2 ou de CTAB (dans cette formule, on néglige la porosité des particules primaires). La taille des grains peut aussi être mesurée directement par microscopie électronique.

* La structure des agrégats est obtenue par des expériences d'absorption de dibutyl phthalate (appelées couramment DPB tests, « DBPA : dibutyl phthalate absorption »). Le principe consiste à mesurer le volume de dibutyl phthalate nécessaire (V_{DBP} en cm^3/g) pour obtenir une augmentation de la viscosité. Cela représente le volume de pores à l'intérieur des agrégats de noir de carbone. On peut aussi obtenir une telle distribution en taille par porosimétrie au mercure.

Nous utilisons trois types différents de noirs de carbone (N358, N326 et N772), possédant des diamètres de particules élémentaires de 28 nm (pour les noirs N326 et N358) et de 75 nm (pour le noir N772). Une représentation simplifiée des trois agrégats est donnée figure (2.3).

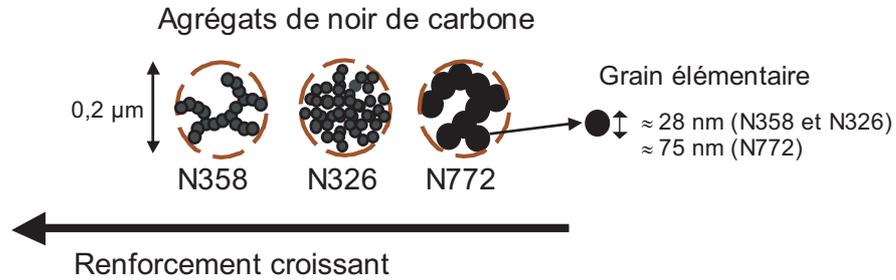


FIG. 2.3: Représentation simplifiée des agrégats de noir de carbone N358, N326 et N772. On indique le renforcement croissant en fonction du type de noir ainsi que les grains élémentaires correspondants.

Les caractéristiques des échantillons sont résumées dans le tableau (2.1) ci-dessous. Les informations données par les techniques répertoriées dans la littérature et rappe-

Échantillon	Absorption de DBPA $10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$	Adsorption de N_2 $10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$
N358	150	80
N326	72	78
N772	65	32

TAB. 2.1: Résultats des expériences d'absorption de DBPA et d'adsorption de N_2 effectuées sur les noirs de carbone N326, N358 et N772.

lées dans le tableau (2.1) indiquent que le noir de carbone N358 est le plus fractal ou « branché » (on dit parfois le plus « structuré ») et le moins « sphérique », et donc le plus renforçant [98]. Le N326, plus compact (présentant des agrégats moins étalés) est un peu moins renforçant. Le N772 (grains élémentaires plus gros et agrégats assez compacts) est un noir beaucoup moins renforçant. On représente sur les figures (2.4) et (2.5) quelques caractéristiques morphologiques des noirs de carbone avec respectivement la distribution en taille des agrégats obtenue par sédimentation centrifuge (DCP) et la distribution du diamètre des pores à l'intérieur des agrégats obtenue par porosimétrie au mercure.

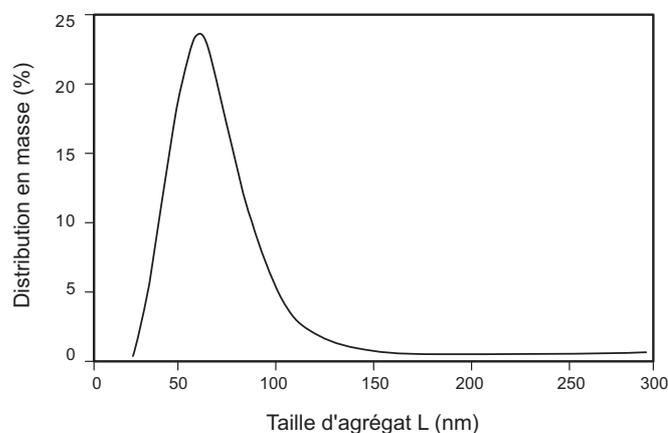


FIG. 2.4: Détermination de la distribution en taille d'agrégats de noir de carbone par sédimentation centrifuge DCP.

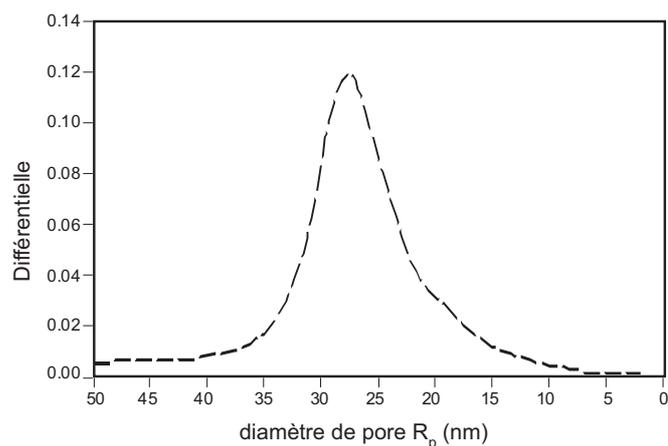


FIG. 2.5: Détermination de la porosité d'agrégats de noir de carbone par des expériences de porosité au mercure.

De telles courbes permettent d'estimer les différentes « structures » des noirs de carbone. Les distributions représentées sont assez larges. Cet étalement dépend de la nature du noir de carbone. Ainsi, le noir N326 doit présenter une distribution en taille plus étroite et une porosité plus faible que le noir N358, reflétant des agrégats plus compacts, à l'image de la représentation esquissée sur le dessin (2.3). D'après des travaux d'EHRBURGER [56], pour le N326, $R_p \approx d$. De plus, le N358 (le plus renforçant) a des pores plus grands. C'est en ce sens qu'il est plus « ténu ».

La surface des noirs de carbone est également très complexe [237, 238, 239, 248]. On retrouve principalement des groupements carboxyls (C=O) et acide carboxyliques (C-OH), représentés sur la figure (2.6). On peut également visualiser les plans graphitiques de base constitutifs des grains élémentaires des noirs de carbone, avec les différents

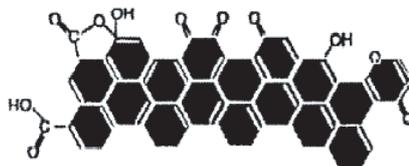


FIG. 2.6: Groupements chimiques présents à la surface des agrégats de noir de carbone.

groupes fonctionnels suivants présents en surface :

- * carboxyles (COOH),
- * phénols ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$),
- * quinones ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$),
- * pyrone ($\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$),
- * lactones, lactols, *etc.*

Ces groupements de surface sont à l'origine des interactions entre charges et élastomère. Dans le cas de polymères hydrocarbonés, le couplage avec les groupements de surface des noirs est excellent, grâce notamment aux liaisons hydrogène et aux forces de VAN DER WALLS qui s'établissent entre le réseau polymère et les charges renforçantes. Cette interaction peut conduire, dans certains cas, à la formation d'une couche de polymère immobilisée à la surface des charges solides. La même situation se présente dans le cas des particules de silice, avec cette fois des groupements de surface silane et siloxane, qui conduisent à de fortes interactions avec les polymères fluorés. L'incorporation de particules de silice au sein d'une matrice hydrocarbonée nécessite un traitement de surface pour favoriser une meilleure interaction entre polymère et charges.

2.2 Caractéristiques des échantillons étudiés

2.2.1 Le polyisoprène

Le polyisoprène est un polymère diène, synthétisé à partir d'un monomère isoprène contenant deux doubles liaisons carbone-carbone. Il peut être soit récolté à partir de la sève de l'hévéa, soit synthétisé par polymérisation ZIEGLER-NATTA (donnant un polymère de moins bonne qualité cependant, notamment en terme de stéréorégularité), représentée sur la figure (2.7). C'est le cas du polyisoprène synthétique cis-1,4 (polymère synthétique naturel, « synthetic natural rubber » noté souvent *SNR*, de dénomination commerciale *SKI - 3*), utilisé lors de ce travail de thèse. De plus, le polymère étudié ici contient une fraction de chaînes polyisoprène-trans (en plus du polyisoprène-cis), réduisant ainsi la cristallisation sous tension [222, 223].

L'élastomère est obtenu par vulcanisation basée sur un système accélérateur-soufre, effectuée à 165°C . Sa température de transition vitreuse T_g est de -70°C , soit 200 K. Il est donc à l'état caoutchoutique ($T_g + 100$ K) à température ambiante. Nous disposons également d'échantillons réticulés par du dicumyl peroxide (nom courant du composé Bis(alpha,alphadiméthylbenzyl) peroxide, de formule chimique $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$). Ces échan-

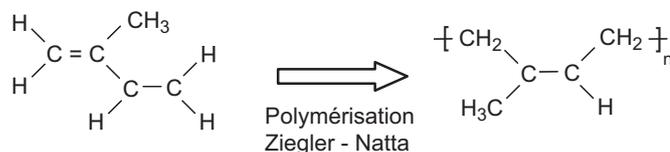


FIG. 2.7: Isoprène et polyisoprène. Polymérisation ZIEGLER-NATTA.

tillons se caractérisent par un taux de réticulation bien plus faible que les mêmes polymères réticulés au soufre, soit une distance entre nœuds de réticulation bien plus grande pour les chaînes polymères.

2.2.2 Les échantillons renforcés

Les échantillons (fournis par le centre de recherche MICHELIN de LADOUX) sont préparés par un procédé de mélangeage du noir de carbone et du polymère, par malaxage en « Brabender », puis réticulés par la méthode décrite ci-dessus.

Nous disposons de fractions en noir de carbone de 15, 30 et 50 pce (« parties massiques pour cent parties d'élastomères », correspondant à 7, 13 et 20 % en volume). Le détail des mélanges utilisés est reporté dans le tableau (2.2). Il est assuré par les four-

Échantillon	ϕ_{CB} pce	ϕ_{CB} (vol.)	ϕ_{CB} (massique)	Accélérateur Soufre pce
Non Renforcé	-	-	-	1,5
N358	15 - 30 - 50	7 - 13 - 20	13 - 23 - 33	1,0 - 1,5 - 2,5
N326	15 - 30 - 50	7 - 13 - 20	13 - 23 - 33	1,0 - 1,5 - 2,5
N772	30 - 50	13 - 20	23 - 33	1,0 - 1,5 - 2,5

TAB. 2.2: Caractéristiques des échantillons. On représente les échantillons utilisés, avec les quantités de noir de carbone en pce, fractions volumiques et massiques et de soufre (agent réticulant) en pce. On n'a pas indiqué ici les échantillons réticulés au dicumyl peroxide.

nisseurs que les échantillons renforcés avec 15 et 30 pce sont sous le seuil de percolation (défini par des mesures de conductivité électrique), alors que ceux contenant 50 pce de noir sont au-dessus, permettant alors la formation d'un réseau secondaire plus ou moins continu en particules renforçantes, appelé couramment agglomérat et représenté figure (2.1-b). Les échantillons utilisés pour les expériences de mécanique se présentent sous forme d'éprouvettes de traction de dimensions typiques 12,5 mm × 2 mm × 5 mm, découpées dans les pièces moulées fournies par MICHELIN.

Pour les expériences de RMN, nous utilisons des échantillons de 30 mm de longueur, 1 mm d'épaisseur et 3 mm de largeur, que nous plaçons entre deux mâchoires dans un tube de 5 mm de diamètre (représenté figure (2.8-b)) dans la sonde de mesure de RMN.

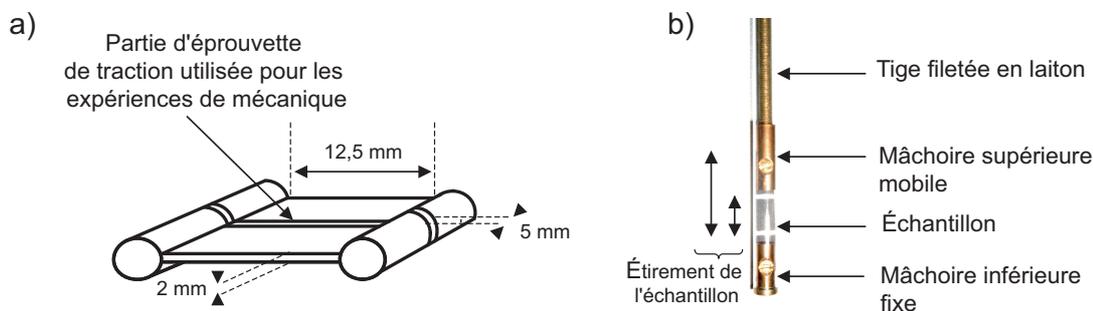


FIG. 2.8: (a) Éprouvette de traction. On représente l'échantillon découpé utilisé pour les expériences de mécanique, de dimensions typiques $12,5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$. (b) Dispositif utilisé lors des expériences de RMN²H, permettant d'étirer l'échantillon au sein de la sonde liquide haute résolution. L'échantillon est maintenu entre deux mâchoires, dont l'une est mobile. Des marques effectuées sur l'échantillon permettent de mesurer avec précision son étirement.

Les clichés de diffusion et de diffraction de rayons X sont obtenus à partir d'échantillons très fins, de l'ordre de $300 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur.

2.3 Microanalyse

Nous avons fait réaliser des microanalyses chimiques sur l'ensemble des échantillons pour compléter les caractéristiques des échantillons données dans la partie précédente. Ces expériences ont pour but de déterminer la composition précise en **Carbone**, **Hydrogène** et **Soufre**, reflétant ainsi les taux en charges renforçantes de noir de carbone et les taux de réticulation (soufre). Ces quantités sont obtenues par pyrolyse des échantillons, puis mesure des éléments dégagés comparées à la masse initiale de l'échantillon analysé.

Dans l'interprétation de ces analyses, il faut garder à l'esprit les additifs contenus dans les échantillons, reportés dans le tableau (1.2), qui viennent s'ajouter aux éléments mesurés par pyrolyse, avec notamment la présence d'oxygène, d'azote ou de zinc. Le carbone ainsi mesuré provient essentiellement des agrégats de noir de carbone et des chaînes hydrocarbonées de polyisoprène, mais également des huiles et autres acides introduits. De plus, la matrice non chargée contient également une faible fraction de noir de carbone (de l'ordre de 1%), et les particules de noir de carbone ont sur leur surface des groupements chimiques protonés détaillés précédemment et schématisés figure (2.6), à hauteur de 0,5% en protons. Les valeurs obtenues par ces expériences de microanalyse sont reportées dans le tableau (2.3). Pour chaque échantillon, on dispose de deux valeurs correspondant à la même mesure effectuée à deux endroits différents d'une même éprouvette de traction. Elles nous permettent d'apprécier la qualité du mélange et de moyenner les valeurs théoriques calculées concernant la composition des échantillons. L'analyse des valeurs du tableau (2.3) met en évidence des concentrations en Carbone et Hydrogène assez reproductibles si l'on compare deux échantillons contenant les mêmes

Échantillon	ϕ_{CB} pce	ϕ_{soufre} pce	% C	% H	% S
Non Chargé	-	1,5	83,89 - 83,75	11,59 - 11,41	1,55 - 1,54
N326	50	2,5	87,01 - 86,87	7,73 - 7,69	2,19 - 1,91
		1,5	87,72 - 87,68	7,74 - 7,76	1,35 - 1,37
		1,0	87,87 - 87,86	7,78 - 7,73	0,92 - 0,92
	30	2,5	86,01 - 85,91	9,01 - 9,04	1,96 - 2,22
		1,0	86,61 - 86,65	8,82 - 8,83	0,97 - 0,97
N358	50	2,5	86,62 - 86,69	7,78 - 7,67	1,91 - 1,89
		1,5	87,47 - 87,51	7,81 - 7,81	1,22 - 1,23
		1,0	87,76 - 87,79	7,92 - 7,86	0,91 - 0,79
	30	2,5	85,61 - 85,99	8,79 - 8,66	2,02 - 1,89
		1,0	86,47 - 86,37	8,92 - 8,86	0,95 - 0,91
N772	50	2,5	87,24 - 87,31	7,83 - 7,76	1,79 - 1,87
		1,5	88,26 - 88,21	7,69 - 7,71	1,33 - 1,32

TAB. 2.3: Microanalyse des élastomères non renforcé et chargés de particules de noir de carbone. Pour chaque élément C, H et S analysé, on reporte deux valeurs correspondant à deux mesures différentes d'un même échantillon. La somme des éléments mesurés n'est pas égale à 100 % en raison de la présence des constituants non analysés (O, Zn, *etc.*).

fractions en noir de carbone et en soufre. Toutefois, les concentrations en soufre sont quelquefois assez inhomogènes, selon l'endroit où est prélevé l'échantillon au sein de l'éprouvette de traction. Nous avons pris en compte ces observations lors des diverses expériences effectuées par la suite, en comparant toujours des échantillons prélevés au même endroit dans les éprouvettes de traction.

2.4 Expériences de gonflement à l'équilibre

On présente dans cette partie le protocole expérimental ainsi que des rappels théoriques concernant le gonflement à l'équilibre en bon solvant des élastomères. Des expériences de gonflement à l'équilibre en bon solvant (dans du cyclohexane, un bon solvant du polyisoprène) ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons. Cette étude nous apporte des informations majeures sur le réseau considéré, avec notamment la densité de réticulation ou nombre de chaînes polymères entre nœuds de réticulation (par unité de volume). Elle peut également donner des informations sur la quantité de chaînes occluses emprisonnées au sein d'agrégats de noir de carbone, chaînes qui ne gonflent pas.

2.4.1 Protocole expérimental

Le protocole expérimental des expériences de gonflement est assez simple, mais demande une très grande rigueur concernant la précision des mesures effectuées. On doit,

pour chaque échantillon, découper un petit morceau cubique au sein des éprouvettes, le peser et le mesurer soigneusement avant et après immersion totale une semaine dans un bon solvant du polymère (paramètre d'interaction de FLORY $\chi = 0,40$). On a choisit du cyclohexane, bon solvant du polyisoprène. Les mesures sont effectuées à la binoculaire (précision au centième de mm) et les pesées à l'aide d'une balance de précision (précision au dixième de mg). On compare ensuite le rapport des masses initiale et finale $P = m_f/m_i$ et de volumes $Q = V_f/V_i$. On trace enfin ces quantités en fonction de différents paramètres comme la fraction ϕ_{CB} en noir de carbone et le taux de réticulation en soufre notamment.

2.4.2 Gonflement à l'équilibre d'un élastomère : théorie de Flory

Le gonflement dépend de nombreux paramètres comme la température, la taille des molécules de solvant, les interactions entre le solvant et les chaînes de polymères, mais il dépend également de la longueur des chaînes entre les nœuds de réticulation. Le gonflement augmente avec la longueur des chaînes. On peut donc en déduire la taille des chaînes de polymères entre nœuds de réticulation, ou bien le nombre de points de réticulation effectifs.

Lorsqu'il est immergé dans un bon solvant, le polymère a tendance à absorber un maximum de solvant par affinité chimique. Pour un réseau, la fraction volumique à l'équilibre ϕ_{eq} , sans considérer la présence de charges, résulte de la compétition entre l'énergie d'interaction polymère-solvant et l'entropie des chaînes de la matrice polymère.

Dans la description en champ moyen de FLORY-HUGGINS [63] appliquée au cas d'un réseau polymère, l'expression de l'énergie libre par site du réseau gonflé est :

$$\frac{F_{/site}}{k_B T} = (1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \chi \phi(1 - \phi) + \frac{3}{2} \frac{\phi}{N} \frac{R^2}{Na^2} \quad (2.2)$$

avec :

- * N la longueur moyenne des chaînes entre nœuds,
- * a une longueur moléculaire,
- * ϕ la fraction volumique en sites occupés par le polymère (proportionnelle aux volumes molaires du cyclohexane et de l'unité monomère du PI) :

$$\phi = Na^3/R^3 = 1/V \quad (2.3)$$

- * χ le paramètre d'interaction de FLORY polymère-solvant.

La condition d'équilibre de gonflement s'écrit :

$$\pi = \frac{\partial F_{tot}}{\partial V} = -\phi^2 \frac{\partial(F_{/site}/\phi)}{\partial \phi} = 0 \quad (2.4)$$

où π est la pression osmotique entre l'élastomère gonflé et le bain de solvant et F_{tot} l'énergie libre totale du réseau gonflé :

$$F_{tot} = VF_{/site} = \frac{F_{/site}}{\phi} \quad (2.5)$$

Nous en déduisons la fraction volumique à l'équilibre en polymère :

$$\phi_{\text{éq}} = a^{9/5} \nu^{3/5} N^{-4/5} \quad (2.6)$$

avec $\nu = a^3(1 - 2\chi)$ le paramètre de volume exclu.

En bon solvant, nous avons $\chi \ll 1/2$, d'où :

$$\phi_{\text{éq}} \approx N^{-4/5} \quad (2.7)$$

En se rappelant que $1/N$ représente la densité de nœuds effectifs, nous pouvons alors comparer les gonflements à l'équilibre des différents échantillons. De plus, en faisant l'approximation que les volumes molaires du cyclohexane et du polyisoprène sont voisins, nous pouvons utiliser la description de FLORY-REHNER [180] pour en déduire une estimation du nombre de monomères entre nœuds de réticulation :

$$\ln(1 - \phi_{\text{éq}}) + \chi \phi_{\text{éq}}^2 + \phi_{\text{éq}} \left(1 - \frac{1}{N}\right) + \frac{1}{N} \left(\phi_{\text{éq}}^{1/3} - \frac{\phi_{\text{éq}}}{2}\right) = 0 \quad (2.8)$$

Nous en déduisons, avec $\chi = 0,40$ pour le couple polyisoprène-cyclohexane et $\phi_{\text{éq}} = 0,34$ pour le polyisoprène non chargé, un nombre de monomères moyen entre nœuds de réticulation N de 6,5. (Remarque : cette valeur relativement faible n'est qu'une estimation. Pour plus de précision, il faudrait effectuer un calcul introduisant des constantes phénoménologiques, pour prendre en compte le fort taux de réticulation [190].)

2.4.3 Gonflement d'un élastomère renforcé

Cependant, dans le cas d'élastomères renforcés, l'interprétation est plus difficile. L'ajout de charges au sein d'élastomères modifiant les propriétés mécaniques des matrices polymères, les propriétés de gonflement seront affectées par la présence de ces particules renforçantes, les liaisons covalentes entre particules et matrice polymère entraînant une diminution du gonflement à l'équilibre.

En effet, l'adsorption des chaînes sur la surface des charges a pour effet d'augmenter le nombre total de points de réticulation. Ainsi, en plus des points de réticulation formant l'élastomère (nœuds « chimiques »), on note l'existence d'enchevêtrements de chaînes polymères, appelés aussi nœuds « physiques ». Il y a aussi des points d'interaction entre les chaînes de polymères et les particules solides. Tous ces effets doivent être pris en compte lors du calcul de la taille des chaînes entre nœuds de réticulation.

L'augmentation de la densité de réticulation apparente dans les élastomères chargés entraîne alors une restriction du gonflement de la phase élastomère par rapport au réseau non chargé. Ainsi, la mesure du gonflement d'élastomères chargés est un test intéressant qui permet notamment d'estimer la densité de liaisons covalentes entre élastomère et particules, donnant une première estimation de la teneur en chaînes adsorbées à la surface des charges.

Un raisonnement similaire dans les réseaux chargés peut être suivi en utilisant une version de l'équation de FLORY-REHNER dérivée par KRAUS :

$$\frac{\phi_{\text{éq}}}{\phi_{\text{éqf}}} = 1 - \left(3c \left[1 - \phi_{\text{éq}}^{1/3}\right] + \phi_{\text{éq}} - 1\right) \frac{\phi}{1 - \phi} \quad (2.9)$$

avec

- * $\phi_{\text{éq}}$: la fraction volumique d'élastomère non réticulé à l'équilibre de gonflement,
- * $\phi_{\text{éqf}}$: la fraction volumique d'élastomère réticulé à l'équilibre de gonflement,
- * ϕ : la fraction volumique d'élastomère réticulé dans le système non gonflé,
- * c : le paramètre d'interaction réseau-charges.

Une étude sur le gonflement d'élastomères renforcés par des billes de silice bien dispersées a été réalisée par BERRIOT et coll. [9] ; une expression du taux de gonflement à l'équilibre a été proposée, en tenant compte de la cohésion du matériau aux interfaces polymère-charges. Cette étude ne peut sans doute pas être transposée simplement dans nos systèmes, où la répartition des charges est à priori très complexe (voir le chapitre (3.1.2)). Toutefois, elle peut donner certaines indications sur le comportement du polymère existant au sein de systèmes renforcés, notamment concernant la partie occluse de chaînes emprisonnées au sein des charges renforçantes.

2.5 Résonance Magnétique Nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) représente une part relativement importante de ce travail de thèse. Elle est bien adaptée à l'étude de la dynamique et des contraintes au sein des chaînes de polymères.

La RMN [1, 191] 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 (9,4 Tesla en ce qui nous concerne) sous l'action d'une onde électromagnétique excitatrice. Le magnétisme nucléaire est un phénomène de nature quantique, lié au spin des noyaux : le moment magnétique est proportionnel au spin $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} = 2,83 \times 10^{-26} \text{JT}^{-1}$ pour le proton ($I = 1/2$), où $\gamma = \omega_0/B_0$ est le rapport gyromagnétique du noyau et $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ la fréquence de résonance du noyau ($\nu_0 = 400$ MHz pour les protons placés dans le champ \vec{B}_0 de 9,4 Tesla).

Une population de moments magnétiques nucléaires placés dans un champ magnétique \vec{B}_0 constitue un véritable oscillateur de fréquence propre ω_o . 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_o , 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. Nous ne cherchons pas ici à mesurer ω_o (c'est à dire l'interaction « Zeeman » avec le champ \vec{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, nous nous placerons donc toujours à la fréquence ν_o (400 MHz) et nous ne considérerons que les écarts autour de ν_o . Un écart δ par rapport à la fréquence de résonance ν_o , 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. Nous avons étudié essentiellement deux noyaux : le proton de spin $I = 1/2$ et le deutérium de spin $I = 1$.

2.5.1 Principales interactions nucléaires

Les interactions dominantes (qui perturbent l'interaction Zeeman) sont présentées ci-dessous.

2.5.1.1 Le déplacement chimique

Cet « écrantage chimique » (champ local induit qui s'oppose à \vec{B}_0) est dû aux électrons de liaison existant dans les molécules. 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 400 MHz, 1 ppm correspond donc à un décalage de 400 Hz), il dépend de l'environnement chimique de chaque proton. En terme de fonction de relaxation, ce décalage δ correspond à une oscillation en $\exp(i\delta t)$ dans l'expression de la fonction de relaxation temporelle de l'aimantation.

2.5.1.2 Cas des protons : interaction dipolaire magnétique

Les interactions dominantes à prendre en compte lorsqu'on fait de la RMN des protons (spins $I = 1/2$) dans les polymères sont les couplages dipolaires magnétiques homonucléaires proton-proton, et les couplages dipolaires magnétiques hétéronucléaires proton-carbone 13 . L'interaction dipolaire est compliquée à traiter, car n'étant pas localisée (interaction à longue portée), elle couple tous les protons entre eux. Considérons pour simplifier le cas de deux protons (spins $1/2$) équivalents, couplés entre eux (à l'intérieur d'un groupe CH_2 par exemple), mais isolés des autres. La partie séculaire (qui commute avec l'hamiltonien H_0) de l'hamiltonien d'interaction dipolaire magnétique homonucléaire proton-proton à l'intérieur d'une paire isolée de protons identiques est alors donnée par :

$$H_{IJ} = \omega_{IJ}(\theta) \left(3I_z J_z - \vec{I} \cdot \vec{J} \right) \quad (2.10)$$

Le facteur spatial (dépendant de l'orientation) dans l'interaction est :

$$\omega_{IJ}(\theta) = -\Delta_{IJ} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad (2.11)$$

où θ désigne l'angle entre le vecteur séparant les spins et le champ magnétique statique de la RMN (\vec{B}_0), représenté figure (2.9).

La constante de couplage Δ_{IJ} (en unités de pulsation) est :

$$\Delta_{IJ} = \frac{\mu_0 \gamma_I \gamma_J \hbar}{4\pi r_{IJ}^3} \quad (2.12)$$

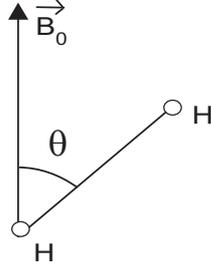


FIG. 2.9: Angle θ entre le champ \vec{B}_0 et la liaison proton-proton

où les γ_I sont les rapports gyromagnétiques pour chacun des spins, mesurés en HzT^{-1} . Pour une séparation $r_{IJ} = 0,18 \text{ nm}$ dans un groupe CH_2 , la constante d'interaction vaut $\Delta_{IJ} = 2\pi \times 22,6 \text{ kHz}$.

L'interaction dipolaire entre ces deux protons a pour effet de créer un doublet d'écartement Δ qu'on peut écrire sous la forme suivante :

$$\Delta = \frac{3\mu_0\gamma^2\hbar}{4\pi r} \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right) \quad (2.13)$$

où θ est l'angle que fait \vec{B}_0 et le segment que constitue la liaison proton-proton (H-H), représenté sur la figure (2.9). En pratique, les protons sont tous couplés entre eux, on n'observe donc jamais de doublets bien résolus, mais plutôt une seule raie élargie de forme gaussienne. Cependant, puisque l'interaction dépend de la distance (en $1/r^3$), les couplages prédominants sont ceux entre plus proches voisins. Dans la fonction de relaxation, l'interaction dipolaire correspond à une oscillation en $\cos(\frac{\Delta t}{2})$.

Le couplage dipolaire hétéronucléaire proton-carbone ^{13}C est décrit par l'hamiltonien :

$$H_{IS} = \omega_{IS}(\theta)2I_zS_z \quad (2.14)$$

où le facteur angulaire s'exprime de la même façon que dans l'équation (2.11). On note ici les spins I et S pour bien marquer que ce sont des noyaux différents (H et ^{13}C respectivement). Pour une distance $r_{HC} = 0,11 \text{ nm}$ dans un groupe CH_2 , la constante d'interaction présente à peu près la même valeur que pour l'interaction proton-proton : $\Delta_{HC} = 2\pi \times 22,5 \text{ kHz}$.

2.5.1.3 Cas du deutérium : interaction quadrupolaire

Contrairement aux protons qui présentent une symétrie sphérique, les noyaux de deutérium ont une répartition de charges électriques ellipsoïdale. De ce fait, l'interaction à considérer est l'interaction quadrupolaire Δ_Q (qui n'intervient que pour les noyaux de spin supérieur à $1/2$, comme le deutérium de spin $I = 1$). L'hamiltonien associé à cette interaction, restreint à la partie séculaire s'écrit :

$$H_Q = \frac{eQV_{zz}}{4\hbar} (3I_z^2 - \mathbf{I}^2) \quad (2.15)$$

exprimé ici en unités de pulsation $\omega = 2\pi\nu = E/\hbar$ (où ν est une fréquence et E une énergie). La notation I désigne les opérateurs de spins sans dimension, et le moment magnétique associé au spin vaut alors $m = \gamma\hbar I$. eQ est le moment quadrupolaire du noyau (avec Q en m^2), couplé à V_{zz} , le gradient de champ électrique local (en Vm^2), créé par exemple par les électrons de la liaison (C-D), exprimé dans le repère du laboratoire avec l'axe Oz le long du champ \vec{B}_0 .

L'hamiltonien H_Q produit un doublet symétrique par rapport à la pulsation de Larmor non perturbée ω_0 . En pratique, dans le cas qui nous intéresse, c'est à dire essentiellement les groupes aliphatiques des molécules organiques, le tenseur V peut être considéré comme uniaxial, avec son axe principal dirigé le long de la liaison (C-D). Une fois le tenseur V exprimé dans un repère lié à la molécule avec l'axe Oz le long de son axe principal, l'hamiltonien se met sous la forme :

$$H_Q = \omega_Q Q_z \quad (2.16)$$

où Q_z est l'opérateur :

$$Q_z = \frac{3I_z^2 - 2}{3} \quad (2.17)$$

et la constante d'interaction est :

$$\omega_Q = \Delta_Q \left(\frac{3 \cos^2 \Theta - 1}{2} \right) \quad (2.18)$$

avec Θ l'angle que fait l'axe du tenseur, c'est à dire la liaison (C-D) avec \vec{B}_0 (figure 2.11), et Δ_Q le décalage (en unités de pulsation) de chacune des raies du doublet par rapport à la liaison centrale ω_0 :

$$\Delta_Q = \frac{3eQV_{zz}}{4\hbar} = \nu_Q \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad (2.19)$$

avec V_{zz} un tenseur d'ordre 2 dont l'axe est suivant la liaison (C-D), θ l'angle entre \vec{B}_0 et la liaison (C-D) et ν_Q une constante d'interaction. C'est cette interaction qui crée le doublet (d'écartement $2\Delta_Q$) visible sur les spectres d'échantillons étirés (figure 2.22). De plus, ces doublets sont bien résolus, indiquant que les molécules de solvant explorent l'ensemble de la matrice élastomère. Dans tous les cas, on prendra $\Delta_Q \approx 2\pi \times 125$ kHz, ce qui correspond à un écartement de 250 kHz.

L'interaction dipolaire entre deutérons étant très faible par rapport à l'interaction quadrupolaire, ils ne sont en pratique pas couplés entre eux : nous sommes ainsi en présence d'un système de spins isolés. Nous pouvons donc obtenir une information spécifique et localisée sur la dynamique de réorientation des molécules portant des deutérons.

2.5.2 Évolution temporelle

Le système de spins est décrit par l'opérateur densité $\rho(t)$. En résolvant l'équation générale d'évolution de LIOUVILLE-VON-NEUMANN [1]

$$\frac{d\rho}{dt} = -i[H_Q, \rho] \quad (2.20)$$

écrite ici dans la représentation d'interaction, dans laquelle on a remplacé les opérateurs ρ par $e^{iH_0t}\rho e^{-iH_0t}$, c'est à dire dans le repère tournant à la fréquence de Larmor ω_0 , on trouve l'équation pilote :

$$\rho(t) = \rho(0) - i \int_0^t \overline{[H_Q(t'), \rho(0)]} dt' - \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \overline{[H_Q(t'), [H_Q(t''), \rho(0)]]} + \dots \quad (2.21)$$

Si $\rho(0)$ est dans le plan Oxy , l'opérateur $Q_z = (3I_z^2 - 2)/3$ qui apparaît dans l'hamiltonien H_Q de l'équation (2.17) vérifie la propriété :

$$[Q_z, [Q_z, \rho(0)]] = \rho(0) \quad (2.22)$$

et l'équation pilote se réécrit :

$$\rho(t) = \rho(0) - i[Q_z, \rho(0)] \int_0^t \overline{\omega_Q(t')} dt' - \rho(0) \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \overline{\omega_Q(t')\omega_Q(t'')} + \dots \quad (2.23)$$

Les barres désignent les moyennes faites sur toutes les réalisations de l'évolution du système, de sorte que par exemple $\overline{\omega_Q(t)}$ est la moyenne temporelle et $\overline{\omega_Q(t')\omega_Q(t'')}$ la fonction de corrélation à deux temps de l'interaction.

Dans un système solide, où l'interaction ω_Q ne dépend pas du temps, le développement de l'équation (2.23) correspond à la solution exacte :

$$\rho(t) = \rho(0) \cos \omega_Q t - i[Q_z, \rho(0)] \sin \omega_Q t \quad (2.24)$$

Seul le terme en $\cos \omega_Q t$ est observable. Les composantes de l'aimantation transversale se calculent alors comme $m_x(t) = \text{Tr}[\rho(t)I_x]/\text{Tr}[\rho(0)I_x]$, d'où l'on tire, si on a basculé l'aimantation le long de I_y à $t = 0$ par une impulsion $\pi/2$ le long de l'axe Ox :

$$m_x(t) = 0 \quad (2.25)$$

$$m_y(t) = m_0 \cos \omega_Q t \quad (2.26)$$

Si le système contient plusieurs populations (des molécules d'orientations moyennes différentes par exemple), le signal observable sera alors la moyenne d'ensemble de l'équation (2.26), qu'il faut toujours considérer implicitement dans tout ce paragraphe.

2.5.3 Solides isotropes

En général, lors d'une expérience de RMN, nous avons des distributions d'orientations de toutes les liaisons (C-D). Le spectre associé résulte de la superposition des contributions correspondant à toutes ces orientations. Dans le cas d'un solide isotrope, les liaisons (C-D) ou (H-H) 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 . Comme nous l'avons vu précédemment dans le cas des protons, nous obtenons un spectre élargi de forme gaussienne et de largeur typique 20 kHz.

2.5.4 Liquides isotropes

Dans un liquide, du fait des mouvements moléculaires rapides, les interactions dipolaires et quadrupolaires dépendent du temps (à cause du facteur angulaire). Nous pouvons décrire schématiquement l'effet du mouvement moléculaire de la façon suivante : nous supposons que l'interaction fluctue avec un temps caractéristique τ_c et que la constante d'interaction δ prend de façon aléatoire les valeurs $+\delta$ ou $-\delta$ (avec une moyenne 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 :

$$\langle \phi \rangle = 0 \quad (2.27)$$

et le déphasage quadratique moyen s'écrit :

$$\langle \phi^2 \rangle \equiv \varphi^2 \frac{t}{\tau_c} = \delta^2 \tau_c t \quad (2.28)$$

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

$$P(\phi) \approx \exp\left(-\frac{\phi^2}{2\langle \phi^2 \rangle}\right) \quad (2.29)$$

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

$$M_x = M_0 \langle \cos \phi \rangle \cong \int_{-\infty}^{+\infty} \cos \phi \exp\left(-\frac{\phi^2}{2\langle \phi^2 \rangle}\right) d\phi \equiv M_0 \exp\left(-\frac{\langle \phi^2 \rangle}{2}\right) \quad (2.30)$$

nous obtenons donc une fonction de relaxation de la forme :

$$M_x(t) \approx M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (2.31)$$

avec

$$\frac{1}{T_2} \cong \delta^2 \tau_c \quad (2.32)$$

où

- * δ représente la largeur de raie qu'on obtiendrait pour le solide,
- * T_2 est le temps de relaxation transversale.

Nous pouvons considérer T_2 comme le temps nécessaire aux spins pour être déphasés à cause des perturbations locales de l'intensité du champ \vec{B}_0 . Nous obtenons donc dans les liquides une relaxation beaucoup plus lente que dans les solides, c'est-à-dire une raie beaucoup moins large, représentée en pointillés sur le graphe (2.10). Ce phénomène porte le nom de « rétrécissement par le mouvement ». La largeur de la raie de résonance des protons peut être réduite de 10^{-4} par rapport à sa valeur statique. Par exemple, si $\delta \approx 2\pi \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, pour $\tau_c \approx 10^{-10} \text{ s}$, nous obtenons $T_2 \approx 1 \text{ s}$, ce qui correspond à une largeur de raie de 1 Hz. La relaxation est exponentielle. La raie de résonance est alors une lorentzienne de largeur à mi-hauteur $\Delta\omega \approx \frac{1}{T_2}$. Pour que le raisonnement précédent s'applique, il faut que les mouvements soient suffisamment rapides, c'est à dire $\tau_c \ll 1/\delta$.

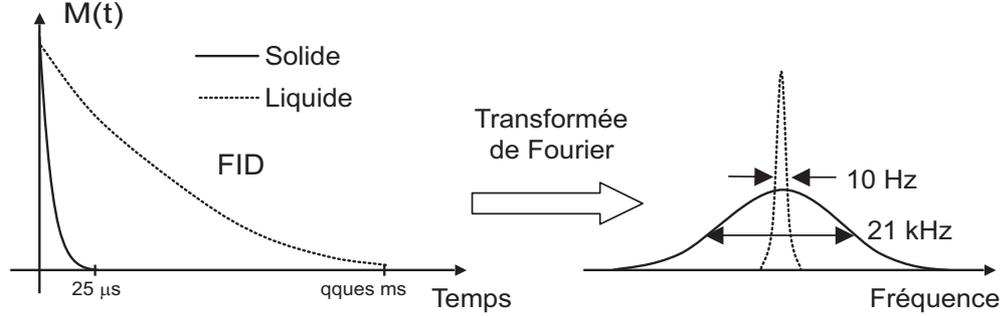


FIG. 2.10: Fonction de relaxation $M(t)$ et spectre en fréquence correspondant obtenu par transformée de Fourier. Distinction entre état liquide et état solide - largeur de raie.

2.5.5 Liquides anisotropes

Du fait de l'anisotropie des mouvements moléculaires, l'effet de moyenne n'est pas total. Nous séparons dans l'interaction Δ la valeur moyenne $\langle \Delta \rangle$ et la partie qui fluctue rapidement δ :

$$\Delta = \langle \Delta \rangle + \delta \quad (2.33)$$

L'interaction résiduelle $\langle \Delta \rangle$ entraîne un déphasage $\phi(t) = \langle \Delta \rangle t$, c'est à dire un facteur $\cos(\langle \Delta \rangle t)$ et la partie fluctuante introduit un terme en $\exp(-t/T_2)$. La fonction de relaxation résultante $M_x(t)$ est de la forme :

$$M_x(t) \approx \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \cos(\langle \Delta \rangle t) \quad (2.34)$$

Dans le cas qui nous intéresse, l'interaction moyenne $\langle \Delta \rangle$ est plus faible que dans un solide, sans pour autant s'annuler totalement. Dans le cas de mouvements moléculaires rapides, anisotropes et uniaxiaux autour d'une direction privilégiée \vec{n} de l'échantillon, le tenseur dipolaire ou quadrupolaire est moyenné suivant cette direction. En utilisant le théorème de composition des harmoniques sphériques, nous avons :

$$\left\langle \frac{3 \cos^2 \Theta(t) - 1}{2} \right\rangle = \left(\frac{3 \cos^2 \Omega - 1}{2} \right) \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta(t) - 1}{2} \right\rangle \quad (2.35)$$

où Ω est l'angle entre l'axe de symétrie des mouvements \vec{n} et le champ \vec{B}_0 , et θ l'angle entre \vec{n} et (C-D) ou (H-H), représentés sur la figure (2.11). L'interaction résiduelle (le doublet) est donc proportionnelle au degré d'ordre orientationnel (paramètre d'ordre P_2) :

$$\langle P_2(\theta) \rangle = \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta(t) - 1}{2} \right\rangle \quad (2.36)$$

dont la valeur est comprise entre 0 et 1 selon que la dynamique moléculaire est isotrope ou que (C-D) ou (H-H) sont complètement alignés suivant \vec{n} . En RMN du deutérium, avec une résolution optimale de 10 Hz pour $\Delta\nu$, un degré d'ordre aussi faible que 10^{-4} peut être apprécié (au lieu de 10^{-2} en RMN des protons).

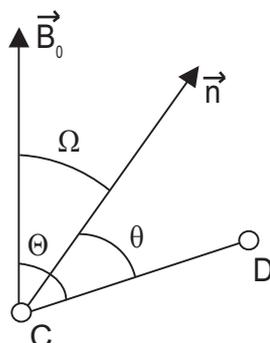


FIG. 2.11: Angles caractéristiques du système. \vec{B}_0 est le champ magnétique statique, \vec{n} l'axe de symétrie des mouvements et (C-D) une liaison carbone-deutérium.

2.5.6 Dispositif expérimental

2.5.6.1 Le spectromètre de RMN

La bobine. La bobine supraconductrice, représentée figure (2.12-a), est une bobine commerciale de 9,4 Tesla (soit une fréquence de Larmor ν_0 des protons de 400 MHz) maintenue à la température de l'hélium liquide dans un cryostat, entouré d'un second cryostat d'azote liquide. Les échantillons sont plongés dans un champ magnétique statique \vec{B}_0 homogène et stable. Un ensemble de bobines auxiliaires (« shims »), alimentées par des courants ajustables, permet de régler finement l'homogénéité du champ magnétique statique au voisinage de l'échantillon. La résolution est de l'ordre de 0,01 ppm.

Description. Le spectromètre utilisé durant ma thèse a été en partie construit au laboratoire. À l'aide des ingénieurs, j'ai participé à la réalisation de la partie électronique et à l'interfaçage informatique (sous Labview) du spectromètre. Une photographie des différents composants de l'appareil est représentée sur la figure (2.12). C'est un spectromètre RMN superhétérodyne à deux voies d'irradiation et une voie de réception. Les autres composants du spectromètre sont les suivants :

- * un organe émetteur-récepteur fabriqué au laboratoire,
- * un amplificateur de puissance commercial 1kW, 10-165 MHz,
- * un amplificateur de puissance commercial 1kW, 375-400 MHz,
- * un synthétiseur de fréquences commercial utilisable sur la gamme 10-400 MHz,
- * un préamplificateur 10-400 MHz fabriqué au laboratoire,
- * différents duplexeurs adaptés à chaque gamme de fréquences, fabriqués au laboratoire,
- * un diviseur de puissance RF (« splitter ») commercial ou fabriqué au laboratoire,
- * une charge de 50 Ohm de faible puissance,
- * un micro ordinateur équipé de cartes spécifiques de communication et d'acquisition,
- * des sondes de RMN commerciales ou fabriquées au laboratoire.

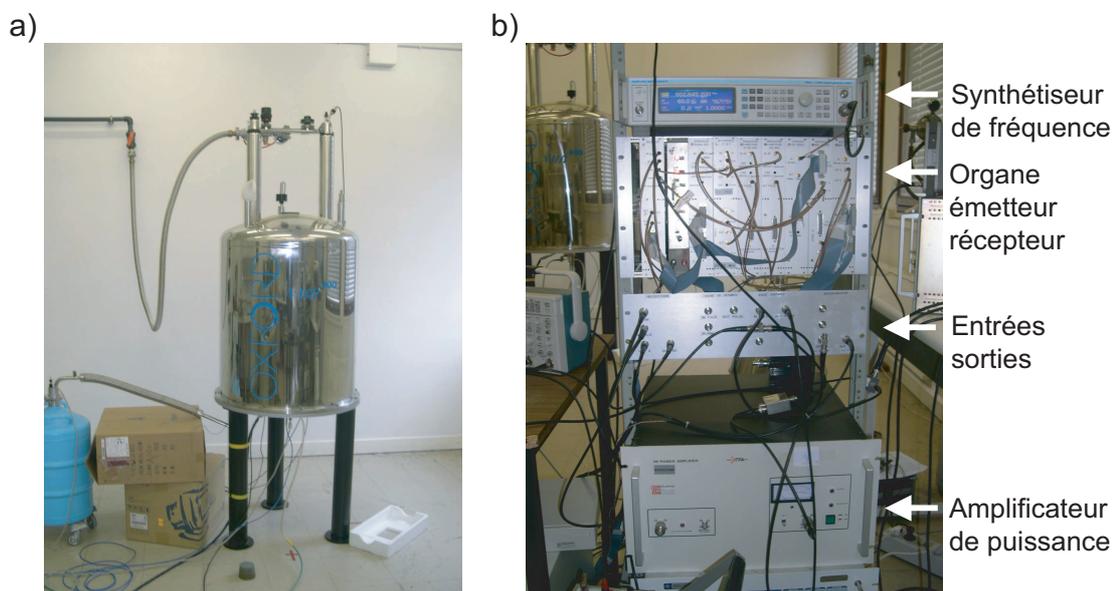


FIG. 2.12: Spectromètre de RMN utilisé durant ma thèse. (a) Bobine supraconductrice de 9,4 Tesla. (b) Quelques composants d'émission, de réception et d'amplification du signal.

Cet appareil est entièrement piloté par ordinateur sous Labview par utilisation d'un logiciel spécifique que nous avons mis au point lors de ma thèse.

Rôle des différents éléments du spectromètre de RMN.

Les synthétiseurs. Ils servent à générer les fréquences d'irradiation RMN.

L'Organe émetteur récepteur. C'est un ensemble de huit cartes électroniques dont le rôle est de générer les séquences d'impulsions à émettre pour les deux voies et de traiter le signal de RMN reçu notamment en l'amplifiant, en le filtrant et en le démodulant, afin de le rendre exploitable et de l'envoyer à l'ordinateur où il sera numérisé.

Une fréquence locale ($L_0 = 201,5$ MHz) modulée en phase et en amplitude, est générée numériquement.

La fréquence de travail RMN ω_0 est obtenue par mélange et filtrage de la fréquence locale L_0 avec une porteuse à la fréquence $L_0 + \omega_0$ générée par le synthétiseur de fréquence.

La carte séquenceur permet de réaliser des séquences d'impulsions complexes.

Les amplificateurs de puissance. Leur rôle est d'amplifier les impulsions issues de l'émetteur. Ce sont des amplificateurs de puissance linéaires, à très fort gain, de +63 dB.

Les duplexeurs. Le rôle des duplexeurs est d'aiguiller le signal émis (de forte puissance) de l'amplificateur de puissance vers la sonde et de diriger le signal à recevoir (de faible puissance) de la sonde vers le préamplificateur. Les duplexeurs sont des éléments ne fonctionnant que pour une gamme de fréquences limitée (faible bande passante, typiquement 20 MHz), nécessitant ainsi un jeu d'environ huit duplexeurs pour couvrir la gamme 10 à 165 MHz, et un duplexeur pour couvrir la gamme 375-400 MHz.

Principe de fonctionnement du spectromètre : à l'émission, une induction oscillante radiofréquence (RF) \vec{B}_1 est générée afin de basculer l'aimantation dans le plan xOy . Les impulsions appliquées sont obtenues pour des durées précises d'application du champ radiofréquence. Le spectromètre proprement dit comporte quatre parties représentées sur la figure (2.13). Ces quatre parties sont détaillées ci-dessous :

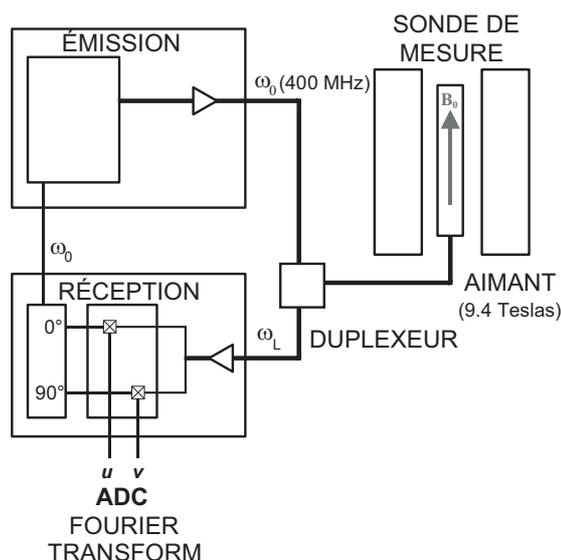


FIG. 2.13: Schéma d'un spectromètre de RMN. Les différentes parties sont représentées : émission, réception, sonde de mesure, duplexeur et traitement du signal.

- * émission de pulses radiofréquence (400 MHz en RMN du proton, durée typique de quelques μs , amplitude typiques de 200 Volts),
- * sonde de mesure : elle contient la bobine qui sert à la fois à l'émission des pulses et à la réception du signal. La bobine fait partie d'un circuit R,L,C accordable,
- * réception, amplification, démodulation,
- * traitement du signal, transformée de Fourier.

Le spectromètre utilisé au laboratoire permet de travailler sur des échantillons placés dans des tubes de diamètre 5 mm placés dans différentes sondes.

2.5.6.2 Principe d'une expérience de RMN

Une expérience typique de RMN (représentée sur le schéma (2.14) ci-dessous) consiste à définir une séquence d'impulsions et d'acquisition du signal, séquence qui est répétée un certain nombre de fois pour améliorer le rapport signal sur bruit par accumulation. Les principales étapes d'une expérience de RMN sont résumées ci-dessous :

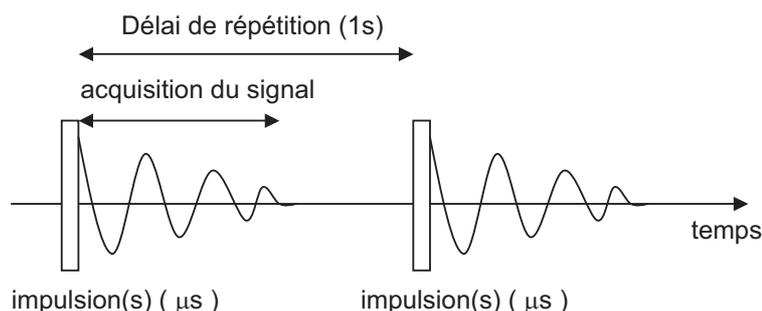


FIG. 2.14: Principe d'une expérience de RMN. Moyennage par accumulation.

1. mise en place de l'échantillon dans la sonde de mesure, au centre de la bobine RMN,
2. accord de la sonde par la recherche du Tuning et du Matching : cela consiste en un accord du circuit oscillant à la fréquence de résonance voulue et à une impédance de 50Ω , par le réglage de deux capacités,
3. mise en place de la sonde de mesure dans le champ statique \vec{B}_0 ,
4. optimisation des paramètres :
 - * amplitude du champ \vec{B}_1 ($\approx 10^{-3}$ Tesla), qui correspond à la puissance du champ radiofréquence émis durant les impulsions,
 - * durée des impulsions (typiquement $3 \mu\text{s}$ pour les protons),
 - * gains de la chaîne de réception,
5. paramètres d'acquisition du signal :
 - * fréquence d'échantillonnage,
 - * durée d'acquisition,
 - * durée de répétition,
 - * nombre de répétitions nécessaires pour obtenir un rapport signal sur bruit correct.

Le principe de détection du signal RMN est représenté sur la figure (2.15) : 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 $M(t)$ (perpendiculaire à \vec{B}_0) qui tourne à la vitesse $\vec{\omega}_0$ 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

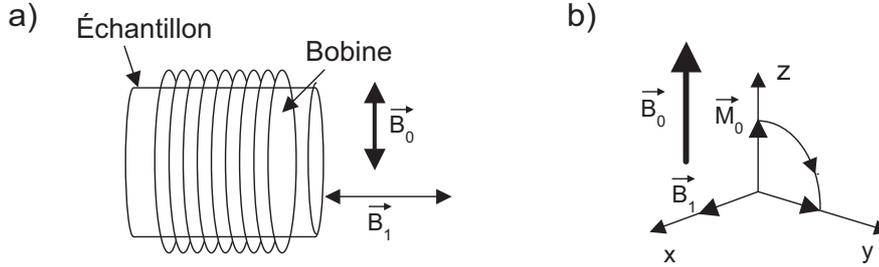


FIG. 2.15: Dispositif d'excitation et de détection. (a) Bobine de RMN avec les deux champs \vec{B}_0 et \vec{B}_1 . (b) Représentation du basculement de l'aimantation \vec{M}_0 .

qui apparaît comme une tension variable aux bornes de la bobine. Le signal obtenu est généralement nommé signal de précession libre ou encore *FID* pour « Free Induction Decay ». L'aimantation moyenne \vec{M} est perpendiculaire à \vec{B}_0 après l'application du champ oscillant à la fréquence ω_o (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 est périodique et varie de sa valeur maximale (si $\omega = \omega_o$) 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_o qui s'affaiblit au cours du temps. Par Transformée de FOURIER, on récupère le spectre de résonance, représenté sur la figure (2.10).

2.5.7 Apports de la RMN dans l'étude des polymères

On s'intéresse à présent à l'apport de la RMN concernant l'étude des polymères. La contrainte stockée dans la chaîne est liée à une anisotropie des mouvements le long de la chaîne, qui est une quantité utilisée depuis longtemps pour relier le comportement mécanique (caractérisé de façon macroscopique) au comportement microscopique. Cette quantité est notamment mesurée en RMN [19, 44, 96, 110, 119, 129, 200, 207].

Le modèle de KUHN (chaîne à segments de longueur fixe librement jointifs), expliqué au chapitre (1.2.2.2) donne facilement l'orientation moyenne dans la chaîne [225] schématisée à la figure (2.16). L'entropie est exprimée ici en fonction de la distribution d'orientation des segments de chaîne $\rho(\theta)$: $\rho(\theta) \sin \theta d\theta$ est la probabilité qu'un segment donné fasse l'angle θ à $d\theta$ près, avec la direction du vecteur bout à bout \vec{R} . En présence d'une force \vec{f} appliquée aux extrémités de la chaîne, la distribution à l'équilibre est $\rho_{\text{éq}}(\theta) = Z^{-1} \exp(X \cos \theta)$, où $X = fa/k_B T$ désigne la force réduite et $Z = \int \exp(X \cos \theta) \sin \theta d\theta$ la fonction de partition de la chaîne. La relation force/élongation est alors :

$$r = \frac{R}{Na} = \int_0^{2\pi} \cos \theta \rho_{\text{éq}}(\theta) \sin \theta d\theta = \coth X - \frac{1}{X} = \mathcal{L}(X) \quad (2.37)$$

\mathcal{L} est la fonction de Langevin. De la même façon, l'orientation moyenne est :

$$\left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right\rangle = \langle P_2(\theta) \rangle = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \langle Y_2^0(\theta) \rangle = 1 + \frac{3}{X^2} - \frac{3 \coth X}{X} \quad (2.38)$$

où les notations P_2 et Y_2^0 désignent respectivement le polynôme de Legendre et l'harmonique sphérique normalisée d'ordre deux. En faisant l'hypothèse de base que les mouvements à l'intérieur de la chaîne (entre deux nœuds) sont rapides, l'orientation moyenne en fonction du vecteur bout à bout est obtenue en combinant les équations (2.37) et (2.38), ce qui donne à l'ordre r^2 :

$$\left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right\rangle \approx \frac{3}{5} r^2 \approx \frac{R^2}{N^2 a^2} \quad (2.39)$$

où θ est l'orientation d'un segment par rapport au vecteur \vec{R} , avec $r = R/Na$.

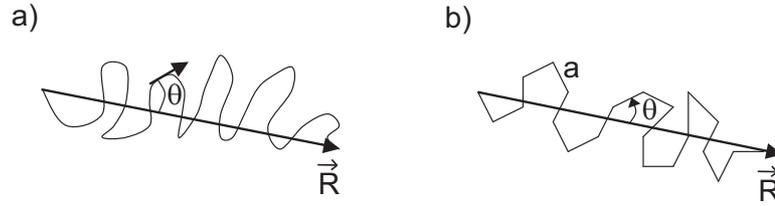


FIG. 2.16: (a) Étirement local d'une chaîne polymère entre deux nœuds de réticulation. (b) Schéma d'une chaîne de Kuhn, composée de N segments de longueur a librement jointifs. Dans les deux cas, le vecteur bout à bout est \vec{R} .

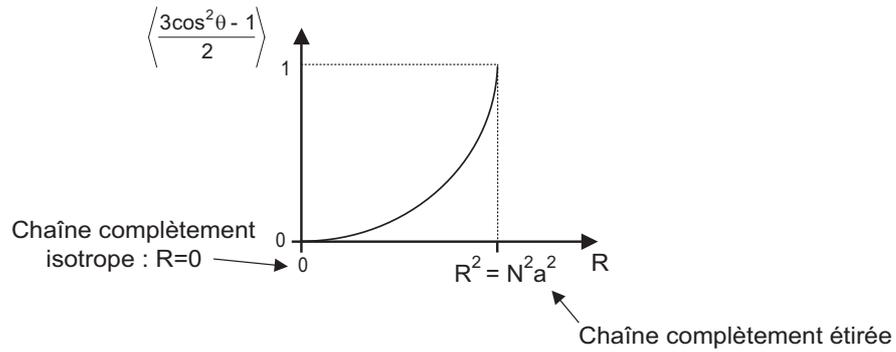


FIG. 2.17: Orientation moyenne le long du vecteur bout à bout \vec{R} en fonction de l'étirement de la chaîne polymère. La moyenne temporelle du tenseur d'interaction est représentée en ordonnée.

En RMN, nous mesurons l'interaction (dipolaire ou quadripolaire) résiduelle, c'est à dire la moyenne temporelle du tenseur d'interaction (qui ici est uniaxial) [18, 43, 200, 202]. Cette moyenne vaut :

$$\bar{\Delta} = \Delta_0 \left\langle \frac{3 \cos^2 \Theta - 1}{2} \right\rangle \quad (2.40)$$

où Θ est l'angle entre le segment et le champ \vec{B}_0 (remarque : il y a des facteurs angulaires qui tiennent compte du détail des interactions et des mouvements à l'intérieur d'un segment ; on les inclut ici dans Δ_0). La barre horizontale sur $\overline{\Delta}$ indique une moyenne temporelle, à différencier des crochets autour de $\langle \Delta \rangle$ qui représentent une moyenne spatiale. \vec{R} est l'axe de symétrie pour les mouvements d'un segment, représenté sur la

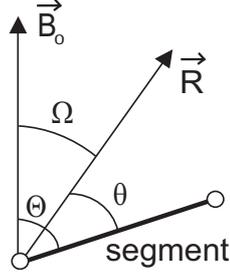


FIG. 2.18: Angles caractéristiques entre le champ magnétique statique \vec{B}_0 , le vecteur bout à bout \vec{R} et un segment.

figure (2.18). On a donc :

$$\left\langle \frac{3 \cos^2 \Theta(t) - 1}{2} \right\rangle = \left(\frac{3 \cos^2 \Omega - 1}{2} \right) \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta(t) - 1}{2} \right\rangle \quad (2.41)$$

et l'interaction moyenne vaut donc :

$$\langle \Delta \rangle = \Delta_0 \frac{R^2}{N^2 a^2} \left(\frac{3 \cos^2 \Omega - 1}{2} \right) \quad (2.42)$$

Pour une chaîne de longueur N segments, l'orientation moyenne d'un segment par rapport au vecteur bout à bout \vec{R} est alors, d'après les figures (2.16) et (2.17) :

$$\langle \Delta \rangle = \Delta_0 \frac{R^2}{N^2 a^2} \quad (2.43)$$

avec

- * $\Delta_0 \approx 22,7$ kHz pour une interaction dipolaire proton-proton,
- * Ω l'orientation de \vec{R} par rapport à \vec{B}_0 ,
- * $R^2/N^2 a^2$ l'étirement relatif de la chaîne.

Si on a $R^2 \approx N a^2$ (hypothèse de chaîne gaussienne), on voit que $\langle \Delta \rangle \approx \Delta_0/N$.

L'effet des mouvements est donc :

- * de moyenner l'interaction le long du vecteur \vec{R} (ce qui est indiqué par le facteur angulaire),
- * de diminuer l'interaction de départ (dipolaire ou quadrupolaire) d'un facteur $1/N$.

Ainsi, nous mesurons ici $\langle \Delta \rangle$, qui donne accès au facteur $1/N$ (soit la longueur moyenne des chaînes entre nœuds de réticulation), ou encore le nombre de nœuds de réticulation par unité de volume.

Pour résumer, du point de vue de la RMN, une matrice polymère réticulée (élastomère) est un liquide anisotrope, en raison de l'étirement local des chaînes. À température assez haute (typiquement $T = T_g + 100$ K), les mouvements sont rapides et la fonction de relaxation est de la forme :

$$M_x(t) = M_0 \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \langle \exp(i\delta t) \rangle \langle \cos \bar{\Delta} t \rangle \quad (2.44)$$

où les différents termes sont :

- * la relaxation due aux fluctuations rapides des interactions, qui intervient dans $\exp(-t/T_2)$,
- * l'inhomogénéité de champ magnétique local \vec{B}_0 , ou le déplacement chimique, qui intervient dans $\langle \exp(i\delta t) \rangle$,
- * les interactions résiduelles (dipolaires ou quadrupolaires) : terme en $\langle \cos \bar{\Delta} t \rangle$, qui provient de l'anisotropie des mouvements de réorientation, lié à l'étirement local des chaînes.

Les crochets $\langle \rangle$ autour de $\cos \bar{\Delta} t$ indiquent qu'il faut sommer spatialement pour toutes les chaînes de l'échantillon (qui ont différentes orientations et différents taux d'étirement).

2.5.8 Séquence de « filtre dipolaire »

Vu la complexité du signal RMN obtenu lors d'une séquence standard de RMN du proton, et l'impossibilité de discerner de la relaxation obtenue les quantités physiques pertinentes comme notamment le temps de relaxation T_2 des interactions dipolaires résiduelles et autres inhomogénéités magnétiques inhérentes à nos échantillons, qui de plus viennent perturber la relaxation, nous avons mis au point des séquences beaucoup plus sophistiquées. Ce sont des expériences de filtre dipolaire en RMN¹H du solide, effectuées également pour quantifier les hétérogénéités dynamiques qui existent au sein de nos échantillons.

Des mesures similaires ont été réalisées par SPIESS et coll. sur des structures « core shell » [144]. Le rôle du filtre dipolaire ainsi conçu est de détruire sélectivement la magnétisation des régions les plus rigides pour ne conserver que celles des régions les plus mobiles, ce qui constitue un véritable filtre de mobilité, du même genre que la séquence de RMN mise au point par GOLDMAN et SHEN [71].

* Motivations de l'expérience :

Partant du principe que dans nos échantillons renforcés, nous avons des chaînes de polymères dont la mobilité est influencée par la proximité d'une charge renforçante de noir de carbone, on veut sélectionner les chaînes en fonction de leur mobilité. Ainsi, des chaînes directement en contact avec les charges aux chaînes les plus éloignées et sans interaction avec ces dernières, la mobilité des chaînes augmente considérablement. Le filtre dipolaire ainsi programmé va nous permettre de mettre en évidence cet effet. De plus, ce filtre nous permet de refocaliser toutes les interactions responsables de la destruction de l'aimantation RMN (inhomogénéité

de champ magnétique local ou déplacement chimique et interactions dipolaires résiduelles), nous donnant ainsi le temps de relaxation T_2 « réel » de nos échantillons.

* **Principe de l'expérience :**

Toutes les mesures de filtre dipolaire sont effectuées sur un spectromètre de RMN à 400 MHz (fréquence de résonance des protons, soit un champ \vec{B}_0 de 9,4 Tesla). La durée d'une impulsion $\pi/2$ est minimisée aux alentours de 2 à 3 μs (ceci pour obtenir un maximum de puissance). Le délai τ entre 2 pulses consécutifs peut être varié de quelques μs à quelques ms. Le filtre consiste en une séquence de 12 impulsions $\pi/2$ dont les phases sont décrites sur la figure (2.19). Les phases des pulses $\pi/2$ sont choisies pour compenser à la fois les couplages dipolaires et les déplacements chimiques, ce qui signifie qu'à la fin des séquences, l'hamiltonien effectif d'évolution est nul. À la fin de chaque cycle de 12 impulsions, l'aimantation

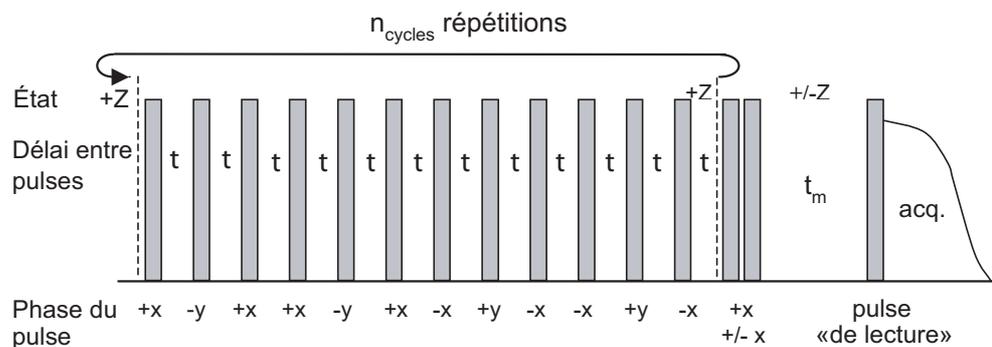


FIG. 2.19: Principe d'une expérience de RMN¹H de filtre dipolaire. Les barres représentent les impulsions $\pi/2$. Les phases des impulsions $\pi/2$ sont données en représentation x, y avec : $+x = 0^\circ$; $-x = 180^\circ$; $+y = 90^\circ$ et $-y = 270^\circ$. Le signal RMN n'est pas représenté dans le filtre.

est donc le long de Oz . La séquence de 12 impulsions peut être répétée n fois.

À la suite du filtre dipolaire, un temps de déphasage t_m d'environ 100 μs est nécessaire pour détruire l'aimantation résiduelle résultant d'un mauvais réglage de pulses et des cohérences d'ordres supérieurs. Durant ce temps, l'aimantation est alternativement « stockée » le long de l'axe $\pm Z$ pour éliminer les effets de la relaxation T_1 pendant le filtre. On peut observer le signal après le pulse dit de lecture, en répétant la séquence de filtre 5 fois pour chaque expérience ($n_{\text{cycle}} = 5$), avec τ systématiquement augmenté d'expérience en expérience. On applique de plus un cyclage de phase pour éliminer le décalage de ligne de base.

On effectue ces expériences en variant la température de T_g à $T_g + 200^\circ\text{C}$ pour modifier la dynamique de nos systèmes et sonder l'influence de la température sur la mobilité des chaînes en fonction de la composition des échantillons (taux de charges renforçantes et de réticulation notamment).

Le pouvoir séparateur du filtre est varié en ajustant la durée entre les pulses dans le filtre lui-même, ce qui a pour effet de filtrer les protons qui ont des temps de relaxation T_2 assez longs pour permettre à l'aimantation résultante d'être refocalisée

par cette séquence multi-pulses. Typiquement, lorsque l'on observe l'aimantation résultante en fin de filtre (après le « pulse de lecture »), on varie l'écart entre pulses de 2 μs à 5 ms. On peut également visualiser le signal RMN entre les im-

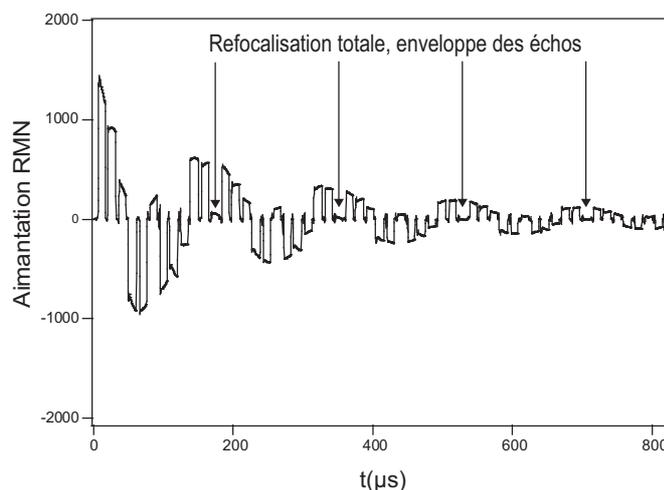


FIG. 2.20: Un exemple d'expérience de filtre dipolaire. Le délai τ entre deux pulses consécutifs est de 12 μs et la durée d'un pulse $\pi/2$ de 2 μs . On remarque l'alternance de l'amplitude du signal entre pulses en réponse aux phases de la séquence utilisée. Lorsque le filtre est bien réglé, le signal doit s'annuler après chaque pulse multiple de six.

pulsions du filtre, comme cela est représenté sur la figure (2.20), en considérant seulement 1 point tous les 6 pulses, soit 2 points par cycle. Dans ce cas, on effectue un grand nombre de cycles (on peut effectuer jusqu'à une centaine de cycles de 12 impulsions chacun pour voir la relaxation à des temps très longs). Sur le graphe (2.21), on voit dans un premier temps l'ensemble de la relaxation entre les pulses du filtre, avec un signal respectivement entre pulses : positif, positif, nul, négatif, négatif, nul, positif, *etc.* En prenant la valeur absolue de ce signal, on obtient l'enveloppe des échos visible sur le graphe (2.21). C'est cette enveloppe d'échos qui constitue le signal de RMN proprement dit que nous allons analyser par la suite.

2.5.9 Expérience de RMN du deutérium

2.5.9.1 Généralités sur la RMN du deutérium

La RMN du deutérium offre certains avantages très intéressants par rapport à la RMN du proton [44, 201]. L'interaction qui contribue à la relaxation magnétique des deutérons étant une interaction quadrupolaire électrique, les deutérons ne sont pas couplés entre eux, au contraire des protons couplés par interaction dipolaire magnétique. On obtient donc une information spécifique et localisée sur les mouvements de réorientation des groupes portant des deutérons. De plus, la constante d'interaction quadrupolaire ν_Q relativement grande (de l'ordre de 10^5 Hz) permet d'obtenir une bonne résolution des

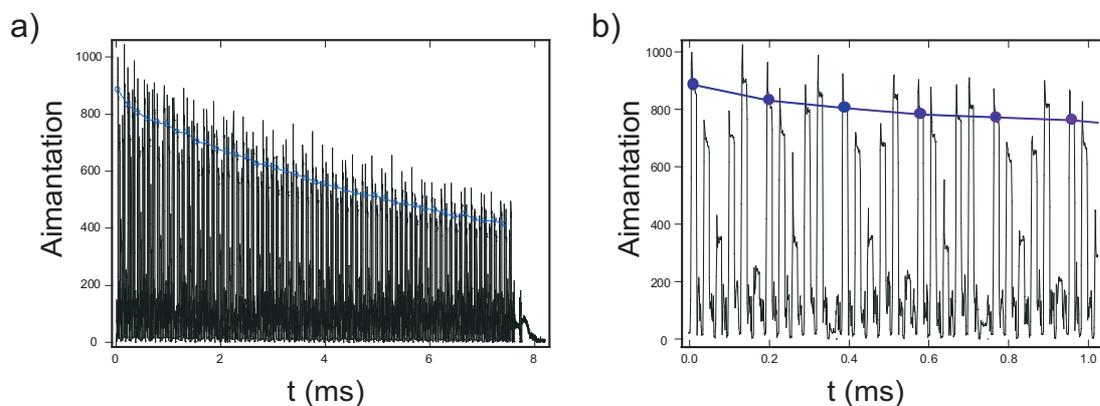


FIG. 2.21: Mème expérience de filtres dipolaires qu'à la figure (2.20). (a) : Représentation de l'ensemble du filtre en valeur absolue du signal de relaxation ; (b) : Agrandissement du filtre aux temps courts et mise en évidence de l'enveloppe des échos représentée par la courbe supérieure. Seulement un point tous les six impulsions est représentatif de la relaxation refocalisée au sein du filtre.

spectres en fréquence, et donc une bonne sensibilité (supérieure à la RMN¹H d'environ deux ordres de grandeur).

Nous utilisons ici non pas des réseaux polymères marqués, où des atomes d'hydrogène seraient remplacés par des deutérons, mais des réseaux polymères hydrogénés, dans lesquels on dissout des sondes deutérées, en l'occurrence du cyclohexane (C_6D_{12}) ou du dodécane deutéré ($C_{12}D_{26}$). L'orientation induite par le solvant est liée à l'étirement moyen des chaînes dans la partie mobile du polymère. En étirant uniaxialement le réseau, nous pouvons préciser l'étude des mouvements. On induit une anisotropie macroscopique dans le milieu, et on étudie la façon dont la dynamique des segments de chaîne reflète cette anisotropie. La RMN du deutérium est donc un outil très sensible pour mesurer une moyenne de la tension des chaînes (ou de la densité de nœuds). À présent, voyons comment fonctionne une expérience de RMN du deutérium, c'est-à-dire quelles sont les grandeurs mesurées.

L'interaction quadrupolaire a pour effet de créer un doublet d'écartement $\Delta\nu$ (voir partie 2.5.1.3) représenté figure (2.22). Si nous rendons la matrice polymère anisotrope (par exemple en étirant uniaxialement l'échantillon), la moyenne temporelle $\left(\frac{3\cos^2\Theta-1}{2}\right)$ est non nulle (c'est le paramètre d'ordre orientationnel $P_2(\Theta)$). Ainsi, en imposant un certain taux d'étirement λ et une certaine direction, nous mesurons un écartement $\Delta\nu$ entre les raies du spectre de RMN²H, dont un exemple est donné figure (2.22).

Ce point est notamment discuté et complété par des expériences de simulation numérique par SOTTA et coll. [204]. Il est question de l'influence de la fraction volumique en chaînes polymères sur l'ordre orientationnel induit sous étirement.

2.5.9.2 Orientation induite dans un caoutchouc

À présent, nous allons déterminer la relation entre $\Delta\nu$ et λ et voir quelles informations nous donne cette relation sur la matrice polymère [44, 199].

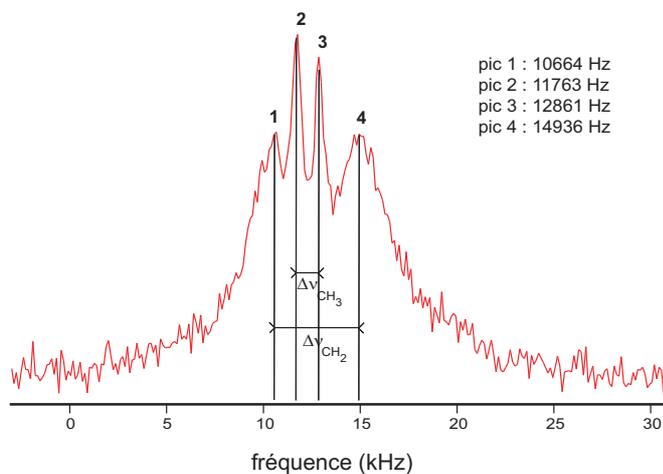


FIG. 2.22: Spectre de RMN²H d'un échantillon renforcé à 50 pce de N358 et 2,5 pce de soufre, étiré à $\lambda = 1,5$, gonflé à 2 % de dodécane deutéré. On peut observer deux dédoublements $\Delta\nu$ correspondant aux groupements chimiques du dodécane CH_2 et CH_3 .

Nous mesurons *via* les molécules de solvant la moyenne d'ensemble sur toutes les chaînes, en supposant que les molécules de solvant diffusent vite par rapport à la dynamique du polymère (cette hypothèse est confortée par la bonne résolution des doublets de RMN²H obtenus). En supposant que la distribution des vecteurs bout à bout est

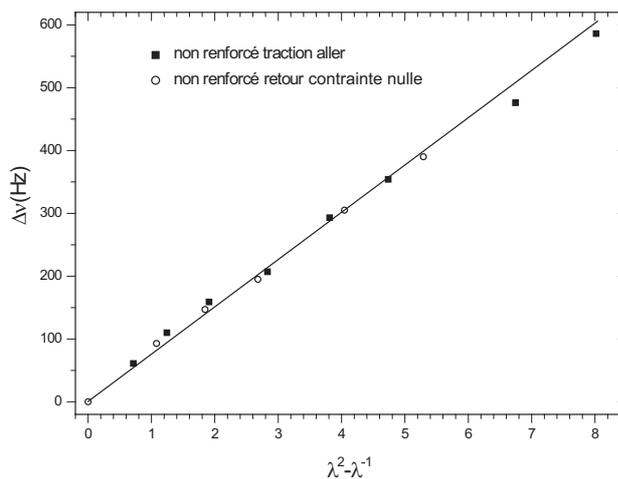


FIG. 2.23: Courbe de RMN²H obtenue en traçant $\Delta\nu$ vs. $(\lambda^2 - \lambda^{-1})$ pour un échantillon non renforcé, gonflé par 2 % de molécules de cyclohexane. Les (■) correspondent à la traction jusqu'à $\lambda \simeq 3$. Les (○) au retour à contrainte nulle.

déformée par un facteur λ (déformation affine), nous aboutissons à la relation suivante :

$$\left\langle \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right\rangle \right\rangle \approx \beta \left(\frac{R_0^2}{N^2 a^2} \right) (\lambda^2 - \lambda^{-1}) \quad (2.45)$$

où les deux moyennes sont les moyennes temporelles à l'intérieur des chaînes et les moyennes spatiales autour du vecteur \vec{R} . On a de plus :

- * β est un paramètre d'interaction polymère-solvant (il vaut typiquement de 0,3 à 0,5).
- * Le facteur $\frac{R_0^2}{N^2 a^2}$ contient les informations sur l'étirement des chaînes.
 1. Pour des chaînes gaussiennes (hypothèse classique d'élasticité) : $\frac{R_0^2}{N^2 a^2} \approx \frac{1}{N}$. Ce facteur donne alors accès à la densité de réticulation.
 2. À densité de réticulation donnée (N fixé), nous pouvons comparer l'étirement des chaînes à travers le terme R_0^2 (qui correspond à l'étirement moyen des chaînes).
- * $(\lambda^2 - \lambda^{-1})$ est le facteur lié à la déformation imposée. Concrètement, le principe de l'expérience consiste à mesurer $\Delta\nu$ en fonction de $(\lambda^2 - \lambda^{-1})$. Un tel graphe est représenté figure (2.23) pour un échantillon non renforcé. Les points tracés sur la courbe correspondent à l'étirement puis au retour à contrainte nulle, soit à un aller-retour équivalent à un cycle de contrainte-déformation effectué lors des expériences de mécanique. C'est la pente de cette droite qui donne le facteur lié à l'étirement des chaînes. Dans l'état relaxé du réseau, les mouvements de réorientation des molécules de cyclohexane sont isotropes et le spectre résultant est celui d'un liquide isotrope. En effet, le degré d'ordre orientationnel (paramètre d'ordre $\langle P_2(\theta) \rangle$) est nul. La largeur de raie de l'ordre de 50 Hz nous permet d'estimer la sensibilité (c'est à dire la résolution dans la mesure du doublet) d'une expérience de RMN²H. Nous avons :

$$\left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right\rangle \approx \left(\frac{50 \text{ Hz}}{250 \times 10^3 \text{ Hz}} \right) \approx 2 \times 10^{-4} \quad (2.46)$$

2.6 Diffraction de rayons X aux grands angles et cristallinité

Nous présentons ici le protocole expérimental des expériences de diffraction de rayons X effectuées aux grands angles qui nous permettent de mettre en évidence la cristallisation des chaînes polymères sous tension.

Pour étudier cette cristallisation, on utilise une machine de traction (fabriquée au laboratoire) montée sur un banc de rayons X constitué d'une anode tournante (anode en cuivre : $\lambda = 0,1542$ nm). Un capteur de force nous permet de suivre en temps réel la force et le déplacement correspondant durant les expériences de déformation mécaniques. Un collimateur réduit le diamètre du faisceau de rayons X jusqu'à $\approx 0,2$ mm. Le piège (appelé aussi « puits » ou « beam-stop » ayant pour fonction d'absorber le faisceau

direct) est choisit suffisamment petit pour permettre l'observation de la diffraction aux petits angles associée aux anneaux de diffraction de l'acide stéarique. Les clichés de diffraction sont collectés sur un détecteur de type image plate puis scannés pour enfin être analysés. Une figure de diffraction typique obtenue après développement pour un échantillon non étiré est tracée figure (2.24-a). Nous observons aux grands angles trois anneaux de réflexions dus aux cristaux d'oxyde de zinc contenus dans le caoutchouc. Le halo diffus est dû à la partie amorphe du polymère. Sur ce cliché, la faible réflexion aux petits angles correspond à la tache de diffraction (003) de l'acide stéarique. Lorsque

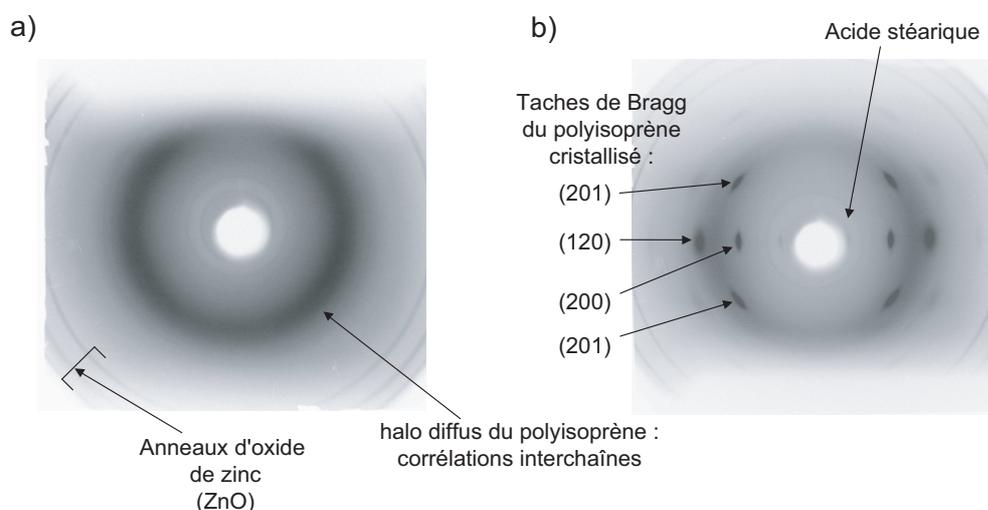


FIG. 2.24: (a) Spectre de diffraction de rayons X d'un échantillon de polyisoprène non renforcé, non étiré et (b) étiré à $\lambda = 6$. On peut observer les différentes taches de Bragg correspondant à la cristallisation des chaînes polymères, les anneaux d'oxyde de zinc, d'acide stéarique et le halo diffus du polyisoprène.

nous étirons l'échantillon, ce dernier cristallise. Cette cristallisation est alors visible sur les clichés de diffraction des échantillons étirés.

La figure (2.24-b) représente le cliché d'un échantillon non renforcé étiré à $\lambda = 6$. Le plus important dans cette étude concerne les réflexions sous forme de croissant correspondant aux cristallites du polymère très orientées visibles sur la figure (2.24-b). Pour estimer de manière très précise le seuil de cristallisation, on observe la naissance et l'évolution de ces « croissants ». On utilise alors pour avoir davantage de précision un détecteur linéaire centré sur la tache de Bragg (200) de diffraction du caoutchouc polyisoprène (la tache de Bragg la plus au centre, visible sur la figure (2.24-b)). On choisit cette tache de Bragg en particulier pour éviter le halo diffus du polymère. On obtient alors un cliché de diffraction d'intensité I_{200} et nous sommes alors capables de suivre l'évolution de la cristallinité en fonction de l'élongation, ceci pour chaque échantillon. Lorsque les cristallites apparaissent, on observe l'émergence d'un pic spécifique et on peut alors mesurer le rapport entre l'aire sous le pic d'un échantillon non étiré (et donc non cristallisé) et la même aire sous le pic d'un échantillon étiré (entre 400 et 650

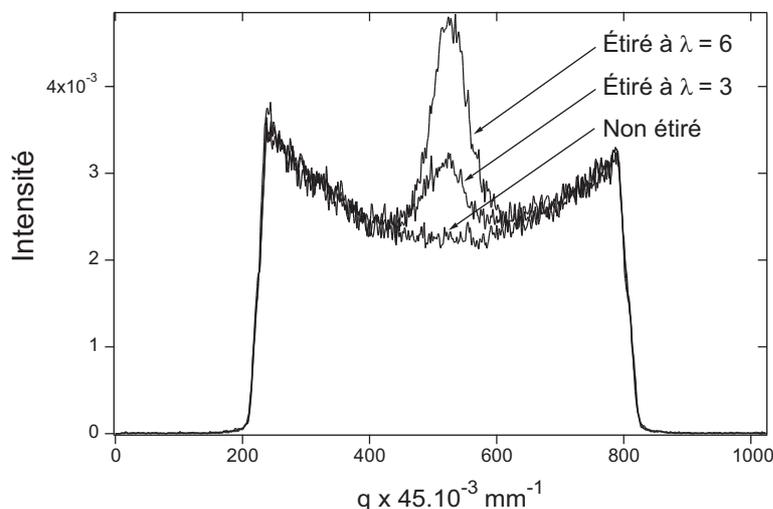


FIG. 2.25: Mesure de l'intensité de la tache de Bragg (200) en fonction du nombre de pixels. 1 pixel représente $4,5 \times 10^2$ mm. On remarque l'émergence puis la croissance de l'aire correspondant à la tache de Bragg reflétant la cristallinité des chaînes polymères.

pixels). Un graphe correspondant est représenté figure (2.25).

Tous les clichés de diffraction sont superposés dans les régions (0-400) et (650-1000) pour corriger l'absorption de l'échantillon aux différentes elongations. Nous sommes alors capables de tracer la quantité $I_{\text{étiré}}/I_{\text{non étiré}}$ en fonction de λ pour chaque échantillon, et d'estimer le λ_{min} caractéristique du début de la cristallisation.

2.7 Diffusion de rayons X et neutrons aux très petits angles

2.7.1 La diffusion de rayonnement aux petits angles comme technique d'étude de la morphologie des charges

Les techniques de diffusion aux petits angles sont des méthodes de choix pour l'étude de la structure moyenne tridimensionnelle des charges [13, 16, 78, 79, 162, 183, 184, 230, 242]. Un profil de diffusion typique présente l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion q . À chaque vecteur de diffusion dans l'espace réciproque correspond une distance D dans l'espace direct ($q = 2\pi/D$). La figure (2.26) montre une vision schématique des informations que l'on peut tirer des expériences de diffusion de rayons X aux petits angles (souvent noté *SAXS* pour *Small Angle X-Ray Scattering*), de neutrons aux petits angles (*SANS* pour *Small Angle Neutrons Scattering*) et également de la diffraction de rayons X aux grands angles (réseau atomique). À chaque gamme de distance dans l'espace direct correspond une région du spectre dans l'espace réciproque. Il est fréquent de considérer séparément les différents domaines de q dans le dépouillement des spectres de diffusion. Dans cette optique, deux lois sont souvent utilisées, correspondant à des simplifications de l'expression de $S(\vec{q})$ dans des domaines particuliers

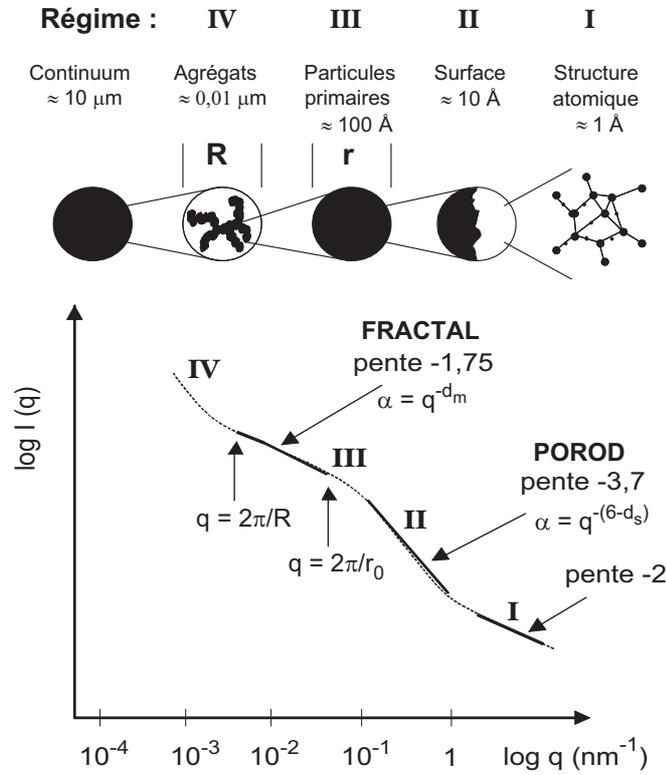


FIG. 2.26: Représentation schématique de la diffusion aux petits angles par des agrégats, des particules élémentaires et des structures atomiques en fonction du vecteur de diffusion q . Les 4 principaux régimes de diffusion sont indiqués, avec leurs pentes respectives.

de q . Parmi les plus célèbres figurent la loi de GUINIER et la loi de POROD. Suivant l'intervalle de vecteur de diffusion q , c'est-à-dire suivant l'échelle spatiale sondée, nous distinguons quatre régimes représentés sur la figure (2.26) :

Régime I : $q \geq 1 \text{ nm}^{-1}$: On observe ici la diffraction par la structure en feuillets graphitiques à l'intérieur des particules primaires.

Régime II : $0,1 \leq q \leq 1 \text{ nm}^{-1}$: C'est le régime de POROD (ou régime de diffusion par des surfaces). Dans ce domaine de q , on a une loi de puissance en $S(q) \approx q^{-4}$, indiquant une diffraction par les surfaces des particules élémentaires. L'exposant réellement mesuré est un peu inférieur à 4, plutôt de l'ordre de 3,7, en raison de la surface non lisse des particules, mais de nature rugueuse, avec une morphologie fractale de surface. La pente observée dans ce régime est $p = 6 - D$. On observe pour nos échantillons une pente $p = -3,7$, correspondant à une surface dont la rugosité est caractérisée par une dimension fractale $D = 2,3$ environ. La limite inférieure $q_c \cong 0,1 \text{ nm}^{-1}$ correspond à peu près à $q_c \cong 0,5\pi/a$ (pour une polydispersité s de l'ordre de 0,3, ce qui est généralement observé [83]). La distance entre monomères plus proches voisins coïncide en fait avec le

diamètre d'un monomère. Les corrélations monomère-monomère ne sont pas mesurées dans le régime $q > q_c$, et la diffusion est proportionnelle à N , le nombre total de monomères compris dans le volume de diffusion.

Régime III : $q \leq q_c \cong 0,1 \text{ nm}^{-1}$: C'est le régime de diffraction par la structure fractale des agrégats primaires. Il est décrit par une loi de puissance en $S(q) \approx q^{-D_m}$, avec D_m la dimension fractale des agrégats. La dimension fractale mesurée ici est compatible avec une structure d'agrégats obtenus par diffusion (« diffusion-limited aggregation ») qui vaut typiquement $D_m = 1,78$ [82, 83]. Dans ce régime, le comportement change lorsque la concentration en noir de carbone devient telle que les agrégats primaires s'interpénètrent. On observe alors un exposant effectif supérieur à $-1,7$, soit typiquement $-0,9$. Pour des agrégats séparés, non agrégés, ce régime se termine par une loi de GUINIER avec un vecteur de diffusion $q \cong R_g^{-1}$, où R_g est la dimension (le rayon de giration) d'un agrégat.

Régime IV : $q \ll R_g^{-1}$: Le comportement dans ce régime dépend aussi de la concentration. Ce régime correspondant aux très petites valeurs de q est un autre régime de POROD avec $S(q) \approx q^{-4}$, correspondant à la diffusion par les surfaces des agglomérats ou clusters. En régime « dilué », nous devrions observer un comportement en $1 - q^2 R_g^2$. Ce comportement est masqué en pratique par de la diffraction de surface en q^{-4} . En régime concentré, à une échelle plus grande que la taille des agrégats primaires, le système devient homogène, et nous devons voir un plateau (voire un maximum pour q correspondant à l'inverse de la taille caractéristique). Plus précisément, le maximum (ou le point de « crossover » entre le régime « fractal » en q^{-D} et le régime homogène) donne la longueur de corrélation x .

Les considérations ci-dessus s'appliquent pour des clusters séparés, non interpénétrés. Le cas limite correspond aux clusters en contact (« close-packing »), mais non interpénétrés. Toutefois, pour des échantillons concentrés, les agrégats se chevauchent, s'enchevêtrent, ou sont détruits, à une certaine échelle ξ . Le régime fractal de masse n'est alors pas observé pour des valeurs de q inférieures à ξ^{-1} . Dans un élastomère renforcé avec une concentration volumique ϕ en noir de carbone, cette distance ξ peut être estimée comme suit, dans un modèle simple de champ moyen (homogène) [198] : les particules primaires ont un rayon a . On suppose que la structure fractale (exposant fractal $D = 1,78$) est préservée à une distance supérieure à ξ , de telle sorte que les sous-clusters fractals de rayon ξ sont collés (« close-packed »). La fraction volumique est celle à l'intérieur d'un sous agrégat fractal, soit $\phi = N_\xi (a/\xi)^3$, avec N_ξ le nombre de monomères à l'intérieur de chaque sous-agrégat, donné par $N_\xi = 1,3(R_\xi/a)^D$ [198]. R_ξ est le rayon de giration des sous-agrégats, relié au rayon ξ par $\xi = [(D+2)D]^{1/2} R_\xi$, soit $\xi = 1,45 R_\xi$, ce qui finalement donne $\phi = 0,67(\xi/a)^{D-3}$. Pour $\phi = 0,2$ (correspondant à 50 pce de noir de carbone) par exemple, cela donne $\xi \cong 2,7a$.

Cette estimation indique que les agrégats s'interpénètrent assez fortement, ou sont cassés, dans les échantillons les plus concentrés étudiés ici, à une échelle spatiale qui n'est pas très grande comparée à la taille des particules primaires.

Pour $q < \xi^{-1}$, le système est homogène et la fonction de diffusion $S(q)$ doit être plate, ce qui a été déjà observé par SORENSON [198]. La diffusion du système pour des plus grandes échelles est celle des fluctuations de densité du noir de carbone et des surfaces du volume diffusé.

Il n'est pas évident de savoir quel effet contribue de manière prédominante dans le régime des très petits vecteurs q (avec q compris typiquement entre quelques 10^{-3} à quelques 10^{-2} nm^{-1}). La diffusion par ces surfaces du volume de l'échantillon donne une loi de POROD en $S(q) \approx q^{-4}$. Il est alors difficile d'extraire de l'information à une large échelle de concentration des fluctuations de ce régime en q .

Dans les expériences présentées ici, nous combinons des mesures de rayons X à très petits angles avec des expériences de mécanique en élongation à de très fortes amplitudes de déformation pour étudier la manière dont les échantillons composites (élastomères renforcés de charges de noir de carbone) se déforment à des échelles spatiales proches de la distance d'interpénétration ξ . Cette étude est plus précisément basée sur deux questions majeures, qui sont néanmoins tout à fait reliées :

- * Est-ce que les longs temps de relaxation observés dans ces systèmes résultent de réorganisations très lentes des agrégats de noir de carbone ?
- * Est-ce que la plasticité observée dans ces systèmes peut être due à des réorganisations à grande échelle des agrégats de noir de carbone sous de grandes déformations macroscopiques, et cela correspond-t-il à une anisotropie induite résiduelle à l'échelle des agrégats de noir de carbone ?

Nous apportons des réponses à ces deux questions dans la partie (4.3), et tentons d'expliquer les procédés impliqués au cours des grandes déformations de ces systèmes.

2.7.2 Expériences de diffusion de rayons X aux petits angles

Les expériences de diffusion de rayons X aux très petits angles ont été effectuées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, GRENOBLE, France), sur la ligne BM2 [52]. La section du faisceau incident au niveau de l'échantillon est de l'ordre de $100 \times 100 \text{ }\mu\text{m}$, l'énergie incidente de 8 keV, correspondant à une longueur d'onde $\lambda = 0,1552 \text{ nm}$. La distance entre échantillon et détecteur est de 2 m. Un petit cylindre en or de 1 mm de diamètre (fixé sur une feuille en kapton) est utilisé comme piège du faisceau direct. Les clichés de rayons X sont enregistrés par une caméra CCD 2D à illumination indirecte (Princeton Instruments). La taille d'un pixel est de $50 \text{ }\mu\text{m}$, correspondant à une résolution de 10^{-4} \AA . Dans ces conditions, la valeur minimale du vecteur de diffusion est de 10^{-3} \AA (soit 10^{-2} nm^{-1}). Les clichés 2D sont corrigés pour éliminer les distorsions dans la réponse du détecteur. Le signal du faisceau vide est soustrait pour s'affranchir de la diffusion par le bruit. Enfin, les signaux sont normalisés par la transmission de l'échantillon.

Nous avons sélectionné une gamme de q qui correspond à peu près à l'inverse de la distance d'interpénétration ξ estimée plus haut. Le comportement aux plus grandes valeurs de q correspondantes à la diffusion par le volume et la surface des particules primaires, a déjà été étudié en détails. Nous nous sommes restreints ici à cette limite de vecteur de diffusion q , soit approximativement $10^{-3} \leq q \leq 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ (ou $10^{-2} \leq q \leq$

10^{-1}nm^{-1}).

Une machine de traction permettant d'effectuer des mesures mécaniques est montée sur le banc de diffusion. Sa description est rappelée ci-dessous (2.8), et nous montrons cette dernière placée dans le faisceau de rayons X lors d'expériences effectuées à l'ESRF sur la figure (2.27).

2.8 Mesures mécaniques

2.8.1 Dispositif expérimental

Les mesures de mécanique sont réalisées sur une machine de traction fabriquée au laboratoire, représentée ci-dessous figure (2.27).

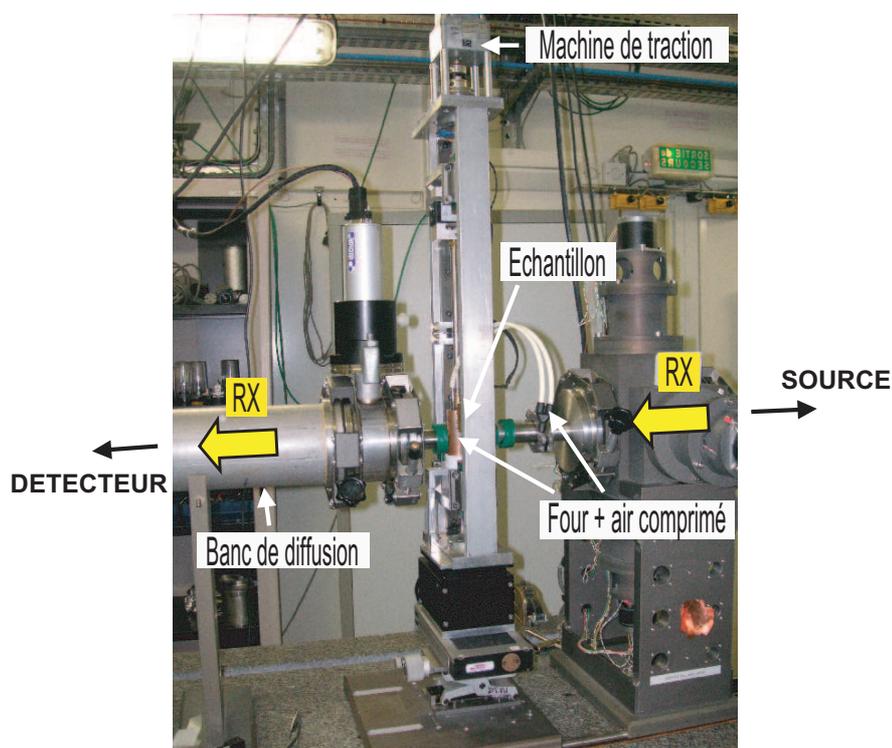


FIG. 2.27: Photographie de la machine de traction utilisée pour effectuer les expériences de mécanique. Sur ce cliché, on effectue en parallèle des expériences de diffusion de rayons X sur la ligne BM2 de l'ESRF. Le dispositif chauffant couplé à une arrivée d'air comprimée est indiqué.

La force d'extension est mesurée en utilisant un capteur de force 16 bits (soit 65536 niveaux). On peut utiliser indifféremment les capteurs de 50, 250 et 500 N selon le module de l'échantillon étudié. Pour chaque valeur de la force nous mesurons le déplacement correspondant. Les données (force et élongation) sont transmises à un convertisseur, puis traitées par un programme C et Labview mis au point au cours de ma thèse, pour enfin être étudiées et tracées sur ordinateur. Tous les échantillons sont étirés uniaxialement

et de manière symétrique pour des déformations à vitesse constante $d\lambda/dt$ de 0,01 à 10 mm/s, jusqu'à une élongation donnée λ . Nous avons reporté sur la figure (2.28) les cycles de déformation effectués à $\lambda = 2$ de la contrainte vraie σ_v en fonction de la déformation vraie ($\lambda^2 - \lambda^{-1}$) à température ambiante pour des échantillons renforcés et pour le non chargé. Un dispositif chauffant (four monté autour de l'échantillon avec

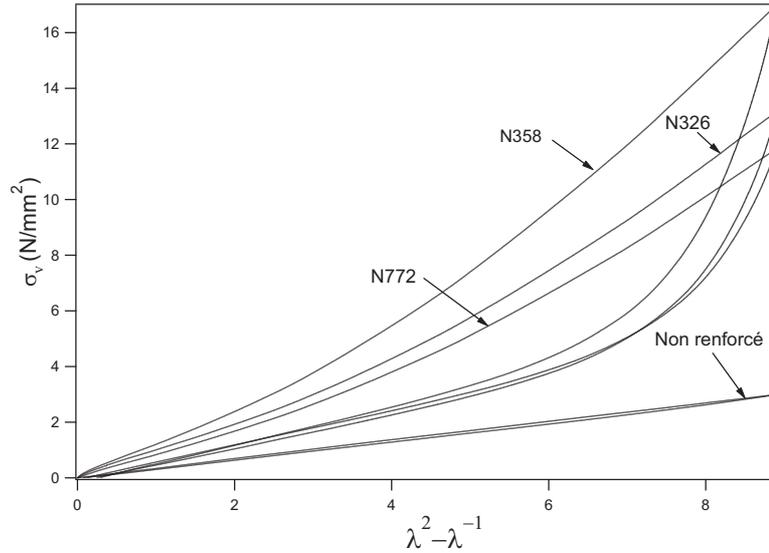


FIG. 2.28: Cycles mécaniques de contrainte-déformation pour différents échantillons renforcés et non renforcé, à température ambiante, $\lambda_{\max} = 3$ et $d\lambda/dt = 0,1\text{mm/s}$.

deux fenêtres en kapton) couplé à une arrivée d'air comprimé nous permet d'effectuer des expériences en température, jusqu'à 100°C.

2.8.2 Expériences réalisées

Nous pouvons effectuer différentes expériences afin de caractériser et de comparer le comportement mécanique de nos échantillons :

- * cycle(s) de contrainte-déformation avec les paramètres suivants :
 - vitesse du cycle : $d\lambda/dt$ de 0,01 à 10 mm/s,
 - élongation maximale : λ_{\max} ,
 - température,
- * traction jusqu'à λ_{\max} puis relaxation de la force à élongation fixée, avec toujours comme paramètres à varier $d\lambda/dt$, λ_{\max} et T ,
- * cycle de contrainte-déformation puis étude de la relaxation de la déformation résiduelle ; *i.e.* étude de l'évolution de la force résultante après retour à contrainte nulle à la fin du cycle, à élongation fixée, représentée sur les figures (2.30) et (2.31). Nous pouvons effectuer des expériences similaires en étudiant la relaxation du déplacement résiduel à contrainte imposée, en effectuant une boucle d'asservissement en force,

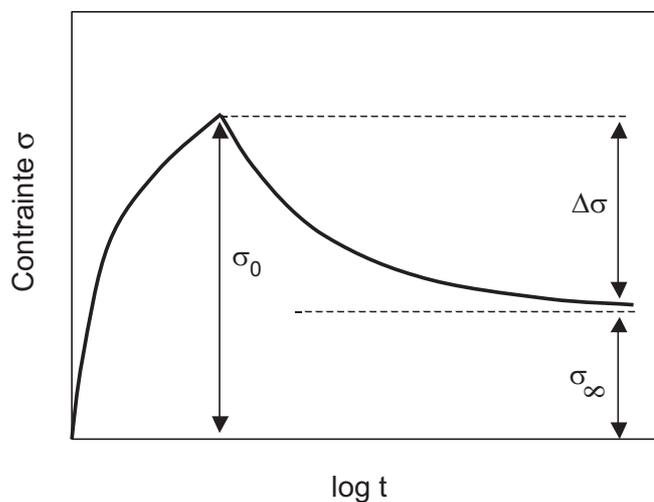


FIG. 2.29: Expérience de contrainte jusqu'à σ_0 puis relaxation en fonction du temps. Les deux composantes de relaxation σ_∞ et $\Delta\sigma$ sont indiquées.

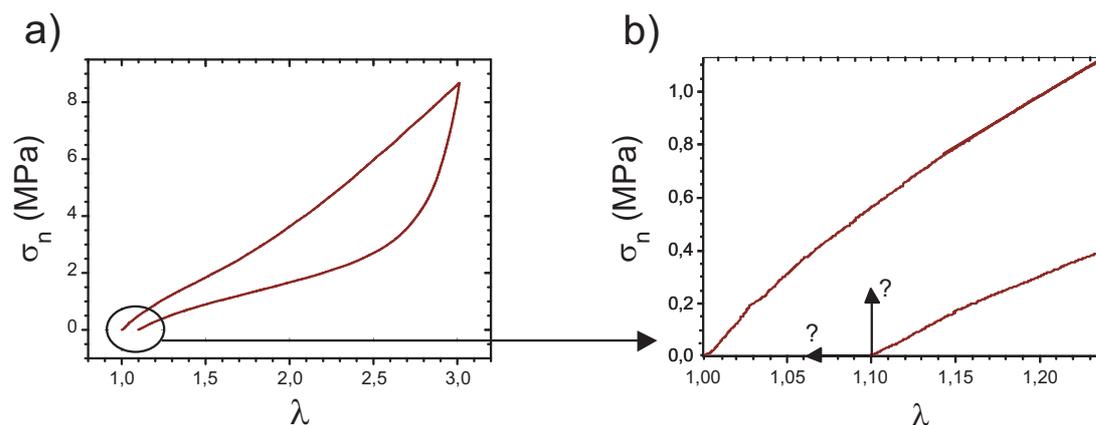


FIG. 2.30: (a) Expérience de cycle de contrainte-déformation. Mise en évidence d'une déformation résiduelle (plasticité) lors du retour à contrainte nulle de 10 %. (b) Agrandissement du début du cycle. Les ? représentent la relaxation de la plasticité : de la contrainte à déformation imposée (flèche verticale), ou de la déformation à contrainte imposée (flèche horizontale).

- * mesure de module élastique en élongation, le moteur entraînant l'échantillon à différentes vitesses pour effectuer une déformation sinusoïdale,
- * de nombreuses autres expériences sont bien sûr réalisables, nous nous sommes concentrés sur les précédentes.

2.9 Rhéologie

Les expériences de rhéologie de nos échantillons ont été effectuées au Laboratoire LÉON BRILLOUIN du CEA de SACLAY. On a utilisé un rhéomètre ARES (Rhéométrics

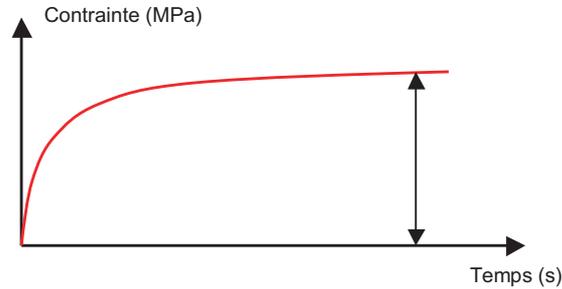


FIG. 2.31: Représentation de la relaxation de la plasticité à la suite d'un cycle de contrainte-déformation. On présente ici l'évolution de la force à déformation imposée.

ARES) avec une géométrie plan-plan. Les échantillons sont analysés sous forme de rondelles (découpées à l'emporte pièce) de 8 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur, collées avec de la colle cyanoacrylate loctite sur deux plateaux circulaires en inox. Nous avons effectué différentes expériences rappelées ci-dessous :

- * balayage en fréquence à température et amplitude de déformation imposées,
- * balayage en amplitude à fréquence de déformation constante et température imposée,
- * balayage en température à fréquence et amplitude de déformation imposées.

La gamme de température sur laquelle nous avons travaillé s'étend de -30°C à 100°C . Une circulation d'azote couplée à un dispositif chauffant avec air comprimé nous permet d'explorer aisément l'ensemble de cette gamme. Pour des températures inférieures à -30°C , la valeur du module est trop importante, et cela endommagerait le capteur de force. Au dessus de 100°C , c'est la colle qui n'adhère plus à l'échantillon. Nous avons effectué des rampes de température avec des temps de thermalisation de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, une fréquence de 1 rad/s et une déformation de 0,1 %.

Pour les études en fréquence, nous avons choisi une gamme allant de 0,01 à 10 Hz (de 0,05 à 50 rad/s) avec une déformation de 0,2 %.

La gamme de déformation choisie pour les études en amplitude est comprise entre 0,001 et 100 % avec une fréquence de 1 rad/s.

Au cours des expériences de balayage en température, nous avons dû tenir compte du coefficient de dilatation thermique de l'ensemble (échantillon + plateau), de façon à compenser la force normale. Ce dernier a été calculé très précisément et vaut $2,655 \mu\text{m}/^{\circ}\text{C}$.

2.10 Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'obtenir une très bonne connaissance des échantillons étudiés et des techniques expérimentales mises en œuvre pour caractériser leurs comportements à la suite de diverses sollicitations. Nous avons pu ainsi identifier la complexité des mélanges noir de carbone, soufre et polyisoprène. Les prochaines parties vont nous permettre de caractériser l'influence des différents paramètres (nature des échantillons,

historique de déformation et température notamment) sur les propriétés à l'échelle macroscopiques et microscopiques des systèmes étudiés.

Chapitre 3

Caractérisation des échantillons à l'échelle macroscopique

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des échantillons à l'échelle macroscopique. Nous présentons des résultats expérimentaux de gonflement à l'équilibre, de rhéométrie et de déformations mécaniques, pour étudier les effets au niveau macroscopique de la composition des échantillons, notamment en fonction des charges renforçantes et de la réticulation des chaînes de polymères. On a donc une réponse d'ensemble des échantillons soumis à diverses sollicitations (variation de l'amplitude et de la fréquence des déformations, température), nous donnant leur comportement en terme de module élastique, relaxation, hystérèse, effet mémoire et plasticité. L'origine microscopique des phénomènes mis en évidence au cours de ce chapitre fait l'objet des chapitres (4) et (5).

3.1 Expériences de gonflement à l'équilibre

On a effectué ces expériences de gonflement pour l'ensemble de nos échantillons, l'élastomère non renforcé servant de référence. Les mesures sont faites de deux façons différentes : par pesée et par mesure des volumes (voir chapitre (2.4)). Les rapports de gonflement à l'équilibre sont définis par :

$$P = \frac{m_f}{m_0} \quad \text{et} \quad Q = \frac{V_f}{V_0} \quad (3.1)$$

avec m_f (V_f) : masse (volume) de l'échantillon gonflé et m_0 (V_0) : masse (volume) de l'échantillon sec.

Pour un échantillon non chargé, on a :

$$Q = \frac{V_s + V_p}{V_p} \quad (3.2)$$

et

$$P = \frac{m_s + m_p}{m_p} = \frac{d_s}{d_p} Q + 1 - \frac{d_s}{d_p} \quad (3.3)$$

avec d la densité, les indices s pour le solvant et p pour la matrice polymère.

Un problème ici est qu'on ne connaît pas de façon précise la densité de la matrice élastomère (compte tenu de sa composition complexe). On peut utiliser les deux mesures indépendantes de P et Q faites dans le non chargé pour obtenir le rapport des densités du solvant et de la matrice élastomère :

$$\frac{d_s}{d_p} = \frac{P - 1}{Q - 1} \quad (3.4)$$

Avec les résultats de nos mesures, on obtient dans le non renforcé $\frac{d_s}{d_p} = 0,875$ (avec $P = 3,95$ et $Q = 4,37$). Pour les échantillons chargés, la situation est plus compliquée. Les rapports mesurés macroscopiquement sont :

$$P = \frac{m_s + m_p + m_c}{m_p + m_c} \quad \text{et} \quad Q = \frac{V_s + V_p + V_c}{V_p + V_c} \quad (3.5)$$

avec c l'indice correspondant au noir de carbone.

En fait, les quantités pertinentes ici sont les rapports de gonflement de la matrice élastomère seule. Ce sont ces rapports qui vont permettre de comparer le gonflement de la matrice en l'absence et en présence de charges, en fonction des différents paramètres. Les rapports sont définis par :

$$P' = \frac{m_s + m_p}{m_p} \quad \text{et} \quad Q' = \frac{V_s + V_p}{V_p} \quad (3.6)$$

On obtient les relations suivantes :

$$P' = \frac{P - \psi}{1 - \psi} \quad \text{et} \quad Q' = \frac{Q - \phi}{1 - \phi} \quad (3.7)$$

avec ψ la fraction massique et ϕ la fraction volumique en noir de carbone. On peut aisément passer de Q' à P' par l'équation suivante :

$$P' = \frac{d_s}{d_p} Q' + 1 - \frac{d_s}{d_p} \quad (3.8)$$

où le rapport $\frac{d_s}{d_p} = 0,875$ a été estimé d'après la mesure sur le non chargé. On peut alors relier les deux mesures de P et Q . Cependant, il faut garder à l'esprit que d_p , la densité de la matrice élastomère non chargée, peut varier un peu avec la densité de réticulation (en raison des nombreux additifs introduits au sein du polymère).

3.1.1 Influence de la composition des échantillons

3.1.1.1 Influence de la fraction en noir de carbone

Des expériences de gonflement effectuées pour des échantillons présentant un même taux de réticulation mais des natures et concentrations en noir de carbone différentes sont représentées sur la figure (3.1). L'analyse de cette figure nous indique que le gon-

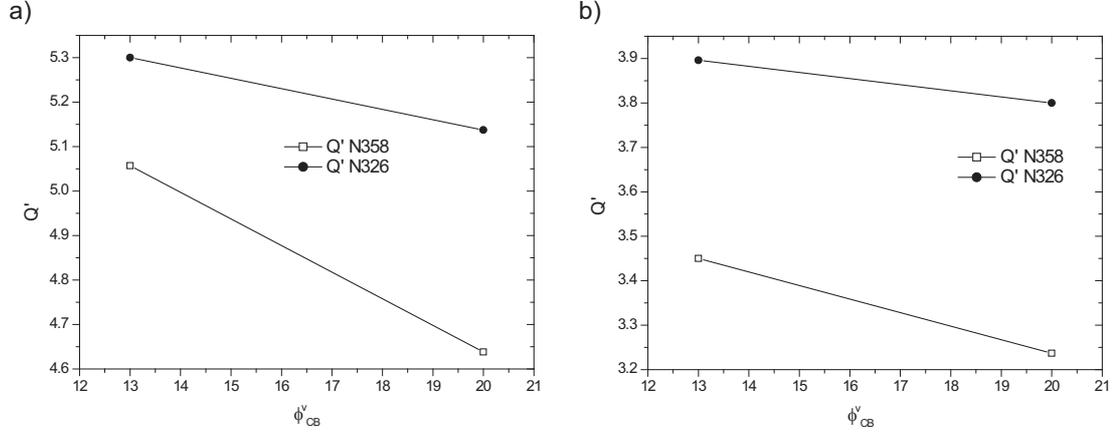


FIG. 3.1: Gonflement à l'équilibre dans du cyclohexane en fonction de la fraction massique en noir de carbone, pour des échantillons réticulés à : (a) : 1,0 pce en soufre; (b) : 2,5 pce en soufre. Courbes tracées en fonction du rapport Q' : (□) : Q' (N358); (●) : Q' (N326).

flement diminue lorsque la fraction volumique en noir de carbone augmente, et qu'il est différent pour les deux noirs de carbone présentés ici. Le N358 gonfle moins que le N326 pour les deux taux de réticulation étudiés ici. Ce comportement est en partie dû au fait les charges de N358, plus renforçantes que celles de N326, limitent le gonflement en raison de leur nature fortement fractale et de leur tendance à emprisonner de la gomme occluse, qui ne gonfle pas.

Concernant les différences entre les noirs contenant 1,0 et 2,5 pce de soufre, on note que les échantillons gonflent davantage lorsque le taux de soufre est faible. Ce point est développé plus en détails ci-dessous.

3.1.1.2 Influence du taux de réticulation en soufre

On compare dans cette partie les mesures de gonflement effectuées pour des échantillons avec différents taux de réticulation. Les résultats sont reportés figure (3.2). L'analyse de cette figure nous permet de remarquer que le gonflement est d'autant moins important que le taux de soufre est grand, et ce quelque-soit le noir de carbone étudié. Les nœuds de réticulation font donc office d'entraves au gonflement des échantillons. De plus, la courbe (3.2-b) met en évidence un gonflement d'autant plus faible que le noir de carbone est renforçant. En règle générale, les valeurs de gonflement se classent dans l'ordre suivant :

* pour une nature de charge et un taux de réticulation fixé, on a :

$$Q'(\text{N358}) < Q'(\text{N326}) < Q'(\text{N358}) \quad (3.9)$$

* pour une nature et un taux de noir de carbone donné, on observe :

$$Q'(2,5 \text{ pce soufre}) < Q'(1,5 \text{ pce soufre}) < Q'(1,0 \text{ pce soufre}) \quad (3.10)$$

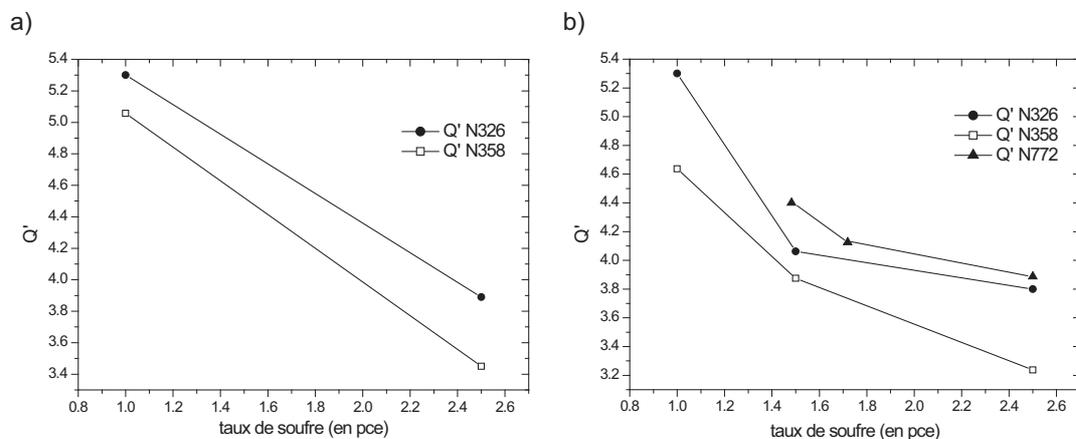


FIG. 3.2: Gonflement à l'équilibre dans du cyclohexane en fonction du taux de réticulation en soufre. P représente le rapport des masses initiale et finale. Échantillons renforcés à : (a) : 30 pce ; (b) : 50 pce de noirs de carbone : (●) : N326 ; (□) : N358 ; (▲) : N772.

3.1.2 Interprétations

Plusieurs modèles permettent de rendre compte de la restriction au gonflement observée dans les élastomères renforcés.

Le modèle de REHNER interprète la restriction au gonflement comme une augmentation de la densité de réticulation (*i.e.* les jonctions polymère-charges) ayant pour effet de diminuer la longueur moyenne des chaînes entre nœuds de réticulation [180].

De la même manière que le modèle développé par KRAUS [101], la restriction au gonflement peut être une conséquence de l'adhésion de la matrice sur la surface des charges, sous forme de **couche vitreuse de polymère** [11]. L'origine de la restriction au gonflement serait purement géométrique. On suppose ici deux hypothèses :

- * les charges sont assimilées à des particules sphériques (hypothèse également formulée dans le modèle de REHNER),
- * on se place dans le cadre des déformations linéaires (c'est une approximation assez forte compte tenu des valeurs assez élevées des taux de gonflement envisagés).

Dans ce cadre, BERRIOT et coll. [9, 152] ont modélisé l'effet des charges sur le gonflement dans le cas de particules de silice sphériques et bien dispersées. Dans ce modèle (comme dans celui de KRAUS), les particules renforçantes sont supposées ne pas gonfler. De plus, ce modèle considère l'existence d'une couche de polymère lié (la couche vitreuse), qui ne gonfle pas et recouvre de manière uniforme les charges sphériques. Ce modèle a été mis en évidence pour des particules monodisperses de silice bien dispersées [11], notamment par des mesures de RMN¹H.

Pour du noir de carbone, le problème est plus compliqué en raison de la nature fractale du système [98, 243]. Des expériences de RMN¹H effectuées pendant ma thèse sur des échantillons renforcés par des particules de noir de carbone mettent en évidence non pas une couche bien limitée de polymère vitreux à l'interface immédiat des charges mais plutôt un gradient de polymère à mobilité réduite près des charges. Ces expériences

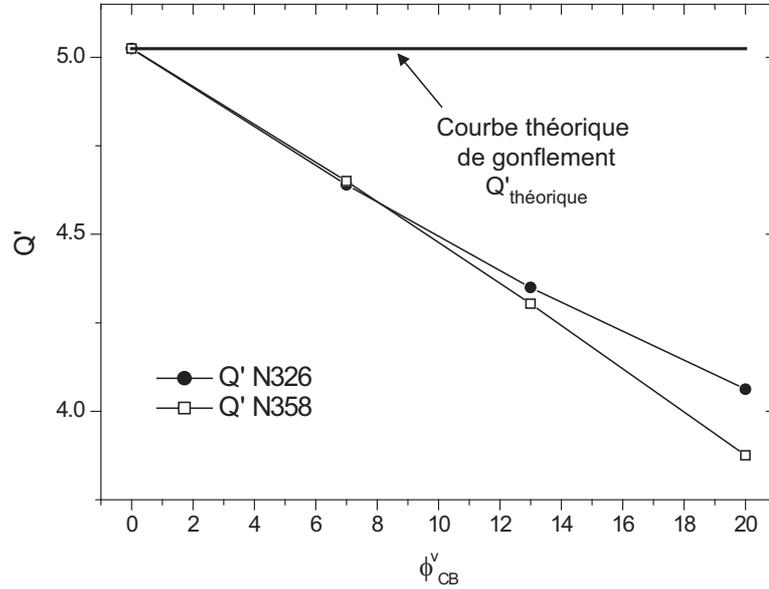


FIG. 3.3: Application du modèle au gonflement des échantillons renforcés par du noir N326 et N358 réticulés à 1,5 pce de soufre. La courbe horizontale correspond à l'hypothèse que le gonflement de la matrice n'est pas affecté par la présence des charges.

et les résultats correspondants sont détaillés au chapitre (4.1.2). On confronte donc nos données à ce modèle, en adoptant alors une version simplifiée de nos systèmes.

On a tracé sur le graphe (3.3) les résultats d'expériences de gonflement pour des échantillons chargés à 15, 30 et 50 pce de noirs N326 et N358, réticulés à 1,5 pce en soufre. Les points expérimentaux sont en-dessous de la courbe horizontale (correspond au gonflement théorique basé sur l'hypothèse que le gonflement de la matrice n'est pas affecté), ce qui indique que le taux de gonflement de la matrice polymère elle-même diminue lorsque ϕ_{CB} augmente. BERRIOT interprète cette différence (la restriction au gonflement, *i.e.* entre « $Q'_{théorique}$ » et « $Q'_{mesuré}$ ») par un modèle géométrique du gonflement ; il est obligé de prendre en compte une **couche de polymère qui ne gonfle pas**. Dans notre étude, on ne peut pas appliquer un tel modèle en raison du caractère très fractal des charges et de leur dispersion très hétérogène. Une des interprétations possible serait qu'on mesure ici la fraction de « gomme occluse » emprisonnée dans les anfractuosités des agrégats de noir de carbone, et qui ne gonfle pas.

Pour résumer les différents points concernant les expériences de gonflement :

- * Le rapport entre les points expérimentaux et les points sur la courbe « théorique » est maximum pour les échantillons fortement chargés, en d'autres termes, les échantillons fortement chargés gonflent moins (en proportion à $\phi_{polymère}$ effectif) que ceux faiblement chargés.
- * Nous n'observons pas de différences significatives et systématiques entre le N326 et le N358.
- * De même, nous n'observons pas de différences significatives et systématiques entre

les mesures de gonflement effectuées sur des échantillons neufs (n'ayant pas été déformés) et ayant subi de nombreux cycles à grande amplitude.

3.2 Déformations dynamiques dans le régime linéaire

Les expériences de rhéométrie réalisées vont nous permettre de caractériser nos échantillons, notamment en ce qui concerne la variation de leurs modules élastiques G' pour de très faibles déformations, par opposition avec les expériences de mécanique effectuées à des taux de déformation bien plus importants, qui seront détaillées au chapitre (3.3).

3.2.1 Influence de la température

Pour une température donnée, la valeur de G' est liée à la réticulation de la matrice et à un état d'équilibre qui refléterait à la fois les interactions entre particules renforçantes et les interactions matrice-charges. Il paraît donc intéressant d'analyser les variations de module élastique de ces matériaux en fonction de la température, car celle-ci va modifier la mobilité de la matrice et du polymère lié, sans modifier outre mesure la morphologie du réseau de charges.

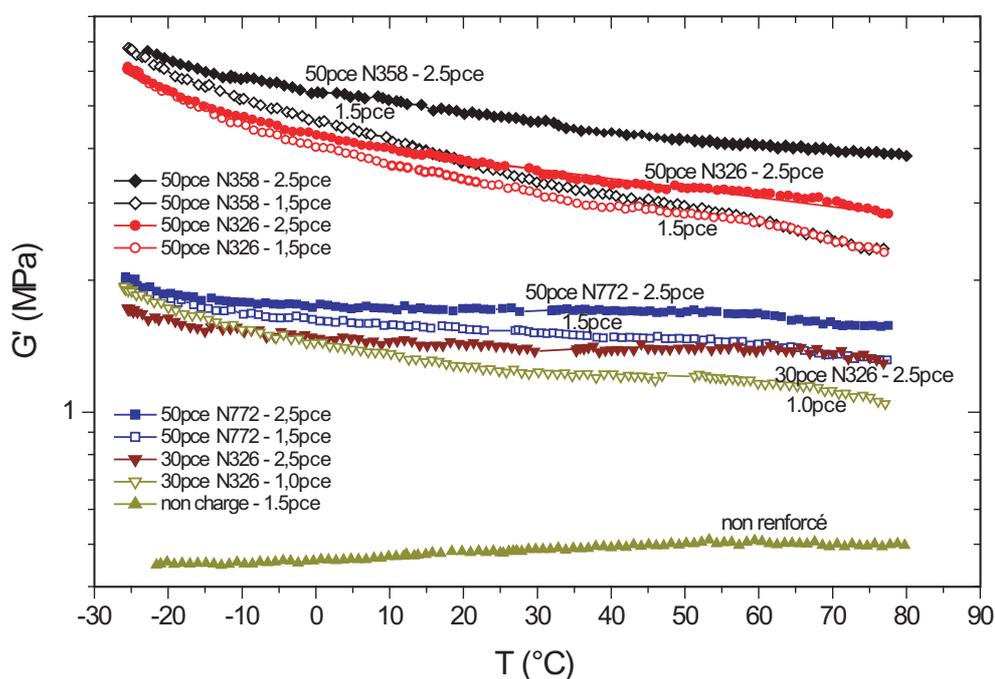


FIG. 3.4: Module G' mesuré dans le régime linéaire (amplitude de 0,1 %), 1 rad/s, 1°C/min pour des échantillons contenant différents types de noirs de carbone. L'échantillon non renforcé est tracé à titre de référence.

Nous avons représenté sur la figure (3.4) la variation du module G' en fonction de

la température pour l'échantillon non renforcé d'une part et des échantillons renforcés de noirs N326, N358 et N772 avec deux taux de réticulation en soufre différents d'autre part. Les points les plus importants sont les suivants :

- * l'allure de la courbe G' vs. T est très différente entre l'échantillon non renforcé et les élastomères chargés. Le non renforcé a un module élastique qui augmente avec la température, c'est-à-dire qui reflète une élasticité caoutchoutique de nature entropique. Au contraire, les modules des échantillons renforcés diminuent lorsque l'on chauffe.
- * De manière évidente, on remarque que le module est d'autant plus élevé que l'échantillon est renforçant, *i.e.* fortement chargé et/ou fortement réticulé.
- * Il existe des différences entre les échantillons renforcés. Pour des élastomères chargés par un même noir de carbone, avec la même fraction volumique, mais à deux taux de réticulation différents, les courbes se rejoignent à basse température ($T \leq -20^\circ\text{C}$). L'échantillon fortement réticulé voit son module diminuer moins fortement avec la température que le même échantillon moins réticulé. Cette remarque est valable quelque soit la nature du noir de carbone. En effet, on observe le même phénomène en analysant les courbes de la figure (3.4) correspondant aux échantillons renforcés à 50 pce de N358 et à 50 pce de N772.

On interprète ces comportements en considérant l'existence d'une couche de polymère à mobilité réduite au voisinage immédiat des charges de noir de carbone, qui forme des ponts vitreux entre particules proches l'une de l'autre.

À basse température, la valeur du module est diminuée par les ponts vitreux, la contribution de l'élasticité de la matrice qui dépend de la densité de réticulation devient négligeable.

À plus haute température, la contribution relative de l'élasticité de la matrice devient sensible.

Nous avons comparé nos résultats avec ceux de BERRIOT et coll. [10]. Dans leurs travaux, ils s'intéressent au décalage de la température de transition vitreuse au voisinage de particules solides, au sein d'élastomères renforcés par de la silice. Ils étudient pour cela la dépendance de la partie réelle du module élastique en température et en fréquence, pour trois types d'échantillons :

- * un élastomère poly(ethyl acrylate) non renforcé,
- * le même élastomère renforcé par des particules de silice greffées par un agent de couplage ACS (acetoxylethyl dimethylchlorosilane),
- * le même élastomère renforcé par des particules de silice greffées par un agent de couplage TPM (3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate).

Les variations en température des modules élastiques G' de trois échantillons de fractions volumiques différentes sont reproduites sur le graphe (3.5). En comparant les courbes de BERRIOT aux nôtres, nous constatons que :

- * La décroissance de la partie réelle du module élastique G' en fonction de la température est extrêmement lente dans nos échantillons renforcés.
- * Cependant, les modules G' ne sont pas plus grands que ceux des échantillons de BERRIOT renforcés à la silice (en particulier celui greffé avec agent de couplage ACS), mais tout à fait comparables.

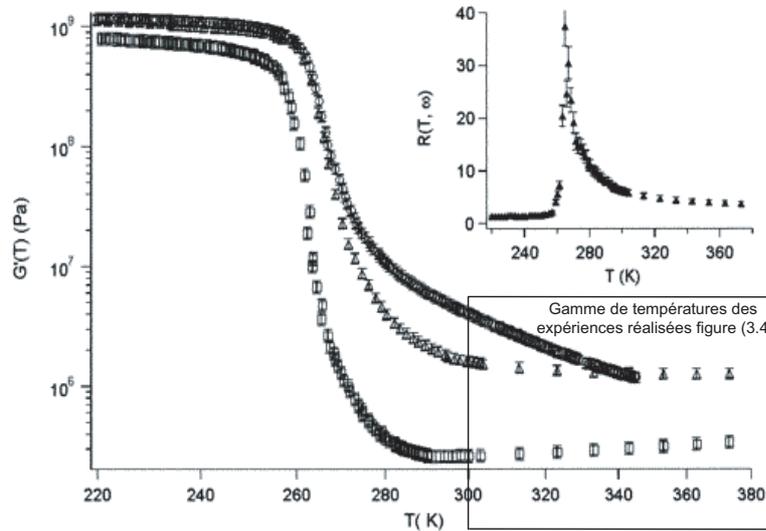


FIG. 3.5: Dépendance en température de la partie réelle du module élastique G' dans le régime linéaire pour des échantillons de poly(ethyl acrylate) renforcés de particules de silice avec greffage TPM, en concentrations : (\square) : $\Phi = 0$; (\triangle) : $\Phi = 0,16$; (\circ) : $\Phi = 0,18$. Insert : Dépendance en température du renforcement de l'échantillon contenant une fraction volumique en silice $\Phi = 0,16$. Graphe tiré de la référence [10].

Enfin, les courbes de la figure (3.5) nous montrent le comportement de la partie réelle du module élastique G' d'un élastomère renforcé ou non aux températures voisines de T_g . À ces températures, les modules sont pratiquement identiques, que les échantillons soient chargés ou non. La dynamique du système est dominée par le caractère vitreux des chaînes de polymères. Les résultats de la figure (3.5) nous donnent accès à la gamme de température comprise entre $T_g - 40$ K et $T_g + 120$ K. Nos mesures se situent dans la gamme $T_g + 50$ K et $T_g + 140$ K environ (représentée par un cadre noir sur cette figure). Nous voyons que dans cette gamme de température, le comportement en température de l'élastomère TPM le plus renforcé change pour des fractions volumiques comprises entre 16 et 18 %. Ce comportement est identique à celui observé au sein de nos échantillons sur la figure (3.4).

3.2.2 Influence de la fréquence

On s'intéresse ici aux variations des modules élastiques en fonction de la fréquence, représentés sur la figure (3.6). Ces mesures sont faites à deux températures : 25°C et 80°C. On remarque que l'évolution des modules élastiques des échantillons renforcés est très différente de celle du polymère non chargé. En effet, le module de ce dernier ne varie pas avec la fréquence, en accord avec la théorie de l'élasticité caoutchoutique, alors que les modules des échantillons renforcés croissent au fur à mesure que l'on augmente la fréquence de mesure, et ceci d'autant plus que l'échantillon est renforçant.

En ce qui concerne les différences de comportements relevés en fonction de la température, on note des valeurs de module plus faibles à 80°C qu'à 25°C en raison de

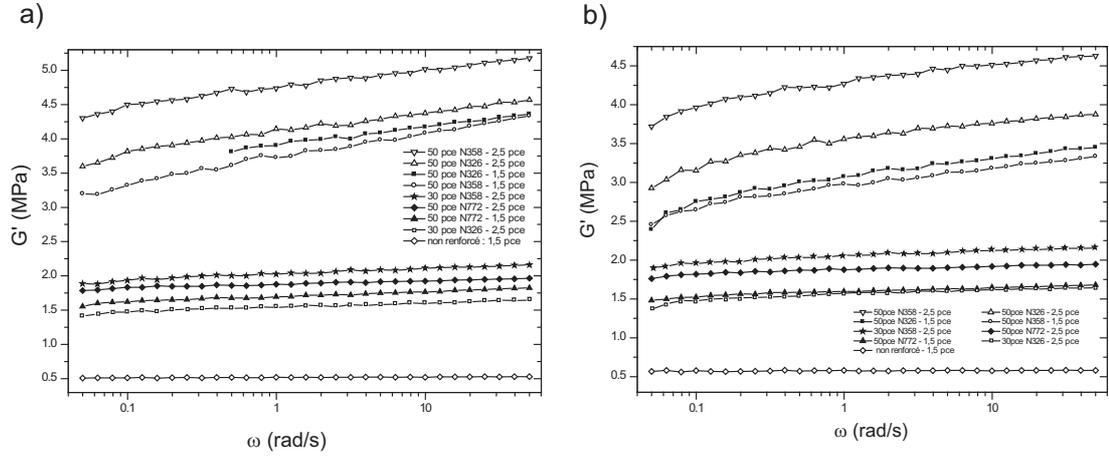


FIG. 3.6: Module G' mesuré dans le régime linéaire (amplitude 0,1 %) de différents échantillons, en fonction de la fréquence (de 0,05 à 50 rad/s) pour une température de : (a) : 25°C et (b) : 80°C .

(∇) : 50 pce N358 - 2,5 pce; (\triangle) : 50 pce N326 - 2,5 pce; (\blacksquare) : 50 pce N326 - 1,5 pce; (\circ) : 50 pce N358 - 1,5 pce; (\star) : 30 pce N358 - 2,5 pce; (\blacklozenge) : 50 pce N772 - 2,5 pce; (\blacktriangle) : 50 pce N772 - 1,5 pce; (\square) : 30 pce N326 - 2,5 pce; (\diamond) : échantillon non renforcé montré à titre de référence.

l'élévation de température. De même qu'à 25°C , le module de l'échantillon non chargé à 80°C reste constant avec la fréquence. Enfin, l'augmentation du module avec la fréquence pour les échantillons renforcés est légèrement plus importante à 80°C qu'à 25°C .

Le module du non renforcé reste constant en fréquence. Ce comportement est en accord avec le fait que les chaînes de polymères d'échantillons non renforcés possèdent des modes de ROUSE à beaucoup plus haute fréquence que les fréquences de sollicitation utilisées lors des mesures de rhéométrie. Autrement dit, les fréquences utilisées ici (de 0,05 à 50 rad/s) n'ont aucun effet sur les chaînes polymères de l'échantillon non chargé.

Au contraire, le comportement en fréquence est très différent pour les échantillons renforcés. En effet, on observe que plus le système est renforcé, plus la variation en fréquence est importante, c'est-à-dire plus la contribution des modes de relaxation dans la fenêtre observée ($0,05 < \omega < 50$ rad/s) est importante. Le comportement des chaînes de polymères, et donc leur dynamique, est fortement modifié au sein des échantillons renforcés.

Ces résultats sont donc une manifestation directe d'un ralentissement de la dynamique des chaînes dans les échantillons renforcés, ce qui signifie qu'une partie de la matrice polymère rentre dans le régime proche de la transition vitreuse. Ce point est repris en détail au chapitre (5.3).

3.2.3 Principe de superposition temps-température

On cherche ici à vérifier le **principe d'équivalence temps-température** sur nos échantillons. Ce principe stipule que la variation du module viscoélastique en fonction de la fréquence à une température donnée est égale à celle mesurée à une autre température,

à condition de multiplier la fréquence par un facteur d'échelle constant. Ce principe est vérifié par les polymères dans le régime de WLF (entre T_g et $T_g + 100$ K).

Les variations du module élastique G' des échantillons renforcés mettent en évidence des temps de relaxation comparables à une seconde dans le système. De plus, l'analyse de la figure (3.7) (même expérience de variation de la fréquence de mesure pour deux températures différentes, de 25 et 80°C, pour un élastomère renforcé de noir N358 et réticulé à 2,5 pce) nous indique que la variation du module devient d'autant plus faible que la température est élevée.

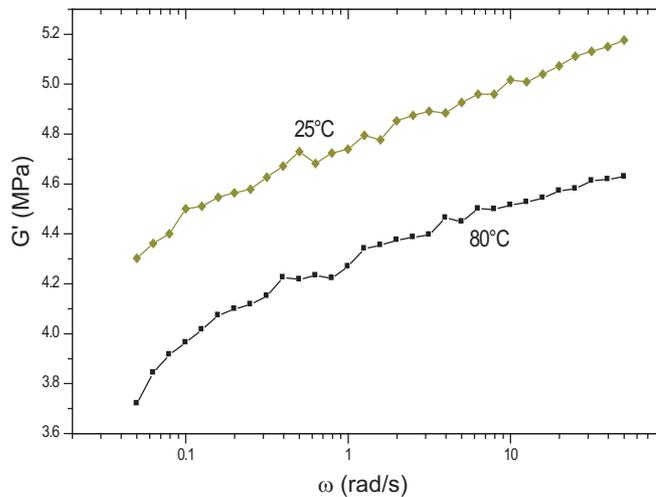


FIG. 3.7: Module G' mesuré dans le régime linéaire (amplitude 0,1%) de l'échantillon renforcé à 50 pce de N358, en fonction de la fréquence (de 0,05 à 50 rad/s) à : (◆) : 25°C et (■) : 80°C. Ces courbes sont tirées de la figure (3.6).

Pour vérifier ce principe, nous considérons les graphes de la figure (3.7), concernant le module G' mesuré dans le régime linéaire (à une amplitude de 0,1 %) de l'échantillon renforcé à 50 pce de N358, en fonction de la fréquence à 25 et 80°C. En multipliant la fréquence par un facteur d'échelle approprié, nous devrions, si le principe est applicable ici, obtenir une superposition des deux courbes. Sur la figure (3.8), nous avons translaté la courbe à 25°C par un facteur d'échelle en fréquence pour la superposer à celle effectuée à 80°C. On voit que cela ne fonctionne pas ici. Les deux courbes ne coïncident pas, leurs pentes sont différentes. Entre les valeurs de G' comprises entre 4,28 et 4,62, on note des variations de ω différentes :

- * variation de ω d'un facteur 6 à 25°C,
- * variation de ω d'un facteur 50 à 80°C.

De plus, la pente relevée à 25°C sur la figure (3.8) est plus forte que celle relevée à 80°C. La variation de G' en fréquence est plus faible à haute température qu'à basse température. Cela vient peut être du fait que l'on est plus loin de la température de transition vitreuse T_g à 80°C qu'à 25°C. Cette différence est certainement liée aux distributions des temps de relaxation qui sont différents à ces deux températures. On explique cela par le fait que nos systèmes ne sont pas des échantillons homogènes, avec

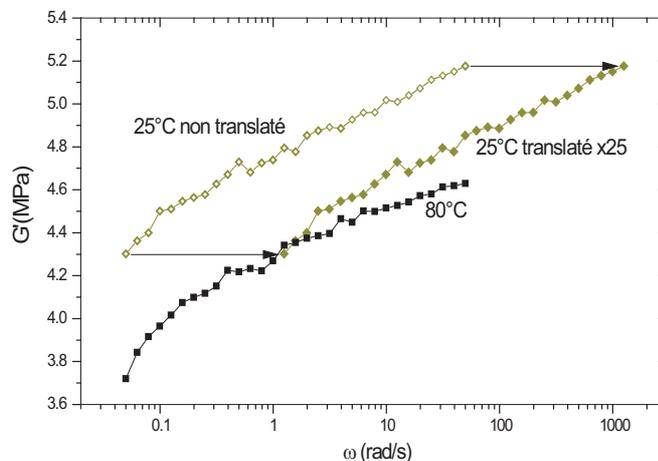


FIG. 3.8: Module G' mesuré dans le régime linéaire (amplitude 0,1 %) de l'échantillon renforcé à 50 pce de N358, en fonction de la fréquence (de 0,05 à 50 rad/s) à : (\diamond) : 25°C, température initiale; (\blacklozenge) : 25°C, température traduite et (\blacksquare) : 80°C. La courbe à 25°C est traduite par un facteur d'échelle en fréquence pour être superposée à celle effectuée à 80°C.

une seule température de transition vitreuse T_g , mais comportent au contraire toute une distribution de T_g . La présence des agrégats de noir de carbone rend donc la matrice élastomère fortement hétérogène dans ces matériaux.

3.2.4 Conclusions concernant les déformations dans le régime linéaire

Ces expériences de rhéométrie nous ont permis de caractériser de manière très précise les propriétés viscoélastiques de l'ensemble de nos échantillons, pour de faibles déformations, *i.e.* dans le régime linéaire de déformation, en fonction de différents paramètres : fraction en charges, taux de réticulation et température.

La conclusion importante tirée de ces expériences est la suivante : si les charges n'avaient pas d'effets sur la dynamique de la matrice polymère, ou si leur effet était simplement d'induire un décalage homogène de la température de transition vitreuse T_g dans la matrice, le principe de superposition temps-température serait vérifié. Ainsi, **les charges renforçantes de noir de carbone engendrent des hétérogénéités de la dynamique dans la matrice élastomère.**

3.3 Déformations à forte amplitude, dans le régime non linéaire

On caractérise ici le comportement mécanique de nos échantillons pour de fortes déformations (c'est-à-dire dans le régime non linéaire). Dans un premier temps, on étudie les cycles de contrainte-déformation, dont le protocole expérimental est rappelé au chapitre (2.8).

3.3.1 Cycles de contrainte-déformation

3.3.1.1 Influence du type de charges

On s'intéresse ici à l'influence du type de charges de noir de carbone sur les propriétés mécaniques des échantillons étudiés. On effectue des cycles de contrainte-déformation dans des conditions identiques (mêmes fréquence, élongation maximale et température) pour des élastomères renforcés de noirs N326, N358 et N772 (de mêmes densité de réticulation et fraction volumique en charges). Les cycles obtenus sont reportés sur la figure (3.9). Ces courbes nous indiquent que l'amplitude maximale de déformation est d'autant

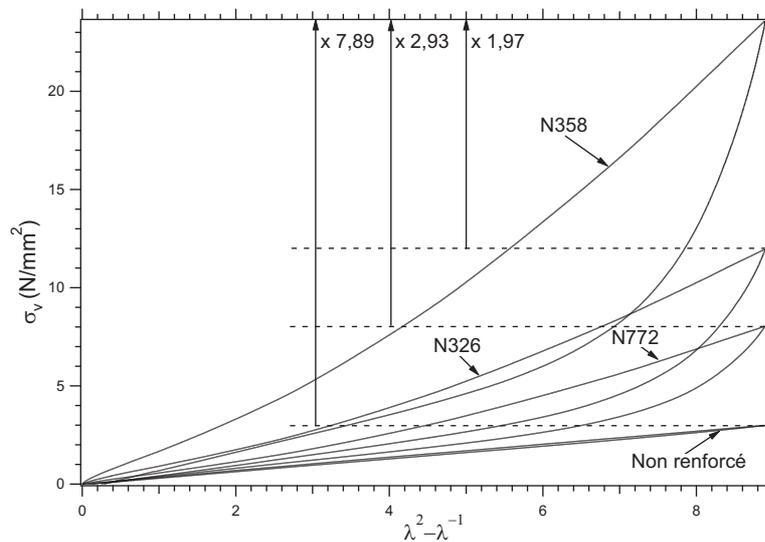


FIG. 3.9: Cycles de contrainte-déformation tracés en fonction de la nature des charges de noir de carbone. Les échantillons renforcés contiennent 50 pce de noir de carbone, et sont réticulés à 1,5 pce de soufre. Les cycles sont effectués à une vitesse de 1 mm/s jusqu'à $\lambda_{\max} = 3$, à $T = 25^\circ\text{C}$. σ_v est la contrainte vraie.

plus importante que le noir est plus renforçant. Ainsi, le noir N358 le plus renforçant a une amplitude supérieure au N326 qui a lui même une contrainte maximale plus grande que le noir non renforçant N772. L'échantillon non renforcé se situe bien en-dessous. Si on s'intéresse à l'hystérèse, on peut noter qu'elle est d'autant plus prononcée que le noir est plus renforçant, traduisant ainsi la propension d'un noir renforçant à dissiper beaucoup d'énergie sous forme de chaleur lors d'un cycle de contrainte-déformation. On peut noter que l'hystérèse d'un non chargé est presque nulle, si bien que la déformation aller se superpose quasiment au retour.

On a tenté de superposer ces courbes de traction en les multipliant par un facteur en ordonnée, soit un $\sigma_{v-\max}$, comme cela est représenté sur la figure (3.9). Les courbes résultantes sont tracées sur le graphe (3.10). L'étude de ces courbes nous indique que les cycles des échantillons renforcés par les trois noirs différents se superposent à peu près pour les allers, mais pas lors du retour à contrainte nulle. Un insert sur le graphe (3.10) montre le départ de ces cycles. On y voit la diminution du module à quelques

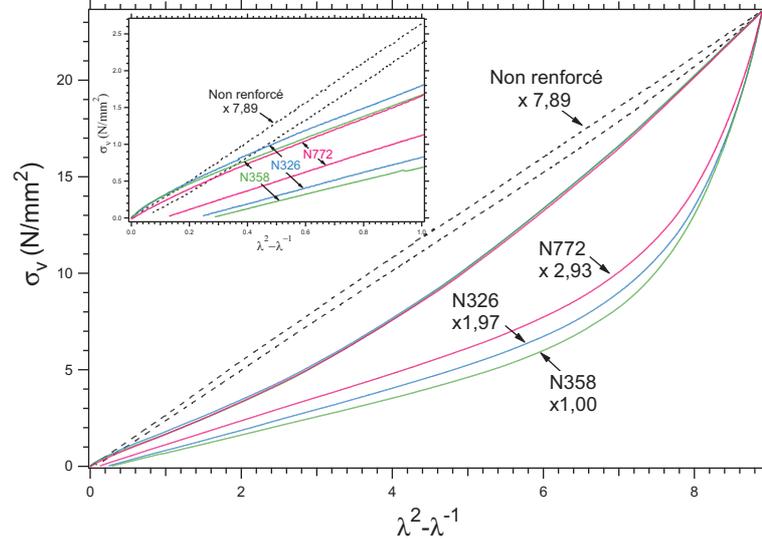


FIG. 3.10: Mêmes courbes que (3.9) normalisées par le $\sigma_{v-\max}$ du N358. Cycles de contrainte-déformation tracés en fonction de la nature des charges de noir de carbone. Les échantillons renforcés contiennent 50 pce de noir de carbone, et sont réticulés à 1,5 pce de soufre. Les cycles sont effectués à une vitesse de 1 mm/s jusqu'à $\lambda_{\max} = 3$, à $T = 25^\circ\text{C}$. σ_v est la contrainte vraie. On indique en insert un agrandissement du début des courbes.

% de déformation par rapport à sa valeur dans le régime linéaire : c'est l'effet PAYNE, expliqué dans la partie (1.3.1). Enfin, on voit qu'il subsiste une déformation résiduelle (appelée plasticité) mise en évidence lors du retour à contrainte nulle, qu'on étudiera plus en détail au chapitre (3.4).

On voit donc d'après les figures (3.9) et (3.10) que les comportements des échantillons renforcés sont très différents de l'échantillon non chargé, avec entre autre la présence d'une forte hystérèse, d'effet PAYNE et de plasticité.

3.3.1.2 Influence de la fraction en charges

On analyse ici l'influence de la fraction en charges de noir de carbone sur les propriétés mécaniques des échantillons étudiés. On effectue un cycle de contrainte-déformation pour un échantillon renforcé de noir N358 en variant le taux de charges pour un même taux de réticulation. Ces courbes sont visibles sur la figure (3.11). L'échantillon non renforcé est ajouté à titre de référence. De façon évidente, les échantillons présentent une contrainte maximale σ_v pour un même taux de déformation λ_{\max} d'autant plus importante que leurs fractions en charges est élevée. On a superposé les courbes de la figure (3.11) au maximum de déformation de l'échantillon renforcé à 50 pce de N358. Les résultats sont reportés sur la figure (3.12). Les multiplications effectuées pour tenter de superposer les courbes sont les suivantes :

- * 50 pce N358 : $\times 1$
- * 30 pce N358 : $\times 1,54$

* 15 pce N358 : $\times 4,35$

* non renforcé : $\times 7,33$

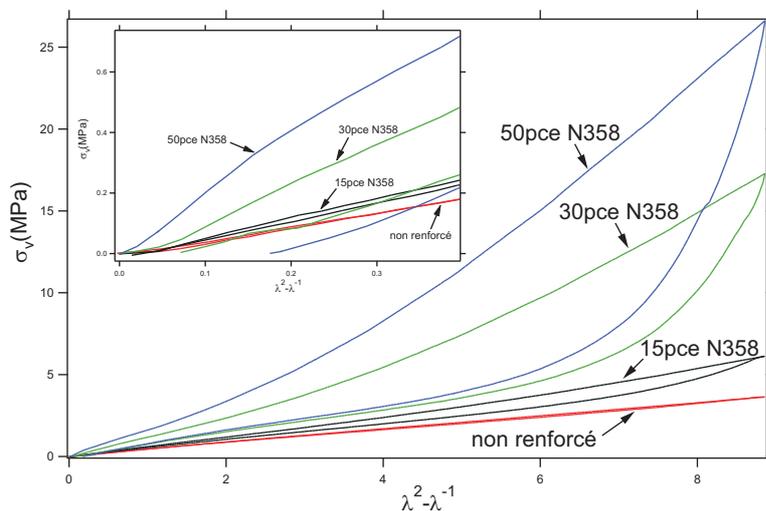


FIG. 3.11: Cycles de contrainte-déformation en fonction de la fraction en charges de noir de carbone. Les échantillons renforcés contiennent respectivement 15, 30 et 50 pce de noir de carbone N358, et sont réticulés à 1,5 pce de soufre. Les cycles sont effectués à une vitesse de 1 mm/s jusqu'à $\lambda_{\max} = 3$, à $T = 25^\circ\text{C}$. On indique en insert le début des courbes, mettant en évidence la déformation résiduelle après un cycle de contrainte-déformation. σ_v est la contrainte vraie.

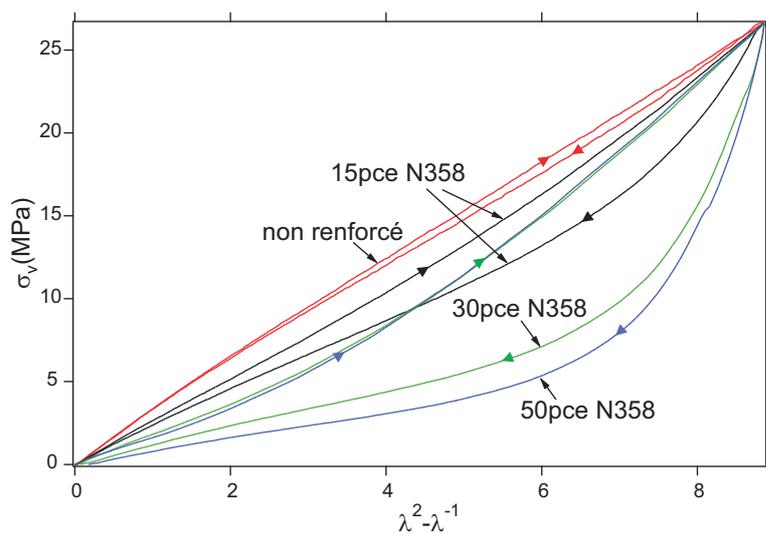


FIG. 3.12: Mêmes courbes que (3.11) normalisées par la contrainte $\sigma_{v-\max}$ du 50 pce de N358. Les échantillons renforcés contiennent respectivement 15, 30 et 50 pce de noir de carbone N358, et sont réticulés à 1,5 pce de soufre. Les cycles sont effectués à une vitesse de 1 mm/s jusqu'à $\lambda_{\max} = 3$, à $T = 25^\circ\text{C}$. σ_v est la contrainte vraie.

On note dans un premier temps que les courbes ne se superposent pas toutes à celle de l'échantillon le plus renforcé ; seul l'échantillon renforcé à 30 pce se superpose au 50 pce, mais uniquement à l'aller. Le retour met en évidence une hystérèse d'autant plus importante que l'échantillon présente un taux de charges élevé. L'échantillon faiblement renforcé (15 pce de N358) ne se superpose ni à l'aller, ni au retour, et présente une hystérèse beaucoup plus faible que les deux précédents. En fait, son comportement est intermédiaire entre celui d'un non renforcé et celui des échantillons plus concentrés. On peut observer via les valeurs de σ_v à faibles et fortes déformations que l'effet PAYNE augmente lorsque ϕ_{CB} augmente.

On note de plus que la plasticité suit la même variation que l'hystérèse : elle est d'autant plus importante à la suite d'un cycle de contrainte-déformation que l'échantillon est fortement renforcé en noir de carbone.

3.3.1.3 Influence du taux de réticulation

Les expériences réalisées lors des diverses études nous indiquent que les échantillons ont bien évidemment une contrainte σ_{\max} d'autant plus importante que leur taux de réticulation est élevé. Pour illustrer ce point, on représente sur la figure (3.13) des cycles de contrainte-déformation effectués pour des échantillons renforcés à 50 pce de noir de carbone N358 avec différents taux de réticulation. On a superposé les courbes de la figure

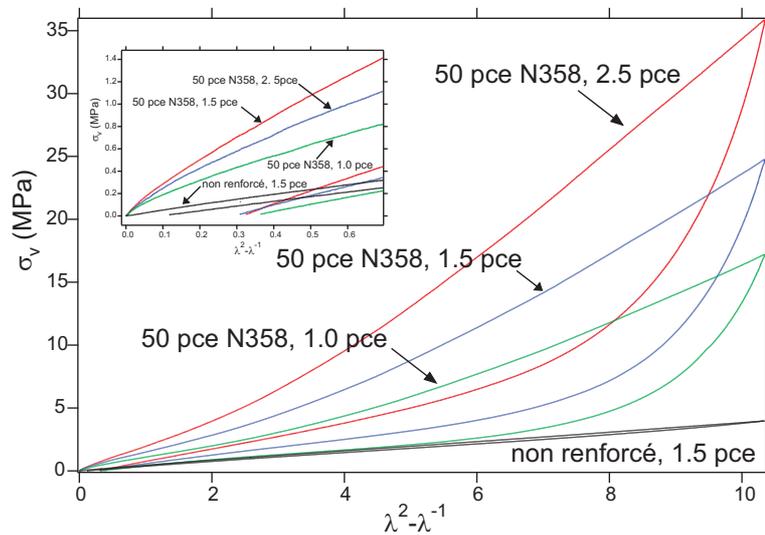


FIG. 3.13: Cycle de contrainte-déformation en fonction du taux de réticulation pour des échantillons renforcés à 50 pce de N358. Les échantillons renforcés contiennent respectivement 2,5, 1,5 et 1,0 pce de soufre. Les cycles sont effectués à une vitesse de 0,1 mm/s jusqu'à $\lambda_{\max} = 3,5$ à $T = 25^\circ\text{C}$. σ_v est la contrainte vraie.

(3.13) au maximum de déformation de l'échantillon réticulé à 2,5 pce. Les résultats sont reportés sur la figure (3.14). Les multiplications effectuées pour superposer les courbes sont les suivantes :

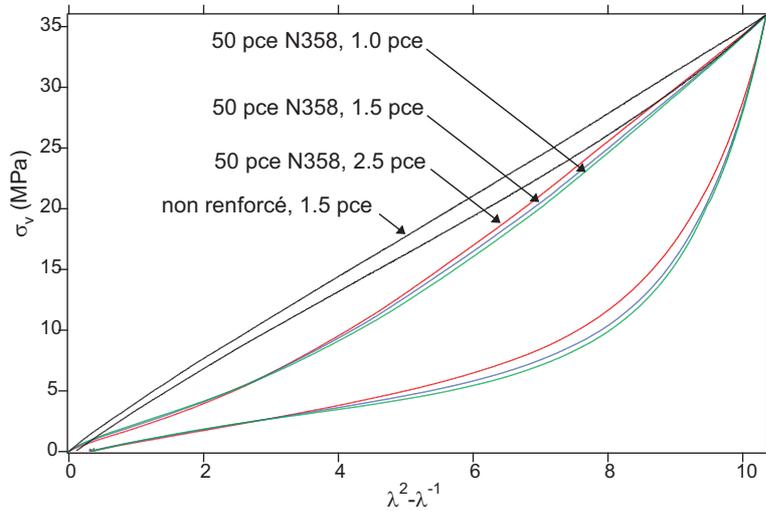


FIG. 3.14: Mêmes courbes que (3.13) normalisées par le $\sigma_{v\text{-max}}$ du 2,5 pce. Les échantillons renforcés contiennent respectivement 2,5, 1,5 et 1,0 pce de soufre. Les cycles sont effectués à une vitesse de 0,1 mm/s jusqu'à $\lambda_{\text{max}} = 3,5$ à $T = 25^\circ\text{C}$. σ_v est la contrainte vraie.

- * 2,5 pce : $\times 1$
- * 1,5 pce : $\times 1,45$
- * 1,0 pce : $\times 2,09$
- * non renforcé : $\times 9,06$

On observe que les courbes ne se superposent ni à l'aller, ni au retour. La différence d'hystérèse n'est pas aussi marquée que sur les cycles correspondant à différents noirs de carbone ou fractions en charges. On met en évidence une hystérèse légèrement plus importante lorsque l'échantillon est faiblement réticulé.

De plus, les différences de taux de réticulation ne changent pas l'allure des courbes (voir figure (3.14)), contrairement aux différences de taux de charge (voir figure (3.12)).

Intéressons-nous à présent aux écarts de contraintes mesurés pour une même déformation entre des échantillons contenant différents noirs de carbone, différents taux de charge ou différents taux de réticulation.

En ce qui concerne le taux de charge, on met en évidence un facteur 4,3 entre un échantillon renforcé à 15 pce et un chargé à 50 pce, alors qu'il n'y a qu'un facteur 2 entre l'échantillon réticulé à 1,0 pce et celui à 2,5 pce. Cela nous donne un rapport de 0,8 concernant la réticulation et de 1,3 pour la fraction en charges. On en déduit que les différences de réticulation sont moins importantes que les différences de taux de charge (en ce qui concerne la réponse de l'échantillon lors d'un cycle de contrainte-déformation à cette variation de composition).

En outre, de fortes différences sont mises en évidence au niveau de la réponse mécanique des échantillons, concernant la nature des agrégats de noir de carbone utilisés pour renforcer les élastomères. On met en évidence un écart d'un facteur 3 entre le polymère chargé de N772 et celui renforcé de N358. Cette différence est très importante,

et se situe entre celle concernant le taux de réticulation et celle liée au taux de charge.

Dans cette partie, nous avons relevé des comportements mécaniques au sein des échantillons étudiés fortement dépendants de leurs types (N326, N358 et N772) et taux (15, 30 et 50 pce) de charges renforçantes, mais également de leur taux de réticulation (1,0, 1,5 et 2,5 pce en soufre). Voyons à présent quel est l'effet de la température sur les cycles de contrainte-déformation des échantillons.

3.3.1.4 Influence de la température

On s'intéresse à présent à l'influence de la température sur les cycles de contrainte-déformation effectués sur nos échantillons. On réalise des cycles à quatre températures différentes, représentés sur la figure (3.15). On voit que l'amplitude maximale de dé-

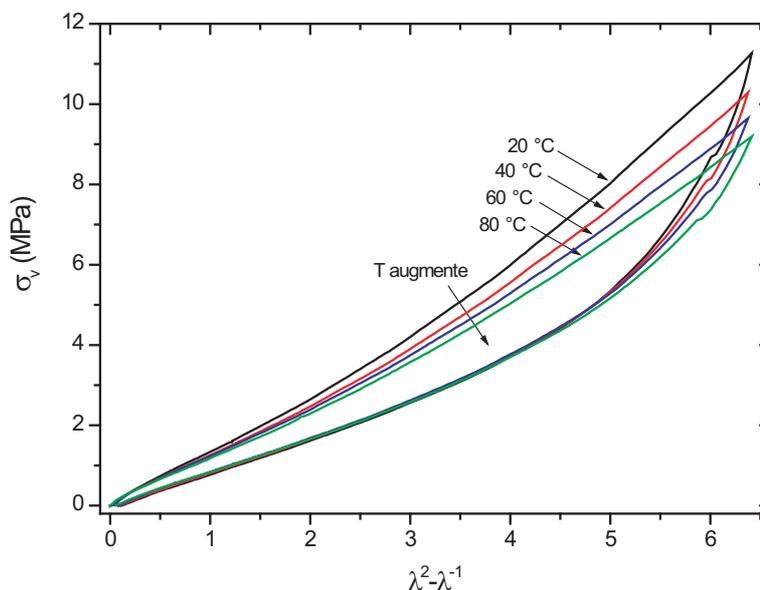


FIG. 3.15: Cycles de contrainte-déformation en fonction de la température. Les échantillons sont renforcés à 50 pce de N326, réticulés à 2,5 pce de soufre. Les cycles sont effectués à une vitesse de 1 mm/s jusqu'à $\lambda_{\max} = 2,7$. σ_v est la contrainte vraie.

formation (le λ_{\max}) est d'autant plus faible que la température de mesure est élevée. Cette tendance est confirmée par d'autres expériences similaires effectuées sur différents échantillons. Comparons les variations en température mesurées ici à forte déformation avec celles relevées dans le régime linéaire (mesures de module élastique). En ce qui concerne les variations de G' dans le régime linéaire, tracées sur la figure (3.4), on note que G' varie de 2,8 à 4 MPa entre 20 et 80°C, soit un écart de 30 %. Sur la figure (3.15), à forte amplitude de déformation, on relève un écart de 25 % entre ces deux mêmes températures. La variation en température est donc moins importante à forte amplitude de déformation.

On pense que les mécanismes physiques responsables de ce comportement en température sont :

- * la **cassure des ponts vitreux** qui augmente avec la température,
- * la **réorganisation des agrégats de noir de carbone**.

Pour les grandes déformations, on pense que le système tend à s'éloigner de sa température de transition vitreuse T_g , en raison d'un nombre de ponts vitreux plus faible que dans le régime linéaire, résultant des cassures de ces derniers sous l'action de contraintes mécaniques plus importantes à forte amplitude.

3.3.2 Relaxation et effet mémoire

On a vu au chapitre (3.2) qu'il existe des modes de relaxation à des échelles de temps de 0,1 à 100 sec typiquement (fenêtre en fréquence mesurée en rhéologie, voir la figure (3.6)). Dans les expériences de mécanique effectuées ici, on n'est donc sûrement pas à l'équilibre, et les résultats doivent dépendre fortement de la vitesse de déformation et des intervalles de temps considérés. On montre dans ce qui suit différentes manifestations de relaxations lentes [127] consécutives à diverses déformations des échantillons dans le régime non linéaire.

3.3.2.1 Influence de la vitesse d'étirement

Cette partie est consacrée à l'effet de la vitesse d'étirement sur les cycles de contrainte-déformation. On effectue cette expérience sur un échantillon renforcé de noir de carbone

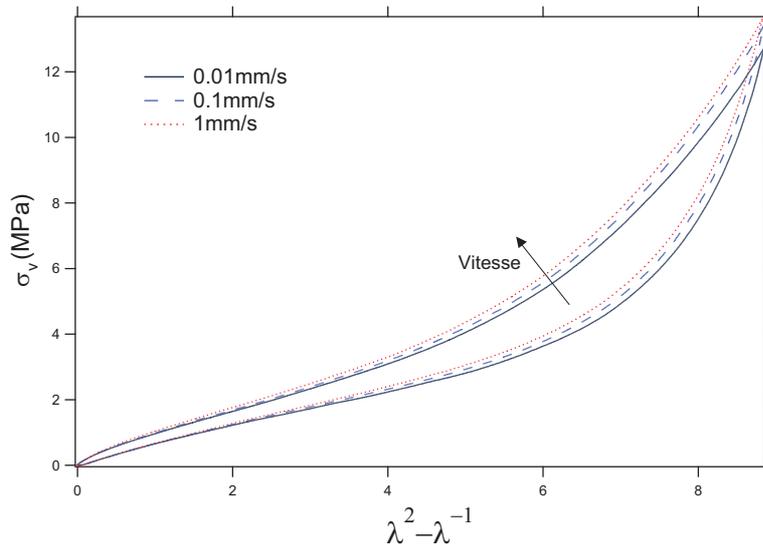


FIG. 3.16: Cycles de contrainte-déformation en fonction de la vitesse d'étirement. Les échantillons sont renforcés à 50 pce de N326, réticulés à 1,5 pce de soufre. Les cycles sont effectués à température ambiante jusqu'à $\lambda_{\max} = 3,0$. L'échantillon est pré-cyclé 10 fois à $\lambda_{\max} = 3,0$, 1 mm/s pour s'affranchir de l'effet MULLINS. Ils sont prélevés sur la même éprouvette et effectués dans l'ordre croissant des vitesses de déformation. σ_v est la contrainte vraie.

N326 à trois vitesses croissantes de 0,01, 0,1 et 1 mm/s. L'échantillon est préalablement cyclé à dix reprises pour s'affranchir de l'effet MULLINS. Les courbes correspondantes sont reportées sur le graphe (3.16). On met en évidence une contrainte maximale d'autant plus importante que la vitesse de déformation est grande. Cette expérience a été effectuée sur plusieurs échantillons : les résultats vont tous dans ce sens. Ceci s'explique par la présence de mécanismes de relaxation dans la gamme de temps de 0,1 sec à 100 sec. C'est cohérent avec la variation en fréquence du module élastique (voir figure (3.8)). Ce mécanisme est schématisé sur la figure (3.17).

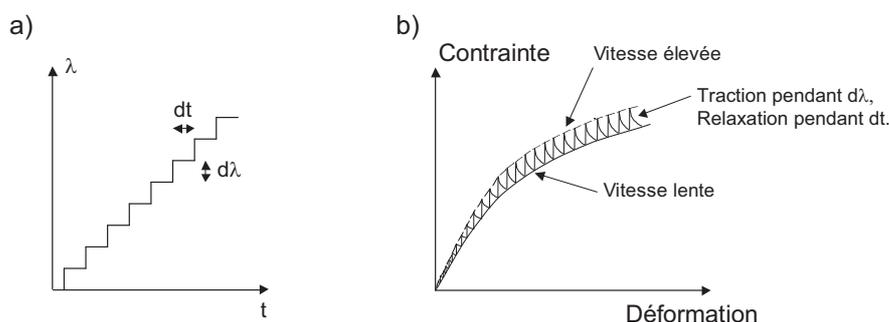


FIG. 3.17: Explication de l'influence de la vitesse d'étirement sur la réponse mécanique d'un élastomère renforcé. (a) Schéma de la traction engendrée par le moteur pas à pas ; (b) Représentation de l'étirement ressenti par l'échantillon. On indique la relaxation durant dt entre deux pas $d\lambda$ du moteur (illustrée par la courbe à vitesse lente sur la figure).

On interprète cette relaxation par des mécanismes physiques de cassure et rupture de ponts vitreux, et de réorganisations d'agrégats de noir de carbone. En effet, en diminuant la vitesse de déformation, on augmente les temps de relaxation permettant aux ponts vitreux de casser et aux agrégats de se réorganiser. Est-ce que ces deux mécanismes sont couplés? On pense que oui [127]. En effet, lorsqu'un pont vitreux casse, cela engendre une réorganisation des agrégats impliquant des temps de relaxation de l'ordre de quelques secondes dans le système, que l'on peut atteindre seulement à vitesse très lente. Cela explique donc les différences de comportement observées pour des vitesses différentes. Ce point est détaillé au chapitre (5.5).

3.3.2.2 Relaxation de la contrainte sous forte déformation

On met l'accent dans cette partie sur la relaxation de la contrainte à déformation fixée, non pas à contrainte nulle mais à la suite d'une traction jusqu'à une déformation (un λ_{\max}) imposée. De telles relaxations ont notamment été étudiées par THIRION, CHASSET, FERRY et PINCUS dès les années 1960 [26, 45, 106, 172, 173, 217, 218, 219].

Influence de la température. Nous avons effectué des expériences de traction jusqu'à une élongation $\lambda_{\max} = 3$, puis relaxation à élongation fixée pour différentes températures, respectivement de 20, 40, 60 et 80°C. On montre sur la figure (3.18) une série d'expériences réalisées sur un échantillon renforcé à 50 pce de N358, réticulé à 1,5 pce en

soufre. Pour s'affranchir de l'effet MULLINS, un échantillon différent est utilisé à chaque température. Nous remarquons dans un premier temps que l'échantillon présente une

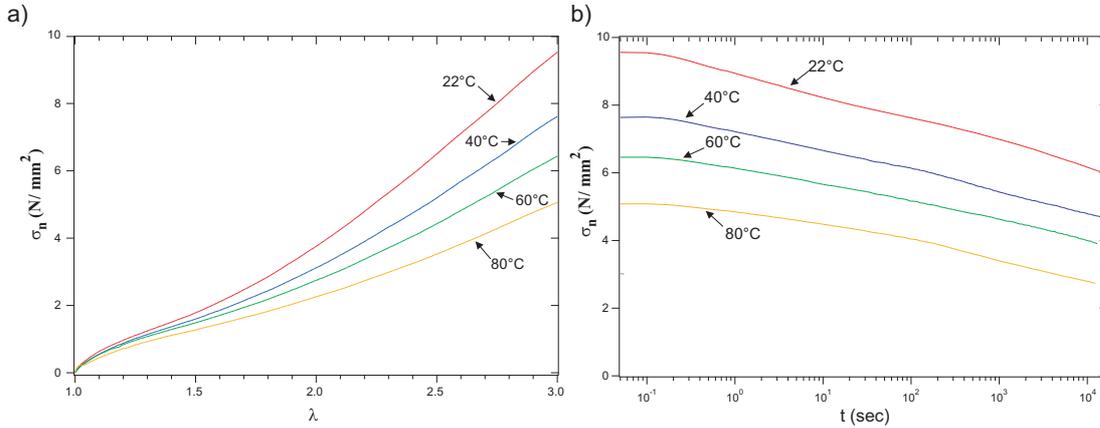


FIG. 3.18: Relaxation de la force à la suite d'une traction à $\lambda_{\max} = 3$ pour un échantillon renforcé à 50 pce de N358 et réticulé à 1,0 pce, en fonction de la température. (a) Tractions et (b) Relaxations à déformation fixée ($\lambda_{\max} = 3$). σ_n est la contrainte nominale.

contrainte maximale (valeur de σ_n à $\lambda = 3$ visible sur la courbe (3.18)) d'autant plus importante que la température est faible. Ces différences sont assez conséquentes, puisque la valeur de la contrainte mesurée pour $\lambda_{\max} = 3$ est presque deux fois plus importante à 20°C qu'à 80°C.

Par ailleurs, la relaxation de la contrainte à la suite de la déformation ne semble pas dépendre de manière significative de la température. En effet, les relaxations observées pour différentes températures suivent toutes le même profil de décroissance (les courbes de relaxation aux 4 températures sont quasiment parallèles et ce sur plus de cinq ordres de grandeur en temps, de $t \approx 10^{-1}$ sec à plus de 10^4 sec).

Nous mettons en évidence des **relaxations de nature fortement non exponentielles**. En effet, les tentatives effectuées pour ajuster ces courbes par une fonction exponentielle décroissante du premier ordre (de la forme $A + B \exp(-t/\tau)$) ou bien du second ordre ($A + B_1 \exp(-t/\tau_1) + B_2 \exp(-t/\tau_2)$) ne sont pas concluantes. On représente sur la figure (3.19) les ajustements effectués pour un échantillon renforcé à 50 pce de noir N358, relaxant à déformation imposée, à la suite d'une déformation effectuée à 0,1 mm/s jusqu'à $\epsilon = 200\%$ (soit un $\lambda_{\max} = 3$). L'ajustement effectué à l'ordre trois ($A + B_1 \exp(-t/\tau_1) + B_2 \exp(-t/\tau_2) + B_3 \exp(-t/\tau_3)$) reproduit assez bien la courbe de relaxation de l'échantillon étudié, avec cependant une légère déviation aux temps longs. On obtient avec ce modèle les paramètres d'ajustement suivants (trois temps τ et trois amplitudes B) :

- * $\tau_1 = 5$ sec et $B_1 = 0,27$,
- * $\tau_2 = 70$ sec et $B_2 = 0,37$,
- * $\tau_3 = 1200$ sec et $B_3 = 0,46$.

Ces paramètres nous donnent des indications concernant les temps de relaxation exis-

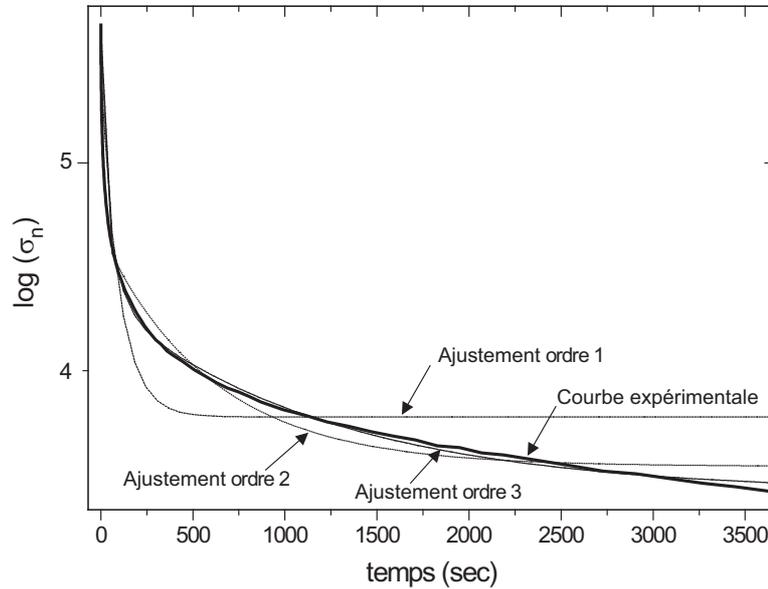


FIG. 3.19: Essais d'ajustements des courbes de relaxation à déformation imposée. Échantillon renforcé à 50 pce de N358, réticulé à 1,5 pce de soufre. Température ambiante, vitesse de déformation de 0,1 mm/s, amplitude maximale de déformation de 200 %. σ_n est la contrainte nominale.

tant au sein des échantillons. On voit ainsi que les mécanismes de relaxation ont une distribution de temps très large, de plus de trois ordres de grandeur.

On peut interpréter ces résultats en considérant que l'échantillon présente dans un premier temps des relaxations rapides, indiquant des réorganisations au sein du système de quelques secondes, puis des réorganisations faisant intervenir des processus de l'ordre de la minute, pour enfin relaxer sur des échelles de temps beaucoup plus longues, de plusieurs minutes à plusieurs heures. Il n'est pas exclu que des temps de relaxation beaucoup plus longs s'ajoutent à ces trois premiers temps. En effet, les paramètres B_1 , B_2 et B_3 sont de plus en plus grands, indiquant qu'une partie importante de la relaxation s'effectue pour des temps assez longs.

Influence de l'amplitude de déformation. Nous avons fait varier le λ_{\max} , avec des élongations maximales égales à 100, 200 et 300 % de la longueur initiale des échantillons (correspondant à $\lambda_{\max} = 2, 3$ et 4). Nous montrons les résultats de telles expériences sur le graphe (3.20), pour un échantillon renforcé à 50 pce de N358 et réticulé à 1,5 pce en soufre. Nous mettons en évidence une relaxation de la contrainte d'autant plus importante que l'amplitude maximale de déformation est élevée. D'une manière générale, les temps de relaxation mis en évidence dans cette partie sont très longs. On a une loi de relaxation en $\log(t)$ qui s'étale sur plus de quatre ordres de grandeur, identique à ce qui est observé lors des phénomènes de vieillissement [146].

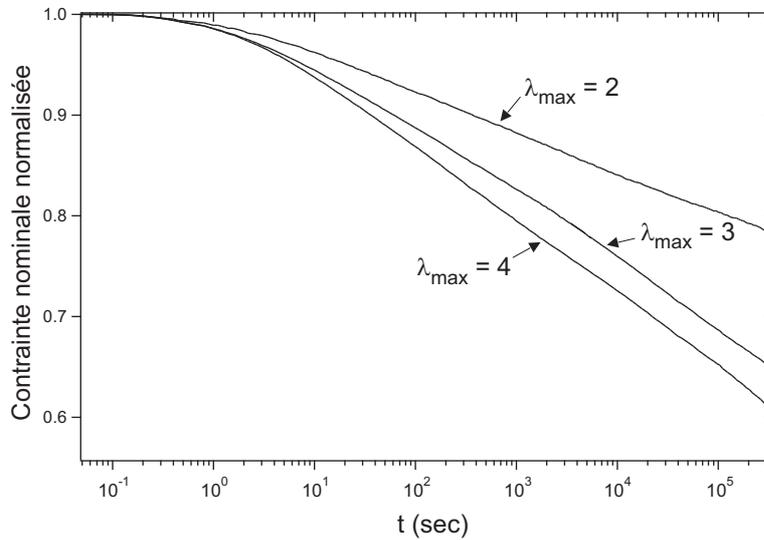


FIG. 3.20: Relaxation de la contrainte nominale normalisée ($\sigma_n(t)/\sigma_n(0)$) en fonction de l'amplitude maximale de la traction ($\lambda_{\max} = 2, 3$ et 4) à température ambiante pour un échantillon renforcé à 50 pce de N358 et réticulé à 1,5 pce en soufre.

Influence de la nature du noir de carbone. Nous avons voulu caractériser la relaxation de la contrainte à la suite d'une même déformation jusqu'à un λ_{\max} identique égal à deux pour des échantillons qui ne diffèrent que par la nature de la charge renforçante. Nous avons donc effectué la même série d'expériences que ci-dessus pour des systèmes renforcés à 50 pce de noirs N326, N358 et N772, tous réticulés à 1,5 pce en soufre. L'échantillon non renforcé est étudié dans les mêmes conditions à titre de référence. Les courbes correspondantes sont reportées sur la figure (3.21).

On remarque dans un premier temps que l'ensemble des échantillons renforcés relaxent beaucoup plus rapidement et avec une amplitude bien plus importante que l'échantillon non chargé, et ce d'autant plus que l'échantillon est fortement renforçant. Ainsi, l'élastomère renforcé de N772 voit une diminution moindre de sa force que celui chargé de N326, et encore moindre que le N358. De plus, la relaxation est également plus importante pour les systèmes les plus renforcés, comme le montre la diminution de la force du 30 pce de N358 plus faible que son homologue contenant 50 pce du même noir. Le paramètre qui a le plus d'effet est la fraction volumique de charges.

Cependant, le fait que l'échantillon non chargé relaxe également, comme les échantillons chargés, est surprenant. On interprète cela par le fait que l'échantillon non chargé contient quand même une faible fraction de noir de carbone (de l'ordre de 1 %). Cette dernière doit provoquer l'existence de ponts vitreux, en nombre assez faibles, mais responsables de l'allure de la courbe de relaxation observée.

Une étude détaillée des mécanismes de relaxation sous forte déformation sera effectuée au chapitre (5.5). On considère au chapitre (5.5) l'ensemble des mécanismes susceptibles d'expliquer les relaxations mises en évidence au sein de nos échantillons

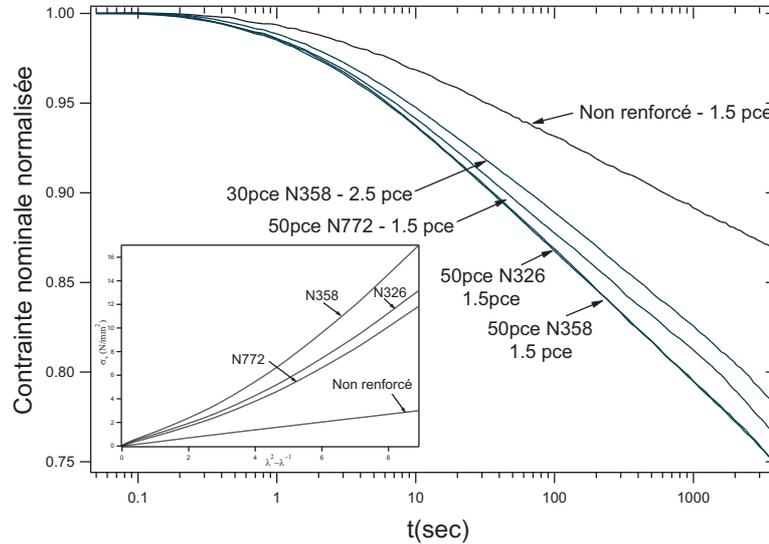


FIG. 3.21: Relaxation de la contrainte nominale normalisée ($\sigma_n(t)/\sigma_n(0)$) en fonction de la nature du noir de carbone à température ambiante pour des échantillons réticulés à 1,5 pce en soufre. Le λ_{\max} est de 3, la vitesse de déformation de 0,1 mm/s.

de polymères renforcés, en s'appuyant particulièrement sur le mécanisme de cassure de ponts vitreux [126, 127].

3.3.2.3 Effet MULLINS

Mise en évidence. L'effet MULLINS, qui a fait l'étude de nombreux travaux dans le passé avec notamment ceux de MULLINS lui-même [155, 156, 159] et dont la théorie est expliquée en détails au chapitre (1.3.2), est mis en évidence dans cette partie sur nos systèmes. On observe ainsi le phénomène de « ramollissement de contrainte » identifié lors de cycles successifs effectués sur un même échantillon après un premier cycle de déformation. On représente sur la figure (3.22) un échantillon cyclé plusieurs fois dans les mêmes conditions. Les cycles postérieurs au premier, de plus faibles amplitudes que ce dernier, constituent la signature de l'effet MULLINS. D'une manière générale, l'analyse de l'ensemble de ces graphes nous montre un ramollissement de contrainte très important entre le premier et le deuxième cycle de contrainte-déformation. Ensuite, les cycles supplémentaires n'apportent pas un si grand abaissement de contrainte, si bien qu'on observe une quasi superposition des courbes à partir de la quatrième déformation.

Nous cherchons à caractériser de quels paramètres dépend l'effet MULLINS, et en particulier de voir s'il est recouvrable par des traitements thermiques appropriés.

Effet de traitements thermiques sur la recouvrance de l'effet MULLINS. Nous avons cyclé nos échantillons comme cela est représenté sur la figure (3.22), puis soumis ces derniers à des rampes en température d'une quinzaine de minutes.

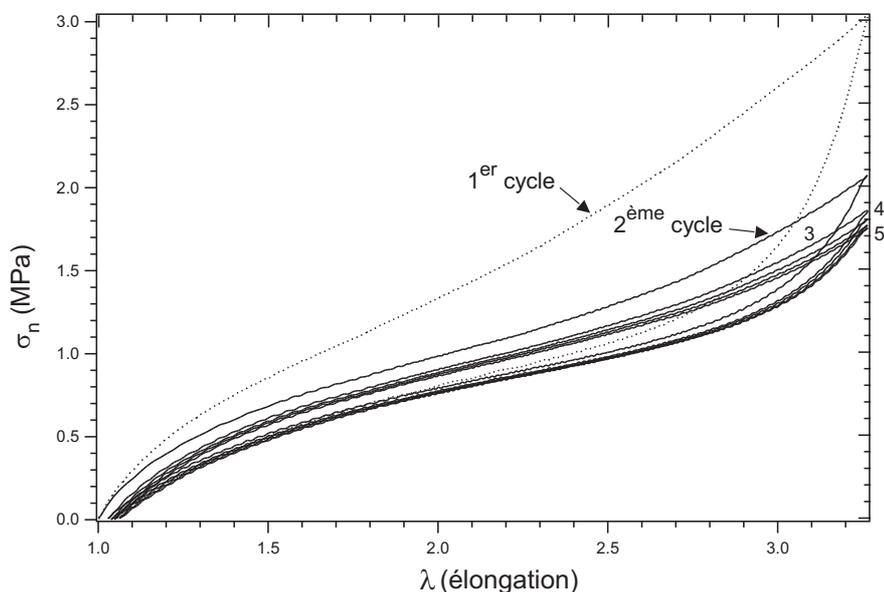


FIG. 3.22: Cycles successifs de contrainte-déformation de l'échantillon renforcé à 30 pce de N326, réticulé à 2,5 pce en soufre. Les cycles sont effectués à température ambiante et à la vitesse de 1 mm/s. L'effet MULLINS se caractérise par une amplitude maximale de déformation plus importante lors du premier cycle par rapport aux cycles suivants. σ_n est la contrainte nominale.

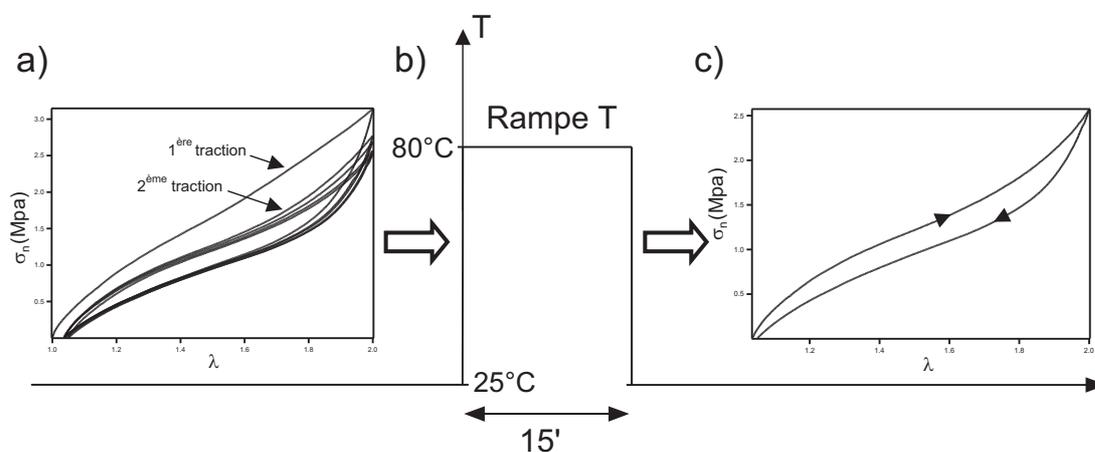


FIG. 3.23: Principe de l'expérience de rampe en température effectuée pour vérifier l'effet de traitements thermiques sur l'effet MULLINS. (a) Premiers cycles successifs mettant en évidence un ramollissement de contraintes; (b) Rampe en température de 15' à 80°C; (c) Cycle effectué après la rampe.

Le but de tels traitements thermiques est d'augmenter la dynamique du système et ainsi de favoriser la relaxation des contraintes subies lors des tractions initiales. Le principe de cette expérience est représenté sur la figure (3.23). Cette étude est réalisée pour l'échantillon renforcé à 50 pce de N326 et 1,5 pce de soufre (représenté sur le graphe

(3.24-a)), pour celui chargé à 50 pce de N358 et 1,5 pce de soufre (graphe (3.24-b)), et pour l'échantillon renforcé à 50 pce de N772 et 1,5 pce de soufre (graphe (3.25-a)). À

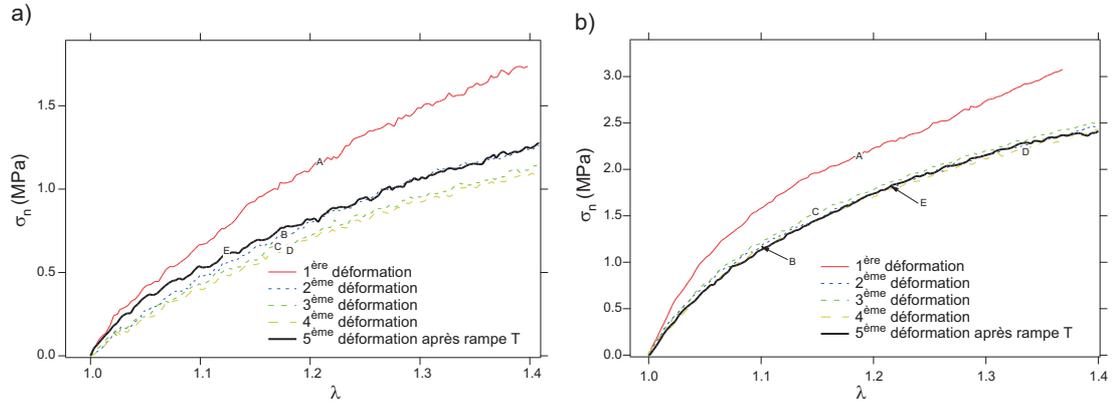


FIG. 3.24: Étude en température de la recouvrance de l'effet MULLINS pour l'échantillon renforcé à : (a) 50 pce de N326 et (b) 50 pce de N358, réticulés à 1,5 pce en soufre. Les échantillons sont déformés jusqu'à $\lambda_{\max}=3,5$ à une vitesse de déformation de 0,1 mm/s. (A) 1^{ère} déformation; (B) 2^{ème} déformation; (C) 3^{ème} déformation; (D) 4^{ème} déformation; (E) 5^{ème} déformation après 1 rampe en température de 15' à 80°C. σ_n est la contrainte nominale.

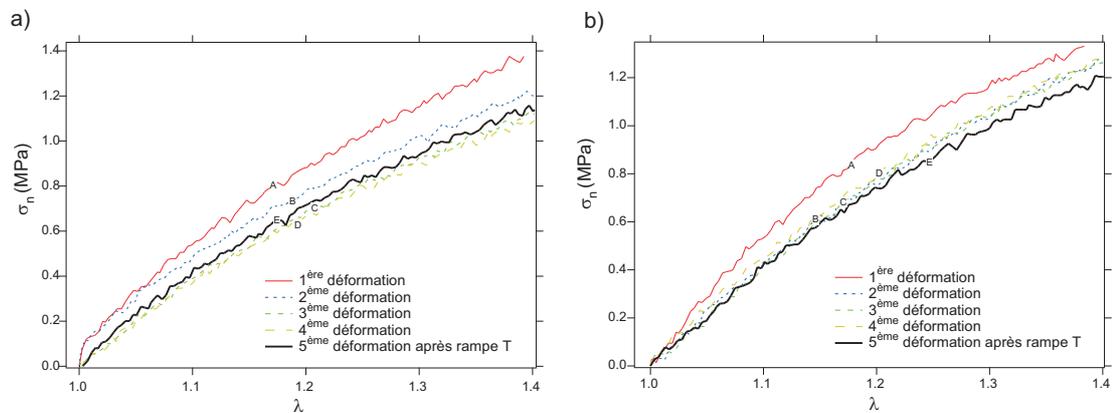


FIG. 3.25: Étude en température de la recouvrance de l'effet MULLINS pour l'échantillon : (a) renforcé à 50 pce de N772 et (b) non renforcé, réticulés à 1,5 pce en soufre. Les échantillons sont déformés jusqu'à $\lambda_{\max}=3,5$ à une vitesse de déformation de 0,1 mm/s. (A) 1^{ère} déformation; (B) 2^{ème} déformation; (C) 3^{ème} déformation; (D) 4^{ème} déformation; (E) 5^{ème} déformation après 1 rampe en température de 15' à 80°C. σ_n est la contrainte nominale.

titre de référence, on montre la même étude réalisée pour un échantillon non renforcé, sur la figure (3.25-b).

On note une légère remontée de la contrainte sous déformation lorsque les échantillons sont soumis à de telles rampes de température. Cela est notamment visible pour l'échantillon renforcé de noir N326, où la cinquième déformation après traitement ther-

mique présente une valeur de contrainte à faible déformation entre celle de la première et de la deuxième déformation, pour se superposer pratiquement à la deuxième déformation aux fortes elongations. L'effet est plus faible pour les autres échantillons, et quasiment inexistant pour le non renforcé. De plus, on ne retrouve pas le module initial, *i.e.* la même courbe de contrainte-déformation que l'échantillon vierge de toute sollicitations mécaniques.

Une interprétation de ce phénomène est donnée au chapitre (4.3.6.2). Nous verrons par l'intermédiaire d'une étude de l'effet MULLINS réalisée en couplant des expériences de mécanique avec des mesures de diffusion de rayons X aux petits angles, qu'on peut expliquer en partie cette remontée de la valeur de la contrainte sous déformation par une réorganisation des agrégats de noir de carbone.

Effet MULLINS sur des échantillons préalablement déformés puis relaxés un temps très long. Nous avons effectué des études complémentaires sur des échantillons déformés un très grand nombre de fois (plusieurs milliers de cycles à une forte amplitude maximale de déformation : $\lambda_{\max} = 3,5$), laissés au repos un temps très long à la suite de ces déformations, d'environ trois ans. On représente sur la figure (3.26) les différentes

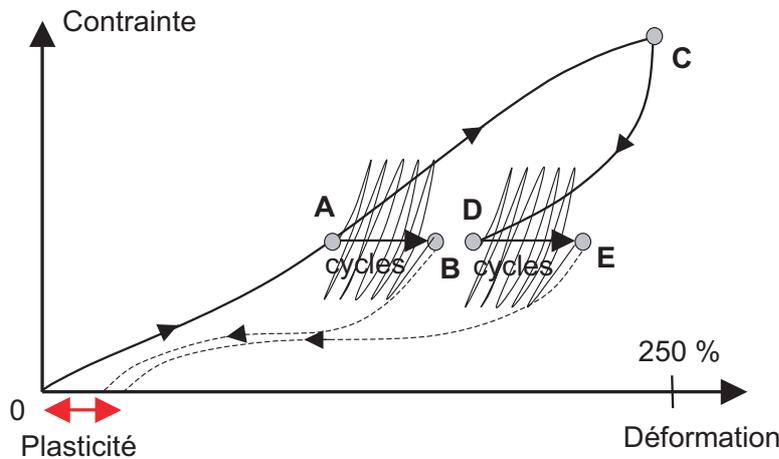


FIG. 3.26: Schéma représentatif des différentes déformations effectuées pour induire une « fatigue mécanique » conséquente au sein des élastomères renforcés ou non. Les échantillons sont cyclés plusieurs milliers de fois entre les points **A** et **B** d'une part, et **D** et **E** d'autre part. On indique la plasticité lors du retour à contrainte nulle. Expériences réalisées au centre de recherche MICHELIN de LADOUX, à température ambiante et vitesse de déformation de 1 mm/s.

déformations effectuées :

- * le point **B** correspond à un échantillon déformé jusqu'à **A**, cyclé un très grand nombre de fois à contrainte moyenne imposée, et enfin ramené à contrainte nulle.
- * le point **C** correspond à un échantillon déformé jusqu'à **C**, soit 250 % (ou $\lambda = 3,5$), puis ramené à contrainte nulle. C'est en quelque sorte un simple cycle de contrainte-déformation.

* le point **E** correspond à un échantillon déformé jusqu'à **C**, ramené en **D**, cyclé de **D** à **E** un très grand nombre de fois à contrainte moyenne imposée, et enfin ramené à contrainte nulle.

L'idée de notre démarche est de vérifier si l'échantillon a conservé un effet mémoire de son historique de déformation et notamment de voir comment il se comporte sous l'effet de cycles multiples, avec la présence ou non d'un effet MULLINS plus ou moins prononcé, à comparer avec un échantillon vierge de toute sollicitations. On trace sur la figure (3.27) cinq cycles effectués trois années plus tard.

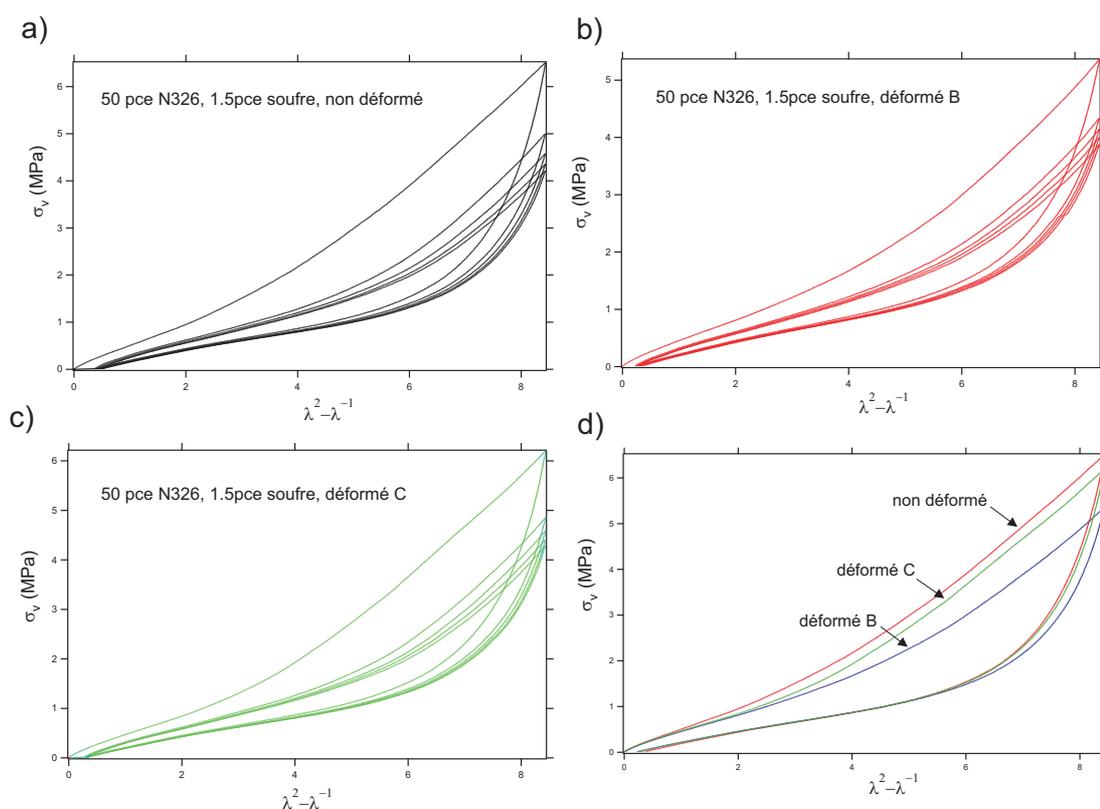


FIG. 3.27: Effet MULLINS pour un échantillon renforcé à 50 pce de N326, 1,5 pce en soufre, en fonction des déformations subies trois ans plus tôt. (a) Échantillon non déformé; (b) Échantillon déformé à l'état **B**, puis laissé 3 ans au repos; (c) Échantillon déformé à l'état **C**, puis laissé 3 ans au repos; (d) Superposition des premiers cycles de (a), (b) et (c).

L'analyse des courbes de la figure (3.27) nous permet d'affirmer que, même pour un échantillon relaxé trois ans à la suite de très nombreuses déformations de forte amplitude, l'effet MULLINS demeure présent et est assez prononcé. De plus, la courbe (3.27-d) nous indique que l'échantillon conserve en mémoire l'historique de déformation qu'il a subit. Ainsi, le cycle de l'échantillon nouvellement déformé est de plus forte amplitude que celui de l'échantillon déformé une seule fois en étant passé par le point **C**. Enfin, l'échantillon ayant subit de nombreuses déformations de l'état **A** à l'état **B**

présente une valeur de contrainte bien plus faible que ces deux derniers. Ainsi, l'effet MULLINS est plus atténué dans l'échantillon **B** que dans le **C**.

L'ensemble de ces résultats indique que l'échantillon n'a pas retrouvé son comportement initial (celui qu'il avait avant toute sollicitation), et ce même après un temps très long. Autrement dit, les déformations subies à l'échelle microscopique ne sont pas totalement recouvrables ; une partie de ces déformations semble être de nature irréversible.

3.3.2.4 Influence de la vitesse d'étirement du premier cycle

La rupture d'un pont vitreux, par exemple lors de la traction d'un échantillon, n'est pas un phénomène instantané. En effet, la cassure (ou fusion) des ponts vitreux est un phénomène nécessitant des temps assez longs, qui de plus se produit de manière aléatoire. La dynamique de déformation de nos systèmes a donc une influence considérable en ce qui concerne la cassure de ces ponts vitreux. On a déjà vu dans les parties précédentes que des cycles effectués à vitesse lente présentent des valeurs de forces plus faibles qu'à vitesse plus rapide (partie 3.3.2.1), différences que l'on a interprété en terme de temps laissé au système pour casser les ponts vitreux et réorganiser son réseau de charges. Allons un peu plus loin dans cette étude, en voyant comment évolue le système à la suite de déformations identiques, mais pour des vitesses très différentes.

On étudie donc dans cette partie l'influence de la vitesse du premier cycle de déformation sur un second cycle consécutif, au sein d'un même échantillon. Pour ce faire, on considère deux échantillons identiques, le premier cyclé une première fois très lentement (on a choisi 0,01 mm/s) puis recyclé directement une seconde fois à 0,1 mm/s, et le second cyclé une première fois assez rapidement (à 1 mm/s), puis une seconde fois à 0,1 mm/s. Les courbes correspondantes sont indiquées sur la figure (3.28).

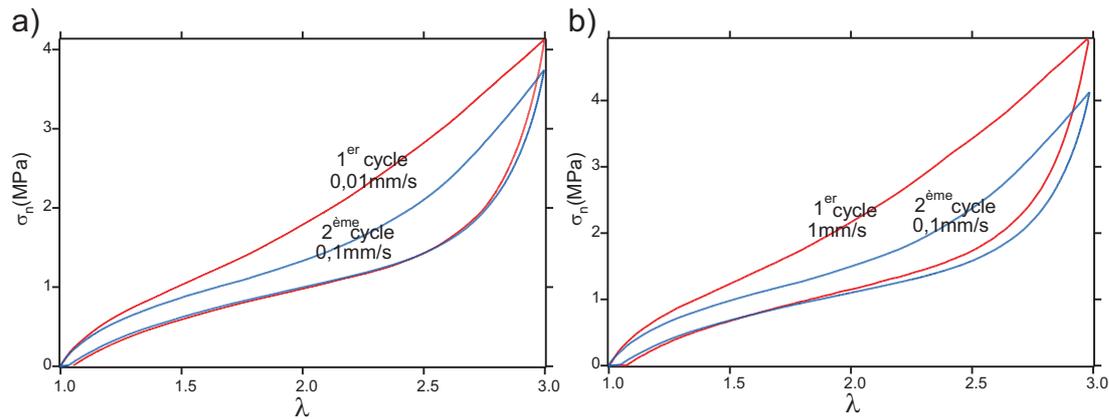


FIG. 3.28: Deux cycles de contrainte-déformation consécutifs effectués à : (a) 0,01 et 0,1 mm/s et (b) 1 et 0,1 mm/s. Les échantillons sont renforcés à 50 pce de N326, réticulés à 1,5 pce de soufre. Les cycles sont effectués à température ambiante jusqu'à $\lambda_{\max} = 3,0$. σ_n est la contrainte nominale.

L'analyse de ces courbes nous offre déjà de nombreuses informations intéressantes :

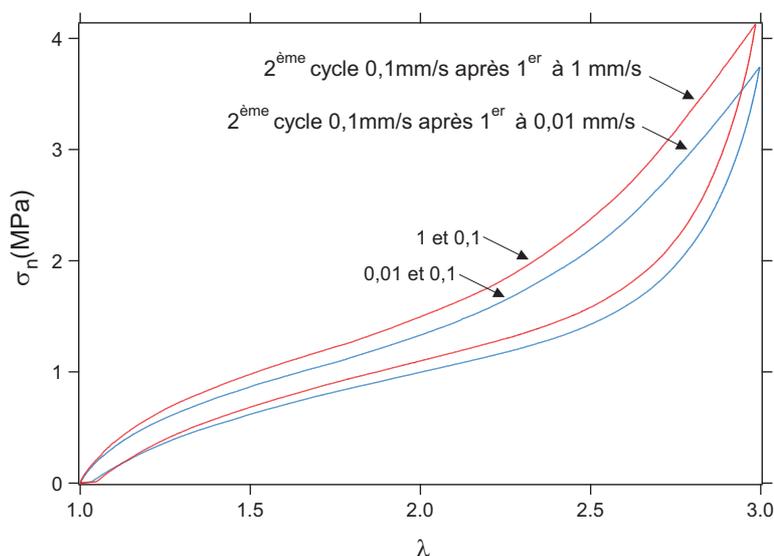


FIG. 3.29: Deux cycles de contrainte-déformation consécutifs effectués respectivement après un premier cycle à 0,01 et 1 mm/s. La vitesse des seconds cycles est de 0,1 mm/s. Les échantillons sont renforcés à 50 pce de N326 et réticulés à 1,5 pce en soufre. Les cycles sont effectués à température ambiante jusqu'à $\lambda_{\max} = 3,0$. σ_n est la contrainte nominale.

- * l'amplitude de chacun des deux cycles est bien sûr inférieure à celle du premier cycle, en accord avec l'effet MULLINS,
- * la valeur de la contrainte relevée à élongation maximale est plus grande pour le premier cycle effectué à vitesse plus élevée, en accord avec les observations précédentes de la figure (3.16).

Munis de ces premières constatations, on compare à présent les seconds cycles effectués à une même vitesse, à la suite de premiers cycles réalisés à des vitesses différentes. Les résultats sont reportés sur la figure (3.29). On voit que le second cycle conserve un effet mémoire du premier cycle de contrainte-déformation effectué à deux vitesses différentes. En effet, le deuxième cycle effectué à la suite d'un premier cycle « lent » se situe en-dessous (en terme de force) de celui effectué à la suite d'une première déformation « rapide ». Des expériences similaires effectuées avec d'autres échantillons apportent des conclusions similaires.

On interprète ces comportements par des mécanismes de cassure de ponts vitreux et de réorganisation d'agrégats de noir de carbone. À faible vitesse de déformation, on laisse davantage de temps aux ponts vitreux de casser (grâce à des temps de relaxation plus longs, le mécanisme de cassure d'un pont vitreux étant assez lent), et aux charges de se réorganiser. Ainsi, la cassure d'un nombre de ponts vitreux plus important diminue la valeur de la contrainte mesurée lors de la seconde déformation, visible figure (3.29), par rapport aux mêmes expériences effectuées plus rapidement.

3.3.2.5 Deux cycles consécutifs à déformations croissantes

Dans cette partie, on regarde comment se raccorde un deuxième cycle effectué directement à la suite d'un premier cycle de plus faible amplitude. Un exemple d'une telle expérience est tracé sur la figure (3.30).

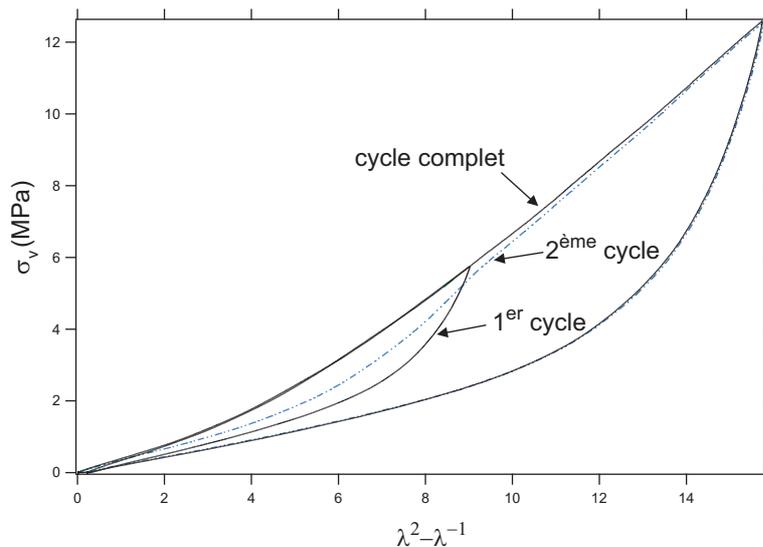


FIG. 3.30: Cycles de contrainte-déformation effectués successivement à des déformations croissantes. Échantillons renforcés à 30 pce de N358, réticulés à 2,5 pce de soufre. Les cycles sont effectués à 0,1 mm/s, à température ambiante jusqu'à $\lambda_{\max} = 3,0$ pour le premier et $\lambda_{\max} = 4,0$ pour le second. Les courbes sont normalisées par la section initiale de l'échantillon

On observe que la contrainte mesurée lors du second cycle est plus faible que celle mesurée lors du premier, mais qu'on s'en rapproche pour le $\lambda_{\max} = 3,0$ de la première déformation. On peut même extrapoler aux plus fortes déformations, en observant que la courbe de seconde déformation tend à rejoindre celle de première déformation. Ainsi, lors du premier cycle de faible amplitude, l'échantillon doit casser et réorganiser certains de ses composants microscopiques (chaînes, ponts vitreux, nœuds de réticulation, réseau de charges), correspondant à une certaine échelle de déformation. Lors de la seconde déformation, il n'est pas ou peu sensible aux effets (cassures et réorganisations) ayant déjà eu lieu lors du premier cycle, expliquant l'abaissement de contrainte observée jusqu'au λ_{\max} du premier cycle. Ensuite, il casse et réorganise des composants correspondant à une autre échelle de déformation, pour enfin rejoindre le comportement d'un cycle à grande amplitude.

Cette expérience nous indique que l'échantillon conserve en mémoire un historique de déformation jusqu'à une amplitude de déformation correspondant au λ_{\max} qu'il a atteint lors des déformations précédentes.

3.3.3 Influence des temps de relaxation

On s'intéresse ici à l'influence du temps de relaxation de la force à déformation fixée sur nos échantillons. Nous avons effectué l'expérience suivante, schématisée figure (3.31) :

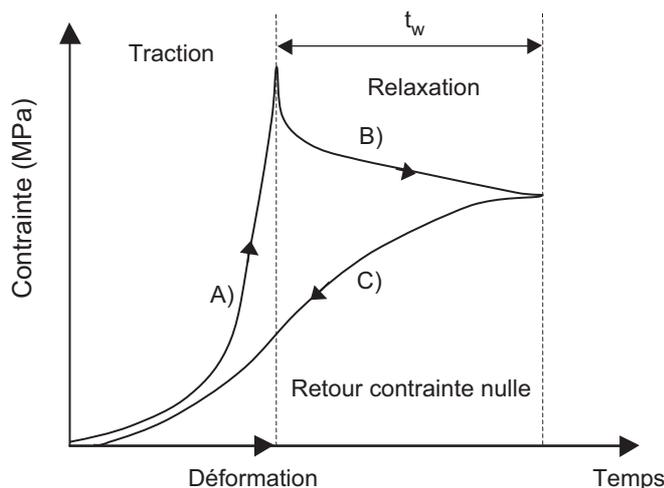


FIG. 3.31: Protocole expérimental effectué afin de mettre en évidence l'influence du temps de relaxation sur le comportement mécanique des échantillons. (A) Traction de l'échantillon; (B) relaxation de la contrainte à déformation fixée pendant un temps t_w et (C) retour à contrainte nulle. Vitesse de la traction et du retour à contrainte nulle : 0,1 mm/s.

Cette expérience doit nous permettre de mettre en évidence l'échelle de temps des mécanismes microscopiques responsables de la diminution du module élastique de nos échantillons en fonction du temps. Par mécanismes microscopiques, on pense à la couche de polymère à mobilité réduite existant au voisinage des charges (« couche vitreuse ») et aux ponts vitreux. La cassure de ces parties vitreuses mettant en jeu des mécanismes cinétiques assez longs, on pense que plus on laissera de temps à l'échantillon pour relaxer à déformation fixée (*i.e.* plus le t_w de la figure (3.31) est élevé), plus la proportion de ponts vitreux cassés sera importante, et plus la diminution de la contrainte résultante (mesurée par exemple lors d'un second cycle successif à l'expérience de la figure (3.31)) sera importante.

Nous présentons donc sur la figure (3.32) des résultats de l'expérience schématisée figure (3.31) pour un échantillon renforcé à 50 pce de noir de carbone N326. L'analyse de cette figure nous indique que la valeur de la contrainte mesurée sur les cycles consécutifs à l'expérience schématisée figure (3.31) est d'autant plus faible que le temps de relaxation appelé t_w est long. Cette observation va dans le sens de l'hypothèse formulée plus haut, à savoir que la cassure de ponts vitreux est un mécanisme à cinétique assez lente. On pense donc qu'il est possible de corrélérer la diminution de la contrainte observée figure (3.32) avec la cassure de ponts vitreux au sein de nos échantillons. Les mêmes expériences réalisées pour des échantillons renforcés de noir de carbone N772 sont

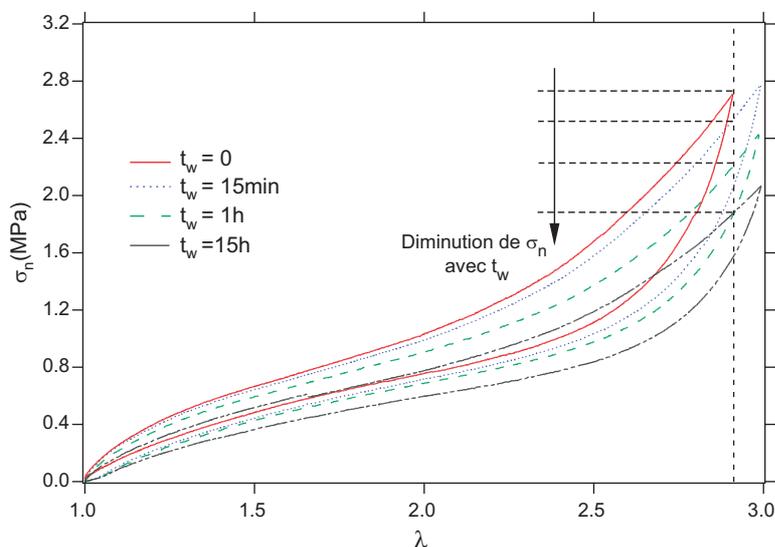


FIG. 3.32: Expériences réalisées d'après le protocole expérimental de la figure (3.31). On a représenté les seconds cycles effectués après différents temps t_w pour un échantillon renforcé à 50 pce de N326, réticulé à 1,5 pce en soufre. Température ambiante, vitesse du cycle de 0,1 mm/s. σ_n est la contrainte nominale.

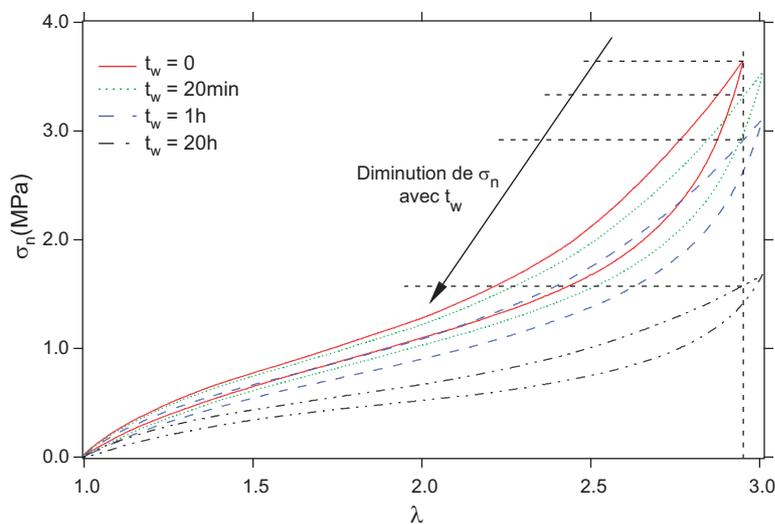


FIG. 3.33: Expériences réalisées d'après le protocole expérimental de la figure (3.31). On a représenté les seconds cycles effectués après différents temps t_w pour un échantillon renforcé à 50 pce de N772, réticulé à 2,5 pce en soufre. Température ambiante, vitesse du cycle de 0,1 mm/s. σ_n est la contrainte nominale.

représentées figure (3.33). Ici aussi les mêmes remarques que pour l'échantillon renforcé de noir N326 sont valables.

3.4 Plasticité

On s'intéresse ici à la plasticité (appelée aussi fluage), *i.e.* la déformation résiduelle qui subsiste au sein de nos échantillons à la suite de sollicitations mécaniques (cycles de contrainte-déformation en traction dans notre cas), introduite au chapitre (1.3.3) et bien mise en évidence sur les figures (1.17) et (1.19). L'existence de plasticité au sein de nos échantillons indique que l'état final est différent de l'état initial, aussi bien à l'échelle macroscopique que microscopique. On l'explique en partie par la présence de réorganisations et de déformations non affines au sein des élastomères renforcés [126]. En effet, s'il n'y en avait pas, la plasticité serait nulle (comme c'est le cas pour l'échantillon non renforcé). Ce phénomène suscite de nombreuses questions auxquelles nous avons tenté de répondre dans le cadre de cette thèse. On a cherché notamment à préciser le caractère irréversible ou non de cette déformation résiduelle, en fonction de la composition des échantillons d'une part (nature et taux de charges, densité de réticulation) et de paramètres cinétiques et thermiques d'autre part. Les points à éclaircir expérimentalement concernant l'évolution de la plasticité sont les suivants :

- * reste-t-elle constante ?
- * relaxe-t-elle complètement jusqu'à retrouver la dimension initiale (macroscopique) de l'échantillon avant toute sollicitation mécanique ?
- * relaxe-t-elle seulement en partie ?
- * quelle est alors sa dynamique de relaxation ?
- * de quels paramètres dépend-elle ? (température, vitesse et amplitude du cycle de déformation, composition de l'échantillon, *etc.*)

3.4.1 Mesure de la plasticité

Le protocole expérimental utilisé est décrit au chapitre (2.8). On relève pour l'ensemble de nos échantillons la déformation résiduelle qui subsiste à la suite de cycles mécaniques effectués à température ambiante, vitesse de déformation de 1 mm/s et taux de déformation $\lambda_{\max} = 3$. Les résultats sont reportés dans le tableau (3.1). Nous indiquons également la valeur de la contrainte nominale relevée à $\lambda = 2$ lors de « l'aller » (*i.e.* lors de la traction de $\lambda_{\min} = 1$ à $\lambda_{\max} = 3$) sur les cycles effectués pour l'ensemble des échantillons. Ces mesures sont moyennées sur plusieurs échantillons (entre 2 et 5). La dispersion des valeurs est typiquement de l'ordre de 5 à 10 %. D'une manière générale, on note que la déformation résiduelle est d'autant plus importante que l'échantillon est plus renforçant. On met en évidence des déformations résiduelles de quelques %, pouvant même être supérieures à 10 % pour les échantillons les plus renforcés. Sur la figure (3.34), on relève une plasticité différente selon la nature des charges renforçantes de noir de carbone. On s'est également intéressé à l'influence de la densité de réticulation sur la plasticité. Les mesures effectuées, reportées dans le tableau (3.1) sont tracées sur la figure (3.35). L'analyse des figures (3.34) et (3.35) et du tableau (3.1) nous apportent quelques informations concernant la plasticité :

- * la plasticité est quasiment inexistante (non mesurable) pour l'échantillon non renforcé,

Échantillon	Taux de CB en pce	Taux de soufre en pce	σ_n à $\lambda=2$	Plasticité (mm) après cycle	Plasticité (%) après cycle	Plasticité (mm) après 5'	Plasticité (%) après 5'
Non chargé	-	1,5	0,64	0,09	0,70	0,02	0,15
N326	50	2,5	2,83	0,97	7,60	0,76	5,96
	50	1,5	1,97	0,89	7,05	0,58	4,54
	50	1,0	1,34	0,78	6,11	0,50	3,92
	30	2,5	1,75	0,46	3,61	0,45	3,52
	30	1,0	0,98	0,42	3,29	0,25	1,96
	15	1,5	1,01	0,27	2,15	0,18	1,41
N358	50	2,5	4,08	1,34	10,51	0,92	7,21
	50	1,5	2,51	1,06	8,31	0,68	5,33
	50	1,0	1,73	0,85	6,66	0,52	4,08
	30	2,5	1,93	0,54	4,20	0,39	3,05
	30	1,0	1,05	0,49	3,84	0,37	2,90
	15	1,5	1,18	0,32	2,50	0,25	1,96
N772	50	2,5	1,16	0,81	6,40	0,36	2,82
	50	1,5	1,75	0,56	4,39	0,36	2,82
	50	1,0	1,42	0,49	3,84	0,32	2,51
	30	2,5	1,61	0,34	2,66	0,25	1,96
	30	1,0	1,59	0,28	2,21	0,18	1,41

TAB. 3.1: Contrainte nominale mesurée à $\lambda = 2$ au cours de la traction des échantillons et mesure de la plasticité ou élongation résiduelle $t = 0$ à la suite d'un cycle effectué à $\lambda_{\max} = 3$ et 0,1 mm/s, et $t = 5'$ à la suite du même cycle.

- * on voit d'une manière générale que toutes choses égales par ailleurs, la plasticité est d'autant plus importante que le noir de carbone est renforçant,
- * de même, elle augmente avec la fraction en noir de carbone,
- * elle augmente avec le taux de réticulation.

De plus, la plasticité relaxe avec le temps, si bien que les mesures de plasticité effectuées directement par lecture sur les cycles (procédure adoptée sur les graphes (3.34-a) et (3.35)) sont plus grandes que celles relevées cinq minutes plus tard à la binoculaire, reportées figure (3.34-b).

Après 5 minutes de relaxation, les points se placent toujours dans le même ordre, *i.e.* les échantillons renforcés par du noir de carbone N358 sont davantage déformés que ceux chargés de N772.

Une des questions posées concerne l'influence de la température sur la plasticité. Autrement dit, un traitement thermique d'un échantillon présentant une plasticité (résultat d'une déformation préalable) permet-t-il d'effacer ou bien de réduire la déformation résiduelle ? Dans un tel cas, un comportement différent après chauffage résulte-t-il d'une dégradation chimique éventuelle de l'échantillon ? Une série d'expériences effec-

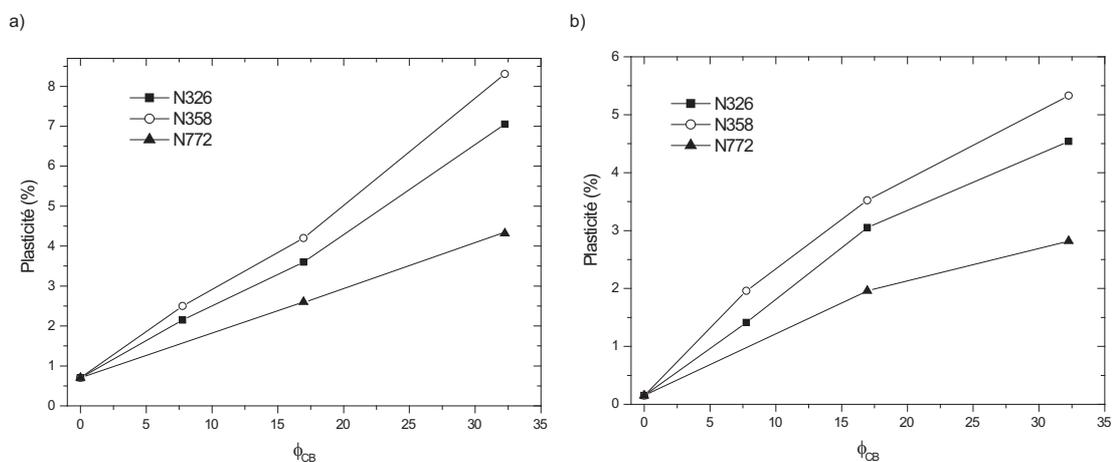


FIG. 3.34: Courbes de mesure de la plasticité en fonction de la nature et des fractions massiques des charges renforçantes de noir de carbone. (■) : N326, (○) : N358 et (▲) : N772. (a) Mesures effectuées directement après le cycle de contrainte-déformation. (b) Mesures effectuées 5' après le même cycle.

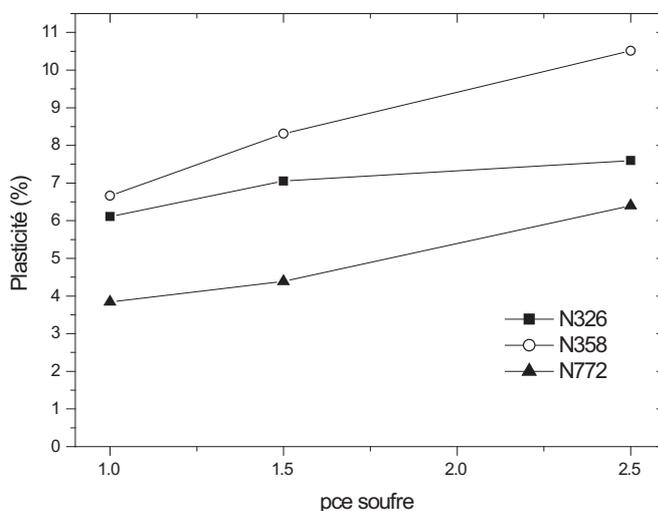


FIG. 3.35: Courbes de mesure de la plasticité en fonction de la nature des charges renforçantes de noir de carbone (50 pce fixé) et du taux de réticulation. (■) : N326, (○) : N358 et (▲) : N772.

tuée pour l'ensemble des échantillons ne met pas en évidence une diminution notable de la plasticité avec la température. Son évolution est très comparable à celle d'échantillons relaxant à température ambiante. L'étude de la relaxation de cette plasticité en fonction du temps et de la température notamment fait l'objet de la prochaine partie.

3.4.2 Relaxation de la plasticité

La déformation résiduelle est en réalité une quantité qui évolue au cours du temps. Nous allons donc étudier sa relaxation.

Influence de la nature du noir de carbone sur la relaxation de la plasticité.

Pour tenter d'apporter quelques éléments de réponse à ces questions, nous avons tout d'abord réalisé des cycles de traction sur des échantillons non renforcés et renforcés des trois noirs de carbone dont nous disposons : les N358, N326 et N772 (toutes autres quantités identiques par ailleurs). On observe ensuite la remontée de la contrainte en laissant la déformation résiduelle fixée (procédure expliquée au chapitre (2.8.2)). Les cycles correspondants ainsi que les courbes de relaxation de la déformation résiduelle sont reportés sur la figure (3.36). L'étude de la figure (3.36) nous apporte de nombreuses

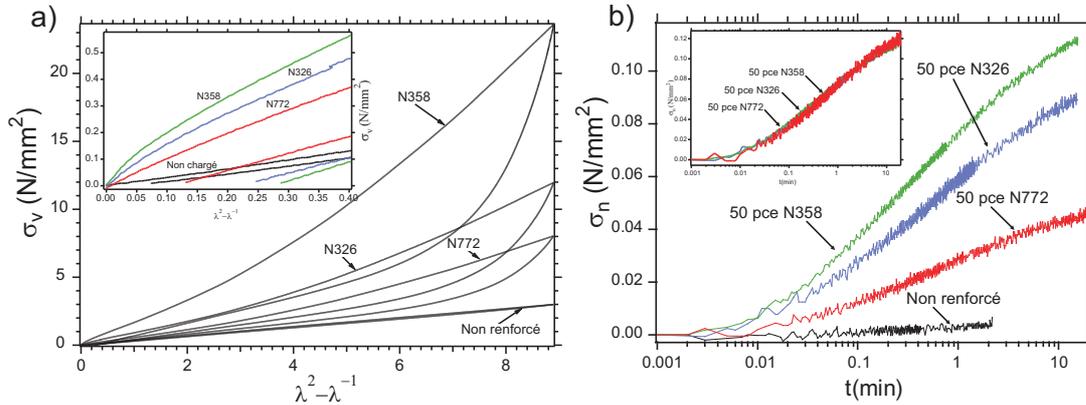


FIG. 3.36: Relaxation de la plasticité à la suite d'un cycle de contrainte-déformation pour un échantillon non renforcé et pour des échantillons chargés en fonction de la nature du noir de carbone.

(a) Cycles de contrainte-déformation effectués à 1 mm/s, $\lambda_{\max} = 3$ et température ambiante. On agrandit la zone correspondant à la plasticité en insert. (b) Courbes de relaxation de la force à déformation imposée. On représente en insert la superposition des courbes de relaxation obtenue par multiplication d'échelle verticale. σ_v est la contrainte vraie.

informations sur la relaxation de cette déformation résiduelle, dont les principales sont rappelées ci-dessous :

- * la plasticité est d'autant plus importante que le noir de carbone est renforçant,
- * de même, la relaxation de la déformation résiduelle est d'autant plus prononcée que le noir de carbone est renforçant,
- * la relaxation de la plasticité n'est pas complète, c'est-à-dire que l'on ne retrouve pas les dimensions initiales des échantillons même après des temps très longs. Il subsiste toujours au sein des échantillons déformés une déformation résiduelle,
- * la relaxation de la plasticité est assez rapide et est fortement non exponentielle.

Ajustement des courbes de relaxation de la plasticité. Pour illustrer ce dernier point, on a tracé sur la figure (3.37) la relaxation de la plasticité pour un échantillon

renforcé à 50 pce de noir N358 et réticulé à 1,5 pce de soufre, préalablement étiré jusqu'à 300 % à température ambiante et à 0,1 mm/s. La courbe tracée est $\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma(t)}{\sigma_\infty - \sigma_0}\right)$

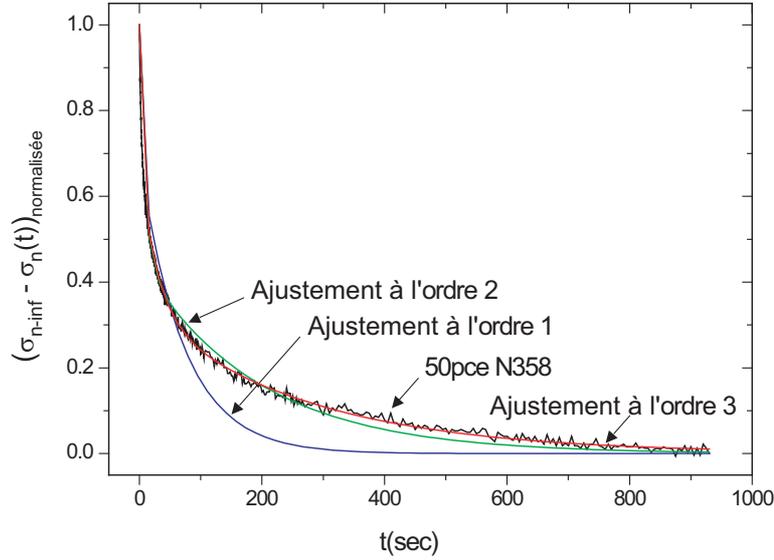


FIG. 3.37: Relaxation de la plasticité. Échantillon renforcé à 50 pce de noir de carbone N358 et réticulé à 1,5 pce de soufre, préalablement étiré jusqu'à 300 % à température ambiante et 0,1 mm/s. Des ajustements en exponentielle décroissante à l'ordre 1, 2 et 3 sont indiqués pour mettre en évidence la nature fortement non exponentielle de la relaxation. σ_n est la contrainte nominale.

(que l'on nomme contrainte normalisée) en fonction du temps, avec σ_∞ la valeur de la contrainte prise par l'échantillon un temps t très grand, lorsque la courbe de relaxation de la plasticité tend à atteindre un plateau. L'analyse de cette courbe nous indique que la relaxation a lieu majoritairement durant les 100 premières secondes. Des ajustements permettent d'apprécier l'allure fortement non exponentielle de la relaxation. Ce sont des ajustements en exponentielle décroissante. À l'ordre un et deux, ces ajustements ne sont que moyennement reproductibles à la courbe de relaxation de la plasticité. Au contraire, le meilleur ajustement est obtenu à l'ordre 3 (figure (3.37)) :

$$\sigma_{\text{relax}}(t) = A + B_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + B_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) + B_3 \exp\left(\frac{-t}{\tau_3}\right) \quad (3.11)$$

Il reproduit en effet assez bien la courbe de relaxation de l'échantillon étudié. On obtient avec cet ajustement les paramètres (temps τ et facteur d'amplitude B) suivants :

- * $\tau_1 = 3,30$ sec et $B_1 = 0,30$,
- * $\tau_2 = 28$ sec et $B_2 = 0,35$,
- * $\tau_3 = 266$ sec et $B_3 = 0,35$,

On discute plus loin les valeurs de ces paramètres, que nous allons comparer aux données obtenues pour les relaxations à forte déformation imposée, étudiées au chapitre (3.3.2.2).

Comparaison des relaxations de la plasticité et de la contrainte à grande déformation. Une autre question consiste à savoir si les mécanismes de relaxation (temps de relaxation) sont de même nature pour la relaxation de la plasticité (à contrainte nulle) et la relaxation de la contrainte à forte amplitude de déformation. La réponse est donnée en comparant les ajustements effectués pour les courbes (3.19) et (3.37). On a tracé ces deux courbes de relaxation sur la figure (3.38), en normalisant la courbe de relaxation de la contrainte à $\lambda = 3$.

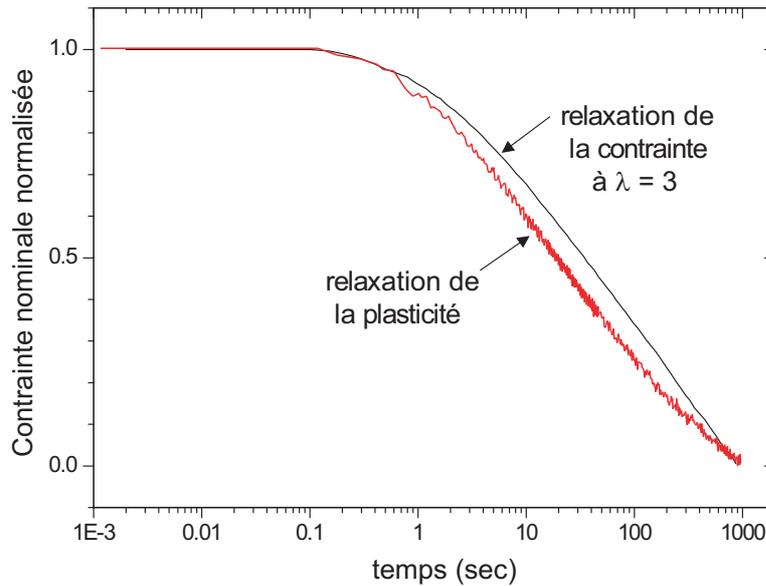


FIG. 3.38: Relaxation de la plasticité et de la contrainte à $\lambda = 3$. Échantillon renforcé à 50 pce de noir N358 et réticulé à 1,5 pce de soufre, préalablement étiré jusqu'à 300 % à température ambiante et 0,1 mm/s. Les courbes de relaxation sont normalisées à 1.

La relaxation de la plasticité présente des temps de relaxation τ légèrement plus courts que celle de la contrainte à forte déformation (avec des temps $\tau_1 = 3,30$ sec, $\tau_2 = 28$ sec et $\tau_3 = 266$ sec pour la plasticité contre $\tau_1 = 5$ sec, $\tau_2 = 70$ sec et $\tau_3 = 1200$ sec pour la relaxation à forte déformation). La distribution des temps de relaxation est donc à peu près similaire pour ces deux relaxations. De plus, les paramètres B sont du même ordre de grandeur pour ces deux relaxations. Cela indique une relaxation régulière au cours du temps, l'échantillon relaxe ses contraintes et se réorganise de la même manière à toutes les échelles de temps.

Toutefois, on ne peut pas affirmer avec certitude que ces deux processus de relaxation font appel aux mêmes mécanismes microscopiques. On pense que la relaxation de la contrainte à grande déformation s'explique par la cassure des ponts vitreux, mécanisme faisant intervenir des temps assez longs et de nature aléatoire, en accord avec les temps observés ici. De plus, on verra au chapitre (4.3) et plus particulièrement (4.3.5) que les agrégats de noir de carbone ne semblent pas participer à cette relaxation (figure 4.38).

Lors de la relaxation de la plasticité, on a permis à l'échantillon de se réorganiser

lors du retour à contrainte nulle. Ainsi, le matériau n'est pas dans le même état qu'à forte élongation, notamment en ce qui concerne l'organisation des agrégats de noir de carbone, visible figure (4.40).

Une comparaison de ces relaxations avec des résultats de simulation numérique [126] est effectuée dans la discussion au chapitre (5.5). On verra notamment qu'on interprète la plasticité comme une tendance aux déformations non affines à l'échelle microscopique, à la suite d'une sollicitation de forte amplitude.

Influence de la vitesse du cycle sur la relaxation de la plasticité. Nous souhaitons, à la lumière de ces premiers résultats concernant la plasticité et sa relaxation, voir de quels autres paramètres ils dépendent. Nous avons donc réalisé des expériences sur différents noirs de carbone, en variant la vitesse du cycle de déformation. Les résultats sont reportés sur la figure (3.39). On remarque que l'amplitude de relaxation de la

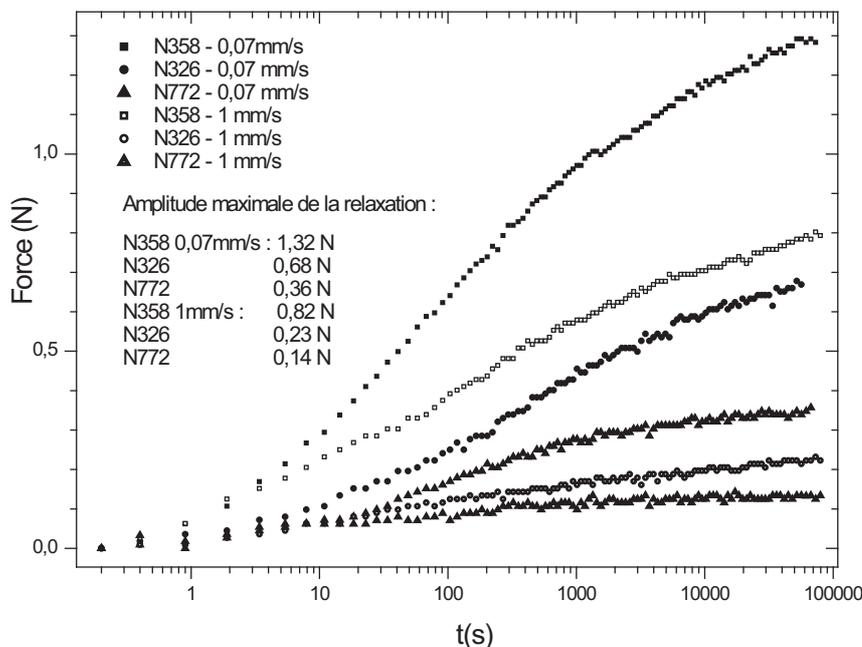


FIG. 3.39: Relaxation de la plasticité en fonction de la nature de l'échantillon et de la vitesse du cycle de contrainte-déformation à $\lambda_{\max} = 3$ et température ambiante. Vitesse de 0,07 mm/s : (■) : N358 ; (●) : N326 ; (▲) : N772. Vitesse de 1 mm/s : (□) : N358 ; (○) : N326 ; (△) : N772.

plasticité est d'autant plus importante que la vitesse du cycle est faible.

Influence de l'amplitude du cycle sur la relaxation de la plasticité. Dans cette partie, on varie l'amplitude des cycles de contrainte-déformation pour observer l'influence de ce paramètre sur la plasticité et sa relaxation. Les courbes correspondantes (cycles et relaxation de la plasticité) sont reportées sur le graphe (3.40). Chacune des expériences est effectuée avec un échantillon « neuf », pour s'affranchir de l'effet MUL-

LINS. L'analyse des courbes de la figure (3.40) est très intéressante. Dans un premier

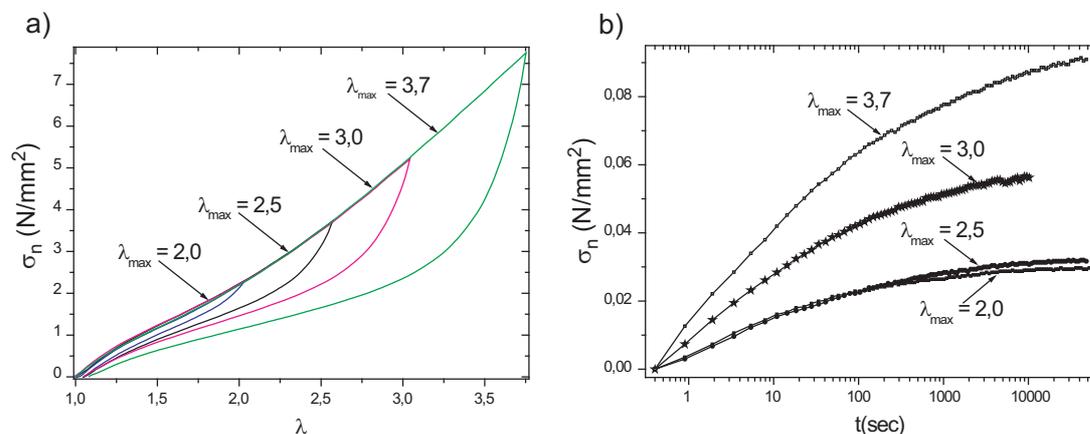


FIG. 3.40: Relaxation de la plasticité à la suite d'un cycle de contrainte-déformation pour des échantillon renforcés à 30 pce de N358 et 2,5 pce en soufre en fonction de l'amplitude maximale du cycle. (a) Cycles de contrainte-déformation effectués à 1 mm/s et température ambiante. (b) Courbes de relaxation de la force après un cycle, à déformation nulle imposée.

temps, le graphe (3.40-a) nous montre que les cycles de déformation effectués pour des taux d'élongation maximaux croissants se superposent à l'aller (lors de la traction), mais pas du tout lors du retour (décharge, compression de l'échantillon jusqu'au retour à contrainte nulle). La non superposition au retour ainsi que l'augmentation de l'hystérèse avec le λ_{max} est dû en partie à la cristallisation des chaînes de polymères sous tension; le λ_{min} de cristallisation de cet échantillon étant de 2,57 (d'après le tableau (4.2) de la partie (4.2)). Ainsi, lors des deux premières déformations à un λ_{max} de 2,0 et 2,5, la cristallisation n'intervient pas, alors qu'elle entre en jeu pour des déformations à des λ_{max} de 3,0 et 3,7.

En ce qui concerne la plasticité, on note qu'elle est d'autant plus importante que l'amplitude du cycle de déformation est grande. De même, la relaxation de la plasticité atteint un plateau plus rapidement lorsque le cycle mécanique est de faible amplitude, et est plus faible comparé à des échantillons déformés à forte amplitude.

Ainsi, on interprète ces résultats par la conclusion suivante : plus on déforme l'échantillon lentement ou à forte amplitude, plus la quantité de composants cassés dans l'échantillon (chaînes, nœuds de réticulation, couche vitreuse, lien charge-charge, *etc.*) augmente, et plus les relaxations sont importantes, caractérisées par de fortes amplitudes et des temps très longs.

Influence de la température du cycle sur la relaxation de la plasticité. On va tester dans cette partie l'influence de la température sur la plasticité et sa relaxation. On effectue pour des échantillons identiques (50 pce de N358 et 1,5 pce de soufre) des cycles de contrainte-déformation à 1 mm/s et $\lambda_{max} = 3$ en fonction de quatre températures différentes, de 20 à 80°C. Les résultats sont reportés sur le graphe (3.41). L'analyse

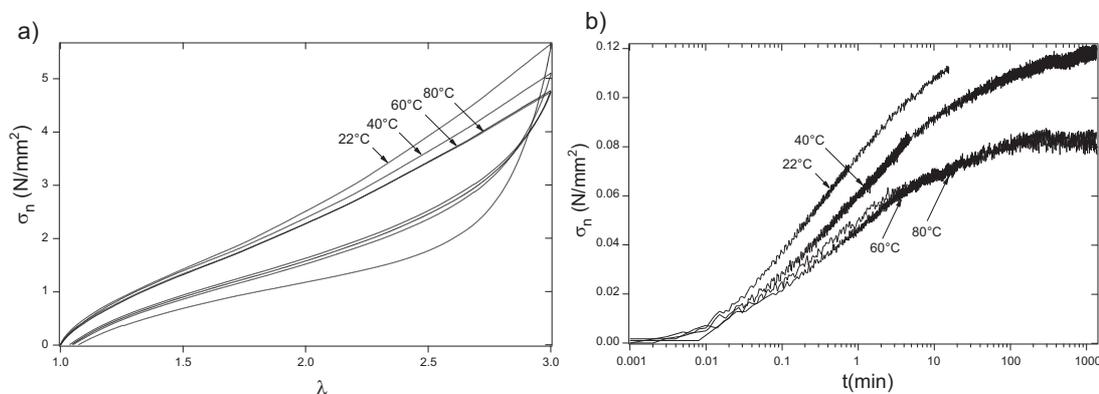


FIG. 3.41: Relaxation de la plasticité à la suite d'un cycle de contrainte-déformation pour des échantillon renforcés à 50 pce de N358 et 1,5 pce en soufre, en fonction de la température. (a) Cycles de contrainte-déformation effectués à 1 mm/s en fonction de la température. (b) Courbes de relaxation de la force à déformation imposée.

de ces courbes nous indique que les cycles de contrainte-déformation présentent des valeurs de contraintes d'autant plus faibles que la température est élevée, en accord avec la diminution du module élastique mise en évidence à haute température (figure (3.4), partie (3.2.1)). À haute température, les réorganisations sont facilitées, et les parties vitreuses sont moins importantes (elles fondent lorsque T augmente). Tous ces éléments expliquent le comportement en température des courbes mécaniques.

En ce qui concerne la plasticité, on note qu'elle relaxe d'autant plus rapidement que la température est élevée, et que les courbes de relaxation se superposent pour des températures de 60 et 80°C.

Un des points remarquables de cette partie sur la relaxation de la plasticité concerne les temps de relaxation très lents mis en jeu dans le système, et notamment dans les élastomères renforcés (de 1 à plus de 10⁵ sec), alors que le caoutchouc seul présente des temps de relaxation très courts, de l'ordre de la ms.

3.5 Conclusion

Nous avons mis en évidence au cours de ce chapitre de nombreux comportements considérables au sein des échantillons soumis à différents types de sollicitations (amplitude et fréquence de déformation, température). On a vu que la nature des échantillons a une grande importance sur les quantités macroscopiques observées, notamment entre un échantillon renforcé et un non chargé. De plus, on a relevé des phénomènes tout à fait remarquables au sein des élastomères renforcés, avec l'existence de relaxations, d'effets mémoires et de plasticité. Ces résultats suscitent de nombreuses questions, notamment en ce qui concerne la contribution des différents constituants microscopiques (charges, polymère, interfaces) sur les propriétés macroscopiques observées. Des éléments de réponse sont apportés aux chapitres (4) et (5).

Chapitre 4

Caractérisation des échantillons à l'échelle microscopique

Les différentes caractérisations réalisées dans le chapitre (3) ont conduit à une bonne connaissance de chacun des mélanges. De nombreuses informations sont relevées en ce qui concerne le comportement des échantillons à l'échelle macroscopique, avec notamment l'influence de la nature et du taux de charges de noir de carbone et l'effet du taux de réticulation de la matrice polymère. Toutefois, ces résultats ne permettent pas toujours d'affirmer avec certitude l'origine des comportements observés à l'échelle macroscopique. En effet, qui des chaînes polymères, charges renforçantes, nœuds de réticulation et autres interactions entre ces derniers est responsable des déformations, anisotropies et dissipations d'énergie observées par exemple lors d'expériences de mécanique ?

Ce chapitre va nous permettre d'apporter de nombreux éléments de réponse à ces questions, mais nous verrons que pour la plupart des points étudiés, l'origine microscopique ne vient pas d'un seul phénomène, mais est au contraire bien souvent basée sur l'interaction de plusieurs mécanismes à l'échelle nanométrique.

4.1 Dynamique et contrainte des chaînes polymères

On étudie ici le comportement des chaînes de la matrice polymère à l'échelle microscopique. On s'intéresse en particulier à la dynamique et aux contraintes subies par ces dernières, en liaison avec la présence de charges renforçantes de noir de carbone dans nos échantillons.

4.1.1 État de contrainte des chaînes polymères dû aux charges renforçantes

Effet de la nature du noir de carbone. Selon le procédé expliqué en détail au chapitre (2.5.9.1), on effectue des expériences de RMN du deutérium (RMN²H) pour mettre en évidence les contraintes apportées par les charges sur les chaînes polymères.

Nous avons donc réalisé dans un premier temps de telles expériences en gonflant nos

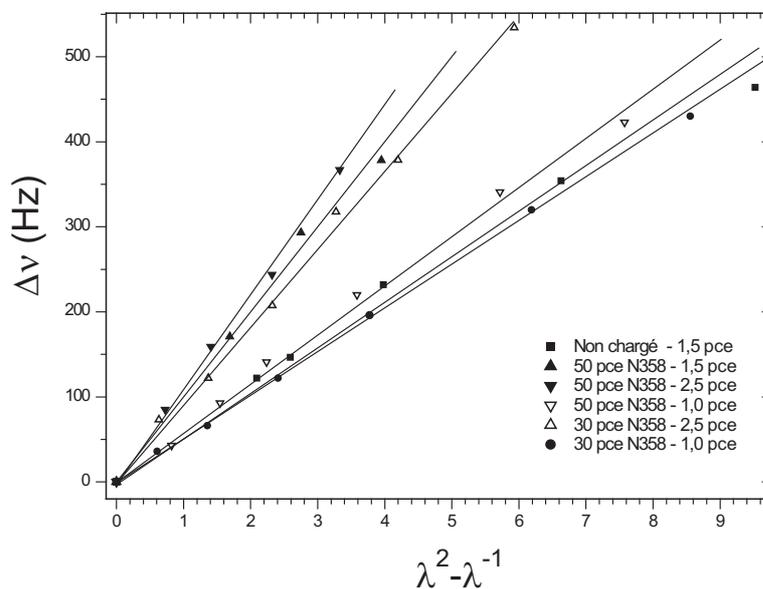


FIG. 4.1: Pentes de RMN²H des échantillons renforcés de noir N358. Échantillons gonflés à 5 % de cyclohexane deutéré, température ambiante.

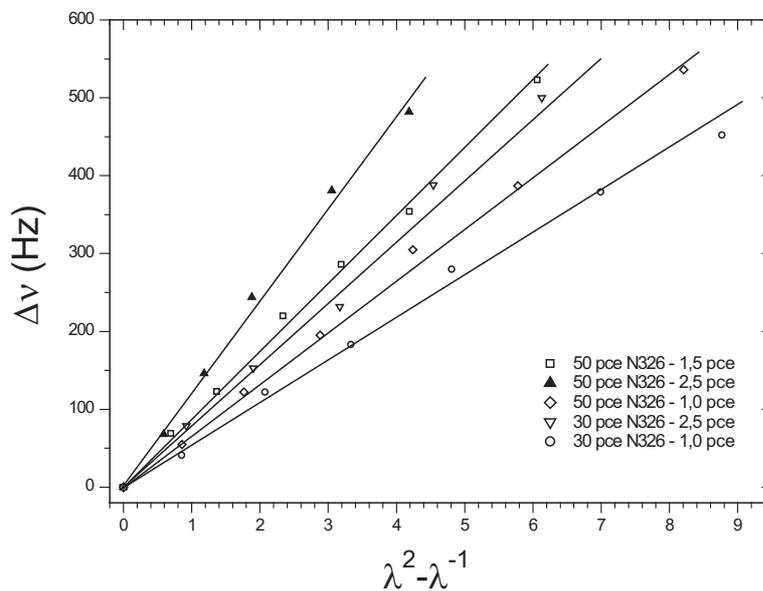


FIG. 4.2: Pentes de RMN²H des échantillons renforcés de noir N326. Échantillons gonflés à 5 % de cyclohexane deutéré, température ambiante.

échantillons avec 5 % de cyclohexane deutéré (C_6D_6), à température ambiante. Les courbes obtenues sont reportées sur les graphes suivants, avec tout d'abord le noir de

carbone N358 sur la figure (4.1). Nous avons ensuite effectué les mêmes expériences

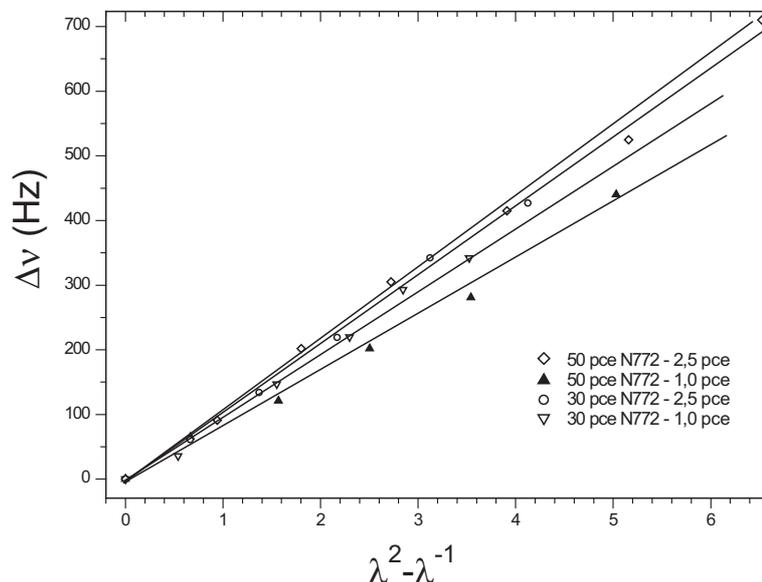


FIG. 4.3: Pentas de RMN²H des échantillons renforcés de noir N772. Échantillons gonflés à 5 % de cyclohexane deutéré, température ambiante.

avec les échantillons renforcés de noirs N326 et N772 dont les courbes sont reportées respectivement sur les figures (4.2) et (4.3). Les valeurs des pentes correspondantes sont reportées dans le tableau (4.1). L'analyse des figures (4.1), (4.2) et (4.3) ainsi que du tableau (4.1) nous permet de constater plusieurs points concernant les contraintes stockées au sein des chaînes polymères dues aux charges renforçantes. Si nous considérons dans un premier temps les échantillons renforcés de noirs N326 et N358, on note les comportements suivants :

- * d'une manière générale, les contraintes (données par les valeurs des pentes RMN²H) sont d'autant plus importantes que la teneur en noir est élevée,
- * le même constat est relevé en ce qui concerne les taux de réticulation,
- * les différences de pentes dues aux variations de réticulation sont plus importantes que celles dues aux différences de teneur en noir de carbone,
- * les contraintes sont plus importantes au sein des échantillons renforcés qu'au sein du non chargé (d'un facteur 1,06 à 2,44).

Le comportement des échantillons renforcés de noir de carbone N772 est plus surprenant. En effet, on pourrait s'attendre du fait de la nature non renforçante des agrégats de N772 et du comportement mécanique des élastomères chargés de ces derniers (faible module élastique notamment), à ce qu'ils présentent des valeurs de pentes RMN²H bien plus faibles que celles des noirs N326 et N772. De plus, les échantillons chargés à 30 pce présentent des valeurs de pentes supérieures à ceux contenant le même taux de réticulation mais renforcés à 50 pce. On interprète ces constatations par un taux de soufre trop élevé au sein de certains des échantillons renforcés de noirs N772, déjà

Échantillon	Noir de carbone (pce)	Accélérateur soufre (pce)	penne RMN ² H $\Delta\nu/(\lambda^2 - \lambda^{-1})$
Non renforcé	-	1,5	48
N326	50	2,5	117
	50	1,5	85
	50	1,0	52
	30	2,5	82
	30	1,0	66
N358	50	2,5	112
	50	1,5	98
	50	1,0	57
	30	2,5	90
	30	1,0	51
N772	50	2,5	110
	50	1,5	75
	50	1,0	85
	30	2,5	106
	30	1,0	97

TAB. 4.1: Pentes RMN²H des échantillons non chargé et renforcés à différentes fractions de noir de carbone N326, N358 et N772, pour différents taux de soufre.

mis en évidence par les expériences de microanalyse du chapitre (2.3). Cela implique de fortes valeurs de pentes de RMN²H, en accord avec la variation du doublet $\Delta\nu$ en $1/N$. On tient compte de ces remarques dans la suite de ce travail en évitant de comparer les échantillons renforcés à 30 pce de N772 avec d'autres échantillons.

Effet de la température. On a vu qu'une des caractéristiques liées à la présence des charges est la variation en température du module élastique G' . On a donc aussi mesuré l'évolution du doublet de RMN²H en fonction de la température pour l'échantillon non renforcé et les échantillons chargés.

Nous avons dû utiliser un autre solvant deutéré, le cyclohexane ayant une température d'ébullition de 60°C. Notre choix s'est porté sur le dodécane deutéré (C₆D₁₂), également bon solvant du polyisoprène. Les spectres de RMN²H obtenus sont différents de ceux acquis avec le cyclohexane, en raison des deux groupements chimiques CH₂ et CH₃ existant dans la molécule de dodécane (alors que la molécule de cyclohexane ne comporte qu'un seul groupement avec le CH₂). Le spectre RMN²H d'un échantillon étiré présente donc deux ensembles de doublets visibles sur la figure (4.4).

Les spectres obtenus dans chaque échantillon ont la même allure, avec toutefois des largeurs de raies assez différentes : le spectre de l'échantillon renforcé présente des raies pour le groupement CH₂ bien plus larges que celles du non renforcé.

Les résultats concernant l'évolution du doublet de RMN²H en fonction de la température sont reportés sur les figures (4.5) pour l'échantillon non renforcé et (4.6) pour

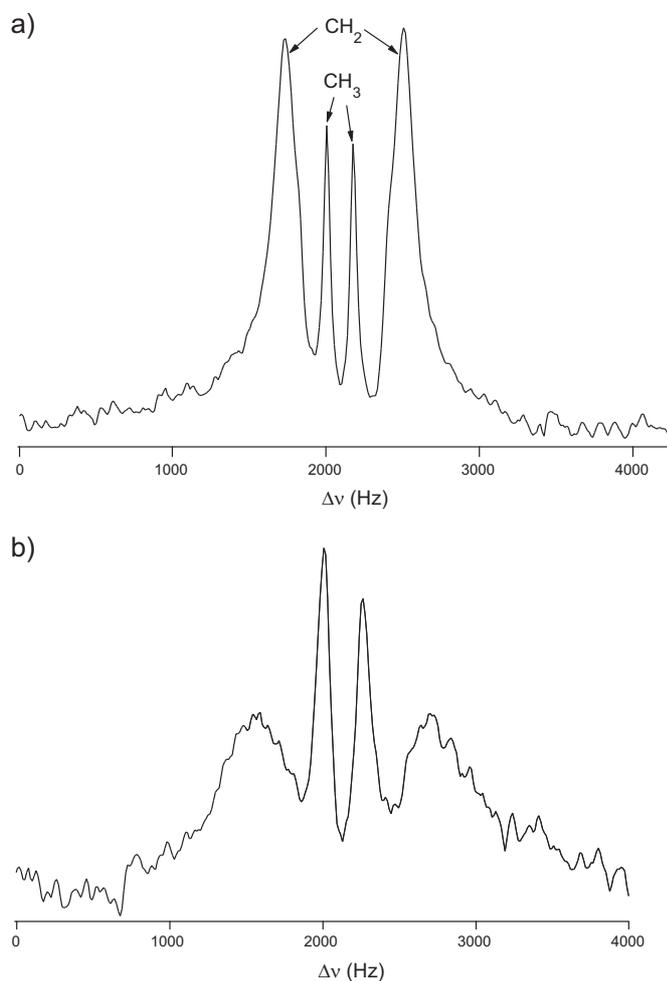


FIG. 4.4: Spectres RMN²H d'échantillons gonflés par 2 % de dodécane-D₂₆ à température ambiante pour des élastomères : (a) non renforcé étiré à $\lambda = 1,913$, et (b) renforcé à 50 pce de noir N358, étiré à $\lambda = 1,912$.

l'échantillon chargé et le non renforcé. La première remarque concerne le doublet de l'échantillon non renforcé. En effet, ce dernier n'est pas constant lorsqu'on augmente la température.

À première vue, cela n'est pas cohérent avec la variation en température du module élastique (figure 3.4), qui semble indiquer un comportement de nature entropique (augmentation de G' avec T). Dans ce cas, on s'attendrait à ce que l'orientation moyenne des chaînes reste constante. À titre de comparaison, on a étudié la variation en température du doublet de RMN²H mesuré dans un réseau modèle de PDMS (où une partie des chaînes du réseau sont deutérées). Cette variation est montrée sur la figure (4.7). La variation en température est ici très faible et peut être attribuée à la variation de la flexibilité des chaînes.

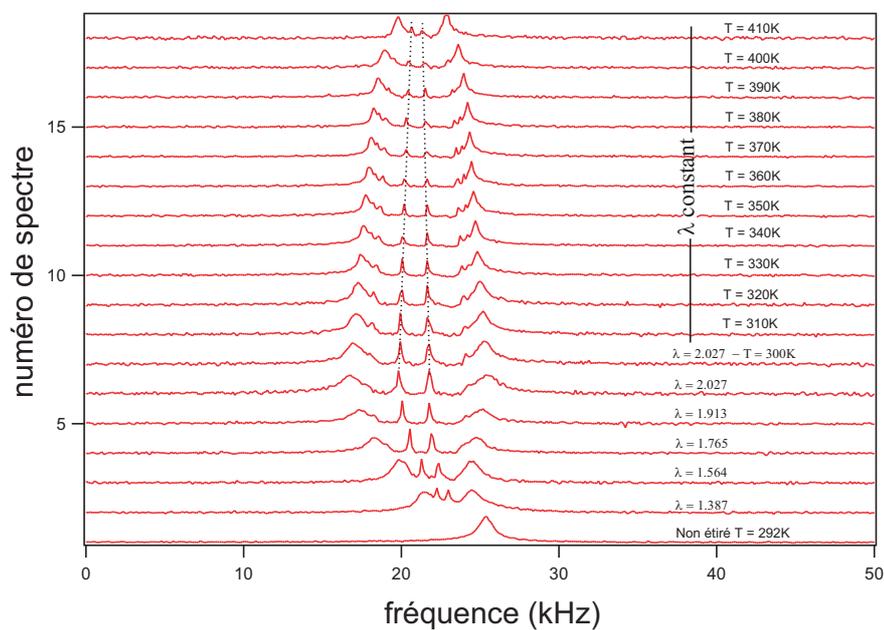


FIG. 4.5: Signal RMN²H et évolution du doublet en fonction de la déformation et de la température pour un échantillon non renforcé.

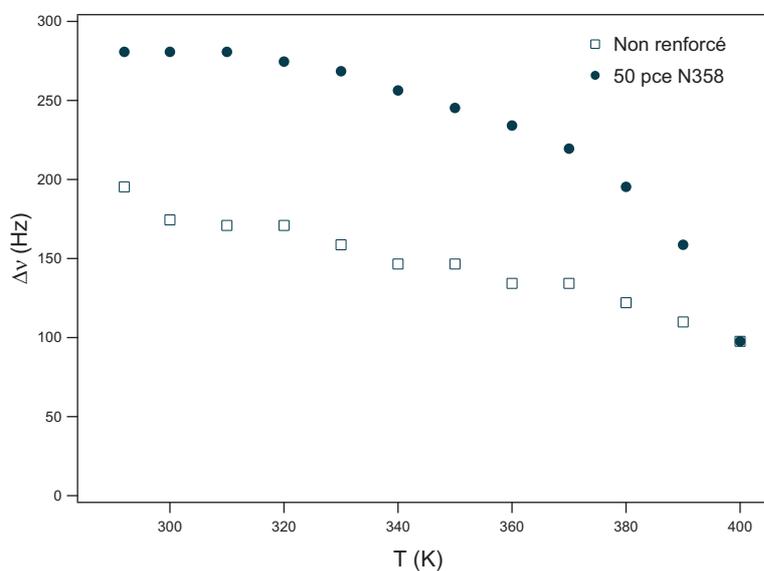


FIG. 4.6: Évolution du doublet de RMN²H en fonction de la température pour un échantillon non chargé et un renforcé étirés à $\lambda = 2$. (\square) : non renforcé, 1,5 pce en soufre; (\bullet) : 50 pce N358, 1,5 pce en soufre.

Nous observons de plus sur la figure (4.7) que l'évolution du doublet de RMN²H est très différente entre l'échantillon non chargé et le renforcé. La température joue un

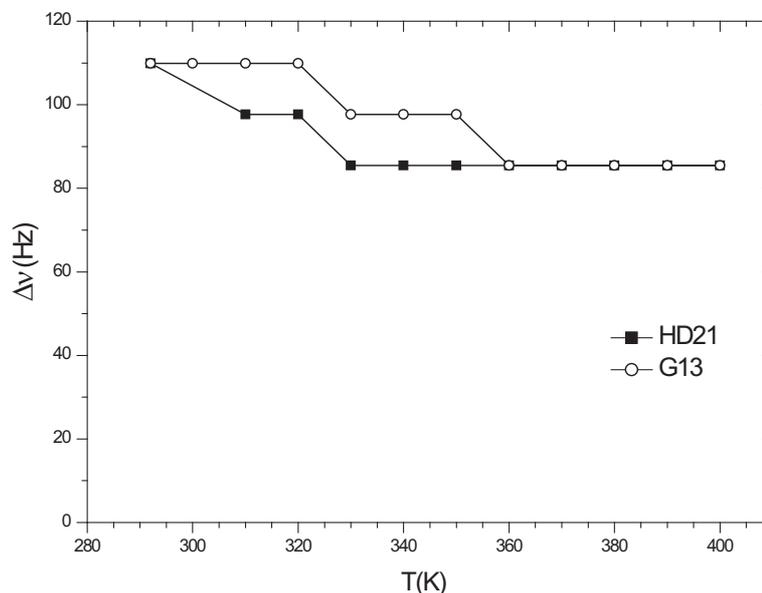


FIG. 4.7: Évolution du doublet de RMN²H du dodécane en fonction de la température pour des échantillons de PDMS entropiques. Expériences réalisées dans les mêmes conditions que celles de la figure (4.6).

rôle très important sur l'étirement des chaînes. À basse température, l'étirement des chaînes est bien plus fort dans le non renforcé. Est-ce uniquement le fait d'une origine géométrique ? La variation en température nous donne la réponse : ce n'est pas seulement un effet géométrique des particules renforçantes. Le doublet $\Delta\nu$ de l'échantillon non renforcé décroît moins que celui de l'échantillon renforcé lorsque la température augmente. Ils se rejoignent même à 400 K, *i.e.* à 200 K au-dessus de la température de transition vitreuse T_g du polyisoprène (voir figure 4.6).

Nous interprétons donc en partie ces résultats en considérant l'existence d'une couche de polymère à mobilité réduite au voisinage des charges de noir de carbone dont l'épaisseur diminue avec la température [8, 11, 53, 120, 122, 123, 124, 131]. À température ambiante, l'écartement $\Delta\nu$ entre doublets de RMN²H est plus important pour l'échantillon renforcé que pour le même élastomère non chargé, traduisant des contraintes supplémentaires au sein des chaînes polymères apportées par la présence de charges. Au fur et à mesure que la température augmente, les deux doublets tendent vers des valeurs sensiblement identiques, que l'on interprète par une diminution (fonte) des parties vitreuses entourant les agrégats et entre charges voisines. Cette diminution rend la dynamique des chaînes initialement vitreuses plus importante, jusqu'à ce que toutes les chaînes ressentent la même dynamique qu'au sein de l'échantillon non renforcé, signature de la fonte totale des ponts vitreux entre agrégats. L'étude de cette couche vitreuse de polymère fait l'objet du chapitre (4.1.2) ci-dessous.

4.1.2 Estimation d'une couche vitreuse de polymère aux interfaces

Une des motivations de ce travail de thèse consistait à mettre en évidence la présence d'une couche vitreuse de polymère au voisinage des charges. Cette couche a déjà été identifiée autour de particules monodisperses de silice [10, 20, 238]. Dans le cas du noir de carbone, son existence demeure controversée, mais plusieurs auteurs à l'image de STRUIK font l'hypothèse de son existence et interprètent de nombreux phénomènes à partir de cette dernière [212, 213, 214, 215].

La RMN du proton (effectuée alors directement sur les protons du polymère) pourrait être une technique adaptée à cette étude. Comme expliqué au chapitre (2.5), le polymère solide (ou vitreux) a une relaxation rapide, il faut donc regarder ici le signal aux temps courts, relatif aux chaînes à dynamique lente (vitreuse). Nous comparons alors les signaux aux temps courts de l'ensemble des échantillons par rapport à celui du polymère pur pris à sa température de transition vitreuse T_g . Nous cherchons ainsi à mettre en évidence une partie vitreuse (à mobilité réduite) éventuellement présente autour des charges de noir de carbone.

Signal de la matrice polymère pure à T_g . Dans un premier temps, nous étudions le polymère pur (élastomère non renforcé) à sa température de transition vitreuse T_g pour mettre en évidence la réponse RMN caractéristique du polymère à l'état vitreux (relaxation très rapide : typiquement 25 μ s). Ceci nous permettra notamment de discerner la présence éventuelle de parties rigides et mobiles dans les échantillons chargés à différents taux de charges. Le signal est obtenu ici par une séquence « écho solide » $\left[\left(\frac{\pi}{2} \right)_x, \tau, \left(\frac{\pi}{2} \right)_y, \tau, \text{acquisition} \right]$ qui permet de s'affranchir du temps mort du spectromètre (intervalle de temps présent directement après l'impulsion pendant lequel le signal n'est pas observable, en raison de saturations des composants électroniques de détection, durant ici 8 μ s environ). Une telle séquence est représentée sur le schéma (4.8). La fonction

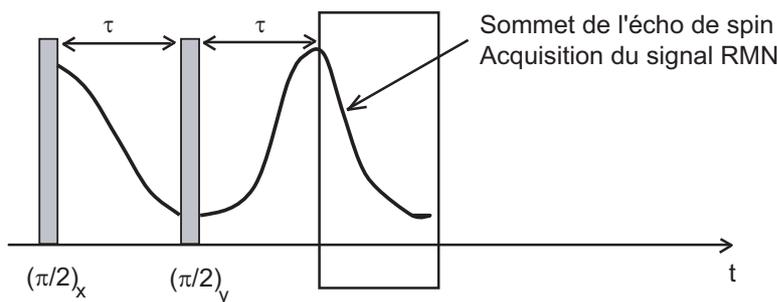


FIG. 4.8: Séquence de RMN écho solide. Les deux barres verticales représentent les deux impulsions $\pi/2$ déphasées de 180° , séparées d'un délai τ . L'acquisition du signal RMN commence au sommet de l'écho formé un temps τ après la deuxième impulsion.

de relaxation du polymère vitreux (expérience effectuée à $T = T_g = 200$ K) présente un profil à peu près gaussien visible sur la figure (4.9), à partir duquel nous pouvons estimer le second moment M_2 (en sec^{-2}). On peut écrire le signal de relaxation RMN

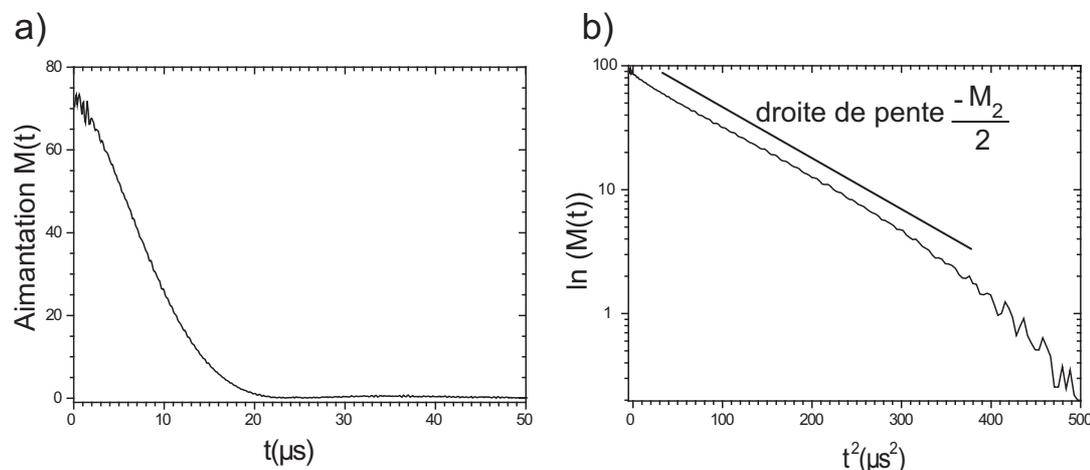


FIG. 4.9: (a) Signal de relaxation du polyisoprène pur à T_g à la suite d'une séquence de RMN écho solide. (b) Mise en évidence du profil gaussien du signal.

sous la forme :

$$M(t) \approx \exp\left(\frac{-M_2 t^2}{2}\right) \quad (4.1)$$

En traçant $\ln(M(t))$ en fonction de t^2 , nous obtenons une droite de pente $-M_2/2$. Nous trouvons ici $M_2 \approx 2,1 \times 10^{10} \text{ sec}^{-2}$, soit, en unités de fréquence : $\frac{\sqrt{M_2}}{2\pi} \approx 22,7 \text{ kHz}$. Cette largeur est une mesure des interactions dipolaires « statiques » entre tous les protons. Nous pouvons comparer cet ordre de grandeur avec l'estimation du couplage dipolaire proton-proton dans un groupe CH_2 , qui est de 22,6 kHz. L'ordre de grandeur trouvé est donc correct.

Signal de la matrice pure en fonction de la température. Nous étudions ici l'évolution de la fonction de relaxation de l'élastomère non chargé en fonction de la température de $T_g - 10 \text{ K}$ à $T_g + 100 \text{ K}$ avec $T_g = 200 \text{ K}$. Cette analyse nous permettra de connaître le signal RMN caractéristique du polymère pour chacune des températures ci-dessus. Le rétrécissement par le mouvement [77], représenté sur la figure (4.10) (échelle de temps qui augmente lorsque T augmente, soit une largeur de raie qui diminue quand T augmente) est progressif et s'étend sur une centaine de degrés.

- * De T_g à 233 K : le signal reste essentiellement de nature solide (relaxation « rapide »),
- * De 233 à 293 K : nous observons un rétrécissement progressif de la largeur de raie, le signal passe progressivement d'un signal solide à un signal liquide.
- * De 293 K à des températures plus élevées : le signal reste de nature liquide (relaxation « lente »).

Pour mettre en évidence de manière plus précise le rétrécissement par les mouvements, nous avons tracé en insert sur la figure (4.10) le τ_{rel} pour chaque température,

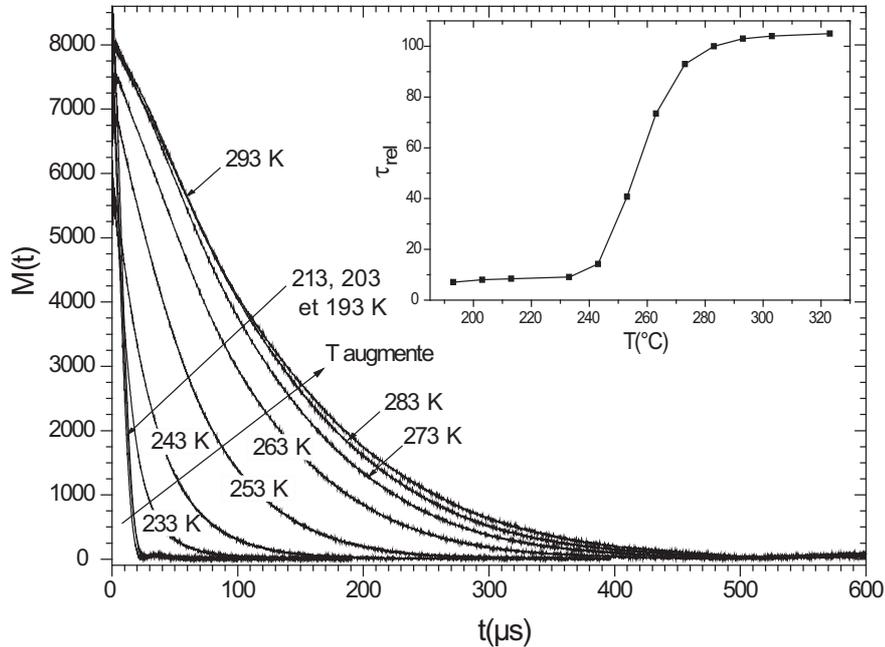


FIG. 4.10: Signal de relaxation RMN en fonction de la température dans la matrice pure, pour un échantillon non renforcé, de $T_g - 10$ K à $T_g + 100$ K. En insert, on représente l'évolution du temps de relaxation τ_{rel} en fonction de la température.

correspondant au temps $t_{1/2}$ au bout duquel le signal a décré d'un facteur deux. On obtient ainsi l'échelle de temps de la relaxation (indépendamment de l'analyse de la forme de la relaxation).

Signal à température ambiante dans les différentes séries d'échantillons. On s'intéresse ici au signal RMN à température ambiante des échantillons renforcés d'agrégats de noir de carbone. On cherche à mettre en évidence un décalage de température de transition vitreuse T_g dû à la présence d'une éventuelle fraction de polymère à mobilité réduite au voisinage immédiat des charges renforçantes.

Aux temps courts : de 0 à 500 μ s : La présence d'une couche vitreuse se traduirait par un signal de nature solide aux temps courts (voir figure (4.11)), comme BERRIOT et coll. l'ont observé dans des systèmes modèles renforcés avec de la silice.

On commence donc dans un premier temps à étudier l'allure des relaxations RMN des échantillons renforcés aux temps courts. Nous pouvons observer le signal directement en utilisant la séquence échos solides ($\pi/2, \tau, \pi/2$) qui permet de s'affranchir du temps mort du spectromètre. Les courbes de relaxation obtenues pour des échantillon renforcés à trois fractions différentes (15, 30 et 50 pce) de noir de carbone N326 et N358 sont montrées figure (4.12).

Nous n'observons pas de début de signal solide (entre 0 et 25 μ s) similaire à celui

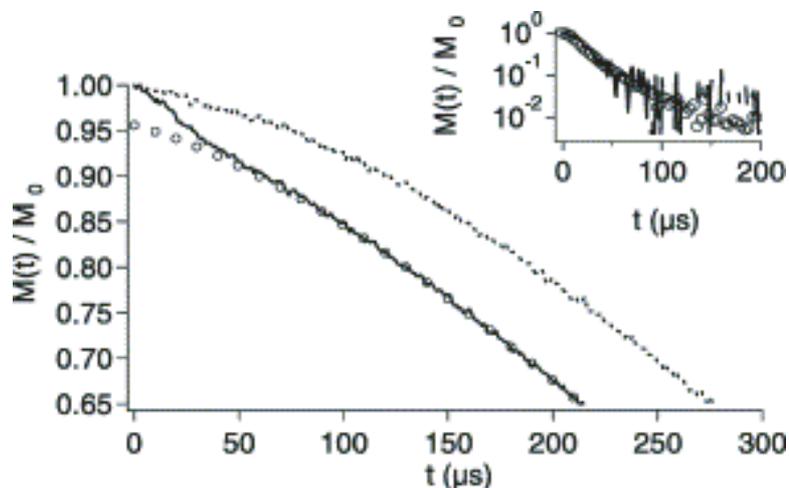


FIG. 4.11: Relaxation RMN à 100°C mesurée par la séquence écho solide. En pointillés, échantillon non renforcé. La courbe continue représente la relaxation « totale » de l'échantillon renforcé par 18 % en volume de particules de silice. Les (\circ) représentent la relaxation de la partie mobile (à relaxation lente) de l'échantillon renforcé. En insert : comparaison de la décroissance rapide de l'échantillon renforcé à 100°C , par rapport à la relaxation de la matrice pure mesurée à $T \approx T_g$. D'après [8].

obtenu pour la matrice pure à sa température de transition vitreuse, visible figure (4.9-a), puis une évolution du signal vers une relaxation plus mobile, à l'image de celle de la matrice pure à $T_g + 100\text{ K}$, visible figure (4.10). Nous ne voyons donc pas la présence

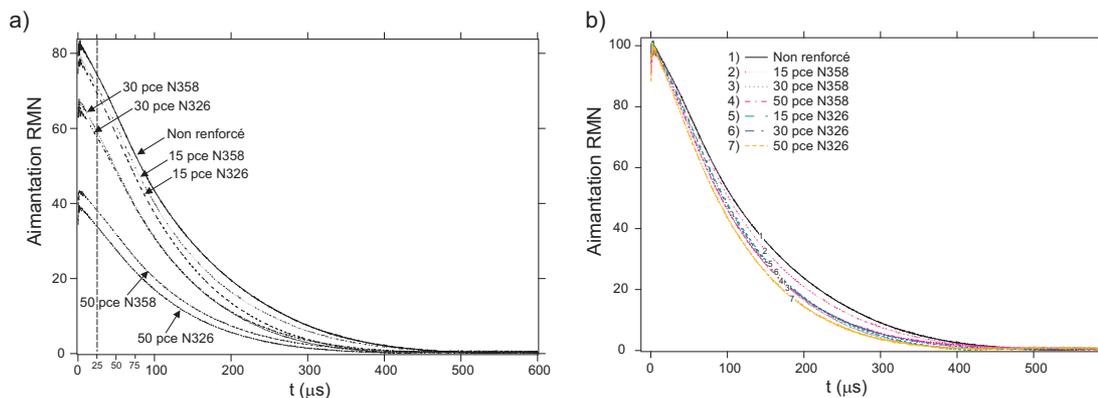


FIG. 4.12: (a) Relaxation RMN des échantillons renforcés de noirs N326 et N358 et non renforcé à la suite d'une séquence écho solide. Les valeurs d'aimantation sont divisées par la masse des échantillons. (b) Mêmes courbes normalisées.

de deux populations bien distinctes, une immobilisée correspondant à la partie vitreuse (avec un signal comparable à celui de la matrice prise à T_g) et une mobile (avec un signal pas ou peu affecté par rapport à celui de la matrice pure à la même température), comme cela est observé par BERRIOT et coll. [8] sur des échantillons renforcés de particules de

silice, dont les relaxations RMN sont représentées sur la figure (4.11).

Cependant, nous observons bien que les signaux des échantillons renforcés relaxent un peu plus vite aux temps courts que celui de l'échantillon non chargé.

Largeur de raie en fonction de la fraction volumique en noir de carbone.

Cela se voit de façon équivalente sur les largeurs de raie représentées figure (4.13). (Nous rappelons qu'il est équivalent d'observer le spectre de RMN $S(\omega)$ ou la fonction de relaxation $S(t)$, les deux fonctions étant liées par Transformée de Fourier : $S(\omega) = \text{TF}(S(t))$.)

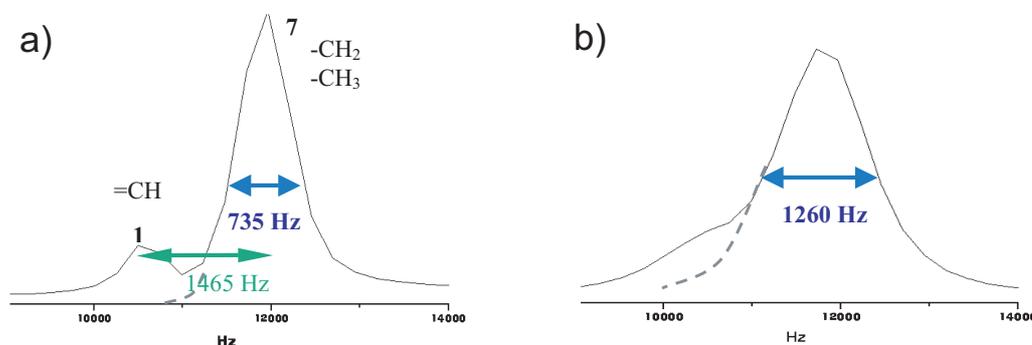


FIG. 4.13: Spectre RMN¹H du polyisoprène : (a) non chargé et (b) renforcé par du noir de carbone N358. Température ambiante.

La structure du spectre (ou de façon équivalente la fonction de relaxation) est assez complexe. Elle comprend :

- * 2 raies (ou groupe de raies) espacées de 1,66 ppm (soit 1465 Hz à 400 MHz) dont les intensités sont dans un rapport 1 : 7, correspondant aux groupements CH_2 et CH_3 d'une part (raie de droite), et au CH d'autre part.
- * La largeur à mi-hauteur de chaque raie vaut typiquement 735 Hz soit 1,84 ppm.

Nous sommes sensibles ici à la partie mobile de la matrice polymère. Ces expériences sont faites en champ homogène (sonde « liquide » haute résolution). La contribution de l'inhomogénéité du champ magnétique statique à la largeur de raie est négligeable dans cette étude. Ce spectre est plus large que celui d'un liquide simple, à cause notamment de la moyenne non nulle des interactions dipolaires au sein de la matrice polymère. Ceci est une caractéristique des polymères réticulés. Les mouvements des chaînes sont anisotropes en conséquence de l'étirement local des chaînes. La largeur permet d'estimer une valeur moyenne de l'élargissement dipolaire Δ .

En observant l'évolution du spectre pour des échantillons chargés au noir de carbone, nous mettons en évidence un élargissement des raies des spectres de RMN avec la fraction volumique de noir de carbone. Nous observons bien sur la figure (4.13-b) un élargissement de la raie principale (1260 Hz au lieu de 735 Hz pour le non chargé, soit un facteur ≈ 2). Par conséquent, les deux raies ne sont plus bien résolues. Cet effet est visible pour tous les échantillons et d'autant plus que le taux de charges augmente. Nous

avons tracé sur la figure (4.14) la largeur de raie en fonction de la nature de l'échantillon.

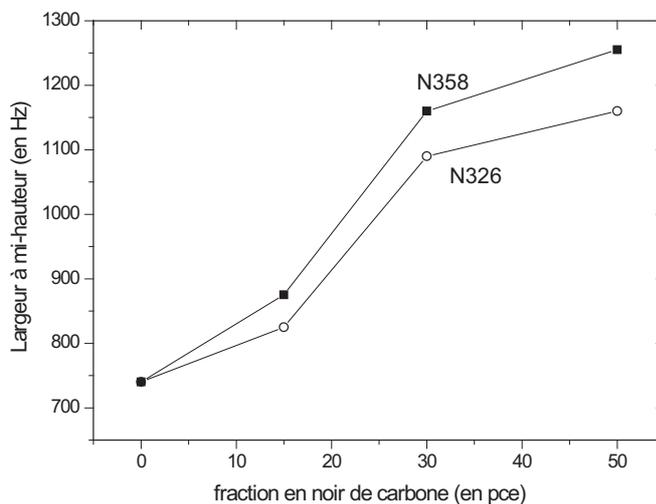


FIG. 4.14: Évolution de la largeur à mi-hauteur du pic principal en fonction de fraction massique de noir de carbone présent dans le polymère. (■) : N358 ; (○) : N326.

Cependant, cet élargissement peut avoir plusieurs origines :

- * les contraintes plus importantes dans la matrice polymère, que l'on peut représenter comme une densité effective de points de jonction plus grande (valeur plus grande de l'interaction dipolaire résiduelle moyenne),
- * l'inhomogénéité magnétique due au noir de carbone,
- * l'interaction avec les impuretés paramagnétiques présentes dans le noir de carbone (sous la forme d'électrons non appariés). On sait en effet qu'il y a des radicaux libres à la surface du noir de carbone (voir figure (2.6)). De plus, des travaux réalisés sur l'effet de la susceptibilité magnétique du noir de carbone [60] et d'autres par résonance paramagnétique électronique (EPR) [17, 21, 22] mettent en évidence ces propriétés magnétiques particulières des agrégats de noir de carbone.

Nous avons cherché à séparer ces différentes contributions.

On rappelle que les différentes interactions RMN se traduisent par divers facteurs dans la fonction de relaxation :

$$M_x(t) = M_0 \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \langle \exp(i\delta t) \rangle \langle \cos \langle \Delta \rangle t \rangle \quad (4.2)$$

où les différents termes sont :

- * l'inhomogénéité de champ magnétique local \vec{B}_0 , ou le déplacement chimique, qui intervient dans $\langle \exp(i\delta t) \rangle$,
- * les interactions dipolaires résiduelles : terme en $\langle \cos \langle \Delta \rangle t \rangle$, qui provient de l'anisotropie des mouvements de réorientation, liée à l'étirement local des chaînes (les

crochets $\langle \rangle$ autour de $\langle \cos \langle \Delta \rangle t \rangle$ indiquent qu'il faut sommer sur toutes les chaînes de l'échantillon, qui ont différentes orientations et différents taux d'étirement),
 * la relaxation due aux fluctuations rapides des interactions, qui intervient dans $\exp(-t/T_2)$. En présence d'impuretés paramagnétiques, ce terme contient lui-même deux contributions :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2^{\text{pol}}} + \frac{1}{T_2^{\text{para}}} \quad (4.3)$$

l'une liée aux interactions proton-proton dans le polymère $\left(\frac{1}{T_2^{\text{pol}}}\right)$, l'autre aux interactions avec les centres paramagnétiques $\left(\frac{1}{T_2^{\text{para}}}\right)$.

4.1.3 Mise en évidence d'une différence de mobilité liée aux charges

Nous utilisons ici la séquence RMN de « filtre dipolaire » mise au point durant ma thèse, programmée notamment d'après des travaux de SPIESS [191] et MELLINGER [144], décrite en détail au chapitre (2.5.8). Le filtre dipolaire nous permet de refocaliser toutes les interactions responsables de la destruction de l'aimantation RMN (inhomogénéité de champ magnétique local ou déplacement chimique et interactions dipolaires résiduelles) [60, 206], nous donnant ainsi le temps de relaxation T_2 « réel » de l'échantillon.

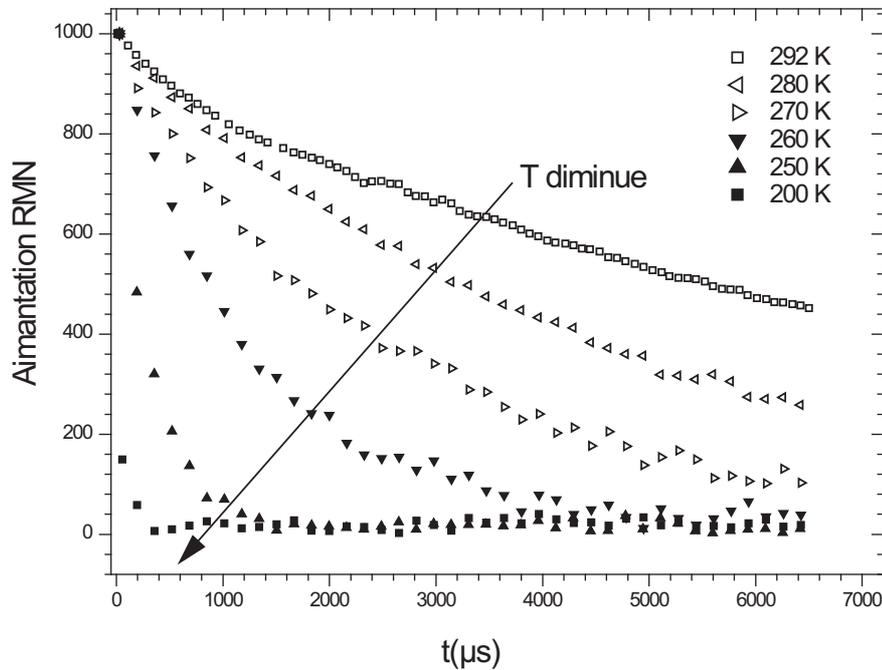


FIG. 4.15: Expériences de filtre dipolaire. Échantillon non renforcé, réticulé à 1,5 pce de soufre, en fonction de la température. (□) : 292K, (◁) : 280K, (▷) : 270K, (▼) : 260K, (▲) : 250K et (■) : 200K.

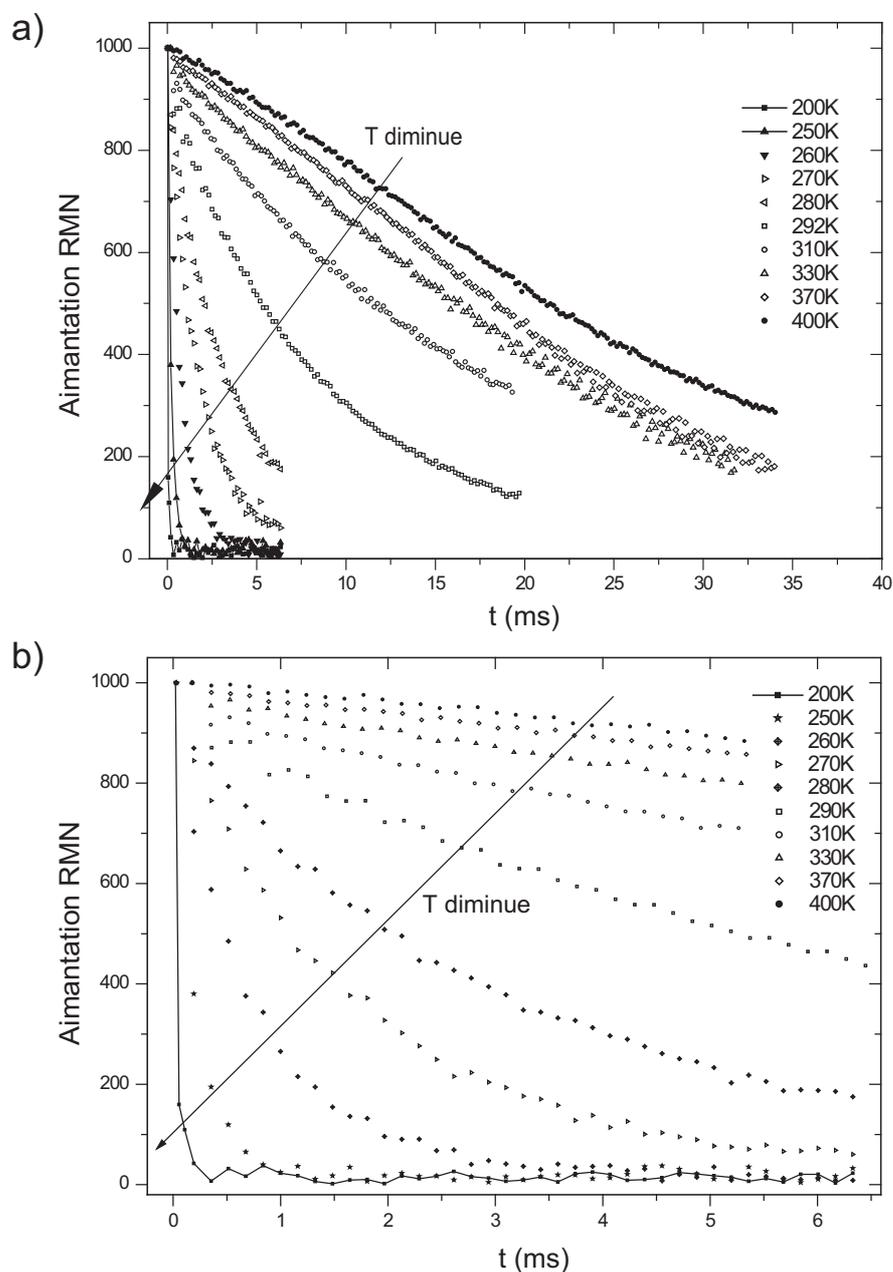


FIG. 4.16: (a) Experiences de filtre dipolaire. Échantillon renforcé à 50 pce de N358, réticulé à 1,5 pce de soufre. Études réalisées en fonction de la température, de 200 à 400 K. Le délai entre deux impulsions consécutives est de 25 μ s. (b) Même courbes aux temps courts.

Les caractéristiques de la séquence RMN sont les suivantes : on utilise des impulsions $\pi/2$ de 1,9 μ s (durée minimisée) avec une puissance maximale. La durée entre deux impulsions consécutives est choisie égale à 25 μ s. Le délai de répétition est de 4 s.

On compare donc ici un échantillon non chargé et un échantillon renforcé à 50 pce de noir de carbone N358, pour mettre en évidence les perturbations engendrées par l'effet d'un ajout de charges renforçantes au sein de la matrice polymère. Les échantillons sont non déformés (vierges de toutes sollicitations), découpés à l'emporte pièce (une rondelle de 26,7 mg placée dans un tube de 5 mm de diamètre, la rondelle étant disposée bien au centre de la bobine de la sonde solide pour avoir le champ radiofréquence H_1 le plus homogène possible).

On a effectué cette expérience sur une gamme de température de T_g à $T_g + 200$ K (la T_g du polyisoprène étant de 200 K). Les courbes de relaxation RMN obtenues sont représentées en fonction des différentes températures sur le graphe (4.15) pour l'échantillon non chargé et sur le graphe (4.16) pour le renforcé.

L'analyse de ces courbes nous permet de mettre en évidence une relaxation RMN plus rapide lorsque la température s'approche de T_g , reflétant la dynamique des chaînes en fonction de la température. On voit également que les relaxations sont très proches les unes des autres de T_g à $T_g + 50$ K (soit 250 K), alors qu'elles diffèrent très fortement pour des températures plus élevées.

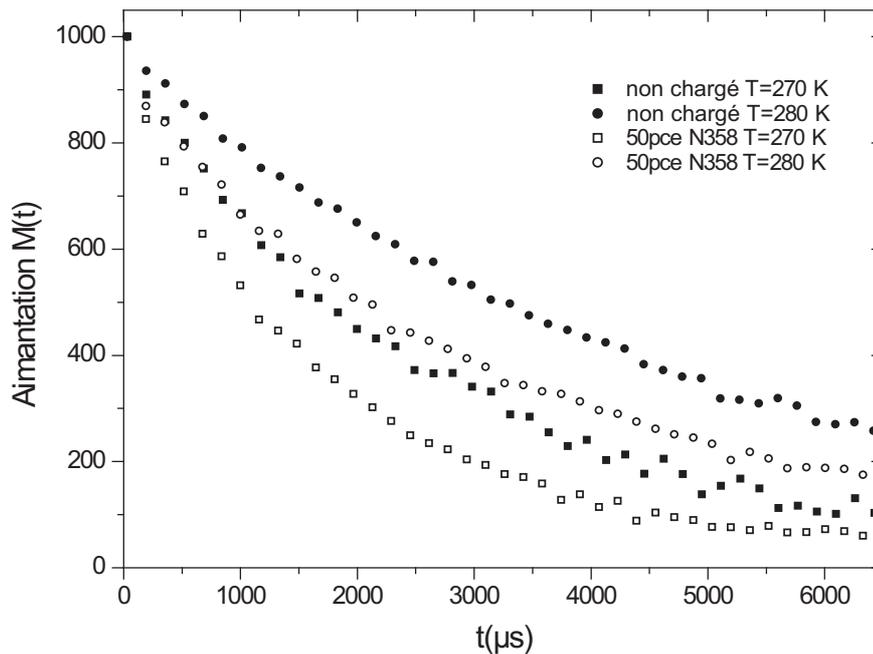


FIG. 4.17: Expériences de filtre dipolaire. Échantillon renforcé à 50 pce de N358 et non renforcé, à 270 et 292 K : (■) : non chargé, $T = 270$ K; (●) : non chargé, $T = 280$ K; (□) : 50 pce N358, $T = 270$ K; (○) : 50 pce N358, $T = 280$ K.

Ainsi, pour mettre en évidence ce gradient de mobilité, on a tracé sur la figure (4.17) les courbes de relaxation RMN obtenues par filtre dipolaire, pour les échantillons non chargé et renforcé à 50 pce de N358, pour des températures de 270 et 280 K. On remarque des relaxations différentes pour une même température entre un échantillon

non chargé et un échantillon fortement renforcé (donc des T_2 différents). En effet, les fonctions de relaxation du non chargé à 270 K et du renforcé à 280 K se superposent aux temps courts, ce qui peut laisser supposer un décalage de T_g de 10 K pour l'échantillon renforcé à 50 pce de N358 par rapport au non chargé.

Cependant, l'effet du paramagnétisme (qui contribue au T_2) ne permet pas de conclure que cet effet est dû à une mobilité des chaînes ralentie en présence de charges.

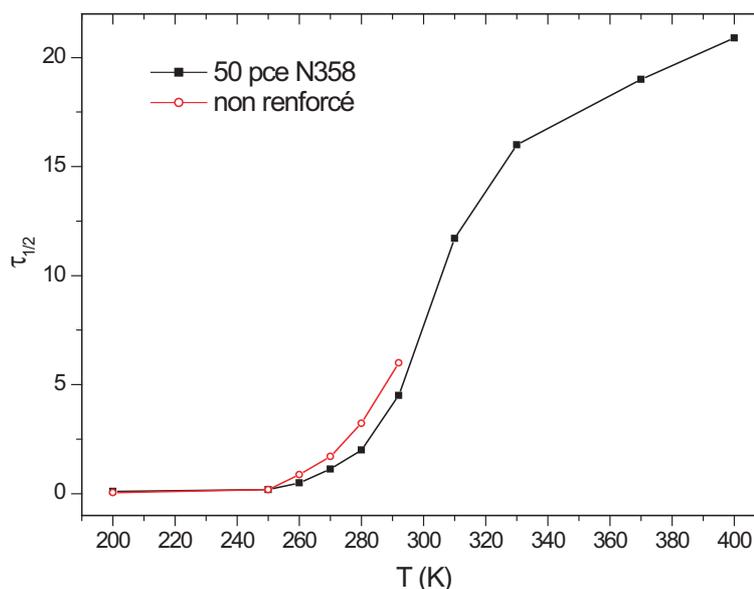


FIG. 4.18: Graphe représentant l'évolution du temps de relaxation $\tau_{1/2}$ en fonction de la température pour un échantillon non chargé et un renforcé de 50 pce de N358. Résultats tirés des courbes (4.15) pour l'échantillon non chargé et (4.16) pour le renforcé.

La comparaison des variations en température du temps de relaxation dans chacun des échantillons permettrait éventuellement de mettre en évidence un décalage de mobilité. On a tracé sur la figure (4.18) le temps $\tau_{1/2}$ au bout duquel le signal RMN a décré d'un facteur 2 en fonction de la température, pour les résultats des expériences de filtre dipolaire des figures (4.15) et (4.16). L'écart très faible entre les deux courbes ne permet pas de conclure de façon décisive à une différence de mobilité.

4.2 Cristallisation des chaînes de polymères

On étudie dans cette partie la cristallinité des chaînes, déjà évoquée au chapitre (2.6) et étudiée depuis une cinquantaine d'années au sein de la communauté scientifique [118, 195, 221, 223, 224]. La cristallisation sous tension est un mécanisme microscopique d'alignement des chaînes de polymères parallèlement à la direction de l'étirement macroscopique imposée à l'échantillon. La forte orientation des chaînes les rapproche les

une des autres, si bien qu'elles se retrouvent alignées dans un espace confiné. Ces mécanismes engendrent la cristallisation des chaînes polymères, phénomène qui se manifeste par l'apparition de petits cristaux (les cristallites) au sein des échantillons. Ce mécanisme engendre un ramollissement des contraintes au sein de la partie des échantillons qui reste amorphe (désordonnée), schématisé sur la figure (4.19) et mis en évidence sur la figure (4.20).

Pour mettre en évidence ce phénomène, on effectue des expériences de diffraction de rayons X aux grands angles (voir protocole expérimental au chapitre (2.6)). Cette technique permet de mesurer de manière très sensible la présence de cristallites au sein des échantillons et de caractériser la cristallinité des chaînes sous étirement.

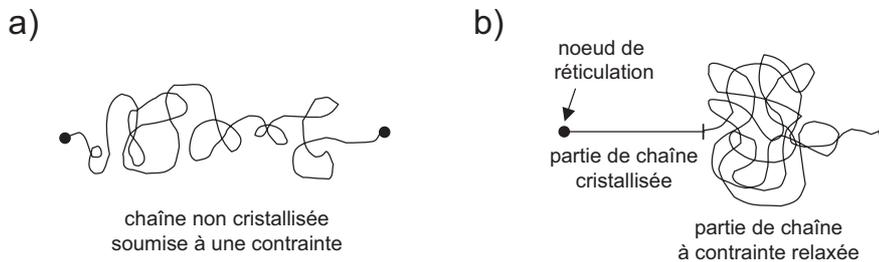


FIG. 4.19: Mécanisme de ramollissement des contraintes d'un échantillon cristallisé. (a) Chaîne non cristallisée. (b) Chaîne en partie cristallisée.

Notre motivation concernant ces expériences n'était pas au départ d'étudier la cristallisation en elle-même (avec notamment l'influence de la cinétique, de la température et de la nature des échantillons), mais plutôt de mesurer pour chacun de nos échantillons, le seuil d'apparition de la cristallisation (le λ_{\min} de cristallisation), ceci pour savoir si on peut interpréter les effets macroscopiques et microscopiques présents au sein des échantillons déformés en s'affranchissant de la cristallisation sous tension.

Nous avons en fait cherché à minimiser l'apparition de ce phénomène : les échantillons étudiés durant ma thèse sont synthétisés à partir de chaînes polyisoprène, réputées très favorables à la cristallisation sous tension. Pour réduire cet effet, une proportion de chaînes trans-polyisoprène (en plus des chaînes cis-polyisoprène) est introduite avant réticulation. Ainsi, l'élastomère formé présente une stéréorégularité moindre, diminuant la cristallisation sous tension. Sur la figure (4.20), on met en évidence l'apparition de la cristallisation lors d'un cycle de contrainte-déformation d'un échantillon non renforcé.

Une autre motivation concerne les échantillons chargés. De récentes études effectuées sur des élastomères renforcés par des particules de noir de carbone [224] mettent en évidence un phénomène d'amplification des contraintes (décrit au chapitre (5.2)) au sein de ces échantillons composites. Ce mécanisme se manifeste par la présence de contraintes microscopiques locales plus importantes que la déformation macroscopique imposée (autrement dit, un λ_{\min} plus grand que le λ_{\max} correspondant). De ce fait, les chaînes polymères sont plus contraintes et plus proches, favorisant la cristallisation sous tension. On cherche à estimer ce décalage vers les petites déformations de la cristallisation sous tension des échantillons renforcés, décalage qui doit être d'autant plus

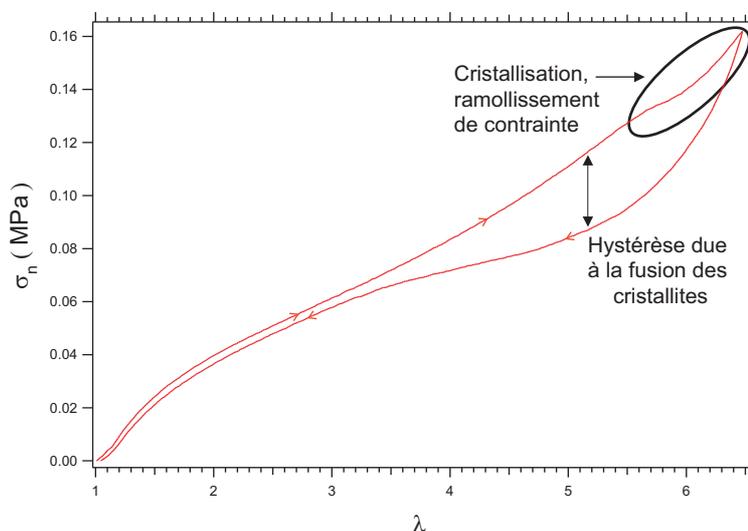


FIG. 4.20: Cycle de contrainte-déformation à $\lambda_{\max} = 6,5$ d'un échantillon non renforcé, effectué à très faible vitesse de déformation : $d\lambda/dt = 0,015$ mm/s, à température ambiante. Mise en évidence de l'apparition de la cristallisation sur la courbe de traction via un ramollissement de la contrainte pour $\lambda \simeq 5,5$. σ_n est la contrainte vraie.

grand que les contraintes sont importantes et donc que les échantillons sont fortement renforcés. Pour répondre à l'ensemble de ces questions, nous adoptons le protocole expé-

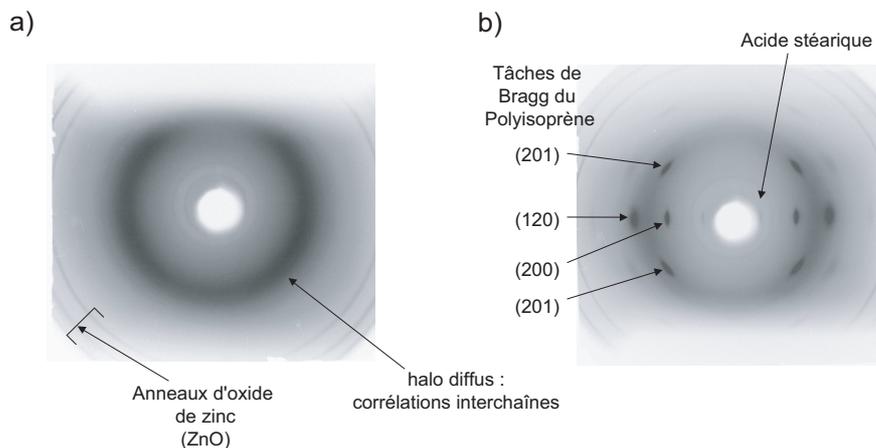


FIG. 4.21: (a) Spectre de diffraction de rayons X d'un échantillon de polyisoprène non renforcé, non étiré et (b) étiré à $\lambda = 6$. On peut observer les différentes taches de Bragg correspondant à la cristallisation des chaînes polymères.

rimental suivant : on étire les échantillons très lentement (vitesse de déformation $d\lambda/dt = 0,015$ mm/s) et on mesure (figure 4.21) l'intensité de la tache de Bragg (200) caractéristique de la cristallisation à l'aide d'un détecteur linéaire centré sur cette dernière

(mesure de l'aire correspondant à cette tache en fonction de l'étirement). Nous repré-

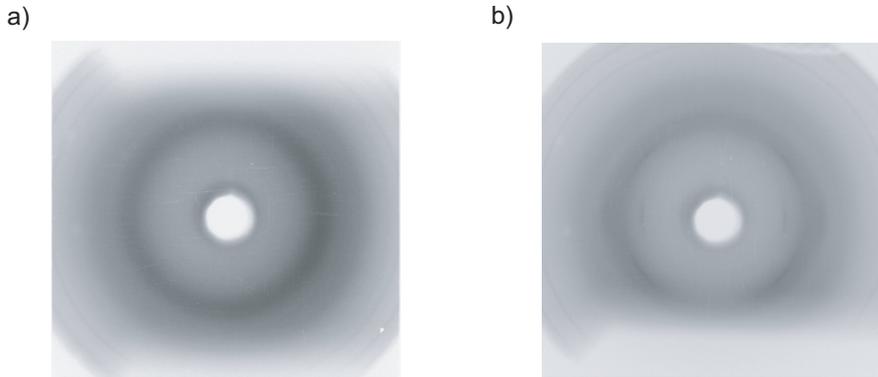


FIG. 4.22: Spectre de diffraction de rayons X d'un échantillon de polyisoprène renforcé à 50 pce de N358, réticulé à 2,5 pce de soufre : (a) non étiré; (b) étiré à $\lambda = 3$.

sentons sur la figure (4.22) un cliché de diffraction de l'échantillon renforcé à 50 pce de N358 et réticulé à 2,5 pce de soufre, à l'état relaxé et étiré à $\lambda = 3$. L'analyse des figures (4.21) et (4.22) nous indique que les clichés de diffraction des échantillons renforcés sont légèrement différents de ceux des échantillons non chargés. En effet, on note la présence d'un second halo diffus dû au noir de carbone en plus de celui correspondant au polymère.

Pour suivre l'évolution de la cristallisation, on peut tracer comme sur la figure (4.23) l'évolution de cette intensité en fonction de l'étirement de l'échantillon, nous donnant ainsi une estimation du taux de cristallisation du polymère pour une élongation donnée (l'ordonnée des graphes (4.23) et (4.24) n'est pas le taux de cristallisation, c'est une unité arbitraire). Enfin, la procédure que nous avons adopté pour suivre l'évolution de la cristallinité des chaînes en fonction de l'étirement consiste à tracer le graphe de l'intensité diffractée (reflétant le taux de cristallisation) en fonction de l'élongation de l'échantillon, comme cela est représenté figure (4.24). Les valeurs précises des λ_{\min} et $(\lambda^2 - \lambda^{-1})_{\min}$ de cristallisation (notée χ) pour l'ensemble des échantillons sont également reportées dans le tableau (4.2). L'estimation des λ_{\min} de cristallisation est expliquée au chapitre (2.6). L'étude de ces valeurs nous permet directement d'émettre différentes remarques et hypothèses en ce qui concerne la cristallisation de nos échantillons, et plus particulièrement des élastomères renforcés :

- * dans un premier temps, on peut comparer la cristallisation des échantillons renforcés par rapport au même élastomère non renforcé. On voit directement que le non chargé cristallise pour des taux de déformation beaucoup plus importants, puisque l'on a relevé un λ_{\min} de cristallisation de 5,01 (soit un taux de déformation de 400 %), tout à fait est considérable comparé aux élastomères renforcés, cristallisant tous pour des taux de déformation beaucoup plus faibles (compris entre 100 et 200 %).
- * Cependant, les échantillons chargés cristallisent d'une façon plus progressive que le non chargé ; le seuil est moins marqué.

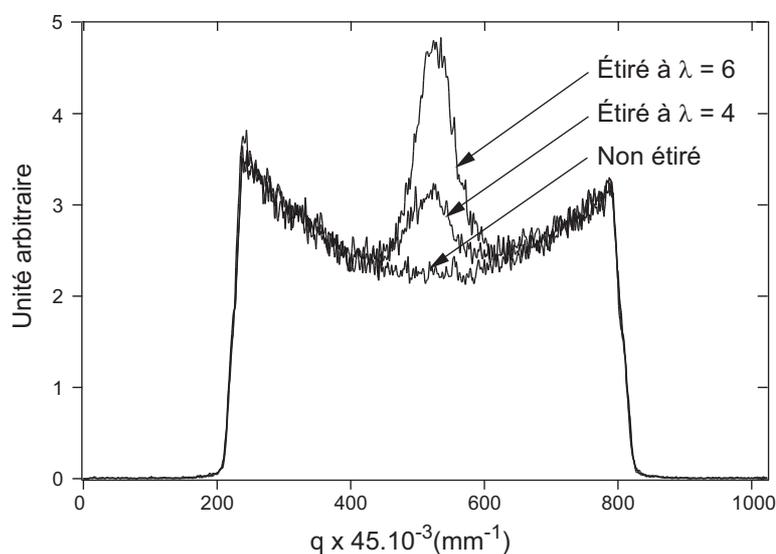


FIG. 4.23: Mesure de l'intensité de la tache de Bragg (200) en fonction du nombre de pixels pour un échantillon à l'état relaxé et étiré à $\lambda = 4$ et $\lambda = 6$. 1 pixel représente $4,5 \times 10^2$ mm

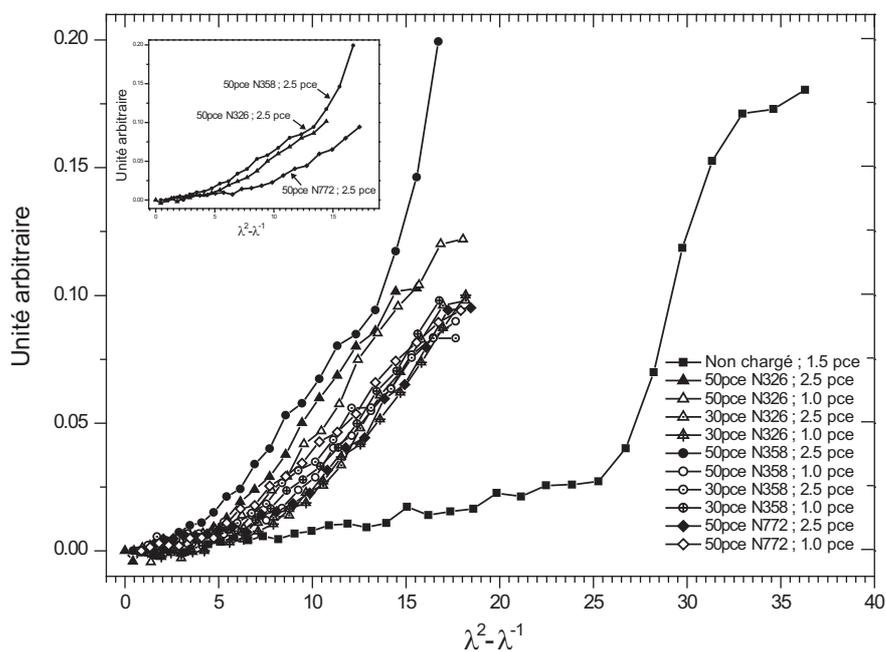


FIG. 4.24: Intensité de rayons X diffractée en fonction de l'élongation ($\lambda^2 - \lambda^{-1}$). Expériences effectuées à température ambiante et vitesse de déformation $d\lambda/dt = 0,015$ mm/s. Échantillons non chargé et renforcés. En insert : agrandissement des même courbes aux faibles déformations pour les échantillons renforcés de 50 pce de noir N326, N358 et N772. L'ordonnée n'est pas le taux de cristallisation.

Échantillon	Noir de carbone pce	Taux de soufre pce	λ_{\min} de cristallisation	$(\lambda^2 - \lambda^{-1})_{\min}$ de cristallisation
Non renforcé	-	1,5	5,01	24,90
N326	50	2,5	2,42	5,44
	50	1,0	2,65	6,64
	30	2,5	2,97	8,48
	30	1,0	3,12	9,41
N358	50	2,5	2,10	3,93
	50	1,0	2,68	6,81
	30	2,5	2,57	6,21
	30	1,0	2,85	7,77
N772	50	2,5	3,09	9,22
	50	1,0	2,68	6,81

TAB. 4.2: Récapitulatif des λ_{\min} et $(\lambda^2 - \lambda^{-1})_{\min}$ de cristallisation des échantillons non chargé et renforcés de noir de carbone. Valeurs obtenues à partir de la courbe (4.24).

- * On note également de nombreuses différences en ce qui concerne le λ_{\min} de cristallisation au sein même des échantillons renforcés. Le début de la cristallisation dépend de la nature des charges renforçantes. Ainsi, comme le montrent nos résultats, plus le noir de carbone est renforçant, plus la cristallisation intervient pour des faibles taux de déformation. En effet, pour le noir le plus renforçant N358, elle intervient dès $\lambda = 2,10$; pour le N326 un peu moins renforçant, dès $\lambda = 2,40$ pour n'intervenir « seulement » qu'à partir de $\lambda = 2,70$ pour le noir N772 peu renforçant.
- * Des différences existent aussi au sein d'une même famille de noir de carbone. Elles sont dues d'une part à la fraction en charges, mais également au taux de réticulation, deux paramètres jouant des rôles très importants sur la cristallisation. Ainsi, la cristallisation intervient pour des déformations d'autant plus faibles que la fraction en noir de carbone est importante. La même remarque est valable avec le taux de réticulation.

D'une manière générale, la cristallisation se manifeste d'autant plus tôt dans un échantillon soumis à une contrainte en déformation que le désordre dû soit aux charges, soit à la réticulation, est important. De plus, il semble exister une faible fraction de chaînes cristallisées à faible déformation, reliées à l'amplification locale de contraintes due à la présence de charges. Cet effet engendre un abaissement du seuil de cristallisation des échantillons renforcés. Ce point est discuté en détail au chapitre (5.2.2).

4.3 Anisotropie et réorganisation des charges de noir de carbone

On a étudié dans la partie précédente consacrée à la RMN l'influence des déformations, traitements thermiques et présence de particules renforçantes de noir de carbone sur la dynamique et les contraintes stockées au sein des chaînes polymères. On a notamment mis en évidence l'existence d'un gradient de mobilité au voisinage des charges renforçantes. À présent, on va s'intéresser aux charges elles-même et tenter de mettre en évidence les modifications de leur organisation et anisotropie au sein des échantillons, à la suite notamment de déformations macroscopiques de forte amplitude. Pour identifier ces mécanismes, nous avons eu recours à des expériences de diffusion de neutrons et de rayons X aux très petits angles décrites en détail au chapitre (2.7), dont les principaux résultats sont présentés ci-dessous et détaillés dans l'article [52].

4.3.1 Expérience préliminaire de neutrons aux petits angles

Des expériences préliminaires de diffusion de neutrons aux petits angles effectuées au Laboratoire LÉON BRILLOUIN du CEA de SACLAY ont motivé l'utilisation de cette technique de diffusion dans le cadre de ce travail de thèse. Les clichés obtenus pour deux échantillons renforcés de noirs de carbone N326 et N358 sont représentés sur la figure (4.25). Ils mettent en évidence une anisotropie des agrégats de noir de carbone

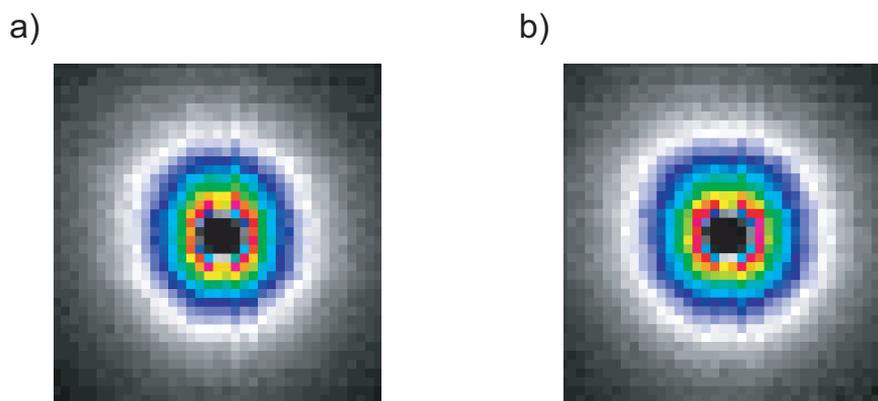


FIG. 4.25: Cliché 2D de diffusion de neutrons aux petits angles pour des échantillons renforcés par 50 pce de noir de carbone : (a) N326 et (b) N358. La gamme du vecteur de diffusion est $8 \times 10^{-2} < q < 2 \times 10^{-2} \text{Å}^{-1}$.

sous étirement des échantillons qui est différente selon la nature de la charge utilisée. Toutefois, la gamme de vecteurs de diffusion n'est pas idéalement appropriée (vecteur de diffusion q trop grand par rapport à la dimension des agrégats, avec $8 \times 10^{-2} < q < 2 \times 10^{-2} \text{Å}^{-1}$) pour étudier l'organisation des agrégats entre eux. Les expériences de diffusion de rayons X présentées ci-dessous sont bien plus pertinentes.

4.3.2 Diffusion de rayons X aux petits angles

Des expériences de diffusion de rayons X aux petits angles ont été effectuées sur nos échantillons, sur une gamme de vecteur de diffusion comprise entre $10^{-3} \leq q \leq 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Ces études ont été réalisées à l'ESRF sur la ligne BM2, en juin 2005 et février 2006. Les caractéristiques de la ligne, ainsi que les réglages utilisés sont expliqués en détail dans la section (2.7.2). L'intérêt de telles expériences est de mettre en évidence l'arrangement, l'organisation, la dynamique et l'anisotropie des agrégats de noir de carbone.

On présente dans les parties suivantes des résultats obtenus sur des échantillons de noir de carbone pur, de polymères non chargé et renforcés de noirs N326, N358 et N772, non étirés (neufs) et déformés.

4.3.2.1 Le renforcement dépend du type de noir de carbone

Les résultats obtenus via les expériences de rhéologie présentées au chapitre (3.2), avec notamment la caractérisation des échantillons en température dans le régime linéaire (figure 3.4), nous ont permis d'affirmer que pour une fraction volumique en charges donnée, les modules élastiques et donc le renforcement varient en fonction du type de noir de carbone.

Fort de ces résultats, il était tentant de sonder au moyen d'expériences de diffusion de rayons X l'influence des particules renforçantes sur le renforcement des systèmes composites, la réponse de cette technique étant due uniquement aux charges (par opposition aux expériences de RMN sensibles seulement aux chaînes de polymères). Nous avons alors, de par ces deux techniques (RMN et diffusion de rayons X), un procédé très intéressant pour discerner l'influence des charges d'une part, et du réseau polymère d'autre part, dans les processus mis en jeu au cours des déformations engendrées au sein des échantillons étudiés.

4.3.2.2 Clichés 2D des échantillons de noir de carbone purs

On a caractérisé dans un premier temps les noirs de carbone purs, *i.e.* non mélangés à la matrice polymère. Les expériences de diffusion de rayons X réalisées sur des échantillons de noir de carbone purs sont reportées figure (4.26). Les clichés 2D obtenus sur la figure (4.26) sont différents : le halo diffus du N772 aux petits angles est beaucoup plus important que celui du N326. Ces différences représentent les dimensions des particules élémentaires : 28 nm pour le N326 et 72 nm pour le N772. Les profils d'intensité correspondant aux échantillons de la figure (4.26) sont représentés sur la figure (4.27). Les différences sont cette fois quantifiables, avec notamment une transition entre le régime de POROD et le régime « fractal » présente à des valeurs de q plus petites pour le N772 que pour le N326, correspondant à des tailles de particules élémentaires plus grandes pour le N772.

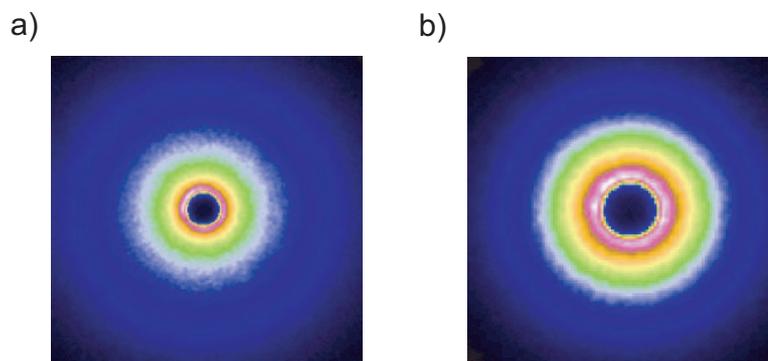


FIG. 4.26: Clichés 2D de diffusion de rayons X aux petits angles pour (a) : noir de carbone N326 pur ; (b) : noir de carbone N772 pur. L'aire de l'image est de 100×100 pixels, ce qui correspond à un vecteur q de $10^{-3} < q < 5 \times 10^{-2} \text{nm}^{-1}$.

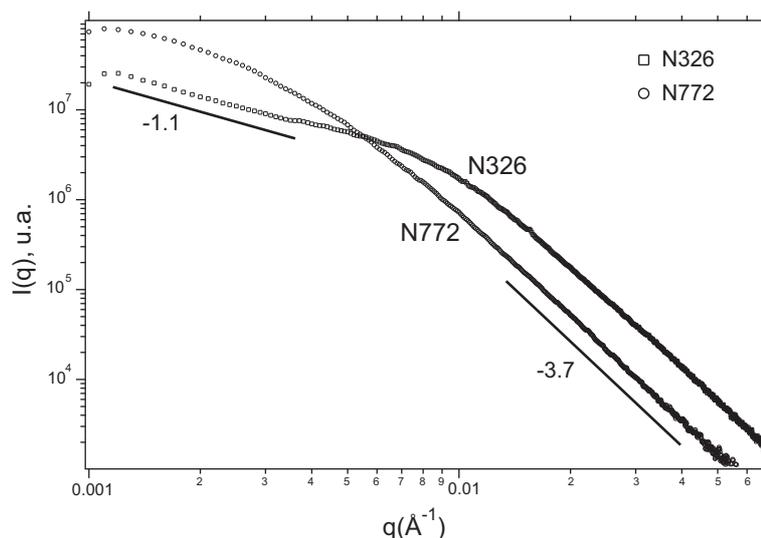


FIG. 4.27: Profils d'intensité correspondant aux clichés 2D de la figure (4.26). La gamme de q est ici plus grande que sur la figure (4.26)

4.3.2.3 Clichés 2D des échantillons non étirés

On présente dans cette partie des clichés de rayons X à deux dimensions, obtenus pour des échantillons non étirés, dans l'état relaxé avant toute sollicitation.

Anisotropie. Il a déjà été reporté dans la littérature que la diffusion d'échantillons préparés industriellement est anisotrope [57]. Dans cette référence, les échantillons sont préparés selon deux méthodes différentes : lorsque le noir de carbone N330 est mélangé dans une solution de HDPE dans du toluène, pas ou peu d'anisotropie apparaît dans la distribution des corrélations des noirs de carbone, alors qu'une anisotropie significative

est observée lorsque le même noir est mélangé directement dans un polymère sec.

Le même phénomène se produit au sein de nos échantillons. Les composants étudiés sont mélangés à l'état de fondu en utilisant une dispersion par Brabender et sont ensuite injectés et moulés dans des éprouvettes. Une anisotropie est alors observée à l'état relaxé pour certains des échantillons. Pour illustrer cela, des clichés 2D de rayons X à l'état relaxé sont montrés sur la figure (4.28) pour les échantillons renforcés à 50 pce de N358 et N772. Cela indique que les agrégats de noir de carbone, qui ont tendance à

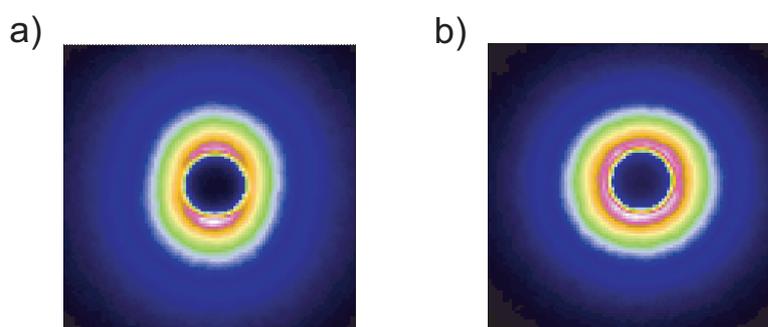


FIG. 4.28: Clichés 2D de diffusion de rayons X aux petits angles pour (a) : échantillon renforcé à 50 pce de N358 et (b) : 50 pce de N772, réticulés à 1,5 pce en soufre. L'aire de l'image est de 100×100 pixels, ce qui correspond à un vecteur q de $10^{-3} < q < 5 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$.

être orientés durant le moulage des échantillons, n'ont pas le temps de relaxer pour retrouver une distribution statistique isotrope avant réticulation. En effet, en raison de leur taille et de leur forte interaction (interpénétration d'agrégats « fractals »), cette relaxation implique probablement des temps très longs, bien que l'ensemble du processus est accompli à haute température (typiquement 160°C).

Les mêmes clichés effectués à l'état relaxé pour des échantillons renforcés à 30 pce de noirs N326, N358 et N772 faiblement réticulés sont tracés figure (4.29). Dans l'ensemble, ces échantillons présentent une anisotropie assez importante à l'état relaxé.

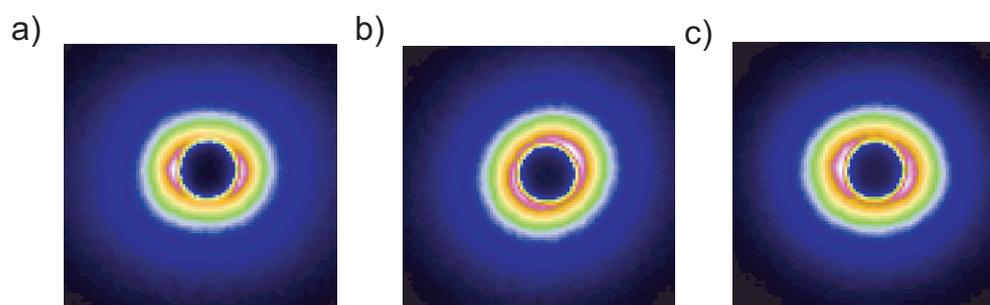


FIG. 4.29: Clichés 2D de diffusion de rayons X aux petits angles pour (a) : échantillon renforcé à 30 pce de N326 ; (b) : 30 pce de N358 et (c) : 30 pce de N772, réticulés à 1,0 pce en soufre. L'aire de l'image est de 100×100 pixels, correspondant à un vecteur q de $10^{-3} < q < 5 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$.

Différents cas doivent être distingués. Pour les échantillons faiblement renforcés, les clichés de diffusion tracés figures (4.30-a) et (4.37-a) montrent des contours d'isointensité elliptiques dans la gamme $1,5 \times 10^{-2} < q < 2,5 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$. L'importance et

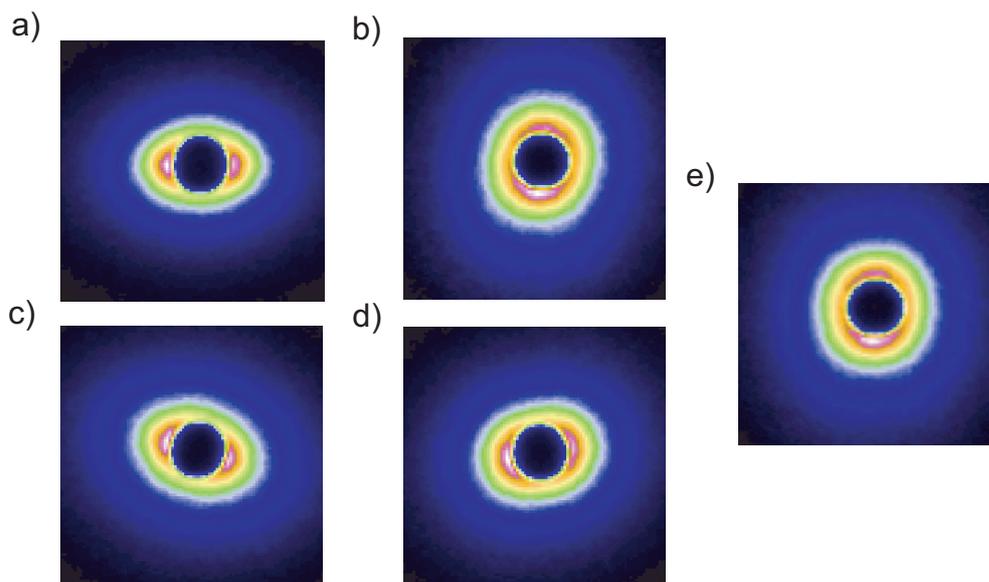


FIG. 4.30: Clichés 2D de de diffusion de rayons X d'échantillons non étirés pour (a) : échantillon renforcé à 15 pce N326, 1,5 pce; (b) : 30 pce N326, 2,5 pce; (c) : 50 pce N326, dicumyl peroxide; (d) : 50 pce N326, 1,5 pce et (e) : 50 pce N326, 2,5 pce. L'aire de l'image est de 100×100 pixels, ce qui correspond à un vecteur q de $10^{-3} < q < 5 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$.

la direction de l'anisotropie (la direction de l'axe principal de l'ellipse) dépendent de l'échantillon considéré. La présence d'une ellipse indique que les déformations peuvent être considérées comme étant affines à l'échelle étudiée, soit à une échelle en q correspondant au régime fractal de masse. Dans ce régime, des corrélations interparticules sont observées. Plus précisément, cela indique que la distribution des vecteurs particule-particule est déformée de manière affine en accord avec une distribution isotrope. Dans ce cas, les clichés peuvent être rendus isotropes par la procédure suivante : les contours d'isointensité dans le régime fractal de masse sont ajustés par des ellipses. Toutes les ellipses sont similaires sur une même échelle en q , ce qui confirme que les modes de déformation associés aux clichés peuvent être considérés comme étant affines. Un tenseur de déformation, correspondant à une déformation uniaxe dans la direction perpendiculaire à l'axe principal de l'ellipse, est alors appliqué pour transformer l'ellipse en un cercle isotrope. Ce processus est illustré figure (4.31). Pour les échantillons plus concentrés, les clichés de diffusion diffèrent souvent du profil elliptique habituel (voir notamment les clichés à taux de charges élevés de la figure (4.30)). Ainsi, de tels clichés ne correspondent pas à une déformation affine de vecteur de distribution particule-particule mais plutôt à une certaine orientation des agrégats eux-même.

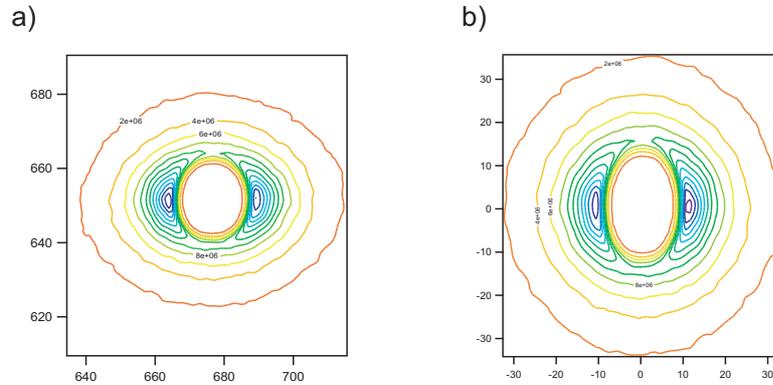


FIG. 4.31: Profil de diffusion de rayons X de l'échantillon renforcé à 15 pce de N358. (a) avant la déformation tensorielle et (b) après l'application d'un tenseur pour le contour isointensité $8e+06$. On peut observer que le contour $8e+06$ devient isotrope après la déformation.

Profils d'intensité. Les profils d'intensité correspondant aux échantillons de la figure (4.28) et certains de la figure (4.30) sont représentés sur la figure (4.32). Ils sont tracés dans deux directions correspondant aux axes principaux des contours de l'ellipse $2D$ observée. Le même comportement est observé dans toutes les directions, avec un décalage d'intensité vers le haut dans la direction du grand axe de l'ellipse. Deux régimes sont mis en évidence en accord avec la gamme de q :

- * **à grand q (pour $q \geq 0,08 \text{ nm}^{-1}$)**, l'exposant est de l'ordre de $-3,5$, correspondant au régime bien connu de POROD. Dans ce régime, la diffusion provient des surfaces des particules primaires, qui ont une rugosité ou porosité correspondant à un exposant fractal de surface $D_s = 6 - 3,5$.
- * **Dans la région $0,01 \leq q \leq 0,08 \text{ nm}^{-1}$** , on note une loi de puissance avec un exposant de l'ordre de $-2,1 \pm 0,1$, où le régime fractal de masse D_m est observé.

Pour l'ensemble des échantillons, le « crossover » est déplacé vers les petites valeurs de q (peut être autour de $0,03$ à $0,04 \text{ nm}^{-1}$), de sorte que le régime fractal de masse (avec un exposant apparent de $-2,1$) est difficilement visible. Cette forte variation en q du profil de diffusion dans le régime fractal de masse ne correspond pas aux observations précédentes, et ne correspond pas non plus à ce qui est observé dans des agrégats de noir de carbone purs sous forme de grains (« pelletisés »).

Cela semble indiquer que l'interpénétration des agrégats de noir de carbone n'engendre pas une diffusion fractale des corrélations dues aux interpénétrations de ces derniers (qui équivaut à un système plus homogène donnant une plus faible variation en q de la diffusion, généralement décrite par un exposant apparent de l'ordre de -1 ou moins), mais plutôt que les corrélations de nature fractale sont préservées dans une région de q au sein de laquelle existe un système plus dense. Ce système présente un exposant fractal élevé (de l'ordre de 2 au lieu de 1,78) correspondant à la limite de diffusion par les agrégats. Cette limite a déjà été observée dans des noirs de carbone broyés ou sous forme de grains [57].

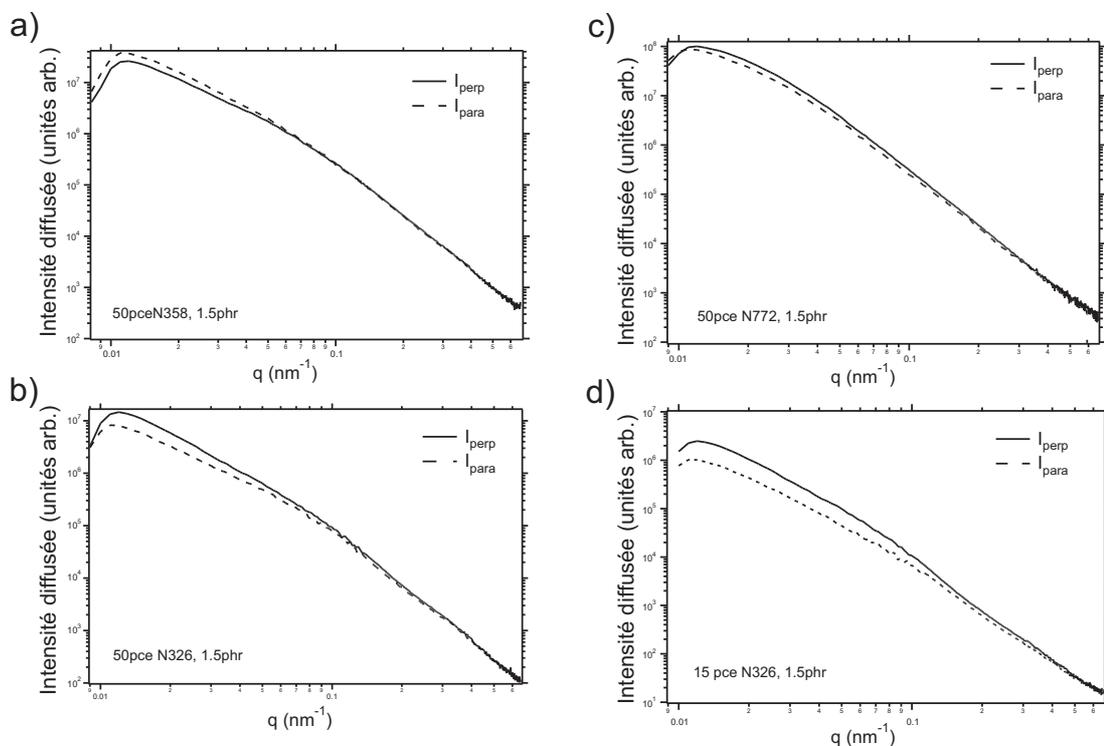


FIG. 4.32: Profils d'intensité correspondant aux clichés $2D$ des échantillons : (a) : renforcé à 50 pce de N358, 1,5 pce en soufre; (b) : 50 pce de N326, 1,5 pce en soufre; (c) : 50 pce de N772, 1,5 pce en soufre et (d) : 15 pce de N326, 1,5 pce en soufre. La gamme de q est ici plus grande que sur les clichés $2D$.

Une autre possibilité est que la diffusion dans un domaine de q est convoluée avec une contribution de la diffusion venant des hétérogénéités à plus large échelle, dues à des dispersions incomplètes de noirs de carbone non broyés durant le processus de moulage et de séchage. Des hétérogénéités induites à grandes échelles (aussi appelées agglomérats) correspondent à une remontée de l'intensité visible sur les profils de diffusion à très petites valeurs de q , dans un domaine de q tout de même en-dessous de celui observé ici.

4.3.3 Clichés $2D$ des échantillons étirés

Anisotropie induite sous tension. On induit une anisotropie dans le spectre de diffusion $2D$ de rayons X aux petits angles en étirant uniaxialement les échantillons à grande amplitude de déformation. L'ensemble des clichés obtenus résulte d'une combinaison de l'éventuelle anisotropie initiale dans l'échantillon relaxé (qui a une direction arbitraire comparé à la direction d'élongation), et une anisotropie induite sous étirement (qui obéit à la direction de l'extension de l'échantillon). Les clichés de rayons X sur lesquels on peut observer ces anisotropies induites sous tension sont reportés sur les

figures du prochain paragraphe.

Évolution de l'anisotropie avec le taux de déformation. Les changements induits dans les clichés de diffusion 2D en augmentant l'étirement des échantillons sont visibles sur les figures (4.33) à (4.34). Les clichés 2D de diffusion des échantillons renfor-

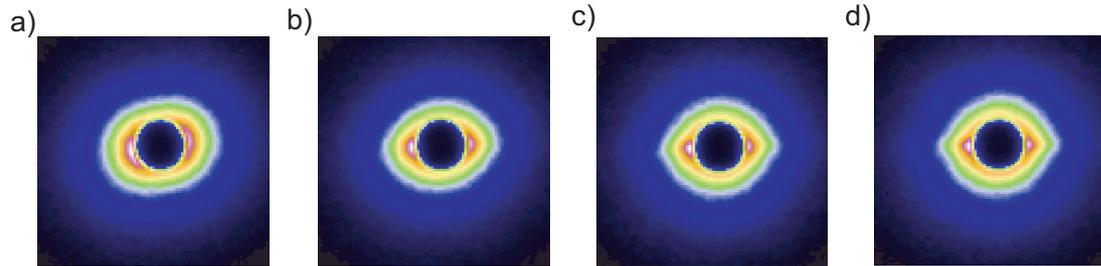


FIG. 4.33: Clichés 2D de diffusion de rayons X pour l'échantillon renforcé à 50 pce de N326, à des taux de déformation croissants : (a) : $\epsilon = 0$; (b) : $\epsilon = 100$ % ; (c) : $\epsilon = 200$ % ; (d) : $\epsilon = 300$ %. La direction d'étirement est verticale. L'aire de l'image est de 100×100 pixels, correspondant à un vecteur q de $10^{-3} < q < 5 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$.

cés à 50 pce de N772 montrés figure (4.34) présentent des spectres particuliers, composés de 4 tâches de diffusion à assez grande déformation, caractéristiques d'une déformation non affine de ces échantillons. Ces figures montrent des clichés similaires à ceux décrits par RHARBI [163], avec quatre intensités de renforcement bien visibles sur la figure (4.34-d). Les mêmes clichés pour l'échantillon renforcé à 30 pce de N772 sont repré-

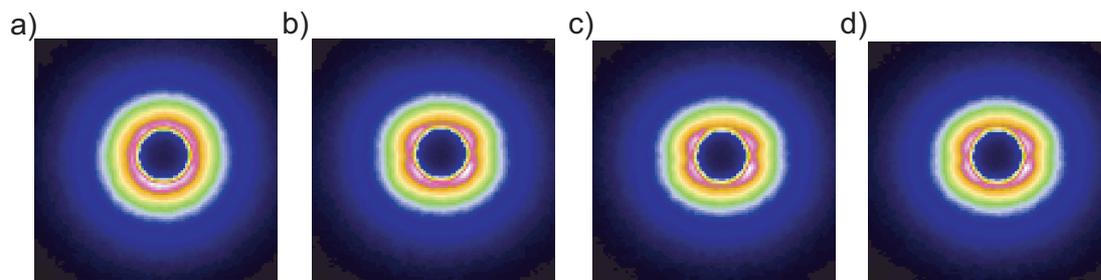


FIG. 4.34: Clichés 2D de diffusion de rayons X pour l'échantillon renforcé à 50 pce de N772, réticulé à 1,5 pce de soufre, à des taux de déformation croissants : (a) : $\epsilon = 0$; (b) : $\epsilon = 100$ % ; (c) : $\epsilon = 200$ % et (d) : $\epsilon = 300$ %. La direction d'étirement est verticale. L'aire de l'image est de 100×100 pixels, correspondant à un vecteur q de $10^{-3} < q < 5 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$.

sentés sur la figure (4.35). On a étudié l'évolution de cette déformation non affine en fonction du facteur d'élongation λ , en suivant la position d'une des quatre tâches de diffusion caractéristique. La figure (4.36) représente cette évolution d'anisotropie pour deux échantillons renforcés à des concentrations de 30 et 50 pce de noir de carbone N772. L'analyse de la figure (4.36) permet d'observer une diminution de l'angle α correspondant à la position d'une des quatre tâches de diffusion par rapport au plan équatorial

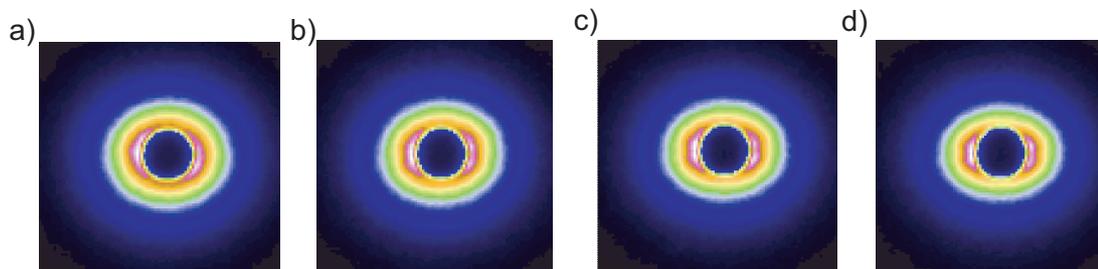


FIG. 4.35: Clichés 2D de diffusion de rayons X pour l'échantillon renforcé à 30 pce de N772, réticulé à 1,5 pce de soufre, à des taux de déformation croissants : (a) : $\epsilon = 0$; (b) : $\epsilon = 100$ % ; (c) : $\epsilon = 200$ % et (d) : $\epsilon = 300$ %. La direction d'étirement est verticale. L'aire de l'image est de 100×100 pixels, correspondant à un vecteur q de $10^{-3} < q < 5 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$.

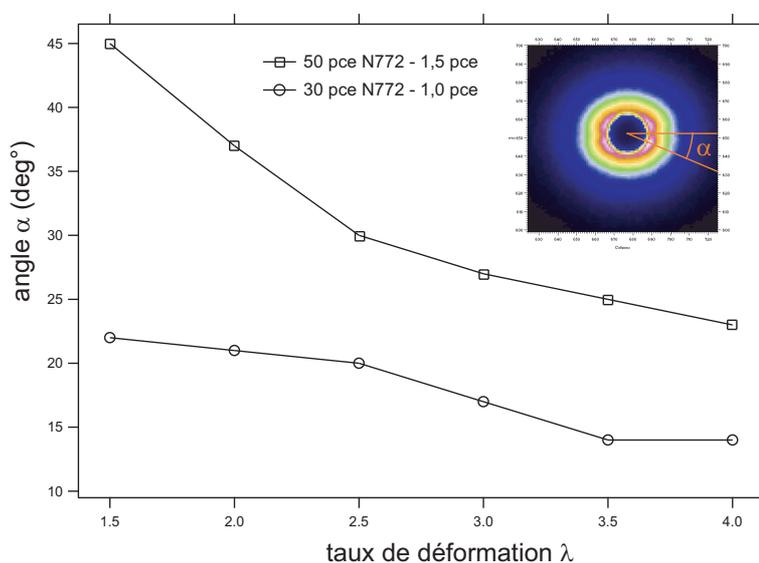


FIG. 4.36: Évolution de la position d'un des quatre maxima observés sur les clichés 2D de diffusion de rayons X de l'échantillon renforcé à 50 pce de N772 représenté figure (4.34) en fonction du taux de déformation λ . Les points de l'échantillon renforcé à 30 pce de N772 sont également indiqués. (\square) : 50 pce de N772, 1,5 pce en soufre ; (\circ) : 30 pce de N772, 1,0 pce en soufre.

de la figure de diffusion. Cela signifie que l'anisotropie tend à devenir plus affine lorsque la déformation augmente.

4.3.4 Effet de la concentration en noir de carbone

On étudie ici l'effet de la concentration de noir de carbone sur l'anisotropie des échantillons. On compare dans un premier temps les anisotropies observées en diffusion de rayons X pour deux échantillons contenant respectivement 15 et 50 pce de N358. La figure (4.37) montre un cliché de diffusion 2D obtenu pour l'échantillon faiblement

renforcé en noir de carbone (15 pce de N358). Les mêmes clichés pour l'élastomère fortement renforcé (à 50 pce de N358) sont visibles sur la figure (4.40). On remarque en comparant ces deux figures que l'anisotropie induite sous étirement à un taux de déformation donné est plus prononcée pour l'échantillon faiblement renforcé, avec une intensité de renforcement elliptique localisée dans la direction perpendiculaire, synonyme de déformation affine. En revanche, l'ellipticité et par conséquent l'affinité sont perdues pour les plus fortes concentrations en charges.

De plus, les clichés de diffusion d'échantillons renforcés à différents taux de noir de carbone N326, représentés sur la figure (4.30), nous permettent de dégager les mêmes tendances. On observe une anisotropie reflétant une affinité des déformations à faible concentration en charges (pour 15 pce en noir de carbone), et des figures de diffusion différentes, non affines pour les 30 et 50 pce en charges.

Enfin, les deux fractions en noir de carbone N772 dont nous disposons (figures (4.34) et (4.35)) présentent des taches de diffusion caractéristiques d'une déformation non affine, quasiment identiques à ces deux taux de charges de 30 et 50 pce.

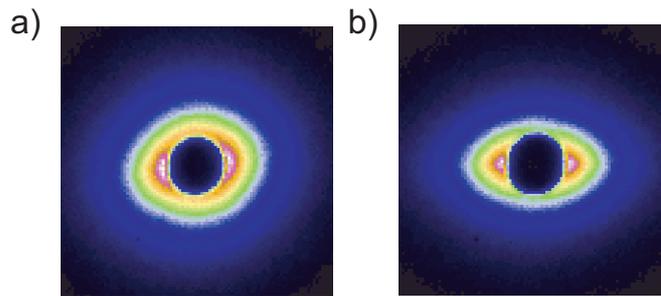


FIG. 4.37: Clichés 2D de diffusion de rayons X pour l'échantillon renforcé à 15 pce de N358, à des taux d'élongation croissants : (a) : $\epsilon = 0$ et (b) : $\epsilon = 400\%$. La direction d'étirement est verticale. L'aire de l'image est de 100×100 pixels, correspondant à un vecteur q de $10^{-3} < q < 5 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$.

Ainsi, on peut conclure qu'une faible fraction en noir de carbone donne des clichés fortement anisotropes de forme elliptique traduisant des déformations affines au sein des échantillons, alors que pour les taux de charges plus élevés, l'ellipticité disparaît au profit d'anisotropies plus complexes, synonyme de déformation des charges non affine.

4.3.5 Relaxation de l'anisotropie induite

On cherche à caractériser ici le comportement des agrégats de noir de carbone soumis à une forte élongation maintenue constante un temps très long. L'idée est d'étudier la cinétique de relaxation des échantillons étirés à grandes amplitudes de déformation, en combinant des mesures de force et des expériences de diffusion de rayons X, sur une échelle de temps allant de quelques secondes à quelques heures. On a donc étiré un échantillon renforcé à 50 pce de noir de carbone N358 jusqu'à $\lambda_{\max} = 4$, puis maintenu cette déformation plus d'une heure. Les réponses mécaniques et les clichés de diffusion correspondants sont indiqués figure (4.38).

L'analyse de cette figure est très intéressante. En effet, alors que la force relaxe de manière significative durant la relaxation à déformation imposée, absolument aucun changement n'est observé sur les clichés 2D de diffusion de rayons X. Les mêmes remarques sont valables pour l'ensemble des échantillons dont nous disposons (quelque soit la nature des agrégats de noir de carbone, le taux de charges et de réticulation). On peut conclure à la lumière de ces expériences que l'influence des charges de noir de carbone, et notamment leur réorganisation, est quasiment nulle en ce qui concerne les mécanismes microscopiques à l'origine de la relaxation de la force à déformation imposée. On interprète ce phénomène au chapitre (5.5) par d'autres mécanismes, dont notamment la cassure de ponts vitreux reliant les charges lors de la relaxation.

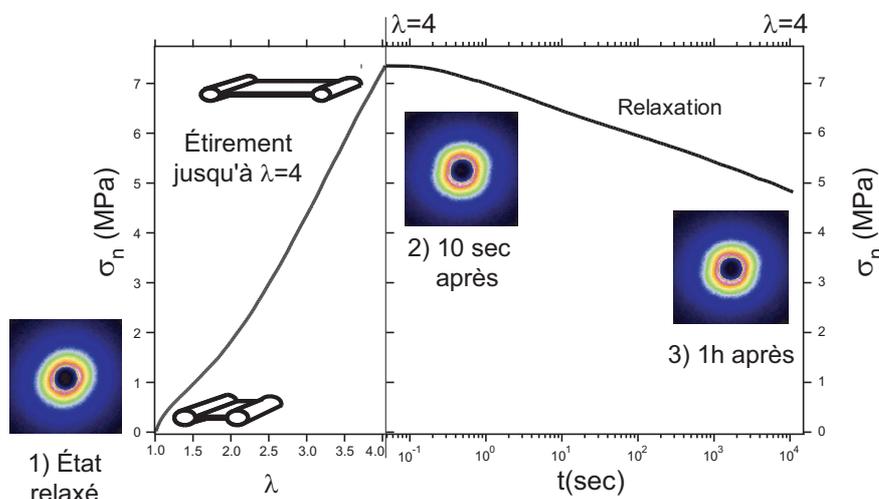


FIG. 4.38: Relaxation de la contrainte d'un échantillon renforcé à 50 pce de N358, étiré à $\epsilon = 300\%$. Aucun changement mesurable sur les clichés de diffusion 2D n'est observé durant la relaxation.

4.3.6 Effet MULLINS

4.3.6.1 Rappel

Le mécanisme de l'effet MULLINS a déjà été largement expliqué au chapitre (1.3.2). Nous en rappelons brièvement le principe. Lorsqu'on effectue des cycles de contrainte-déformation sur des élastomères renforcés, on met en évidence des comportements non-linéaires inélastiques. Cette dernière propriété se manifeste par une hystérèse sur le cycle mécanique qui provient de l'énergie dissipée par cycle de déformation. En fonction de l'historique de déformation, le caoutchouc renforcé subit des contraintes qui altèrent ses propriétés élastiques et augmente son hystérèse de déformation. La forte diminution de contrainte relevée lors du deuxième cycle (par rapport au premier) est la manifestation du phénomène que l'on appelle « effet MULLINS ». La majeure partie du ramollissement de contrainte a lieu lors de la première déformation si bien qu'après seulement quelques cycles consécutifs, les cycles de déformation de l'élastomère renforcé se superposent

pratiquement. En outre, ce ramollissement de contrainte n'est généralement présent que pour des déformations plus petites que les précédentes. Cet effet a fait l'objet de nombreuses études expérimentales [109, 130, 176, 251] et théoriques [146], et plusieurs mécanismes expliquant ce phénomène ont été proposés.

4.3.6.2 Effet MULLINS observé par rayons X

Au cours de ce travail, nous proposons une étude de l'effet MULLINS en couplant des mesures de mécanique avec des expériences de diffusion de rayons X. La figure

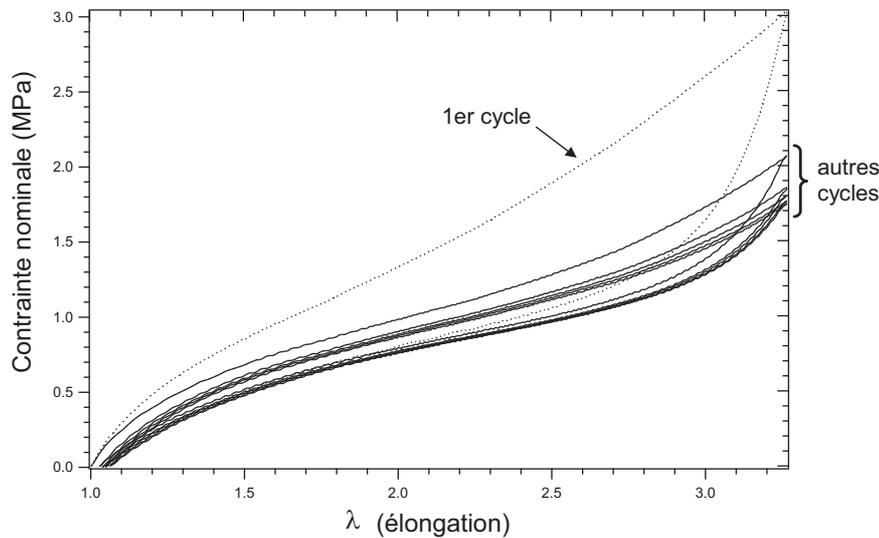


FIG. 4.39: Courbe de cycles de contrainte-déformation pour l'échantillon renforcé à 30 pce de N326, réticulé à 1,0 pce en soufre. Expérience réalisée à 22°C, $d\lambda/dt = 1$ mm/s, $\lambda_{\max} = 3,25$. L'effet MULLINS se caractérise par une amplitude maximale de déformation plus forte lors du premier cycle.

(4.40) représente les clichés 2D de diffusion de l'échantillon renforcé de 50 pce de N358 à différents taux de déformation, et pour plusieurs cycles de déformation (expériences de contrainte-déformation), tracés sur la figure (4.39). Nous voyons sur cette figure la représentation de l'effet MULLINS, avec cinq cycles successifs de même élongation maximale.

Nous notons que la différence entre les contraintes maximales successives du premier et du deuxième cycle sont très importantes, avec des forces plus faibles sur la deuxième courbe de contrainte-déformation. De même, l'hystérèse du second cycle est plus importante que celle de la deuxième déformation. Après seulement cinq cycles, l'élastomère renforcé s'approche d'un état quasi constant caractérisé par la superposition quasi parfaite des cycles de contrainte-déformation.

Bien que le mécanisme de contrainte-déformation décrit par MULLINS soit l'objet de nombreux travaux depuis une cinquantaine d'années, son interprétation en terme de diffusion de rayonnement X est assez rare. On s'intéresse ici à l'influence des réorganisations de charges sur l'effet MULLINS, durant les cycles de déformation. Nous observons

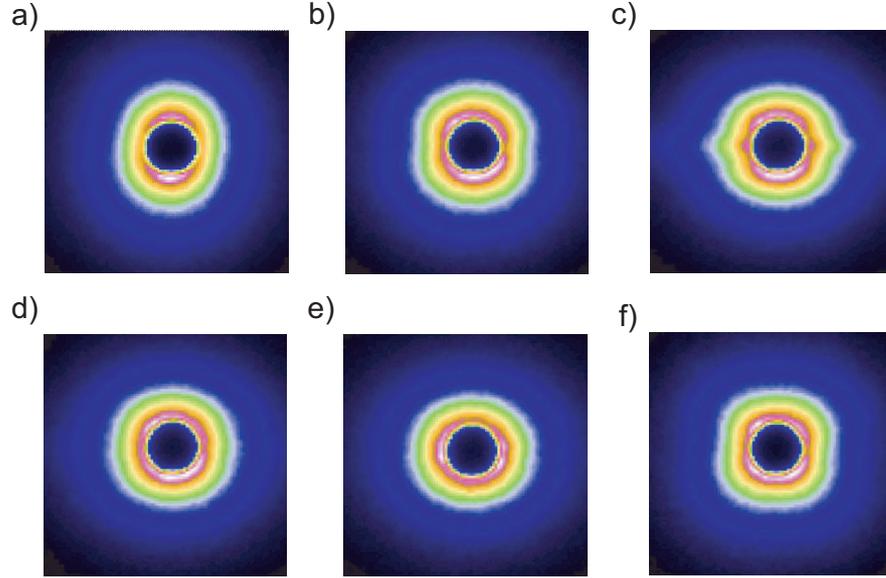


FIG. 4.40: Clichés de diffusion de rayons X de l'échantillon renforcé à 50 pce de N358, réticulé à 1,5 pce en soufre, pour des taux de déformation croissants : (a) : $\epsilon = 0$; (b) : $\epsilon = 200$ % ; (c) : $\epsilon = 500$ % et pour des cycles successifs à $\epsilon = 500$ % : (d) : 2^{ème} cycle à $\epsilon = 500$ % ; (e) : 5^{ème} cycle à $\epsilon = 500$ % et (f) : $\epsilon = 0$ après le 5^{ème} cycle. La direction d'étirement est verticale. La taille de la figure est de 100×100 pixels, ce qui correspond à une échelle en q comprise entre 10^{-3} et 10^{-2} nm^{-1} .

que les clichés des échantillons non étirés (4.40-a), étirés à 200 % (4.40-b) et à 500 % (4.40-c) sont très différents, mettant en évidence une intensité de renforcement significative dans la direction perpendiculaire (perpendiculaire à la déformation), augmentant avec le taux de déformation de l'échantillon. Cela indique que l'anisotropie induite et le processus de cisaillement local est très différent pour ces deux taux de déformation. De plus, les clichés $2D$ à 500 % de déformation obtenus pour des élongations successives sont aussi vraiment différents, notamment entre les premier et deuxième cycles. On observe que la forme d'anisotropie particulière caractéristique de la figure (4.40-c) observée lors du premier cycle disparaît lors du second cycle pour laisser place à un cliché (4.40-d) très proche de celui du premier cycle, mais à taux de déformation de 200 %. Cette observation est à corrélérer à la décroissance de la force observée lors des expériences de mécanique entre les premier et deuxième cycles de déformation (pour une même valeur de λ_{\max}).

En outre, les différences entre les clichés correspondant au troisième, quatrième et cinquième cycle (4.40-e) ne sont pas aussi conséquentes, bien que pas vraiment identiques. Ces faibles différences sont à corrélérer avec les faibles écarts de contraintes mesurées lors de cycles successifs (du deuxième au cinquième) lors d'expériences de mécanique.

Les profils d'intensité de l'échantillon renforcé à 50 pce de N358 et étiré à 600 % lors de deux tractions consécutives (correspondant aux clichés (c) et (d) de la figure (4.40))

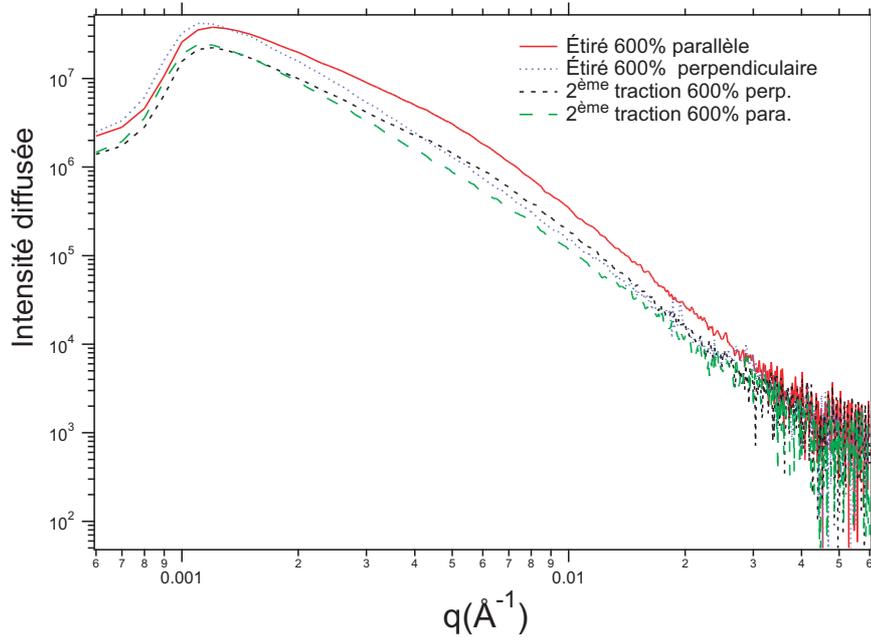


FIG. 4.41: Intensité du vecteur de diffusion de rayons X pour l'échantillon renforcé à 50 pce de N358, réticulé à 1,5 pce en soufre, étiré à 600 % lors des deux premières tractions, dans les directions parallèles (I_{para}) et perpendiculaires (I_{perp}) à la direction d'étirement. Température : 25°C.

sont tracés sur la figure (4.41).

Une représentation en Kratky Plots (Iq^2 vs. q) permet de mettre en évidence les différences dans les profils d'intensité de manière plus précise. La figure (4.42) permet d'estimer les variations de profils d'intensité des expériences effectuées pour mettre en évidence l'effet MULLINS, dont les clichés 2D sont reportés figure (4.40).

4.3.7 Plasticité - déformation résiduelle

Nous nous intéressons ici à la déformation résiduelle (que l'on appelle plasticité) qui apparaît à la suite d'un cycle de contrainte-déformation d'un échantillon renforcé, représentée sur la figure (4.43).

Cette déformation résiduelle se produit pour sa plus grande partie après le premier cycle, si bien que pratiquement aucune plasticité additionnelle n'est relevée après d'autres cycles supplémentaires [109, 176]. Nous avons mesuré au chapitre (3.4.1) des élongations résiduelles reportées tableau (3.1) pouvant aller jusqu'à 10 % de la longueur initiale (celle de la déformation) des échantillons. De manière générale, la plasticité augmente avec le renforcement et l'historique de déformation du caoutchouc chargé, et est pratiquement inexistante pour les échantillons non renforcés. Elle est bien sûr dépendante des conditions du cycle, comme l'élongation maximale, la fréquence de déformation ou la température. De plus, nous avons déjà mesuré la relaxation de l'élongation résiduelle en terme d'évolution de la force à déformation imposée, comme indiqué

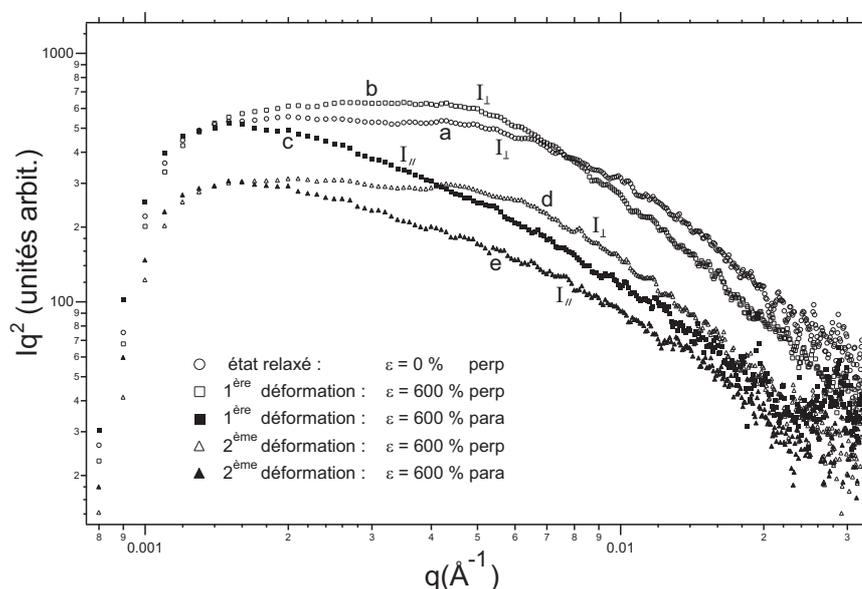


FIG. 4.42: Kratky Plots de l'échantillon renforcé à 50 pce de N358, dans l'état : (a) non étiré, direction perpendiculaire; (b) étiré une première fois à 600 %, direction parallèle à la direction d'étirement; (c) idem (b) perpendiculaire à la direction d'étirement; (d) étiré une deuxième fois à 600 %, direction parallèle à la direction d'étirement et (e) idem (d) perpendiculaire à la direction d'étirement.

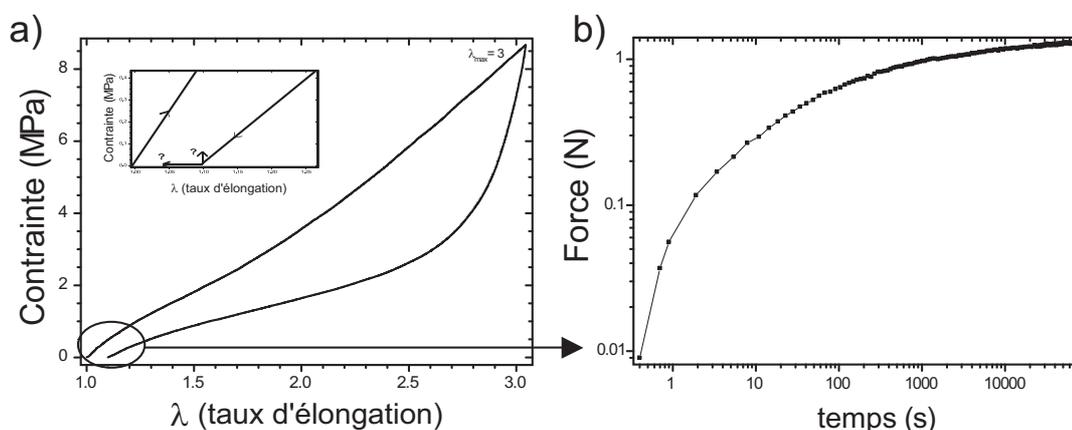


FIG. 4.43: a) Cycles de contrainte-déformation de l'échantillon renforcé à 30 pce de N326. En insert : même courbe pour les petites déformations, les deux flèches indiquant la relaxation de la force après retour à contrainte nulle. b) Relaxation de la force après cycle de contrainte-déformation : plasticité.

sur la figure (4.43-b), ou en terme d'élongation (et donc à force imposée). Dans cette partie, nous étudions l'influence de la relaxation de la force sur les clichés de diffusion de rayons X aux petits angles, et corrélons ainsi cette évolution avec une éventuelle (ré)organisation des charges renforçantes. Pour faire cela, nous analysons pour chaque

échantillon les clichés 2D de rayons X avant (*i.e.* pour l'échantillon vierge) et après différentes déformations.

On voit par exemple que les clichés (4.40-a) et (4.40-f) relatifs aux échantillons renforcés à 50 pce de N358, non étirés avant et après déformation sont assez différents. Pour mettre en évidence de manière plus précise ces différences, nous avons tracé sur la figure (4.44) les profils d'intensité mesurés dans des directions perpendiculaires et parallèles à la direction d'étirement pour les échantillons non étirés (clichés (4.40-a) et (4.40-f)). Nous relevons des intensités de diffusion plus faibles sur le cliché (f) corres-

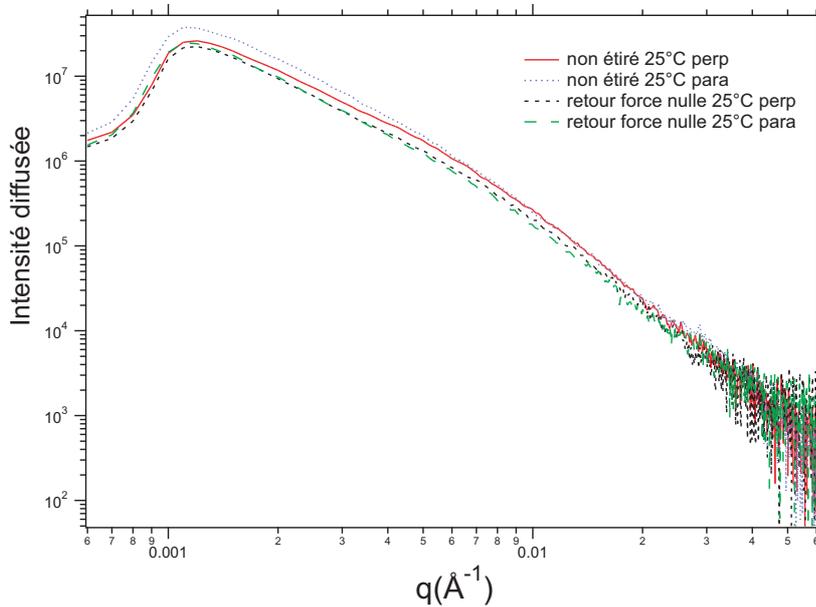


FIG. 4.44: Intensité du vecteur de diffusion de rayons X pour l'échantillon renforcé à 50 pce de N358, réticulé à 1,5 pce en soufre, non étiré avant et après déformation dans les directions parallèles (I_{para}) et perpendiculaires (I_{perp}) à la direction d'étirement. Température : 25°C.

pondant à l'état non étiré après de multiples déformations (présentant une plasticité), que sur le cliché (a) relatif à l'échantillon non déformé. De plus, l'écart entre les courbes $I(q)_{\text{perp}}$ et $I(q)_{\text{para}}$ diminue fortement entre l'état (a) et (f). L'anisotropie de départ (avant déformation) et de fin (après de multiples déformations) est différente.

On a également mis en évidence des différences sur les clichés obtenus avant et après déformation au sein d'échantillons chargés de noirs N326 et N772, visibles respectivement figures (4.45) et (4.46).

Ainsi, la réorganisation des charges mise en évidence ici à la suite de déformation des échantillons peut en partie expliquer le phénomène de plasticité existant au sein des élastomères renforcés. Cependant, l'interprétation de ce phénomène doit être complétée par d'autres hypothèses, avancées au chapitre (5.4.2), comme notamment la réorganisation de la couche vitreuse de polymère et l'adsorption-désorption ou cassure de chaînes polymères.

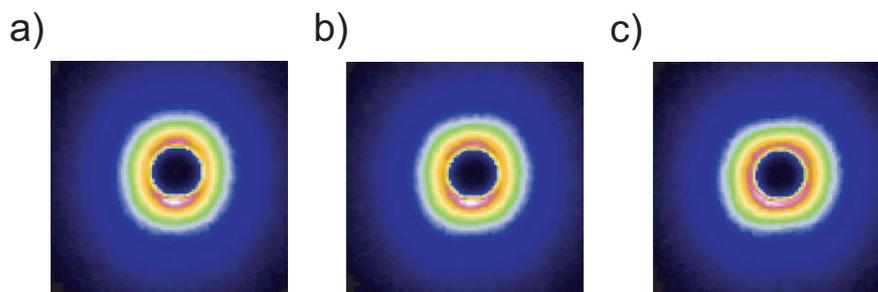


FIG. 4.45: Clichés de diffusion de rayons X pour l'échantillon renforcé à 50 pce de N326, réticulé à 2,5 pce en soufre, en fonction de l'historique de déformation de l'échantillon. Mise en évidence de différences liées à la plasticité. (a) : $\epsilon = 0$ avant déformation; (b) : $\epsilon = 0$ après 1 cycle à $\lambda = 4$ et (c) : $\epsilon = 0$ après 5 cycles à $\lambda = 4$.

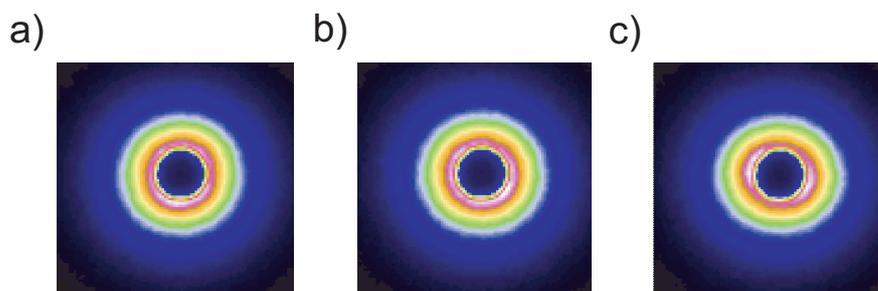


FIG. 4.46: Clichés de diffusion de rayons X pour l'échantillon renforcé à 50 pce de N772, réticulé à 1,5 pce en soufre, en fonction de l'historique de déformation de l'échantillon. Mise en évidence de différences liées à la plasticité. (a) : $\epsilon = 0$ avant déformation; (b) : $\epsilon = 0$ après 1 cycle à $\lambda = 4$ et (c) : $\epsilon = 0$ après 5 cycles à $\lambda = 4$.

4.3.8 Discussion

Échantillons relaxés. Les différents régimes observés sur les profils d'intensité correspondent à ceux déjà observés par EHRBURGER-DOLLE [184]. L'exposant $-3,5$ observé pour $q \geq 0,08$ correspond au régime de Prod, *i.e.* à la diffusion par la surface des particules élémentaires, qui présentent donc une structure fractale caractérisée par le décalage à la pente en -4 observée pour des particules présentant une surface rigoureusement lisse. Le domaine $0,01 \leq q \leq 0,08 \text{ nm}^{-1}$ doit correspondre au régime fractal de masse. Dans ce régime, l'exposant $-1,8$ est observé dans des agrégats sans interactions (noirs de carbone en poudre (*fluffy*), à l'opposé des noirs de carbone en grains (*pelletized*)), alors qu'un exposant plus petit (typiquement de l'ordre de -1) est observé dans les systèmes plus concentrés en noir de carbone. Cette plus faible loi de puissance indique que le système tend à devenir isotrope (*i.e.* homogène) à une échelle plus grande, en raison de la forte interpénétration des agrégats.

Toutefois, un exposant très grand est observé ici. L'interprétation de la loi de puissance en $-2,2$ observée dans ce domaine de vecteur d'onde q n'est pas très claire. Les

profils d'intensité ne semblent pas augmenter aux très petits angles (près du centre), comme cela est attendu pour la diffusion par les surfaces (SORENSEN [198]). Cela indique que ce régime peut apparaître à des angles de diffusion même plus petits que 10^{-2} nm^{-1} , et qu'aucune hétérogénéité à grande échelle (agglomérats et clusters) n'est détectée ici.

L'anisotropie des clichés $2D$ obtenus dans les échantillons relaxés est observée dans le domaine $0,01 \leq q \leq 0,03 \text{ nm}^{-1}$ qui correspond à une échelle spatiale de 3 à 10 fois plus grande que le rayon des particules primaires. Une telle anisotropie a déjà été observée. Elle est due à la méthode de préparation des échantillons par injection et moulage, qui occasionne de fortes contraintes aussi bien au sein des chaînes de polymères que des agrégats de noir de carbone [57]. Les chaînes de polymères peuvent se réorienter et relaxer pendant la « cuisson », et ne montrent donc pas d'ordre réorientationnel résiduel dans les échantillons relaxés, comme cela peut être mis en évidence par des expériences de RMN. Toutefois, la relaxation des agrégats de noir de carbone nécessite probablement des temps de relaxation bien plus longs, qui interviennent pendant la réaction de cuisson des échantillons.

Échantillons étirés. Des contours d'isointensité X,Y « doubles ailes » et « papillons » ont déjà été observés dans des gels et des nanocomposites [6, 145, 177, 178]. Ces clichés de diffusion ont de grandes similitudes avec ceux observés ici. Ils ont été interprétés comme résultant de processus de cisaillement locaux (RHARBI [182], OBERDISSE [163]). Des expériences de simulation numérique $2D$ ont notamment été réalisées pour étudier comment les corrélations inter-agrégats sont affectées sous déformation (étirement) de la matrice polymère.

Les processus de cisaillement locaux signifient que les déformations locales ne sont pas affines, ou de même, que certaines réorganisations ont lieu à une échelle spatiale accessible sous de grandes amplitudes de déformation macroscopique. Cela implique la question de l'échelle de temps de telles réorganisations. Il est observé macroscopiquement que la force mesurée à grande amplitude de déformation, fixée pour la suite de l'étude, relaxe d'une manière fortement non exponentielle sur une échelle de temps allant de quelques secondes à une dizaine d'heures. On note toutefois qu'aucun changement n'est observé sur les clichés de diffusion durant la relaxation.

Une autre question concerne la réversibilité des réorganisations. Les élastomères renforcés présentent de manière générale de la plasticité, ce qui est le cas des échantillons étudiés dans ce travail. Une déformation résiduelle macroscopique de quelques pour cents est observée. Elle relaxe sur de très longues périodes de plusieurs heures, voire même plusieurs jours. Son amplitude dépend de la fraction volumique et de la nature des agrégats de noir de carbone.

Une plasticité, c'est-à-dire, une anisotropie résiduelle, est observée dans les clichés de rayons X après les avoir étirés à de grandes amplitudes de déformation et retour à force nulle. Plus précisément, une différence mesurable est observée sur les clichés de diffusion avant et après des déformations d'assez grande amplitude. Les profils d'intensité mesurés dans des directions perpendiculaires et parallèles à la direction d'étirement diffèrent faiblement mais assez pour mettre en évidence des différences au sein des échantillons

revenus à contrainte nulle après déformation, comparé au même échantillon vierge de toute sollicitation.

Conclusion sur cette partie. Les points qui restent à clarifier sont les suivants :

- * Élucider la loi de puissance en $-2,1$ qui apparaît sur les profils de diffusion dans le domaine $0,01 \leq q \leq 0,03 \text{ nm}^{-1}$ ou $0,01 \leq q \leq 0,08 \text{ nm}^{-1}$ (en accord avec la taille des particules élémentaires). Toutefois, cette loi de puissance est en contradiction avec le fait que des échantillons concentrés sont supposés être plus homogènes que des agrégats fractals isolés (à une échelle plus grande que le diamètre des particules élémentaires), qui ont une loi de puissance en $-1,8$, et donc sont supposés donner une loi de puissance diminuant moins rapidement que $q^{-1,8}$.
- * L'analyse plus en détail de l'anisotropie induite dans les échantillons étirés. Cela inclut des simulations numériques réalisées pour estimer de manière quantitative l'amplitude de l'anisotropie relevée sur les clichés de diffusion $2D$ et de les comparer aux anisotropies macroscopiques imposées.

4.4 Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'identifier de manière spécifique et locale l'origine microscopique du comportement des échantillons relevés à l'échelle macroscopique à la suite de déformations de différentes natures. Ainsi, l'influence des chaînes de polymères est sondée via des mesures de RMN. On met notamment en évidence des contraintes plus importantes au niveau des chaînes polymères contenues dans des échantillons renforcés, en fonction de la fraction et la nature renforçante des particules de noir de carbone. De plus, on relève l'existence d'une dynamique ralentie au sein des chaînes de polymères proches des charges renforçantes de noir de carbone.

D'autre part, l'influence des agrégats de noir de carbone est étudiée par des expériences de diffusion de rayons X aux très petits angles. Ces études nous indiquent que la distribution de ces charges est fortement anisotrope, même dans l'état relaxé avant toute sollicitation extérieure. On met également en évidence une réorganisation de ces dernières à la suite de déformations de forte amplitude, expliquant en partie l'effet MULLINS, l'origine des relaxations à contrainte macroscopique imposée et la plasticité.

Toutefois, les phénomènes mis en évidence au chapitre (3) ne peuvent s'expliquer par un seul des mécanismes microscopiques relevés au cours de ce chapitre. Ils s'interprètent plutôt par l'intervention simultanée de plusieurs phénomènes microscopiques. Le prochain chapitre a pour ambition de faire la synthèse de l'ensemble des phénomènes microscopiques qui interviennent lors des différentes réponses à l'échelle macroscopique.

Chapitre 5

Synthèse et discussion

Cette dernière partie est consacrée à la synthèse de l'ensemble des résultats apportés par les différentes techniques expérimentales, aussi bien en ce qui concerne les propriétés relevées à l'échelle macroscopique que microscopique. On cherche ici à faire le lien notamment entre les expériences de déformation mécanique effectuées et les réponses associées mesurées par diverses techniques expérimentales, avec en particulier :

- * les **contraintes engendrées au sein des chaînes polymères** (mesurées par RMN),
- * la **crystallisation sous tension** (mise en évidence par des expériences de diffraction de rayons X aux grands angles),
- * l'**anisotropie induite au sein des charges de noir de carbone** (relevée par les expériences de diffusion de rayons X aux petits angles cette fois).

On va donc voir s'il est possible de corréler des résultats faisant référence à des expériences différentes, sondant soit le comportement du polymère seul, soit celui des charges seules, soit aussi celui de l'interface polymère-charges. La synthèse de ces résultats devrait également nous apporter des éléments de réponse sur les procédés microscopiques responsables des phénomènes qui se produisent au sein des élastomères renforcés soumis à des sollicitations mécaniques, avec en particulier la mise en évidence d'une couche de polymère vitreuse au voisinage immédiat des charges et une réorganisation du réseau d'agrégats de noir de carbone lors de sollicitations mécaniques.

On va voir qu'il est nécessaire d'introduire un concept de λ_{micro} et de λ_{macro} réellement ressenti par le polymère, et un modèle de renforcement physique basé sur l'existence d'une couche de polymère à mobilité réduite au voisinage immédiat des charges de noir de carbone.

Enfin, des expériences de simulation numérique effectuées au sein du groupe [125, 126, 127, 146, 147] vont nous permettre d'identifier certains mécanismes de relaxation complexes existant dans nos systèmes, la non-affinité des déplacements microscopiques et la plasticité.

5.1 Synthèse entre les mesures macroscopiques de mécanique et microscopiques de RMN

Relation entre les contraintes relevées à l'échelle microscopique et macroscopique. Nous avons corrélié les résultats de RMN du chapitre (4.1) avec une grandeur macroscopique pertinente du chapitre (3.3). La figure (5.1) représente la force mesurée à $\lambda = 2$ obtenue après une traction des échantillons jusqu'à cette déformation, en fonction de la pente RMN²H ($\Delta\nu/\lambda^2 - \lambda^{-1}$) des échantillons. Nous avons effectué ces

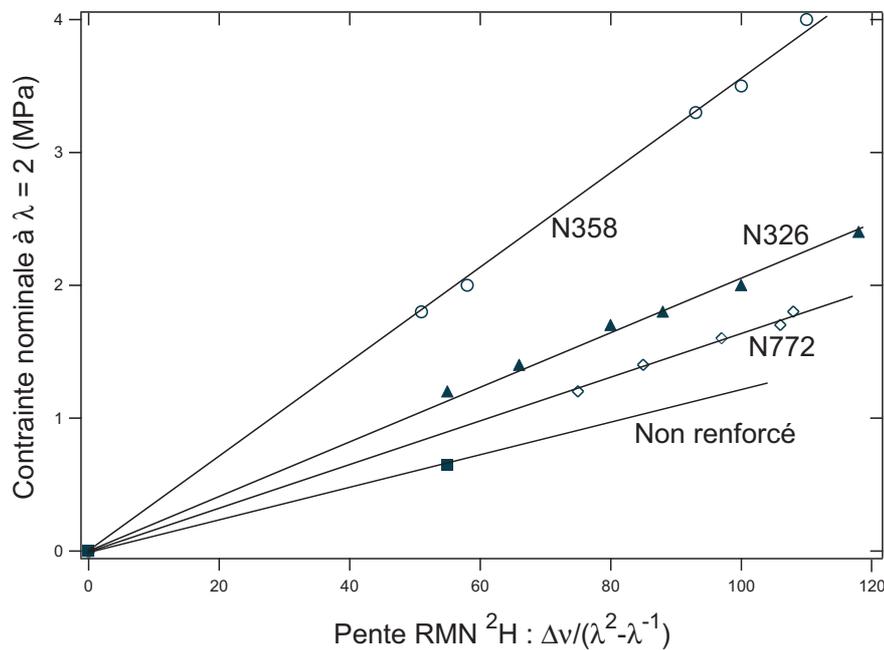


FIG. 5.1: Courbes de contrainte nominale mesurée à $\lambda = 2$ en fonction des pentes RMN²H, pour l'échantillon non renforcé et les élastomères renforcés à différents taux de noir de carbone et différents taux de réticulation.

expériences pour l'échantillon non renforcé (à 1,5 pce) et pour plusieurs échantillons chargés de particules de noir de carbone, avec des fractions en noir de 30 et 50 pce, et des taux de réticulation de 1,0, 1,5 et 2,5 pce en soufre. Nous voyons directement sur la figure (5.1) que :

- * les points correspondant à un même noir de carbone se situent sur une même droite,
- * cela est remarquablement indépendant de la fraction en charges et du taux de soufre.

Par conséquent, les pentes obtenues pour les différents noirs de carbone indiquent que le facteur de proportionnalité entre les quantités mesurées en RMN (à l'échelle microscopique) et en mécanique (à l'échelle macroscopique) ne dépend que du type de charges de noir de carbone. La force F mesurée en mécanique (ici à $\lambda = 2$) est reliée à la pente

P de RMN par une relation du type :

$$F \approx CP \approx C \frac{\Delta\nu}{\lambda^2 - \lambda^{-1}} \quad (5.1)$$

où la constante C ne dépend que de la nature du noir de carbone et varie d'un facteur 2,2 environ entre le noir le moins renforçant (N772) et le plus renforçant (N358). On remarque de plus que les différences de pentes RMN entre les échantillons sont plus faibles que les différences concernant les valeurs des forces F mesurées en mécanique. Les pentes RMN varient dans un facteur 2, alors que les forces peuvent différer d'un facteur 6 à 8. Les variations au niveau de la force mécanique mesurées au sein des échantillons sont beaucoup plus grandes que ne le laisseraient supposer les valeurs des pentes RMN des différents échantillons.

Comment expliquer ces différences entre les contraintes mesurées à l'échelle microscopique et macroscopique ?

En RMN du deutérium, on est sensible uniquement à la tension des chaînes de polymères dans la partie mobile de la matrice élastomère, alors qu'en mécanique, on mesure l'ensemble des mécanismes responsables du renforcement des échantillons chargés, qui contribuent à l'augmentation du module viscoélastique G' .

On ne peut pas décrire l'effet des charges par un N_{eff} (pour un taux de soufre et de noir de carbone et un type de noir de carbone donné), qui aurait le même effet sur la pente RMN et la force F mesurée en mécanique. Toutes les droites de la figure (5.1) seraient confondues dans ce cas.

Une des hypothèses avancée ici consiste à dire que les charges introduisent une densité de contrainte supplémentaire proportionnelle à la densité de surface des charges [10]. On peut ainsi écrire :

$$\frac{1}{N_{\text{tot}}} = \frac{1}{N_{\text{soufre}}} + C \times \phi_{\text{CB}} \times S_{\text{CTAB}} \quad (5.2)$$

où

$$\frac{1}{N_{\text{soufre}}} = C' \times (\text{pce}_{\text{soufre}}) \quad (5.3)$$

avec :

- * $\text{pce}_{\text{soufre}}$ la densité de nœuds de réticulation due au soufre,
- * C une constante,
- * ϕ_{CB} la fraction volumique en noir de carbone,
- * S_{CTAB} la surface spécifique (voir chapitre (2.1)).

En réalité, ces formules ne marchent pas très bien ici à cause de la structure et des interactions très complexes entre les charges. Par conséquent, on utilise d'autres concepts, dont celui d'amplification des contraintes rappelé ci-dessous.

Le mécanisme d'amplification locale des contraintes. Ce mécanisme peut provenir de plusieurs effets :

- * d'un effet stérique (de nature géométrique) lié à la présence de charges, représenté plus loin sur la figure (5.5). Les couches vitreuses éventuelles peuvent aussi

contribuer aux parois rigides. La gomme occluse emprisonnée entre les agrégats joue aussi certainement un rôle dans ce mécanisme.

- * De l'ancrage des chaînes sur les charges (adsorption), dont l'effet est d'augmenter la densité effective de points de réticulation (et/ou des enchevêtrements piégés). Ces chaînes adsorbées peuvent de plus se désorber (arrachage des chaînes) lors de l'étirement de l'échantillon.

Les couches vitreuses de polymère. La présence de polymère à dynamique vitreuse près des charges engendre les propriétés suivantes :

- * son effet est d'augmenter la fraction solide (rigide) effective au sein de l'échantillon,
- * dans les systèmes où la dispersion est complexe, comme c'est le cas ici, des ponts vitreux se forment et transmettent sans doute l'essentiel des contraintes, en particulier lorsqu'ils percolent.

La cristallisation. Éventuellement, la cristallisation induite sous tension peut jouer un rôle sur l'amplification des contraintes.

On présente dans les prochaines parties les différents mécanismes permettant d'expliquer ces variations et on discute leurs contributions respectives au renforcement. On se focalise en particulier sur deux concepts : le **modèle d'amplification des contraintes** et le **modèle de renforcement** basé sur l'existence d'une **couche vitreuse de polymère** au voisinage immédiat des charges de noir de carbone, et de **ponts vitreux** reliant des parties vitreuses entre elles aux faibles déformations et pour des températures assez proches de la température de transition vitreuse T_g .

5.2 Concept d'amplification des contraintes

5.2.1 Principe du concept

On cherche à établir une relation entre le taux d'étirement λ_{macro} imposé à l'échelle macroscopique, par exemple lors d'un cycle de contrainte-déformation et le λ_{micro} réellement ressenti par l'échantillon à l'échelle microscopique cette fois. On va donc définir des facteurs d'amplification des contraintes locales existant au sein des échantillons soumis à des déformations macroscopiques. Ces facteurs d'amplification sont estimés à partir de trois techniques expérimentales dans notre étude : la mécanique, la RMN et enfin la diffraction de rayons X aux grands angles (mesure des seuils de cristallisation).

Contraintes relevées à l'échelle microscopique au niveau des chaînes de polymères. Pour comprendre les modifications de dynamique induites sur les chaînes de polymères par les charges de noir de carbone, nous avons étudié notamment au chapitre (4.1) l'effet de différents types de noir de carbone (échantillons renforcés à 50 pce en charges de noir de carbone dans cette première partie) sur les chaînes polymères, à l'échelle microscopique. On utilise les résultats du chapitre (4.1) pour tracer sur la

figure (5.2) l'écartement $\Delta\nu$ du doublet RMN en fonction de l'élongation $(\lambda^2 - \lambda^{-1})$ pour quatre échantillons : un non renforcé et trois renforcés à 50 pce de trois types de noirs de carbone, avec pour chacun un taux de soufre de 1,5 pce.

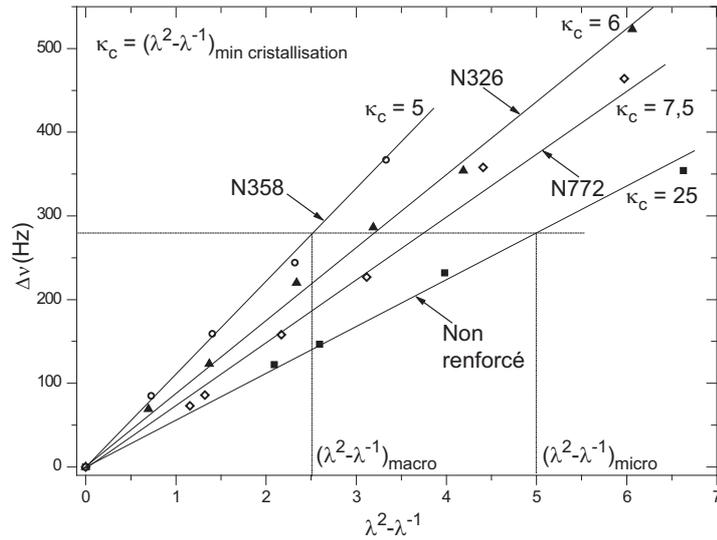


FIG. 5.2: Expérience de RMN²H. Doublet $\Delta\nu$ du cyclohexane deutéré tracé en fonction de $(\lambda^2 - \lambda^{-1})$ pour le caoutchouc non renforcé (1,5 pce) et les élastomères chargés à 50 pce de N326, N358 ou N772. Pour chaque pente RMN obtenue, on est en-dessous du seuil χ_c de cristallisation.

On observe que la pente obtenue pour l'échantillon non renforcé est plus faible que celles des échantillons chargés. Cela indique que les contraintes stockées au sein des chaînes de polymères sont plus faibles pour les échantillons non renforcés que pour ceux chargés, et cela même pour le polymère renforcé d'agrégats de noir de carbone dits « non renforçants » (le noir N772). Nous pouvons noter que la valeur des pentes RMN dépend du type de noir de carbone. Toutes choses égales par ailleurs, plus le noir de carbone est renforçant (en terme de module élastique notamment), plus sa pente RMN est importante. Par conséquent, les contraintes stockées dans l'élastomère sont liées à la nature des charges de noir de carbone.

Généralement, on trouve que la pente RMN est d'autant plus importante que le noir est renforçant, mais c'est aussi le cas lorsqu'on augmente la concentration en charges et la densité de réticulation (par exemple, les pentes sont plus élevées pour les échantillons renforcés à 50 pce plutôt qu'à 30 pce, et plus élevées pour des échantillons réticulés à 2,5 pce plutôt qu'à 1,5 pce). Les valeurs de ces pentes indiquent donc à l'échelle microscopique des chaînes de polymères des contraintes stockées dues aux charges et à la réticulation.

Pour mettre cela en évidence, chaque courbe $\sigma(\lambda)$ est superposée à celle de l'échantillon non renforcé par une simple transformation le long de l'axe des λ , à sa valeur en force ou contrainte σ pour une déformation macroscopique de $\lambda = 2$, comme cela est représenté sur les figures (5.3) et (5.4).

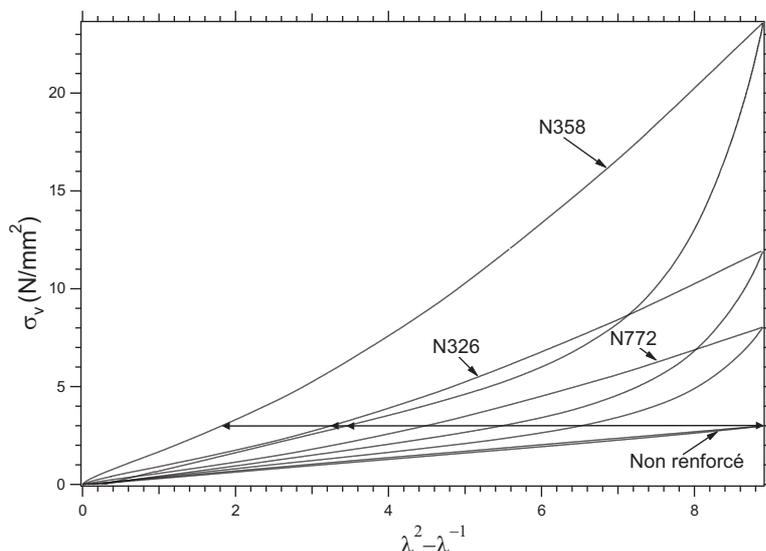


FIG. 5.3: Courbes de contrainte-déformation des échantillons non chargés et renforcés mesurées durant des cycles mécaniques à $T = 22^\circ\text{C}$ et $0,1 \text{ mm/s}$. Le taux de soufre est de $1,5 \text{ pce}$ pour chaque échantillon ; les élastomères renforcés contiennent 50 pce de noir de carbone. σ_v est la contrainte vraie.

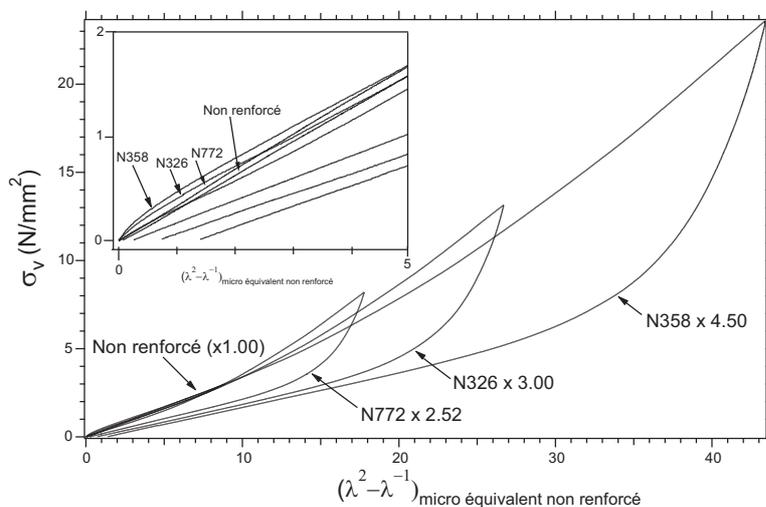


FIG. 5.4: Courbes de contrainte-déformation superposées à celle de l'élastomère non renforcé par une simple translation de l'abscisse $(\lambda^2 - \lambda^{-1})$. On montre en insert le début des courbes, à faible taux de déformation. σ_v est la contrainte vraie.

Il est difficile de mesurer la pente à l'origine, qui donnerait le module élastique G' en régime linéaire. On note ici que le renforcement (*i.e.* le rapport $R = G'_{\text{chargé}}/G'_{\text{non chargé}}$) mesuré dans le régime linéaire est plus grand d'un facteur 3 environ à celui mesuré dans le régime non linéaire. Cette différence est une observation directe de l'effet PAYNE.

On obtient ainsi des coefficients $f_{\text{méca.}}$ et f_{RMN} répertoriés dans le tableau (5.1) du chapitre (5.2.2) couplant pour un échantillon renforcé une déformation macroscopique λ_{macro} et une déformation locale (ou microscopique) λ_{micro} . Ces coefficients indiquent que pour une même valeur de contrainte σ , les échantillons renforcés ont une déformation λ_{macro} plus grande que le λ_{micro} équivalent à l'échantillon non renforcé. En d'autres termes, pour une même valeur de contrainte macroscopique, les chaînes de polymères de l'échantillon renforcé supportent davantage de contraintes à l'échelle microscopique que celles de l'échantillon non chargé. La superposition effectuée est très bonne à très grande déformation, où l'ensemble des échantillons suit exactement la même courbe de contrainte-déformation. À faible déformation, *i.e.* dans le régime linéaire, la non superposition des courbes nous permet de mettre en évidence l'influence du module élastique de l'échantillon sur la courbe de contrainte-déformation : le plus renforçant est celui qui présente la plus forte pente à l'origine (au début du cycle de déformation). Cette mesure est couramment employée pour mesurer le module élastique G' .

Étant donné ces résultats, comment expliquer cette amplification de contrainte, c'est à dire la différence entre le λ_{micro} et le λ_{macro} au sein de nos échantillons renforcés ? Cette question équivaut à se demander pourquoi les chaînes de polymères atteignent leur limite d'extensibilité plus tôt, *i.e.* à un taux de déformation plus faible ? Une des réponses à ces questions se trouve au niveau des effets d'amplification de contraintes dus à l'inclusion de particules renforçantes supposées indéformables. En effet, dans un système biphasique de particules dures dispersées au sein d'une matrice polymère à l'état caoutchoutique (donc dans un état « mou »), on peut supposer une augmentation effective de la déformation au sein la matrice polymère, représentée figure (5.5). Le facteur ap-

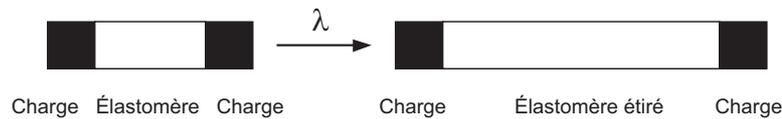


FIG. 5.5: Représentation schématique du concept géométrique d'amplification de contrainte.

pelé « amplification de contrainte » est directement relié aux λ_{micro} et λ_{macro} introduits auparavant dans ce chapitre. Il fait le lien entre la contrainte macroscopique imposée à un échantillon lors d'une sollicitation mécanique par exemple, avec les contraintes microscopiques réellement ressenties au sein de la matrice polymère. MULLINS et TOBIN [160] interprètent la fonction de « GUTH et GOLD » comme un facteur d'amplification de contraintes selon l'équation ci-dessous :

$$\epsilon_{\text{élastomère}} = \epsilon_0(1 + a\phi + b\phi^2) \quad (5.4)$$

avec :

- * $\epsilon_{\text{élastomère}}$ la contrainte principale ressentie au sein de la matrice polymère,
- * ϵ_0 la contrainte macroscopique imposée à l'échantillon renforcé,
- * ϕ la fraction volumique en charges.

Une autre expression visant à expliquer ce phénomène d'amplification de contraintes, basée sur de simples considérations géométriques, est donnée par BUECHE [23] :

$$\lambda_{\text{élastomère}} = \frac{\lambda - \phi^{1/3}}{1 - \phi^{1/3}} \quad (5.5)$$

avec dans ce cas :

- * $\lambda_{\text{élastomère}}$ le facteur d'élongation ressenti au sein de la matrice polymère,
- * λ le facteur d'élongation macroscopique imposé à l'échantillon renforcé,
- * ϕ la fraction volumique en charges.

L'expression de BUECHE n'est exacte que si on interprète le terme en $\phi^{1/3}$ comme la « fraction linéique » en segments rigides dans une dimension dans un système composite de forme allongé. Le véritable facteur d'amplification de contraintes est en fait :

$$\lambda_{\text{élastomère}} = \frac{\lambda - \phi}{1 - \phi} \quad (5.6)$$

Cette théorie nous donne donc une interprétation du facteur de renforcement à l'échelle microscopique basée sur des considérations d'amplification de contraintes dans la matrice polymère. Dans la partie (5.2.2) qui suit, nous quantifions par des mesures conjuguées de mécanique et de RMN les différences ressenties au niveau des contraintes appliquées à l'échelle macroscopique d'une part, et ressenties à l'échelle microscopique d'autre part.

5.2.2 Estimation de l'étirement local ressenti par la matrice élastomère

Pour expliquer l'effet des particules renforçantes, par exemple lors du cycle de déformation dans les élastomères chargés, on montre que les élastomères renforcés n'ont pas le même taux d'élongation λ pour une valeur de contrainte σ comparé à un élastomère non renforcé ayant la même contrainte. Cette notion a déjà été introduite dans la section de RMN précédente, et nous voulons à présent renforcer cette hypothèse par des expériences de mécanique et de diffusion de rayons X aux grands angles (mesures de cristallinité). Pour ce faire, nous avons superposé les courbes des cycles de contrainte-déformation obtenues pour chaque échantillon renforcé à celle de l'échantillon non renforcé, en suivant le protocole expérimental de la section (2.8). Nous avons alors estimé le λ_{micro} ressenti par les échantillons renforcés correspondant au λ_{micro} du non chargé à la même valeur de contrainte, suivant la procédure expliquée précédemment figures (5.3) et (5.4). Les valeurs du facteur d'amplification sont rassemblées dans le tableau (5.1). En fait, la déformation n'est pas linéaire aux grandes élongations (à l'échelle non affine), et le λ_{micro} ressenti par les chaînes de polymères à cette valeur de contrainte est très différent et plus grand que le λ_{macro} équivalent à l'échelle macroscopique de l'échantillon (*i.e.* le polymère, les particules renforçantes et la couche vitreuse).

Sur la figure (5.6), nous avons tracé le λ_{micro} équivalent pour l'ensemble de échantillons calculé par des mesures de mécanique et de RMN, celui du non renforcé (de pente un sur le graphe) étant pris comme référence. En étudiant la figure (5.6), on

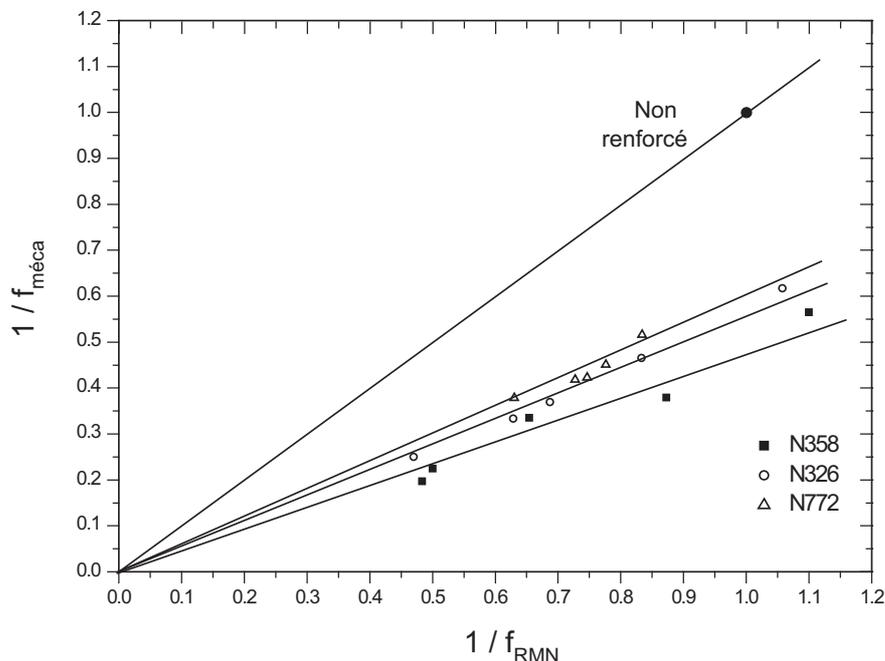


FIG. 5.6: Relation entre les mesures mécaniques et les expériences de RMN de l'ensemble des échantillons. La droite de pente un est obtenue pour l'échantillon non renforcé. $1/f = \lambda_{\text{macro}}/\lambda_{\text{micro}}$.

peut estimer la différence en terme de force ressentie par les échantillons lors des deux techniques ci-dessus.

On observe que tous les points correspondant aux élastomères renforcés se situent en-dessous du non chargé (droite de pente 1 par définition). Le facteur d'amplification mesuré en RMN est inférieur à celui tiré des mesures mécaniques, d'un rapport qui peut aller jusqu'à 2, ce rapport étant d'autant plus grand que le noir utilisé est plus renforçant. Les valeurs de f_{RMN} et de $f_{\text{méca}}$ du graphe (5.6) sont reportées dans le tableau (5.1).

Ce graphe indique que l'amplification des contraintes n'est pas le seul mécanisme contribuant au renforcement mécanique. **La RMN²H n'est sensible qu'au polymère dans l'état caoutchoutique**, et plus précisément à son état de déformation microscopique. De plus, la complexité de la dispersion des charges fait qu'on ne peut pas interpréter leur effet (dans les mesures de RMN et de mécaniques présentées ici) par une densité de contraintes additionnelle qu'on calculerait grâce aux équations (5.2) et (5.3), en prenant en compte la surface de contact charge-polymère.

Par contre, s'il existe une couche vitreuse autour des particules renforçantes, elle va contribuer significativement aux mesures mécaniques. Les résultats de la figure (5.6) fournissent donc un argument indirect en faveur de l'existence d'une couche vitreuse.

D'autres travaux effectués par AFM sur des réseaux SBR et PDMS renforcés par des particules de silice montrent l'existence d'amplification de contraintes de nature

Échantillon	Noir de carbone pce	Accélérateur soufre pce	$f_{\text{méca.}}$	f_{RMN}	f_{RX}
Non renforcé	-	1,5	1,00	1,00	1,00
N326	50	2,5	4,00	2,13	5,21
	50	1,5	3,00	1,56	-
	50	1,0	2,15	1,20	2,94
	30	2,5	2,71	1,45	3,75
	30	1,0	1,62	0,94	2,64
N358	50	2,5	5,04	2,04	6,33
	50	1,5	4,50	2,00	-
	50	1,0	2,64	1,14	3,65
	30	2,5	3,00	1,51	4,01
	30	1,0	1,77	0,91	3,20
N772	50	2,5	2,69	1,54	3,00
	50	1,5	2,38	1,33	-
	50	1,0	2,15	1,27	2,70
	30	2,5	2,49	1,36	2,86
	30	1,0	1,91	1,19	2,50

TAB. 5.1: Caractéristiques des échantillons, $f_{\text{méca.}}$, f_{RMN} et f_{RX}

très inhomogène [33]. Les auteurs mettent en évidence une amplification de contraintes d'autant plus importante que les échantillons sont renforcés et présentent des structures agrégées [108]. Le facteur d'amplification de contraintes varie en fonction de la fraction volumique locale en charges et il est aisé de comprendre que dans les régions à forte concentration en particules renforçantes, les chaînes reliant des agrégats voisins sont bien plus déformées et contraintes que celles qui occupent des régions pauvres en charges, et atteignent de ce fait plus rapidement leur limite d'extensibilité (à des λ_{micro} plus faibles que le λ_{macro} imposé à l'échelle des déformations macroscopiques). La distribution des concentrations locales en contraintes et déformations a également été étudiée par BURR et MONNERIE [24], dans le but de relier les arrangements microscopiques des particules aux comportements locaux et macroscopiques.

Seuil de cristallisation des chaînes sous tension. La cristallisation induite sous tension, lorsqu'elle existe, est un mécanisme microscopique qui occasionne une diminution du module élastique des échantillons pour des déformations d'assez grandes amplitudes [118, 223, 224], par relaxation des contraintes dans la matrice polymère. On a vu au chapitre (4.2) que les chaînes de nos échantillons cristallisent sous tension à température ambiante, et ce d'autant plus tôt que les échantillons sont renforcés d'agrégats de noir de carbone. Le taux de charges, la nature de ces dernières (pouvoir renforçant) ainsi que le taux de réticulation influencent l'apparition de la cristallisation sous tension. Les résultats concernant les seuils de cristallisation sont reportés au tableau (4.2).

On utilise le décalage du seuil de cristallisation dans un échantillon renforcé (par rapport au non renforcé) pour en déduire un facteur d'amplification locale des contraintes, l'idée étant que la cristallisation se produit toujours au même degré local de contrainte. C'est une troisième technique permettant d'estimer indépendamment un facteur d'amplification locale des contraintes. Les valeurs trouvées sont reportées dans le tableau (5.1). Nous comparons sur la figure (5.7) les valeurs d'amplification tirées des expériences de rayons X de la figure (4.24) et celles tirées des mesures de RMN du deutérium de la figure (5.2). Nous traçons pour chaque échantillon le rapport $(\lambda^2 - \lambda^{-1})_{\text{micro}}$ *vs.*

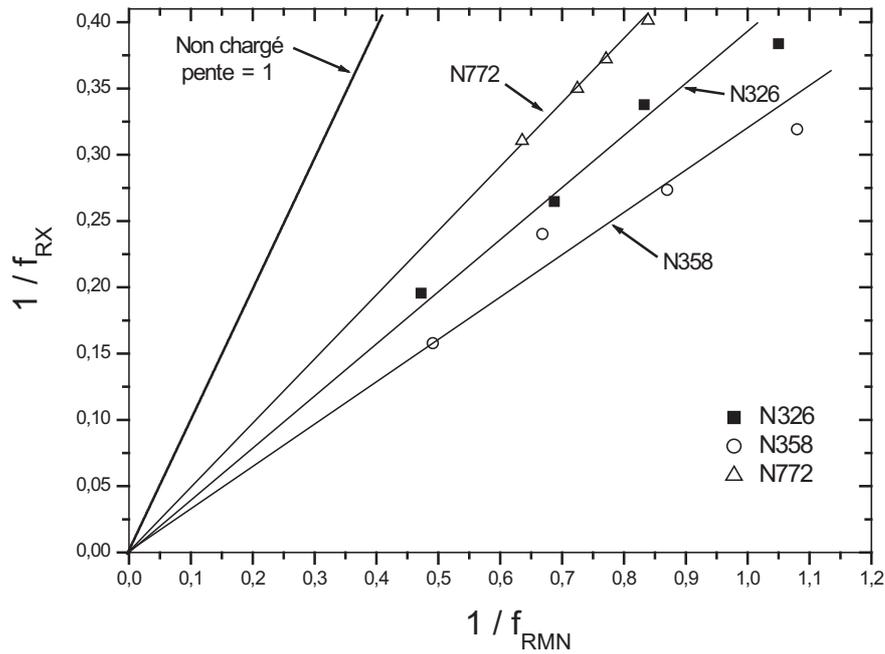


FIG. 5.7: Rapport $(\lambda^2 - \lambda^{-1})_{\text{micro}}$ *vs.* $(\lambda^2 - \lambda^{-1})_{\text{macro}}$ des expériences de rayons X tracé en fonction des expériences de RMN. Élastomères non chargés et renforcés. Température ambiante. On note $1/f = (\lambda^2 - \lambda^{-1})_{\text{macro}} / (\lambda^2 - \lambda^{-1})_{\text{micro}}$.

$(\lambda^2 - \lambda^{-1})_{\text{macro}}$ pour les expériences de rayons X *vs.* RMN. La pente de l'échantillon non renforcé est égale à un par définition. On peut observer que tous les points sont sous la pente de l'échantillon non renforcé : le facteur d'amplification mesuré en RMN est inférieur à celui estimé à partir du seuil de cristallisation. Les échantillons cristallisent donc à des taux de déformation λ plus petits que ceux attendus par comparaison avec l'amplification des contraintes mesurée en RMN. Autrement dit, les échantillons ressentent un renforcement plus important du point de vue de la cristallisation que du point de vue de la RMN.

Le rapport f_{RX}/f_{RMN} peut aller jusqu'à un facteur 3 et est d'autant plus grande que le noir est plus renforçant. Ce résultat pourrait être relié au caractère très inhomogène des déformations dans la matrice élastomérique : la cristallisation s'amorce dans les zones les plus déformées (*i.e.* les plus contraintes) ; la RMN donne une valeur moyenne

de l'étirement des chaînes.

Il faut bien noter que les mesures de RMN sont faites dans des gammes de λ où la cristallisation n'intervient pas. Si celle-ci entrait en jeu, cela se traduirait par l'infléchissement des courbes $\Delta\nu$ en fonction de $(\lambda^2 - \lambda^{-1})$, non observé ici (voir les figures (4.1), (4.2) et (4.3) notamment).

5.2.3 Limites au modèle d'amplification des contraintes

Le modèle d'amplification des contraintes introduit dans ce chapitre présente quelques limites et ne permet pas d'expliquer à lui seul les mécanismes microscopiques du renforcement notamment. En particulier, si ce modèle était exact à 100 %, les échantillons renforcés casseraient beaucoup plus vite que les non renforcés, en conséquence d'une amplification des contraintes très grande pour les chargés. Cependant, de nombreuses études [15, 49, 55, 86, 103, 180, 243] ont montré que les élastomères renforcés présentent une bien meilleure résistance à la rupture que les non renforcés, comme cela est représenté figure (5.8). De plus, d'autres comportements comme les variations du module

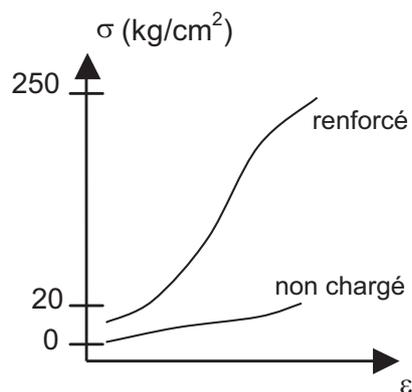


FIG. 5.8: Résistance à la rupture. Courbes de contrainte-déformation jusqu'à la rupture de l'échantillon. Élastomère non chargé et fortement renforcé d'agrégats de noir de carbone.

élastique en fonction de la température ne peuvent s'expliquer par un effet purement géométrique [9, 27, 126, 152]. C'est pourquoi nous introduisons dans la partie (5.3) ci-dessous un autre modèle de renforcement, basé sur l'existence d'une couche de polymère vitreuse près des charges.

5.3 Modèle de renforcement physique

Nous décrivons dans cette partie un modèle physique permettant de décrire le renforcement, les effets PAYNE et MULLINS ainsi que les relaxations et plasticité. Ce modèle est basé sur l'existence de **polymère vitreux** notamment au voisinage des charges, et plus particulièrement sur le recouvrement des couches vitreuses entre charges par le biais de **ponts vitreux**.

5.3.1 Principe du modèle de « couche vitreuse »

Toujours dans le but de faire le lien entre les propriétés mises en évidence à l'échelle macroscopique d'une part, et microscopique d'autre part, on s'appuie ici sur un mécanisme de renforcement basé sur de fortes variations de la dynamique des chaînes de polymères selon leur localisation au sein des échantillons.

On s'intéresse en particulier à l'existence d'une fraction de polymère à dynamique réduite, qui se manifeste sous la forme de chaînes présentant un gradient de mobilité de l'état liquide (chaîne libre isolée, identique aux chaînes de la matrice polymère non chargée) loin des charges, jusqu'à l'état vitreux au contact immédiat des particules renforçantes. Un tel gradient de mobilité a été mis en évidence sur nos échantillons par des expériences de RMN au chapitre (4.1.3) (remarque : on a pu mettre en évidence uniquement les parties appelées « transition » et « état caoutchoutique » de la figure (5.9)). De nombreux comportements et interprétations nous laissent supposer que la partie « état vitreux » existe mais est de très faible épaisseur, donc difficilement identifiable au sein de nos échantillons). Ce mécanisme est représenté figure (5.9). Une telle couche

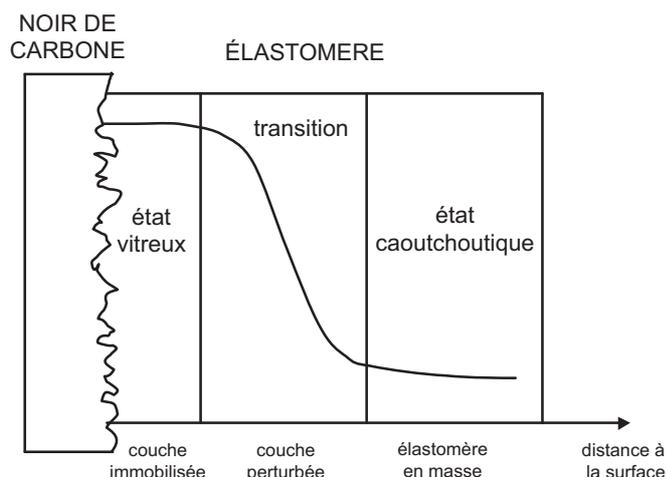


FIG. 5.9: Représentation schématique de l'évolution spatiale du module élastique en fonction de la distance aux particules renforçantes.

vitreuse où les propriétés des chaînes sont perturbées, a déjà été suggérée dans plusieurs interprétations des élastomères renforcés [9, 10, 11, 84, 125, 152, 211]. Ces couches vitreuses, lorsqu'elles ont une épaisseur assez importante, peuvent percoler et constituer ainsi des « ponts vitreux » formant un réseau rigide qui va contribuer aux propriétés mécaniques en plus de la réticulation chimique et du réseau percolant agrégat-agrégat ou agglomérats de charges, comme cela est représenté figure (5.10).

D'une manière globale, on peut voir le matériau comme un ensemble d'agrégats reliés par des liaisons fortes (de type hydrogène) et des liaisons faibles (de type Van der Waals) avec le polymère lié. Il faut toutefois discerner deux cas selon le taux de charges de noir de carbone contenu dans nos mélanges :

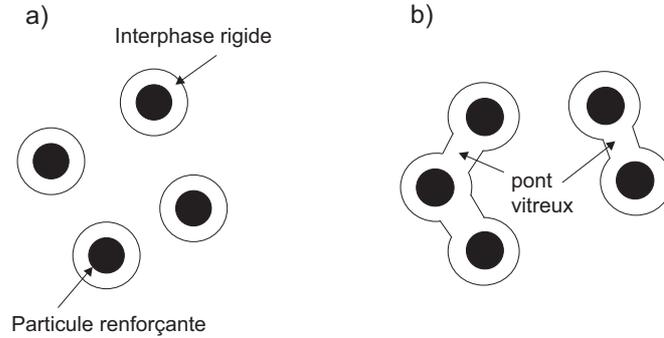


FIG. 5.10: Représentation schématique du rôle de l'interphase rigide : (a) : pas de couplage; (b) : couplage mécanique des particules via l'interphase rigide.

- * pour les faibles taux de charges, soit sous le seuil de percolation (*i.e.* pour les teneurs en noir de carbone inférieures à 15 pce), il n'y a pas de réseau percolant agrégat-agrégat. On peut alors raisonnablement décrire la structure des charges comme un assemblage de sous-structures (agrégats liés par des liaisons fortes) reliées les unes aux autres par du polymère lié, comme cela est montré sur la figure (5.12) à basse température.
- * Pour les forts taux de charges, soit au-dessus du seuil de percolation (*i.e.* pour les teneurs en noir supérieures ou égales à 30 pce), la même description est appliquée, avec cette fois en plus un réseau percolant agrégat-agrégat.

5.3.2 Évolution de la couche vitreuse en fonction de la température

L'ensemble des résultats permet donc à présent de proposer un modèle physique pour nos matériaux composites polyisoprène-agrégats de noir de carbone, et ainsi d'expliquer en partie l'origine des variations des modules élastiques notamment en fonction de la température, visibles sur la figure (3.4), retracée dans cette partie pour plus de commodité (figure 5.11). Ainsi, on pense que la couche de polymère à mobilité réduite au voisinage des agrégats engendre des « ponts vitreux » entre les charges, induisant en quelque sorte un réseau supplémentaire en plus du réseau de réticulation entre les chaînes de polymères et du réseau d'agglomérats entre charges de noir de carbone. Cette couche de polymère vitreux est représentée sur la figure (5.12), pour deux taux de réticulation différents et en fonction de la température. L'idée est que l'épaisseur de la couche vitreuse doit dépendre de la densité de réticulation.

- * **À basse température** ($T_g < T \leq -20^\circ\text{C}$).

Le module est dominé par la contribution des ponts vitreux qui percolent à travers tout l'échantillon, ceci parce que la couche vitreuse est relativement épaisse, en plus de la contribution des agrégats de noir de carbone. Par conséquent, les modules sont pratiquement identiques. Cela explique la superposition des courbes d'un même noir de carbone à basse température sur la courbe (5.11). Dans ce régime, la contribution de l'élasticité de la matrice caoutchoutique est négligeable.

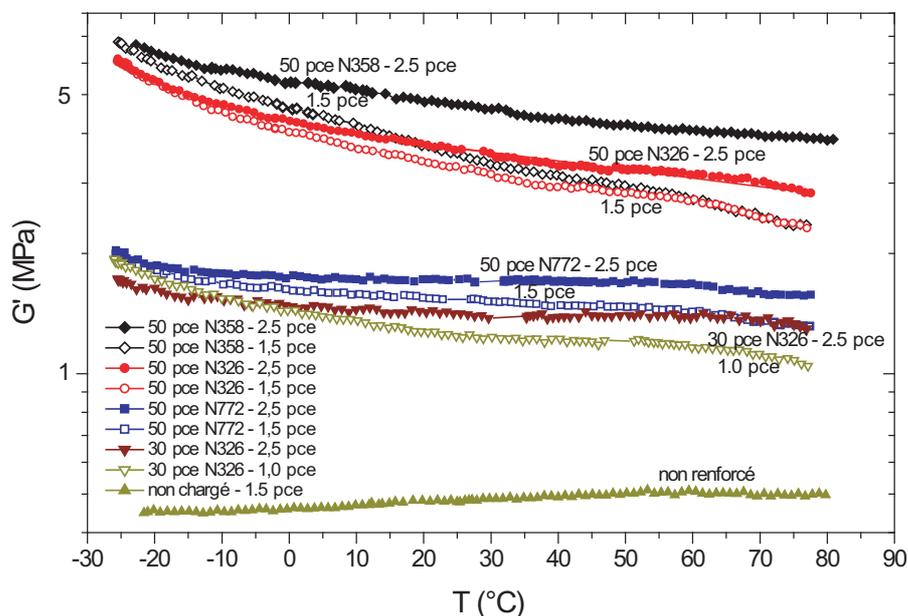


FIG. 5.11: Module G' mesuré dans le régime linéaire (amplitude de 0,1 %), 1 rad/s, 1°C/min pour des échantillons contenant différents types de noir de carbone. L'échantillon non renforcé est tracé à titre de référence.

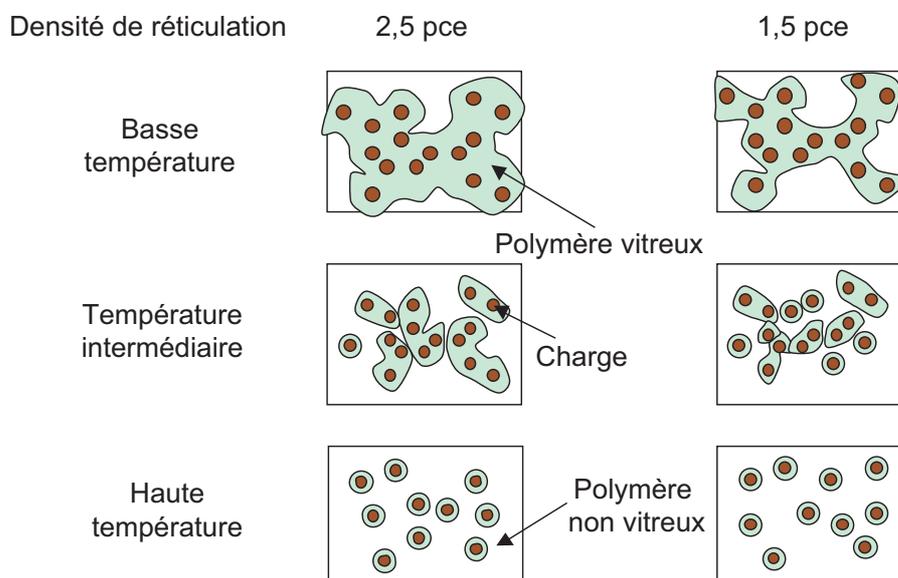


FIG. 5.12: Couche vitreuse existant au voisinage des charges de noir de carbone représentée pour deux taux de réticulation différents (1,5 et 2,5 pce) en fonction de la température.

* **Pour des températures intermédiaires ($T > -20^\circ\text{C}$).**

L'élasticité de la matrice (qui dépend de la densité de réticulation, *i.e.* de la quantité de soufre) contribue d'une façon plus importante (non négligeable) au module. Cependant, le comportement n'est pas dicté par celui de la matrice caoutchoutique : la décroissance en température ne correspond pas au comportement du système non renforcé, et les modules des échantillons renforcés restent élevés.

L'idée introduite ici est qu'une **faible différence de température de transition vitreuse T_g , *i.e.* une faible différence d'épaisseur de couche vitreuse peut se traduire par une variation du module importante, si on est proche du seuil de percolation p_c des ponts vitreux**, comme cela est représenté sur la figure (5.13).

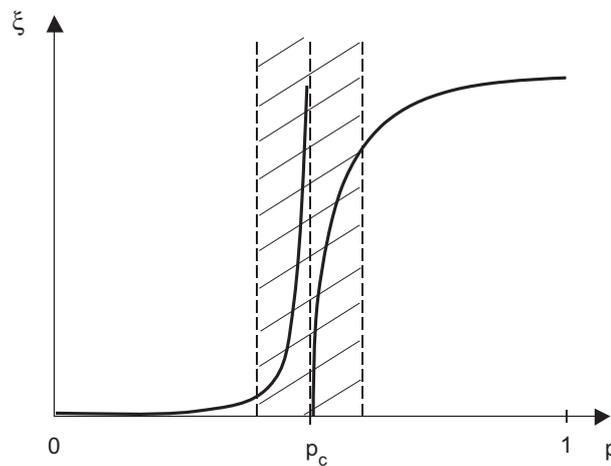


FIG. 5.13: Seuil de percolation p_c des ponts vitreux. ξ est la taille du plus grand objet vitreux.

Cela explique les différences qui se développent à plus haute température entre des échantillons de même charges, mais de taux de réticulations différents. Ce comportement représenté sur la figure (5.12) induit des modules élastiques différents, expliquant ainsi la séparation des courbes d'évolution du module G' en fonction de la température pour les échantillons réticulés à 1,5 et 2,5 pce, représentées sur la figure (5.11).

* **À plus haute température.**

Les ponts vitreux ont tous fondu. Il ne subsiste qu'une petite couche vitreuse localisée à la surface des charges, mais plus d'interconnexions entre les charges par l'intermédiaire de ponts vitreux. Cela engendre le comportement en terme de module élastique visible sur le graphe (5.11) à haute température, où la différence de module pour un échantillon renforcé par un même noir de carbone mais à deux taux de soufre différents n'est due seulement qu'à un terme stérique relatif aux charges et aux taux de réticulation (facteur géométrique en $1 + \phi + \phi^2$).

Cependant : on est loin d'atteindre un module comparable à celui du non chargé, dans la plage de température étudiée, et les différences entre les taux de réticulation restent plus faibles qu'avec le non chargé. Il subsiste un fort effet des charges.

5.4 Relaxation aux temps longs, dynamique lente, irréversibilités

Il existe dans nos systèmes des phénomènes à dynamique très lente : relaxation de la contrainte, effet MULLINS, plasticité, effets mémoire, *etc.* La présence de parties vitreuses dans la matrice polymère peut effectivement avoir comme effet d'introduire des dynamiques lentes au sein du système. Il existe cependant un autre mécanisme, lié aux réorganisations du réseau de charges à plus ou moins grande échelle. Il faut alors séparer deux mécanismes pour estimer l'effet de dynamique vitreuse :

- * la relaxation de la force à contrainte fixée, correspondant aux réorganisations au sein de l'échantillon,
- * la relaxation des parties vitreuses.

La procédure à adopter pour séparer ces deux mécanismes consiste à varier la température : les parties vitreuses sont très sensibles à des variations de température ; les réorganisations beaucoup moins.

Nous pouvons à présent, en se basant sur cette théorie de polymère à mobilité réduite près des charges, tenter d'interpréter certains phénomènes toujours pas clairement expliqués au sein des élastomères renforcés. Ces interprétations sont bien sûr à considérer avec précaution, notre théorie se trouvant parfois couplée à d'autres mécanismes microscopiques susceptibles d'expliquer l'origine du renforcement.

5.4.1 Interprétation de l'effet MULLINS

On a corrélié ici le résultat d'expériences de RMN²H, de mécanique et de diffusion de rayons X aux petits angles pour tenter d'interpréter l'effet MULLINS. Ces trois techniques nous offrent l'avantage de présenter des résultats complémentaires au niveau des systèmes sondés :

- * en mécanique, on est sensible à l'ensemble de l'échantillon,
- * en RMN²H, on mesure la tension des chaînes de polymères,
- * en diffusion de rayons X, on regarde l'organisation et l'anisotropie des charges renforçantes.

Influence des chaînes de polymères et des charges de noir de carbone. On estime ici l'influence des chaînes de polymères ainsi que celle des charges de noir de carbone sur l'effet MULLINS. Les courbes de mécanique mettant en évidence l'effet MULLINS sont reportées sur le graphe (5.14). En ce qui concerne les chaînes de polymères, on trace sur la figure (5.15) les spectres de RMN²H d'un échantillon renforcé à 50 pce de N358 étiré à $\lambda = 2$ lors de deux tractions consécutives. Nous représentons sur la figure (5.16) les courbes de mécanique correspondant à l'état de contrainte de l'échantillon lors de la relaxation à déformation imposée, en indiquant l'intervalle de temps des expériences de RMN effectuées (une expérience de RMN²H nécessite 5 minutes d'acquisition, pour avoir un rapport signal sur bruit satisfaisant en conséquence de la faible quantité de solvant deutéré introduit dans l'échantillon. Ainsi, une telle expérience se déroule entre 30 et 330 s. sur les courbes de relaxation de la figure (5.16). Les trente premières secondes

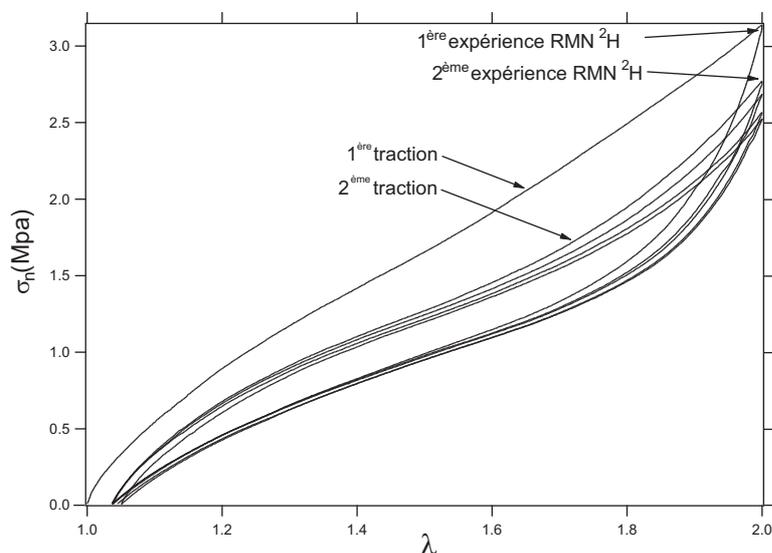


FIG. 5.14: Cycles de contrainte-déformation à $\lambda = 2$ effectués pour cinq tractions consécutives. Échantillon renforcé à 50 pce de N358 réticulé à 1,5 pce, à température ambiante et vitesse de déformation de 0,1 mm/s.

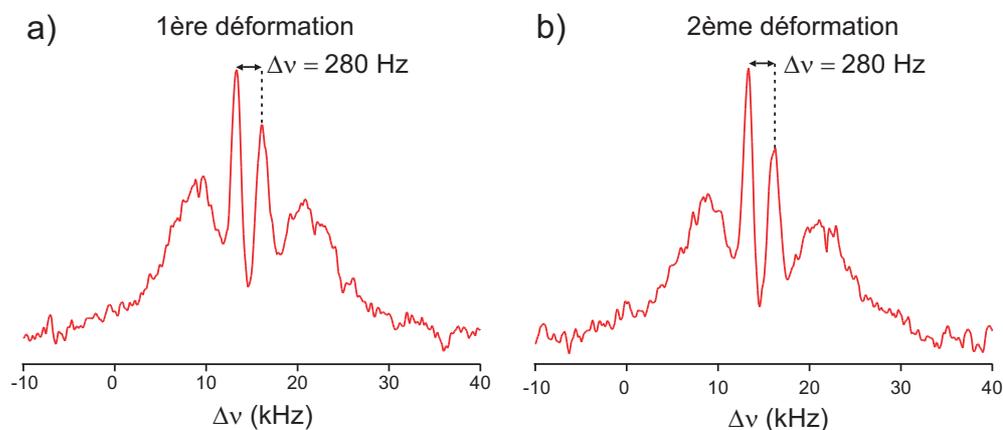


FIG. 5.15: Mesure de l'écartement entre doublets de RMN²H d'échantillons étirés à $\lambda = 2$ lors de deux tractions consécutives. Élastomères renforcés à 50 pce de N358, réticulés à 1,5 pce en soufre. Température ambiante. (a) : 1^{ère} déformation ; (b) : 2^{ème} déformation.

étant consacrées à la mise en place de l'échantillon dans la bobine de RMN après avoir déterminé avec précision son élongation, puis au lancement de l'expérience de RMN). La figure (5.16) nous assure que les expériences de RMN²H sont bien effectuées au sein d'échantillons homogènes en terme force. Autrement dit, les spectres de la figure (5.15) sont représentatifs des expériences de mécanique de la figure (5.14).

Nous voyons directement sur les figures (5.15) et (5.16) que l'écart entre doublets

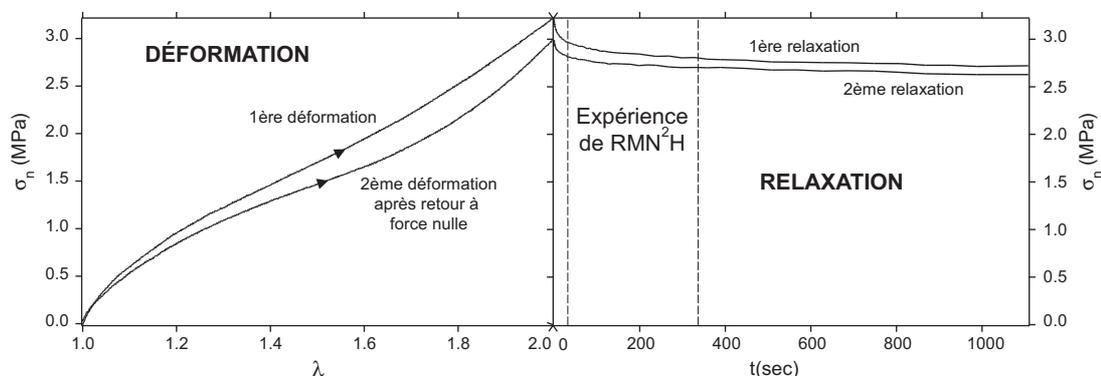


FIG. 5.16: Traction des échantillons à $\lambda = 2$ puis relaxation durant le temps des expériences de RMN²H. Échantillon renforcé à 50 pce de N358 réticulé à 1,5 pce, température ambiante.

de RMN²H demeure inchangé pour ces deux spectres, alors que les valeurs des forces mesurées lors des relaxations à la suite de la première et de la deuxième traction sont différentes d'environ 10 %, soit un écart assez important pour être observé avec précision en RMN². Cela indique que les contraintes stockées au sein des chaînes sont du même ordre de grandeur. L'étirement au sein des chaînes de polymères reste donc en moyenne identique.

Ainsi, on ne peut pas expliquer le mécanisme d'effet MULLINS observé figure (5.14) par une variation de la tension des chaînes de polymères.

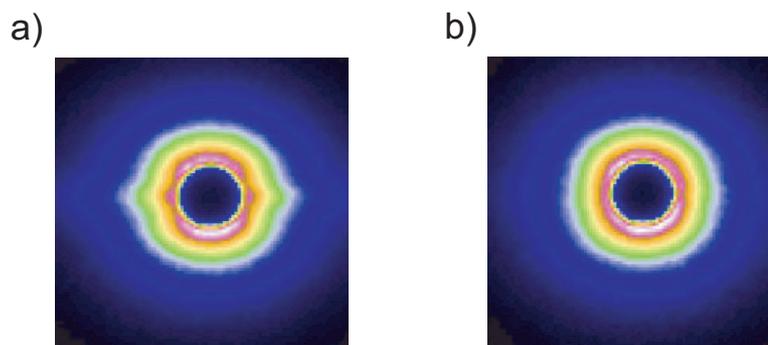


FIG. 5.17: Clichés de diffusion de rayons X pour l'échantillon renforcé à 50 pce de N358 pour un taux de déformation de $\lambda = 6$, lors de deux déformations successives. (a) : première déformation et (b) : deuxième déformation. La direction d'étirement est verticale. La taille de la figure est de 100×100 pixels, ce qui correspond à une échelle en q comprise entre 10^{-3} et 10^{-2}nm^{-1} .

En ce qui concerne l'influence des charges de noir de carbone sur l'effet MULLINS, les résultats de la partie (4.3.6) mettent en évidence des clichés de diffusion très différents lors des maxima des deux premières tractions, représentés ici sur la figure (5.17). Ceci pourrait aller dans le sens d'une réorganisation des agrégats de noir de carbone, occasionnant ainsi une diminution de la contrainte lors du deuxième cycle de déforma-

tion. Les travaux de YATSUYANAGI et coll. [251], LION [121] et MAIER [132], effectués par microscopie électronique, AFM et conductivité, vont également dans le sens d'une réorganisation des charges renforçantes pour interpréter l'effet MULLINS.

Bien entendu, les deux mécanismes évoqués ci-dessus pour tenter d'interpréter l'origine microscopique de l'effet MULLINS ne sont pas les seuls pouvant expliquer ce dernier. D'autres effets, mis en évidence expérimentalement ou théoriquement au sein de la communauté scientifique (au sein du groupe par des expériences de simulation numérique notamment) doivent être pris en considération. On les rappelle ci-dessous :

- * l'arrachage ou le glissement des chaînes polymères à la surface des charges, par un mécanisme de désorption-réadsorption, évoqué par BUECHE [23], KRAUS [105] et BOKOBZA [15] et d'autres auteurs [28, 42, 123, 128, 132, 197, 235, 249],
- * la rupture (fonte) de ponts vitreux lors de sollicitations mécaniques, mise en évidence au sein du groupe par des expériences de simulation numérique [126, 146]. Ce mécanisme est basé sur des différences de T_g locales entre charges, des temps de relaxation très longs et des distances entre charges augmentées après déformation. Il est expliqué en détails plus loin dans ce chapitre, dans la partie (5.5).

5.4.2 Interprétation de la plasticité et de sa relaxation

Dans cette partie, on compare plusieurs résultats concernant la plasticité et sa relaxation pour tenter d'apporter une interprétation à cette déformation irréversible toujours mal comprise au sein de la communauté scientifique.

Confrontation de différents résultats expérimentaux. Au chapitre (3.4), nous avons mis en évidence des plasticités pouvant atteindre des valeurs s'élevant à 10 % de la dimension initiale de l'échantillon. On a également montré que la plasticité et sa relaxation dépendent de l'historique de déformation de l'échantillon (amplitude, vitesse et température du cycle de contrainte-déformation) et de sa composition (nature et fraction des agrégats de noir de carbone, nature et fraction de l'agent réticulant).

Toutefois, les mécanismes microscopiques expliquant la nature exacte de ce phénomène sont plus difficiles à identifier.

Influence de la dynamique et des contraintes des chaînes polymères sur la plasticité. Des expériences de RMN¹H ont été effectuées sur des échantillons vierges de toute sollicitation et des échantillons déformés un très grand nombre de fois. Ces échantillons présentent après déformation une plasticité macroscopique pouvant aller jusqu'à 10 %. Les courbes de relaxation RMN obtenues (ou de même les spectres en fréquence) ne permettent pas de mettre en évidence l'effet de la plasticité. En effet, aucune différence au niveau des réponses RMN n'est observée entre un échantillon neuf et un échantillon déformé. Les mêmes conclusions sont valables concernant les expériences de RMN²H (diffusion de solvant deutéré au sein de la matrice polymère). Ainsi, d'après ces résultats, la plasticité ne semble pas engendrer de modifications au niveau de la dynamique et des contraintes existant au sein des chaînes de polymères. Les échantillons

ne semble pas stocker d'énergie élastique à l'état déformé. On ne met pas en évidence d'anisotropie résiduelle des chaînes à l'état déformé.

Influence de la réorganisation des charges solides de noir de carbone sur la plasticité et sa relaxation. Les expériences de diffusion de rayons X aux très petits angles reportées au chapitre (4.3.7) montrent une différence au niveau des clichés obtenus avant et après déformation, par exemple sur les clichés (a) et (f) de la figure (4.40). On interprète cette différence en considérant une éventuelle (ré)organisation des charges renforçantes suite à la déformation de l'échantillon. Cette réorganisation est mise en évidence sur les spectres (a) et (b) de la figure (5.18) tracée ci-dessous à partir des mêmes résultats que la figure (4.40). Ces réorganisations sont directement liées à

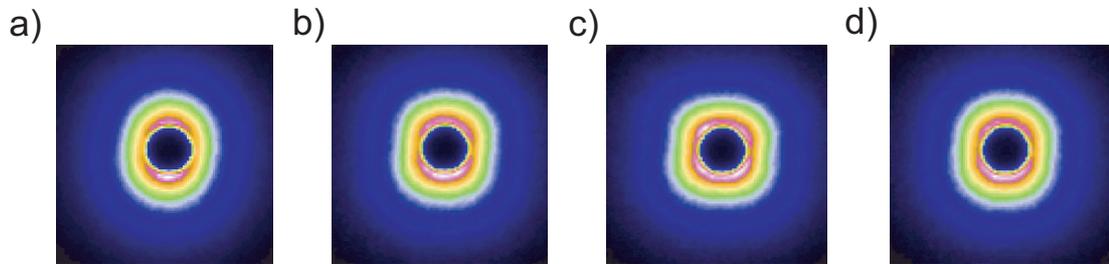


FIG. 5.18: Clichés de diffusion de rayons X pour l'échantillon renforcé à 50 pce de N358, réticulé à 1,5 pce en soufre, en fonction de l'historique de déformation de l'échantillon. Mise en évidence de différences reliées à la plasticité. (a) : $\epsilon = 0$ avant déformation ; (b) : $\epsilon = 0$ après 1 cycle à $\lambda = 6$; (c) : $\epsilon = 0$ après 5 cycles à $\lambda = 6$; (d) : $\epsilon = 0$, $t = 1\text{h}$ après (c), l'échantillon restant non déformé.

la plasticité macroscopique mise en évidence sur les cycles de contrainte-déformation. De plus, l'analyse des clichés de diffusion de la figure (5.18) est intéressante à plus d'un titre. En effet, les spectres (b) et (c) correspondant au retour à contrainte nulle après respectivement 1 et 5 cycles à $\lambda_{\max} = 6$, sont différents, alors que sur les cycles de mécanique correspondants, la plasticité n'augmente pratiquement pas après un deuxième cycle par rapport à sa valeur consécutive à un premier cycle. On met en évidence ici des réorganisations des charges supplémentaires, pas identifiables à l'échelle macroscopique. Enfin, le spectre (d) maintenu 1 heure à déformation nulle après 5 cycles, est différent du spectre (c), obtenu immédiatement ($t = 0$) après les déformations. Ainsi, **la plasticité et sa relaxation semblent reliées en partie à la réorganisation des charges solides.**

Autres techniques utilisées pour l'étude de la plasticité. De plus, aucune différence n'a été mise en évidence en ce qui concerne la plasticité lors des expériences de gonflement réalisées sur des échantillons neufs et déformés. Les valeurs de gonflement obtenues sont sensiblement identiques dans les deux cas.

La même conclusion est valable en ce qui concerne la cristallisation, dont les caractéristiques (seuil et taux de cristallisation) sont inchangées lors d'un premier cycle ou de déformations supplémentaires.

Hypothèse de la modification des parties vitreuses de polymère sur la plasticité. Un des autres mécanismes pouvant expliquer l'existence de la plasticité et sa relaxation est l'existence d'une couche vitreuse de polymère au voisinage des charges. Ainsi, lors d'une déformation à forte amplitude du matériau, on tend à casser (faire fondre) la partie vitreuse de polymère (couche et ponts vitreux) aux interfaces des charges renforçantes. Lors du retour à force nulle, la couche vitreuse se reconstitue, mais n'est certainement pas identique à son homologue initiale. La réorganisation de cette dernière associée à la réorganisation du réseau de charges solides peut expliquer les relaxations observées.

L'interprétation des phénomènes de relaxation et de plasticité est très difficile à effectuer. En effet, aucun des mécanismes décrits ci-dessus ne suffit à lui seul pour décrire dans son ensemble ces phénomènes. Les résultats de simulation numérique proposés ci-dessous vont nous aider à clarifier nos interprétations.

5.4.3 Rôle des réorganisations, modèle de simulation numérique.

On s'appuie ici sur des résultats de simulation numérique effectués au sein du groupe [126, 127] pour interpréter les mécanismes microscopiques à l'origine de la plasticité et des relaxations observées.

Description du modèle. On décrit succinctement le modèle de simulation numérique par dynamique particulaire dissipative mis au point par LONG et SOTTA pour mettre en évidence ces propriétés non-linéaires et plastiques.

Les éléments de base à implémenter dans le système de simulation sont l'élasticité permanente, le désordre et les effets de volume exclus. La dispersion des agrégats est représentée par un potentiel de sphères dures de diamètre d distribuées aléatoirement dans l'espace. Les paramètres essentiels pour décrire le système sont la distance entre particules r , la fraction de sphères dures ϕ et un paramètre n reflétant le degré d'inhomogénéités existant au sein du système modélisé. En effet, le modèle a pour but d'étudier les comportements non linéaires, existant par exemple au sein d'élastomères renforcés. n peut être vu en quelque sorte comme le nombre de connectivités au sein de l'échantillon (c'est l'équivalent du taux de réticulation au sein d'élastomères par exemple). De plus, les degrés de liberté des centres de masse des sphères dures sont soumis à un coefficient de friction ζ .

Dans ce système, le désordre est introduit par la dispersion du nombre de connectivités autour de la valeur moyenne, et aussi pas le fait que les sphères dures ne sont pas uniquement reliées à leurs plus proches voisins, mais reliées aussi à des sphères plus éloignées par le biais des couches vitreuses.

Résultats. On utilise ces résultats de simulation numérique pour décrire les phénomènes de plasticité et de relaxation existant au sein de nos systèmes, et voir de quelle manière ils sont reliés à la nature désordonnée des mouvements microscopiques des particules solides.

Deux aspects sont étudiés : la **non affinité des déplacements microscopiques** et les **déformations résiduelles des échantillons**, lorsque les contraintes macroscopiques sont stoppées, et que le système relaxe pendant un temps très long.

Réponses non affines du matériau. On s'intéresse ici au caractère affine ou non-affine du système soumis à différentes contraintes macroscopiques.

Concernant la non affinité des déplacements à l'échelle des particules renforçantes, les résultats de simulation montrent qu'elle est une fonction décroissante de la connectivité n . Autrement dit, elle est plus faible pour des systèmes plus connectés, *i.e.* pour des systèmes moins désordonnés (une grande connectivité induit un désordre moindre). En particulier, un système à très forte connectivité présente un comportement non affine bien plus faible, et ce notamment pour de faibles fractions en charges solides.

On peut schématiser le déplacement des particules solides comme suit : un réseau polymère faiblement connecté (ayant par exemple un faible taux de réticulation), favorise le désordre, *i.e.* les réponses non affines du système. Le rôle des charges solides est le suivant :

- * **Mécanisme (I)** : dans un premier temps, le **volume exclus** créé par les particules solides engendre des barrières d'énergie qui peuvent favoriser l'affinité par le biais d'**effets de cage**,
- * **Mécanisme (II)** : d'autre part, une fois une barrière d'énergie franchie sous l'action de la déformation macroscopique imposée, il devient très difficile pour le système de revenir dans son état initial. Ce second mécanisme tend à favoriser la **nature non-affine des déplacements microscopiques**.

Ainsi, le second mécanisme présenté ci-dessus est dominant à faible fraction volumique de charges dans le cas de systèmes désordonnés (*i.e.* faiblement connectés), alors que le premier mécanisme domine à forte fraction en particules renforçantes.

Réorganisations locales et changements topologiques locaux. On va caractériser ici les réorganisations locales existant au sein des échantillons préalablement déformés dans le but de compléter les effets de non affinité décrits ci-dessus. On introduit alors la notion de **changements topologiques locaux**, appelés aussi **flambages**, illustrés sur la figure (5.19) ci-dessous. On définit les changements topologiques locaux comme suit : à l'état de référence (I), on considère un site i à la position \vec{R}_i et l'ensemble de ses voisins, reliés par un lien élastique à i . Pour trois sites j, k, l (avec $j \neq k \neq l$) appartenant à l'ensemble des voisins de i , on peut définir un tétraèdre par le jeu de trois vecteurs $\vec{R}_{ij} = \vec{R}_j - \vec{R}_i$, $\vec{R}_{ik} = \vec{R}_k - \vec{R}_i$, $\vec{R}_{il} = \vec{R}_l - \vec{R}_i$ (voir figure 5.19). Le déterminant $\Delta^{(I)}$ de la matrice construite avec les trois vecteurs donne le volume du tétraèdre. Les sites i, j, k peuvent toujours être ordonnés de telle sorte que $\Delta^{(I)}$ soit positif. Dans un état ultérieur (II), le déterminant $\Delta^{(II)}$ peut devenir négatif lorsque le site i a traversé le plan contenant les sites j, k , comme cela est schématisé sur la figure (5.19). Le site i a alors sauté vers une nouvelle position avec un environnement local différent, séparé de la position initiale par une barrière d'énergie. On appelle contrainte topologique locale une telle inversion. De tels mécanismes interviennent au sein de systèmes déformés, et

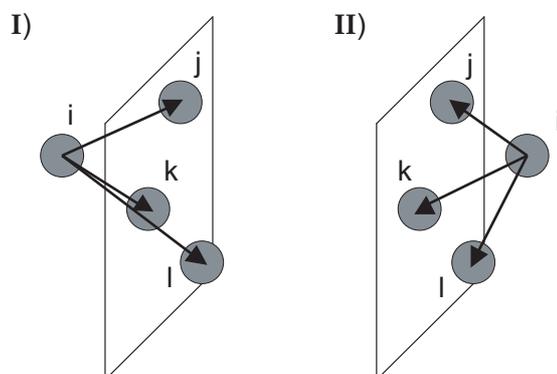


FIG. 5.19: Schéma illustrant un changement topologique local (flambage) du site (i). Dans l'état (I), le déterminant construit par les trois vecteurs $\vec{R}_{ij}, \vec{R}_{ik}, \vec{R}_{il}$ est positif. Il devient négatif dans l'état (II) lorsque le site (i) se retrouve dans une nouvelle position d'environnement local, croisant le plan contenant les sites j, k, l .

le phénomène de flambage est significatif de la présence de réarrangements locaux au sein de l'échantillon.

En considérant le processus de flambages, les deux différents mécanismes de relaxation (présence de volume exclus, barrières d'énergie, effet de cage : mécanisme (I) ; nature non affine des déplacements microscopiques une fois la barrière d'énergie franchie : mécanisme (II)) reliés à la présence de particules solides au sein de l'échantillon, peuvent être définis plus précisément :

- * **Mécanisme (I)**. À forte fraction volumique en charges, la gêne stérique occasionnée par les particules solides tend à empêcher la formation de contraintes topologiques locales : les charges créent des barrières d'énergie qui deviennent d'autant plus difficiles à franchir que la fraction en charges augmente. On pense que ce mécanisme contribue à la diminution de flambages, par exemple durant une déformation de l'échantillon.
- * **Mécanisme (II)**. La même gêne stérique rend difficile la relaxation d'un échantillon à son état microscopique initial, lorsque le système relaxe à contrainte nulle, par exemple à la fin d'un cycle de contrainte-déformation, favorisant la plasticité.

Ainsi, on soupçonne la présence de charges d'avoir des effets contradictoires, l'un favorisant les déformations affines et réversibles, et l'autre favorisant les non affinités et irréversibilités. La nature irréversible de l'évolution microscopique du système doit donc dépendre du processus dominant.

Contraintes topologiques locales durant la relaxation de la plasticité. Fort des interprétations apportées par les modèles développés par LONG et SOTTA [126, 127], nous allons pouvoir vérifier si nos systèmes adoptent le même comportement que les systèmes simulés numériquement.

Les expériences de simulation numérique ont mis en évidence une augmentation de la plasticité avec la fraction en charges ϕ_{charges} , pour un système à forte connectivité ($n =$

12). Cela est mis en évidence sur la figure (5.20) ci-dessous. Cet effet est analogue aux

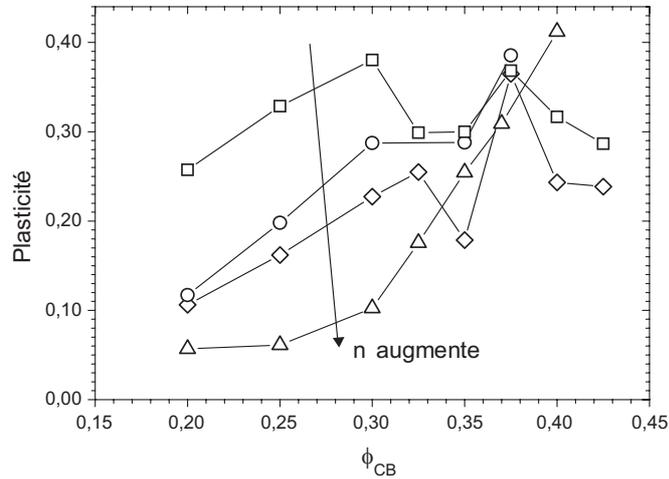


FIG. 5.20: Déformation résiduelle (plasticité) tracée en fonction de la fraction en charges $\phi_{charges}$, pour différentes valeurs de connectivité n : (\square) : $n = 8,5$; (\circ) : $n = 9$; (\diamond) : $n = 10$; (\triangle) : $n = 12$. Tous les points sont obtenus pour une valeur maximale de déformation $\gamma_{max} = 2,0$.

mesures de plasticité effectuées sur nos échantillons et rappelées au chapitre (3.4.1), sur la figure (3.34), retracée ici figure (5.21). Ainsi, une forte fraction volumique en charges

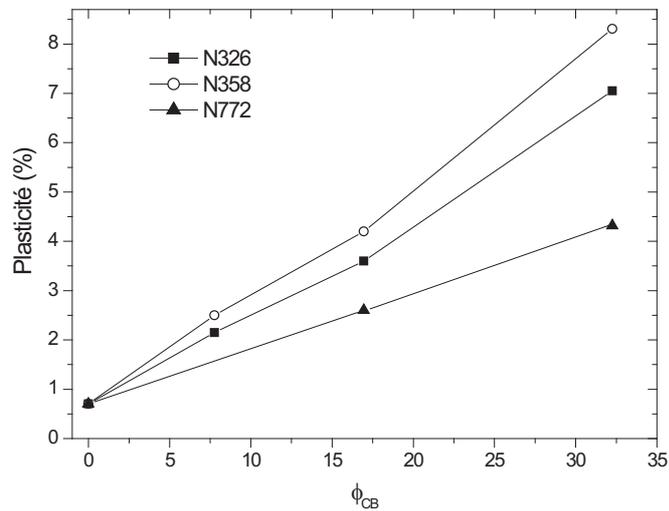


FIG. 5.21: Courbes de mesure de la plasticité en fonction de la nature et des fractions massiques des charges renforçantes de noir de carbone. Valeurs obtenues à la suite d'un cycle de contrainte-déformation à $\lambda_{max} = 3$. \blacksquare : N326 ; \circ : N358 et \blacktriangle : N772. Figure identique à (3.34-a).

empêche le système de relaxer jusqu'à son état initial, engendrant une déformation résiduelle (la plasticité).

Sur la figure (5.22-b), on trace la fraction de contraintes topologiques locales à la fin d'un cycle complet de cisaillement en fonction de l'amplitude maximale de déformation γ_{\max} , pour différentes fractions volumiques en charges ϕ_{charges} et connectivités $n = 12$. Les résultats de ces expériences mettent en évidence un seuil d'apparition de la plasticité

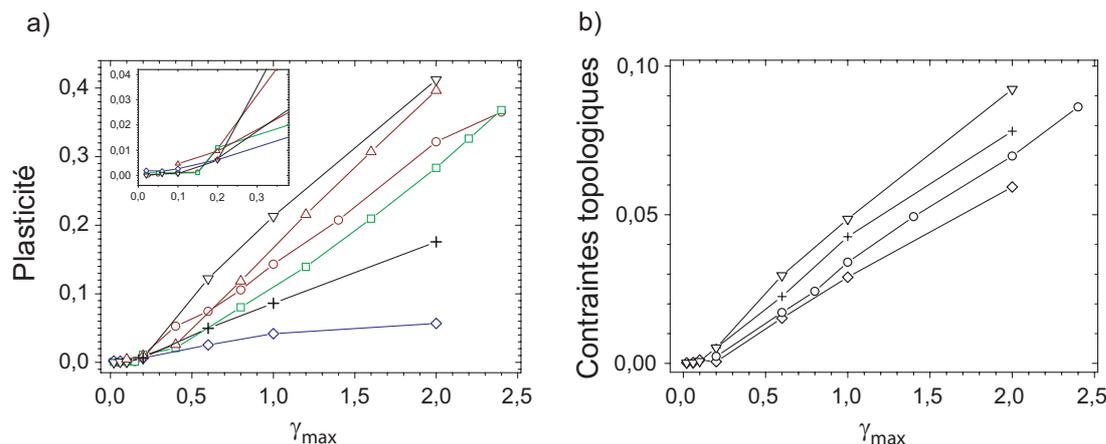


FIG. 5.22: (a) Déformation résiduelle *vs.* amplitude maximale de déformation γ_{\max} . L'insert est un agrandissement des petites déformations, mettant en évidence la plasticité. (b) Fraction de contraintes topologiques (flambages) à la fin d'un cycle complet de cisaillement, en fonction de l'amplitude maximale de déformation γ_{\max} . Légende : (\diamond) : $\phi = 0,20$, $n = 12$; (+) : $\phi = 0,325$, $n = 12$; (∇) : $\phi = 0,40$, $n = 12$; (\square) : $\phi = 0,35$, $n = 8,5$; (\circ) : $\phi = 0,375$, $n = 10$; (Δ) : $\phi = 0,375$, $n = 9$.

peu dépendant de l'échantillon (valeur quasiment identique quelque-soit l'échantillon, aux alentours de 0,15), tracé figure (5.22-a).

Ici aussi, la fraction de contraintes topologiques locales augmente lorsque ϕ_{charges} augmente, signifiant que le mécanisme (II) (difficultés pour retourner à l'état initial) domine par rapport au mécanisme (I) (phénomène d'apparition de contraintes topologiques locales sous déformation peu favorisé) lorsque la fraction en charges ϕ_{charges} augmente.

Ainsi, les comportements observés ici illustrent les mécanismes de relaxation complexes existant dans de tels systèmes, avec notamment la plasticité. On peut donc interpréter en partie la plasticité à partir du comportement des flambages existant au sein d'un échantillon déformé. Ce comportement résulte de plusieurs mécanismes. Dans un premier temps, le désordre élastique favorise les contraintes topologiques locales. En effet, un réseau élastique désordonné ou faiblement connecté favorise les réorganisations complexes lorsque le système tente de minimiser son énergie libre. D'autre part, la fraction de flambages de systèmes faiblement connectés tend à décroître lorsque la fraction en charges augmente, et devient même plus faible que dans le cas de réseaux fortement connectés (n élevé).

Par conséquent, les flambages sont le résultat de deux effets contradictoires : la force motrice due au désordre élastique du système, et les barrières associées aux mécanismes (I) et (II). Aucun de ces effets ne peut être considéré séparément et le comportement

d'ensemble est le résultat de ces interactions complexes.

Ainsi, l'interprétation de la plasticité est complexe et ne peut s'expliquer par un seul des mécanismes présentés dans ce chapitre. En effet, selon la nature de l'échantillon étudié (fraction en charges, type de charges, taux de réticulation) et l'historique de déformation de ce dernier (amplitude et vitesse des déformations, température), les phénomènes microscopiques pouvant induire une plasticité sont multiples et la plupart du temps indissociables.

5.5 Interprétation des relaxations

Les réorganisations à elle seules ne suffisent pas à expliquer les très longs temps de relaxation observés, en particulier les relaxations de contrainte à λ fixé.

En effet, si nous considérons la valeur de la force consécutive à une déformation de forte amplitude ($\lambda = 3$), et une relaxation d'une heure, l'échantillon restant maintenu à cette valeur d'élongation, on note que les différences entre l'échantillon non renforcé et les échantillons renforcés sont assez importantes. L'analyse de la courbe (5.23) nous indique que la force relaxe plus rapidement pour un échantillon renforcé que pour un échantillon non chargé. Ce comportement est responsable d'un déplacement des points vers la pente du non renforcé.

Le point considérable de cette étude est que l'écart entre les raies de RMN²H n'évolue pas avec le temps, contrairement à la force mesurée en mécanique. De plus, la **variation en température du doublet de RMN²H** mise en évidence au chapitre (4.1), sur la figure (4.6), est un autre argument permettant d'avancer que les réorganisations ne suffisent pas à expliquer les temps de relaxation observés. Cette étude nous indique que

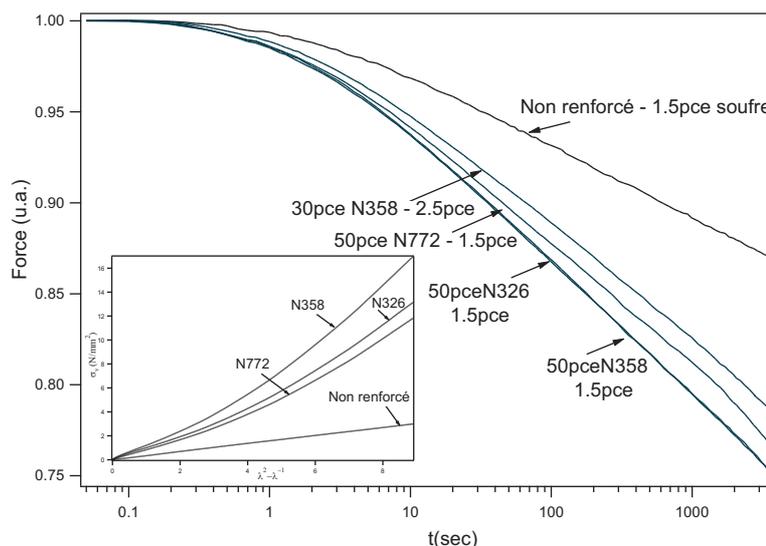


FIG. 5.23: Courbes de relaxation d'échantillons non chargé et renforcés après une contrainte à $\lambda_{\max} = 2$ à température ambiante, vitesse d'étirement de $d\lambda/dt = 0,1$ mm/s, Température ambiante.

la relaxation des échantillons sous forte déformation ne s'explique pas seulement par une modification de la dynamique et des contraintes existant au sein des chaînes de polymères.

Par ailleurs, on a vu au chapitre (3.3.2.2) et notamment sur la figure (3.18) que la relaxation de la contrainte à déformation fixée ne semble pas dépendre de manière significative de la température. En effet, les valeurs des forces mesurées pour différentes températures relaxent toutes selon le même profil. Ce comportement nous indique que **la cristallisation sous tension des chaînes de polymères n'intervient pas dans les relaxations à forte élongation étudiées ici**. En effet, on a vu au chapitre (4.2) que la cristallisation sous tension des chaînes entraîne un ramollissement des contraintes au sein de l'échantillon, qui se manifeste à l'échelle macroscopique par une diminution de la contrainte. En chauffant, on fait fondre les cristallites; la cristallisation sous tension n'existe plus à partir de 40°C (estimation obtenue par des expériences de rayons X). De plus, le taux de cristallisation est assez faible lors de telles expériences (de l'ordre de 1 % seulement). Les cinétiques de fusion des cristallites ne jouent donc pas ou peu de rôles dans les relaxations observées à déformation imposée.

De plus, **la réorganisation des charges de noir de carbone n'a pas d'effets sur la relaxation des contraintes à déformation imposée**. Cela est illustré par des expériences de diffusion de rayons X aux très petits angles, au chapitre (4.3.5).

La relaxation observée s'explique donc par d'autres phénomènes, comme la désorption des chaînes [123, 128, 132], la cassure de nœuds de réticulation [36, 37, 186, 189], ou la cassure de ponts vitreux [126, 127]. On interprète en partie ces relaxations par la ce dernier mécanisme de **rupture de ponts vitreux** introduit plus haut dans la partie (5.3). En effet, l'analyse des courbes de la figure (3.18) met en évidence des relaxations de la force à contrainte imposée non nulle de nature fortement non exponentielle et d'allure logarithmique, en $1/\tau$, similaire à la probabilité de rupture d'un pont vitreux par unité de temps dP donnée par :

$$dP = C \frac{dt}{\tau} \quad (5.7)$$

avec C un coefficient inférieur à 1 permettant de réguler le nombre de ruptures moyennes par unité de temps en régime stationnaire. En effet, si le nombre de ruptures est trop élevé, on ne tend pas en régime stationnaire vers la distribution à l'équilibre (dite « distribution WLF »).

Lorsqu'une rupture a lieu à l'instant t , la position relative de référence notée $R_{ij}^{\text{ref}}(t)$ est mise à jour, et sert de référence pour les instants futurs pour le calcul de la contrainte à haute fréquence $k_0 \delta R_{ij}(t' > t)$, où l'écart relatif $\delta R_{ij}(t' > t)$ est le déplacement relatif des deux particules depuis le dernier instant de rupture des ponts vitreux. Lorsqu'un pont vitreux cède, la contrainte locale σ chute considérablement, presque à zéro si l'on excepte le terme élastique caoutchoutique qui est beaucoup plus faible en général que le terme haute fréquence. Cependant, le temps de relaxation ne récupère pas immédiatement la valeur d'équilibre $\tau_\alpha(z, \sigma) = \tau_{\text{WLF}}(T - T_g(z, \sigma))$. Le système vieillit localement

et le temps de relaxation local évolue selon :

$$\tau(z, \sigma, t) = \inf[\tau_{\text{WLF}}(z, \sigma), t] \quad (5.8)$$

Le mécanisme de rupture d'un pont vitreux et le temps de rupture associé est représenté figure (5.24).

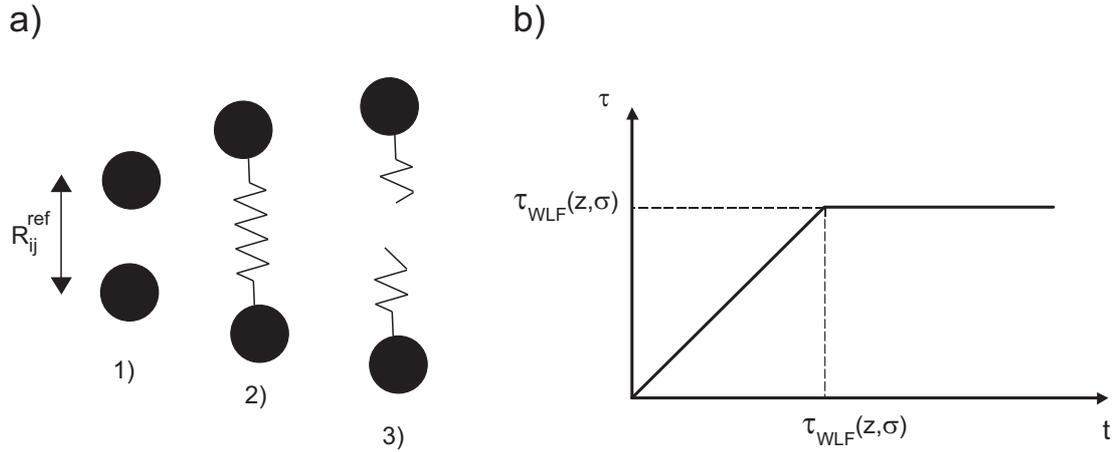


FIG. 5.24: (a) Rupture d'un pont vitreux. En (1), les deux particules sont dans un état de référence. Au cours d'une déformation (en 2), la contrainte vitreuse $k_0(R_{ij} - R_{ij}^{\text{ref}})$ augmente. Si la contrainte ou l'éloignement relatif est suffisant, le pont vitreux peut alors rompre (cas 3). La distance R_{ij}^{ref} est alors mise à jour. (b) Temps de rupture d'un ressort vitreux au cours du temps t écoulé depuis la dernière rupture. Aux temps t inférieurs à $\tau_{\text{WLF}}(z, \sigma)$, le système vieillit localement.

Une relaxation de ce type (fortement non exponentielle et d'allure logarithmique) est liée à une distribution de temps de relaxation extrêmement large [26, 151, 172, 173, 217, 218, 219].

Influence de la dynamique vitreuse. La non recouvrance observée lors de l'effet MULLINS peut être également liée à un effet de dynamique vitreuse du polymère. En effet, lors du second cycle, les cassures de la couche vitreuse (et des ponts vitreux) engendrent un module plus faible. Ces cassures peuvent être vues comme une fonte des couches vitreuses entre charges, occasionnant alors un éloignement des charges les unes des autres [146].

On peut décrire deux effets expliquant l'impossibilité du matériau à retrouver sa configuration initiale :

- * On considère qu'à une distance z des charges, la température de transition vitreuse locale du polymère $T_g(z, \sigma_G)$ diminue avec la contrainte locale σ_G et est donnée par :

$$T_g(z, \sigma_G) = T_g(z) - \frac{\sigma_G}{K} \approx T_g \left(1 + \frac{\beta}{z} \right) - \frac{\sigma_G}{K} \quad (5.9)$$

où K est un coefficient de l'ordre de 10^6 Pa/K [241], $\beta \approx 1$ nm et la contrainte locale vitreuse $\sigma_G \equiv \|\vec{F}_G\|$.

À cette T_g locale correspond un temps de relaxation à l'équilibre de la zone vitreuse donné par la loi de WLF [62] expliquée au chapitre (1.2.5) :

$$\tau_{\text{WLF}}(z, \sigma_G) = \tau_{\text{WLF}}(T - T_g(z, \sigma_G)) \quad (5.10)$$

avec $\tau_{\text{WLF}}(z, \sigma_G)$ donnée par :

$$\log \left(\frac{\tau_{\text{WLF}}(z, \sigma_G)}{\tau_G} \right) = - \frac{C_1 (T - T_g(z, \sigma_G))}{C_2 + (T - T_g(z, \sigma_G))} \quad (5.11)$$

et $\tau_G = 100$ sec. La loi de WLF représentant la variation des temps de relaxation en fonction de la température est représentée figure (5.25).

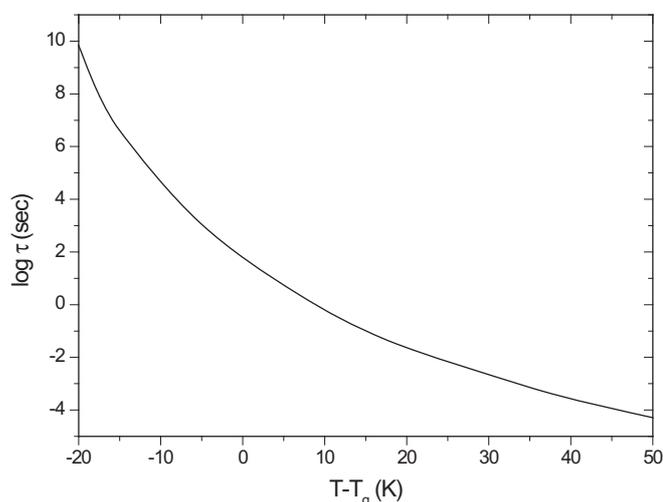


FIG. 5.25: Loi de WLF : temps de relaxation en fonction de la température.

Cependant, LONG et coll. [125, 147] ont montré que le temps de relaxation du polymère, noté τ_α n'est pas donné par la loi WLF associée à la T_g locale. Autrement dit, le temps de relaxation local ne récupère pas immédiatement la valeur d'équilibre $\tau_{\text{WLF}}(z, \sigma_G)$. Cela signifie que le polymère situé entre les charges vieillit, et que son temps de relaxation dominant est donné par une relation du type :

$$\tau_\alpha(z, t) = \inf [\tau_{\text{WLF}}(T - T_g(z, \sigma = 0)), t] \quad (5.12)$$

où t est le temps écoulé depuis que le matériau relaxe et z la distance d'approche entre deux charges voisines. Ainsi, aux temps courts, τ_α est égal au temps d'attente t , mais aux temps longs, il faut attendre plusieurs jours, voir plusieurs mois pour que le matériau récupère les longs temps de relaxation.

- * L'autre effet empêchant le matériau de retrouver ses propriétés d'origine concerne les distances minimales entre charges. Ces dernières ont pu augmenter, et le retour vers les positions initiales peut être extrêmement long [146].

Effet d'un traitement thermique. On a vu au chapitre (3.3.2.3), et plus particulièrement sur les figures (3.24) et (3.25) que l'effet MULLINS est en partie recouvrable lorsqu'on soumet l'échantillon à un traitement thermique. D'après les considérations ci-dessus, il apparaît possible que la cinétique de recouvrance soit plus rapide si l'on chauffe l'échantillon à haute température. En effet, à haute température, les temps $\tau_\alpha(z, t)$ sont ramenés à de faibles valeurs, et les charges peuvent alors reprendre des positions relativement proches en un temps relativement court. Cette étape étant réalisée, le système peut être ramené à température ambiante et voir ses temps de relaxation augmenter selon l'équation (5.12).

5.6 Conclusion

Au cours de cette dernière partie, nous avons expliqué de nombreux comportements liés à l'ajout de particules renforçantes au sein d'élastomères. Pour chaque phénomène mis en évidence à l'échelle macroscopique au chapitre (3), par exemple l'effet MULLINS et la plasticité, nous avons cherché à identifier la part de chaque mécanisme microscopique identifié au chapitre (4), à savoir l'influence des charges, du polymère, ou des interfaces polymère-charges. Deux mécanismes majeurs nous permettent d'expliquer un grand nombre de phénomènes : le **concept d'amplification des contraintes** et le **modèle de renforcement physique** faisant intervenir l'existence d'une couche de polymère à mobilité réduite au voisinage immédiat des charges de noir de carbone.

De plus, des expériences de simulation numérique effectuées au sein du groupe basées sur un modèle de contraintes topologiques locales, *i.e.* de flambages au sein de l'échantillon, permettent d'expliquer en partie la nature des relaxations des échantillons à déformation imposée. La plasticité s'explique également à l'aide de ces modèles, par l'existence de déformations non affines au sein des matériaux soumis à des sollicitations d'assez grande amplitude.

Conclusion

Les systèmes étudiés durant ce travail (matrices polyisoprène renforcées de trois noirs de carbone différents : N326, N358 et N772) sont intéressants à plus d'un titre. Ils ont un intérêt pratique et fondamental considérable, notamment dans l'industrie du pneumatique. Ils mettent en évidence de nombreux mécanismes toujours sujets à discussion au sein de la communauté scientifique, auxquels nous avons voulu apporter de plus amples explications. Ainsi, les objectifs principaux de cette thèse étaient d'éclaircir les points suivants, mis en évidence par des expériences de mécanique et rhéométrie à l'échelle macroscopique :

- * Tout d'abord, il s'agissait de comprendre l'origine du renforcement apporté par l'ajout de particules de noir de carbone au sein d'élastomères, avec en particulier l'augmentation du module viscoélastique G' d'un facteur 15 à 20 entre un échantillon non chargé et un renforcé, et le comportement en température observé en fonction des charges et de la réticulation.
- * De plus, on voulait mieux caractériser les effets non linéaires qui apparaissent à forte déformation (effet PAYNE), les phénomènes d'hystérésis (effet MULLINS), la déformation résiduelle appelée ici plasticité, les phénomènes de relaxations non exponentielles très lentes et les effets mémoires.

Diverses expériences ont donc été réalisées pour expliquer les comportements ci-dessus à l'échelle microscopique. On en a déduit les informations suivantes :

- * Des mesures de RMN nous ont permis de mettre en évidence un étirement des chaînes et des contraintes locales d'autant plus importantes que les échantillons étaient chargés de noirs renforçants, reflétant une énergie élastique stockée qui dépend de la nature des échantillons (type et fraction de noir de carbone, taux de réticulation). On a mis en évidence par des séquences élaborées de filtre dipolaire un faible ralentissement de la dynamique dans la matrice élastomère, en présence de charges. Toutefois, l'existence d'une couche vitreuse de polymère à la surface des agrégats n'a pas pu être identifiée directement par cette technique.
- * Des expériences de diffraction de rayons X aux grands angles ont été nécessaires pour caractériser l'abaissement du seuil de cristallisation avec le renforcement des échantillons. On a bien vérifié que nos expériences (RMN, mécanique et diffusion de rayons X) étaient faites en-dessous du seuil de cristallisation.
- * Les déformations locales du réseau de charges ont été étudiées par diffusion de rayons X aux petits angles à l'ESRF. On a mis en évidence des déformations

non affines (réorganisations) des particules solides, des anisotropies du réseau de charges même à l'état non déformé et une réorganisation des noirs de carbone liée à l'effet MULLINS et à la plasticité. Cependant, aucun effet des charges n'est observé lors de relaxations à déformation imposée.

- * On a mis en évidence des relaxations mécaniques (de la contrainte à déformation fixée et de la plasticité) extrêmement lentes et fortement non exponentielles.
- * Des résultats d'expériences de simulation numérique effectuées au sein du groupe [126, 127, 146] interprètent les effets non linéaires et relaxations lentes observées au sein des échantillons comme étant le résultat de contraintes topologiques locales (flambages), de réorganisations, de déformations non affines et de polymère à mobilité réduite (couche et ponts vitreux).

On a cherché, à la lumière de ces résultats, à identifier l'influence de chacun des phénomènes microscopiques mis en évidence durant ma thèse ou par d'autres auteurs sur les phénomènes macroscopiques caractéristiques des échantillons étudiés, qui interviennent notamment lors de sollicitations mécaniques à forte amplitude.

Le mécanisme d'arrachage des chaînes, (basé sur un mécanisme d'adsorption et désorption de ces dernières) avancé par MONNERIE, BUCHE et KRAUS notamment [28, 42, 123, 128, 132, 197, 235, 249], ne permet pas d'interpréter l'ensemble des phénomènes observés au sein de nos systèmes, avec notamment la valeur des modules visco-élastiques des élastomères chargés et leur comportement en température.

Les effets géométriques liés à la présence de charges solides au sein de matrices polymères, précisent un certain nombre de mécanismes comme le phénomène d'amplification des contraintes. Cependant, il n'explique pas les effets en température et valeurs des modules élastiques des échantillons renforcés.

L'existence d'une couche vitreuse (et de ponts vitreux) [8, 125, 148, 205], même si elle est très difficilement identifiable expérimentalement, est un mécanisme qui permet d'expliquer un grand nombre de comportements existant au sein des échantillons, comme la variation du module de cisaillement dans le régime linéaire (très faible amplitude), la plasticité, mais également les relaxations lentes et comportements non affines. Ces derniers s'interprètent en effet par la fonte et réorganisation des ponts vitreux lors de déformations de forte amplitude.

Les réorganisations et déformations non affines (mises en évidence par des expériences de simulation numérique effectuées au sein du groupe) [126, 127], conduisant à des irréversibilités à l'échelle microscopique du réseau de charges solides notamment, permettent également d'expliquer de nombreux mécanismes au sein de ces échantillons, comme les phénomènes d'effet MULLINS, de relaxations et de plasticité.

Les perspectives et études complémentaires qu'il reste à réaliser pour mieux caractériser ces phénomènes sont les suivantes :

- * Il serait intéressant d'effectuer des expériences de RMN de filtre dipolaire supplémentaires pour mieux caractériser la couche de polymère vitreuse soupçonnée au voisinage des charges de noir de carbone, identifiée par BERRIOT et coll. au sein de systèmes renforcés de particules monodisperses de silice [8, 9, 10, 11]. Il faudrait réaliser de telles expériences à plus basse température, pour accentuer les parties vitreuses existant autour des charges et ainsi mieux les caractériser.
- * Des particules de noir de carbone avec un traitement de surface approprié (ancrage fort et irréversible des chaînes polymères aux interfaces), permettrait sûrement de mieux identifier cette couche vitreuse.
- * Des mesures de microscopie électronique, d'AFM ou encore de conductivité seraient des expériences complémentaires très intéressantes à effectuer pour mieux caractériser les réorganisations au sein du réseau de charges notamment.

Enfin, il faut bien avoir à l'esprit que nous avons choisi d'étudier durant la thèse des échantillons industriels, présentant une composition pas toujours homogène et de nombreux additifs dont les effets sont difficilement identifiables. L'ensemble des résultats obtenus doit être interprété en tenant compte de cette remarque.

En conclusion, ce travail de thèse a permis :

- * **de mieux comprendre le renforcement d'élastomères par des agrégats de noir de carbone,**
- * **de mettre en évidence et d'expliquer en partie les nombreux mécanismes non linéaires et irréversibles présent au sein de tels systèmes,**
- * **de conforter les hypothèses théoriques et de simulation numérique concernant l'existence d'une couche de polymère à mobilité réduite au voisinage immédiat des charges.**

Glossaire

- λ : Allongement macroscopique de l'échantillon : $\lambda = L/L_0$ avec L_0 : dimension initiale ;
- ϵ : Déformation : $\epsilon = \lambda - 1$;
- ϕ_{CB} : Fraction volumique (ou massique) en noir de carbone ;
- χ : Paramètre d'interaction de FLORY polymère-solvant, à ne pas confondre avec le taux de cristallinité noté également χ ;
- σ_n : Contrainte nominale (en Pa), $\sigma_n = \frac{F}{S_0}$;
- σ_v : Contrainte vraie, $\sigma_v = \frac{F}{S} = \sigma_n \times \lambda$;
- $\Delta\nu$: Écartement entre doublets en RMN²H ;
- η : Viscosité (en Pa.s) ;
- γ : Activité chimique de surface ;
- $\tau_{\text{Rouse}}, \tau_{\text{Rept.}}$: Temps de relaxation de ROUSE, de reptation ;
- CB : Carbon Black : Noir de carbone ;
- CTAB : Abréviaton du bromure de céthyltriméthyl ammonium, utilisé pour déterminer la taille des graines de noir de carbone ;
- DBPA : Dibutyl phthalate absorption : Absorption de dibutyl phtalate ;
- D_s, D_m : Dimension fractale de surface, de masse d'un agrégat de noir de carbone ;
- G', G'' : Module élastique, module de perte ;
- k_B : Constante de BOLTZMANN : $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K ;
- $M_x(t)$: Fonction de relaxation de l'aimantation RMN ;
- n : Nombre de chaînes élastiques par unité de volume ;
- N : Nombre de chaînes du réseau polymère considéré ;
- \mathcal{N}_A : Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23}$ mol⁻¹ ;
- N326, N358, N772 : Noirs de carbone N326, N358 et N772 ;
- pce : Parties massiques pour 100 parties d'élastomères ;
- S_{CTAB} : Surface spécifique d'un grain de noir de carbone ;
- RMN : Résonance Magnétique Nucléaire, RMN¹H : RMN du proton, RMN²H : RMN du deutérium ;
- T_g : Température de transition vitreuse ;
- T_2 : Temps de relaxation transversal mesuré en RMN ;
- v_s : Volume spécifique des particules de noir de carbone.

Bibliographie

- [1] A. Abragam. *The principles of nuclear magnetism*. Oxford University Press, New York, 1961.
- [2] N. Agarwal and R. J. Farris. Thermodynamics of deformation of latex blend coatings and its implications for tailoring their properties. *J. Coatings Tech.*, 71 :61, 1999.
- [3] S. Alexander. *Physics Reports*, 296 :65–236, 1998.
- [4] M. I. Aranguren, E. Mora, V. J. DeGroot, and C. W. Macosko. Effect of reinforcing fillers on the rheology of polymer melts. *J. of Rheo.*, 36 :1165, 1992.
- [5] E. M. Arruda and M. C. Boyce. A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastics materials. *J. Mech. Phys. Solids*, 41 :389, 1993.
- [6] J. Bastide, L. Leibler, and J. Prost. Scattering by deformed swollen gels : Butterfly isointensity patterns. *Macromolecules*, 23(6) :1821, 1990.
- [7] M. F. Beatty and S. Krishnaswamy. A theory of stress-softening in incompressible isotropic materials. *J. Mech. Phys. Solids*, 48(9) :1931, 2000.
- [8] J. Berriot, F. Lequeux, L. Monnerie, H. Montes, D. Long, and P. Sotta. Filler-elastomer interaction in model filled rubbers, a ^1H NMR study. *J. Non-cryst. Solids*, 307 :719, 2002.
- [9] J. Berriot, F. Lequeux, H. Montes, and H. Pernot. Reinforcement of model filled elastomers : experimental and theoretical approach of swelling properties. *Polymer*, 43 :6131, 2002.
- [10] J. Berriot, H. Montes, F. Lequeux, D. Long, and P. Sotta. Evidence for the shift of the glass transition near the particles in silica-filled elastomers. *Macromolecules*, 35 :9756, 2002.
- [11] J. Berriot, H. Montes, F. Lequeux, D. Long, and P. Sotta. Gradient of glass transition temperature in filled elastomers. *Europhys. Lett.*, 64 :50, 2003.
- [12] A. F. Blanchard. Breakage of rubber filler linkages and energy dissipation in stressed rubber. *J. Polymer. Sci.*, 14 :355, 1954.
- [13] D. J. Blundell, G. Eeckhaut, W. Fuller, A. Mahendrasingam, and C. Martin. Real time SAXS/stress-strain studies of thermoplastic polyurethanes at large strains. *Polymer*, 43 :5197, 2002.

- [14] L. Bokobza. The reinforcement of elastomeric networks by fillers. *Macromol. Materials and Engineering*, 289 :607, 2004.
- [15] L. Bokobza and O. Rapoport. Reinforcement of natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, 85 :2301, 2002.
- [16] A. Botti, W. Pyckhout-Hintzen, V. Urban, J. Kohlbrecher, D. Richter, and E. Straube. Silica-filled elastomers : polymer chain and filler characterization by a SANS-SAXS approach. *Appl. Phys. A*, 74 :S513, 2002.
- [17] F. Boulic, C. Brosseau, Y. Le Mest, J. Loaëc, and F. Carmona. Absorbency properties and electron paramagnetic resonance characterization of polymeric carbon black composites. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 31 :1904–1912, 1998.
- [18] M. G. Brereton. NMR transverse relaxation function calculated for constrained polymer chains : application to entanglements and networks. *Macromolecules*, 23 :1119, 1990.
- [19] M. G. Brereton. NMR study of the molecular anisotropy induced in a strained rubber network. *Macromolecules*, 26(5) :1152, 1993.
- [20] J. W. Brinke, V. M. Litvinov, J. E. G. J. Wijnhoven, and J. W. M. Noordermeer. Interactions of stöber silica with natural rubber under the influence of coupling agents, studied by ^1H NMR T2 relaxation analysis. *Macromolecules*, 35 :10026, 2002.
- [21] C. Brosseau, F. Boulic, P. Queffelec, C. Bourbigot, Y. Le Mest, J. Loaec, and A. Beroual. Dielectric and microstructure properties of polymer carbon black composites. *J. Appl. Phys.*, 81(2) :882–891, 1996.
- [22] C. Brosseau, P. Molinié, F. Boulic, and F. Carmona. Mesostructure, electron paramagnetic resonance and magnetic properties of polymer carbon black composites. *J. Appl. Phys.*, 89(12) :8297–8310, 2001.
- [23] F. Bueche. Molecular basis for the Mullins effect. *J. Appl. Polym. Sci.*, 4 :107, 1960.
- [24] A. Burr and L. Monnerie. On the stress, strain and energy density repartitions in particle-reinforced elastomer networks. *Polymer*, 41(15) :5909–5919, 2000.
- [25] J. J. C. Busfield, A. G. Thomas, and K. Yamagushi. Effect of mechanical deformation on the electrical and physical properties on carbon black filled natural rubber. Birmingham, England, 2001. The international rubber conference.
- [26] R. Chasset and P. Thirion. *Proc. Conf. on Physics of Non-Crystalline Solids*. J. A. Prins, North Holland Publishing, Amsterdam, p.345, 1965.
- [27] L. Chazeau, J. D. Brown, L. C. Yanyo, and S. S. Sternstein. Modulus recovery kinetics and other insights into the Payne effect for filled elastomers. *Polymer Composites*, 21(2) :202, 2000.
- [28] J. Chen, L. X. Zhang, and J. Cheng. Elastic behavior of adsorbed polymer chains. *J. Chem. Phys.*, 121(22) :11481–11488, 2004.

- [29] S. S. Choi. Influence of storage time and temperature and silane coupling agent on bound rubber formation in filled styrene-butadiene rubber compounds. *Polymer Testing*, 21 :201, 2002.
- [30] S. S. Choi, K. J. Hwang, and B. T. Kim. Influence of bound polymer on cure characteristics of natural rubber compounds reinforced with different types of carbon blacks. *J. Appl. Polym. Sci.*, 98(5) :2282–2289, 2005.
- [31] F. Clement, L. Bokobza, and L. Monnerie. Investigation of the Payne effect and its temperature dependence on silica-filled polydimethylsiloxane networks. part I : Experimental results. *Rubb. Chem. Technol.*, 78(2) :211–231, 2005.
- [32] F. Clement, L. Bokobza, and L. Monnerie. Investigation of the Payne effect and its temperature dependence on silica-filled polydimethylsiloxane networks. part II : Test of quantitative models. *Rubb. Chem. Technol.*, 78(2) :232–244, 2005.
- [33] F. Clément, L. Bokobza, and L. Monnerie. On the Mullins effect in silica-filled polydimethylsiloxane networks. *Rubb. Chem. Technol.*, 74(5) :847, 2001.
- [34] G. R. Cotten. Mixing of carbon black with rubber I. Measurement of dispersion rate by changes in mixing torque. *Rubb. Chem. Technol.*, 57 :118, 1984.
- [35] G. R. Cotten. Mixing of carbon black with rubber - IV - Effect of carbon black characteristics. *Plast. Rubb., Proc. Applic.*, 7 :173, 1987.
- [36] J. G. Curro and E. A. Salazar. *J. Appl. Polym. Sci.*, 19 :2571, 1975.
- [37] J. G. Curro and E. A. Salazar. *Rubb. Chem. Technol.*, 50 :895, 1977.
- [38] E. M. Danneberg. *M. Trans. Inst. Rubber Ind.*, 42 :26, 1966.
- [39] A. B. Davey and A. R. Payne. *Rubber in Engineering Practice*. Palmerton Publ., New-York, 1965.
- [40] P. G. De Gennes. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *J. Chem. Phys.*, 55 :572, 1971.
- [41] P. G. De Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Ithaca, New York, USA, 1979.
- [42] J. V. DeGroot and C. W. Macosko. Aging phenomena in silica-filled polydimethylsiloxane. *J. Colloid Interface Sci.*, 217(1) :86–93, 1999.
- [43] B. Deloche and P. Sotta. Effect of dilution on the orientational order induced in strained polymer networks, as measured by 2H NMR. *Polymer*, 29 :1171, 1988.
- [44] B. Deloche and P. Sotta. *Deuterium NMR in Rubbery Materials*. Spectroscopy of Rubbers and Rubbery Materials, V. M. Litvinov, P. P. De, Rapra Technology ltd, UK, 2002.
- [45] R. A. Dickie and J. D. Ferry. *J. Phys. Chem.*, 70 :2594, 1966.
- [46] M. Doi and S. F. Edwards. *Dynamics of polymer solution*. Oxford University press, 1986.
- [47] J. B. Donnet. The chemical reactivity of carbons. *Carbon*, 6 :161, 1968.
- [48] J. B. Donnet. Nano and microcomposites of polymers elastomers and their reinforcement. *Composite Sci. Techno.*, 63 :1085, 2003.

- [49] J. B. Donnet and A. Voet. *Physics, Chemistry and Elastomer Reinforcement*. New York, Basel, 1976.
- [50] A. Dorfmann and R. W. Ogden. A constitutive model for the Mullins effect with permanent set in particle-reinforced rubber. *Int. J. Solids Struct.*, 41(7) :1855, 2004.
- [51] A. Dubault, B. Deloche, and J. H. Herz. Effect of crosslinking density on the orientational order generated in strained networks : A deuterium magnetic resonance study. *Polymer*, 25 :1405, 1984.
- [52] S. Dupres, D. Long, and P. Sotta. Small angle scattering in carbon black filled elastomers : anisotropy induced at large macroscopic deformation. *soumis à Macromolecules*, 2006.
- [53] N. K. Dutta, N. R. Choudhury, B. Haidar, A. Vidal, and J. B. Donnet. High resolution solid-state NMR investigation of the filler-rubber interaction : 1. High speed 1H magic-angle spinning NMR spectroscopy in carbon black filled styrene-butadiene rubber. *Polymer*, 35(20) :4293–4299, 1994.
- [54] S. F. Edwards. *Proceedings of the Physical Society of London*, 92 :9, 1967.
- [55] H. Eggers and P. Schümmer. Reinforcement mechanisms in carbon black and silica loaded rubber at low stresses. *Rubb. Chem. Technol.*, 69 :253, 1996.
- [56] F. Ehrburger-Dolle. On the physical meaning of industrial tests for carbon blacks. *Carbon*, 34(6) :828–831, 1996.
- [57] F. Ehrburger-Dolle, M. Hindermann-Bischoff, F. Livet, F. Bley, C. Rochas, and E. Geissler. Anisotropic ultra-small-angle X-ray scattering in carbon black filled polymers. *Langmuir*, 17(2) :329, 2001.
- [58] F. Ehrburger-Dolle, S. Misono, and J. Lahaye. Characterization of the aggregate void structure of carbon blacks by thermoporometry. *J. Colloid Interface Sci.*, 135(2) :468–485, 1989.
- [59] A. Einstein. *Anna. Phys. Leipzig*, 17 :549, 1905.
- [60] P. Ekanayake, H. Menge, H. Schneider, M. E. Ries, M. G. Brereton, and P. G. Klein. Susceptibility effect of carbon black filler on the deuterium NMR line shape from poly(butadiene) networks. *Macromolecules*, 33(5) :1807–1812, 2000.
- [61] H. Essawy and D. El-Nashar. The use of montmorillonite as a reinforcing and compatibilizing filler for NBR/SBR rubber blend. *Polymer testing*, 23 :803, 2004.
- [62] J. D. Ferry. *Viscoelastic properties of polymers (2nd edition)*. New York : Wiley, 1970.
- [63] P. J. Flory. *Principles of polymer chemistry*. Ithaca : Cornell University Press, 1953.
- [64] P. J. Flory. *J. Chem. Phys.*, 66 :5720, 1977.
- [65] P. K. Freakley and J. Clarke. Reduction in viscosity of an SBR compound caused by mastication and disagglomeration during mixing. *Rubb. Chem. Technol.*, 67 :700, 1995.

- [66] J. Fröhlich, W. Niedermeier, and H. D. Luginsland. The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement. *Composites Part A : Appl. Sci. and Manufact.*, 36 :449, 2005.
- [67] J. M. Funt. Dynamic testing and reinforcement of rubber. *Rubb. Chem. Technol.*, 61 :842, 1988.
- [68] A. N. Gent. *Rubb. Chem. Technol.*, 69 :834, 1996.
- [69] A. M. Gessler, W. M. Hess, and A. I. Medalia. Reinforcement of elastomers with carbon black and polymer. *Plastics and Rubb. Process.*, 3(4) :141, 1978.
- [70] W. J. Goethals and W. Drijvers. *Makromol. Chem.*, 136 :73, 1970.
- [71] M. Goldman and L. Shen. *Phys. Rev.*, 144 :321, 1961.
- [72] H. W. Greensmith. *J. Polym. Sci.*, 21 :175, 1956.
- [73] J. H. A. Grobler and W. J. McGill. Effect of network heterogeneity on tensile and tear strengths of radiation, peroxide, efficient and conventional cured polyisoprene. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 32(2) :287–295, 2004.
- [74] W. Gronski, U. Hoffmann, G. Simon, A. Wutzler, and E. Straube. Structure and density of crosslinks in natural-rubber vulcanizates. A combined analysis by NMR spectroscopy, mechanical measurements and rubber-elastic theory. *Rubb. Chem. Technol.*, 65 :63, 1991.
- [75] E. Guth and O. Gold. On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspensions. *Phys. Rev.*, 53 :322, 1938.
- [76] E. Guth and O. Gold. *O. J. Appl. Phys.*, 16 :20, 1945.
- [77] H. S. Gutowsky and B. R. McGarvey. *J. Chem. Phys.*, 20 :1472–1477, 1952.
- [78] B. Haidar, H. Salah Deradgji, A. Vidal, and E. Papirer. Physical aging phenomena in silica and glass beads elastomers (EDPM). *Macromol. Symp.*, 108 :147, 1996.
- [79] M. Hainbuchner, M. Baron, F. Lo Celso, A. Triolo, R. Triolo, and H. Rauch. Scattering studies of large structures at the ultra small angle neutron scattering instrument S18. *Physica A*, 10 :6342, 2001.
- [80] G. R. Hamed. Reinforcement of rubber. *Rubb. Chem. Technol.*, 73 :524, 2000.
- [81] J. A. C. Harwood and A. R. Payne. Hysteresis and strength of rubbers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 12 :889, 1968.
- [82] A. Hasmy, E. Anglaret, M. Foret, J. Pelous, and R. Jullien. Small-angle neutron-scattering investigation of long-range correlations in silica aerogels : Simulations and experiments. *Phys. Rev. B*, 50(9) :6006, 1994.
- [83] A. Hasmy, R. Vacher, and R. Jullien. *Phys. Rev. B*, 50 :1305, 1994.
- [84] G. Heinrich and H. Klüppel. Recent advances in the theory of filler networking in elastomers. *Adv. Polym. Sci.*, 160 :1, 2002.
- [85] G. Heinrich and H. Klüppel. The role of polymer-filler interphase in reinforcement of elastomers. *Kautsch. Gummi. Kunst.*, 57(9) :452–454, 2004.

- [86] G. Heinrich, H. Klüppel, and T. A. Vilgis. Reinforcement of elastomers. *Curr. Opi. Solid State Mater. Sci.*, 6 :195, 2002.
- [87] F. M. Helaly, S. M. El-Sawy, and M. A. A. El-ghaffer. Physicomechanical properties of styrene-butadiene rubber (SBR) filled with egyptian kaolin. *J. Elast. Plastics.*, 26(4) :335–346, 1994.
- [88] W. M. Hess. Characterization of dispersion. *Rubb. Chem. Technol.*, 64 :386, 1991.
- [89] E. Hoinkis, E. B. F. Lima, and P. Schubert-Bischoff. A study of carbon black corax N330 with small-angle scattering of neutrons and X-rays. *Langmuir*, 20(20) :8823–8830, 2002.
- [90] G. Huber and T. A. Vilgis. Universal properties of filled rubbers : Mechanisms for reinforcement on different length scales. *Kautsch. Gummi. Kunst.*, 52 :102, 1999.
- [91] H. H. James and E. Guth. *J. Chem. Phys.*, 15 :669, 1947.
- [92] S. Kaufman, W.P. Slichter, and D.D. Davis. Nuclear magnetic resonance study of rubber-carbon black interactions. *J. Polym. Sci. Part A-2*, 9 :829, 1971.
- [93] J. C. Kenny, V. J. McBrierty, Z. Rigbi, and D. C. Douglass. Carbon black filled natural rubber. 1. structural investigations. *Macromolecules*, 24 :436, 1991.
- [94] E. H. Kerner. The elastic and thermoelastic properties of composite media. *Proc. Phys. Soc.*, A69 :808, 1956.
- [95] G. G. Kilian, H. Ambacher, and M. Strauss. Reinforcement in filler-loaded rubbers. *Kautsch. Gummi. Kunst.*, 12 :1111, 1991.
- [96] R. Kimmich and N. Fatkullin. Polymer chain dynamics and NMR. *Adv. Polym. Sci.*, 170 :1–113, 2004.
- [97] A. J. Kinloch and R. Young. *J. Fracture Behaviour of Polymers*, page 370, 1983.
- [98] M. Kluppel and G. Heinrich. Fractal structures in carbon-black reinforced rubbers. *Rubb. Chem. Technol.*, 68(4) :623–651, 1995.
- [99] J. Kohls and G. Beaucage. Rational design of reinforced rubber. *Curr. Opi. Solid State Mater. Sci.*, 6 :183, 2002.
- [100] M. Kozak, A. Danch, W. Osoba, L. Domka, F. Stelzer, and S. Jurga. Relationship between filler loading and morphology of the interphase in polyethylene-chalk composites. *Polymers and Polymer Composites*, 12(5) :409–416, 2004.
- [101] G. Kraus. *J. Appl. Polym. Sci.*, 7 :861, 1963.
- [102] G. Kraus. *Reinforcement of elastomers*, page 64. New York, London, Sydney, Interscience, 1965.
- [103] G. Kraus. Reinforcement of elastomers by carbon black. *Adv. Polym. Sci.*, 8 :155, 1971.
- [104] G. Kraus. Mechanical losses in carbon black filled elastomers. *J. Appl. Polym. Sci. : Appl. Polym. Symp.*, 39 :75, 1984.
- [105] G. Kraus, C. W. Childers, and K. W. Rollmann. *J. Appl. Polym. Sci.*, 10 :229, 1966.

- [106] N. R. Langley and J. D. Ferry. *Macromolecules*, 1 :353, 1968.
- [107] A. Lapra. *Caractérisation moléculaire et propriétés mécaniques des réseaux élastomères SBR renforcés par la silice*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1999.
- [108] A. Lapra, F. Clément, L. Bokobza, and L. Monnerie. Straining effects in silica-filled elastomers investigated by atomic force microscopy : From macroscopic stretching to nanoscale strainfield. *Rubb. Chem. Technol.*, 76 :60, 2003.
- [109] F. Laraba-Abbes, P. Ienny, and R. Piques. A new tailor-made methodology for the mechanical behaviour analysis of rubber-like materials : II. application to the hyperelastic behaviour characterization of a carbon-black filled natural rubber vulcanizate. *Polymer*, 44 :821, 2003.
- [110] F. Laupretre, L. Bokobza, and L. Monnerie. Comparison of the local chain dynamics in a series of bulk polymers at temperatures well above the glass-transition temperature. *Polymer*, 34(3) :468–475, 1993.
- [111] J. B. Le Cam, B. Huneau, E. Verron, and L. Gornet. Mechanism of fatigue crack growth in carbon black filled natural rubber. *Macromolecules*, 37 :5011, 2004.
- [112] J. L. Leblanc. A molecular explanation for the origin of bound rubber in carbon black filled rubber compounds. *J. Appl. Polym. Sci.*, 66 :2257, 1997.
- [113] J. L. Leblanc. Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds. *Progress in Polym. Sci.*, 27 :627, 2002.
- [114] D. J. Lee and J. A. Donovan. *Rubb. Chem. Technol.*, 21 :175, 1996.
- [115] J. A. Lee, M. Kontopoulou, and J. S. Parent. Time and shear dependent rheology of maleated polyethylene and its nanocomposites. *Polymer*, 45 :6595, 2004.
- [116] K. Legorju-jago and C. Bathias. Fatigue initiation and propagation in natural and synthetic rubbers. *Int. J. Fatigue*, 24 :85, 2002.
- [117] A. P. Legrand, N. Lecomte, A. Vidal, B. Haidar, and E. Papirer. Application of NMR spectroscopy to the characterization of elastomer/filler interactions. *J. Appl. Polym. Sci.*, 46(12) :2223–2232, 1992.
- [118] J. Leisen, H. W. Beckham, and M. A. Sharaf. Evolution of crystallinity, chain mobility, and crystallite size during polymer crystallization. *Macromolecules*, 37(21) :8028, 2004.
- [119] J. Leisen, J. Breidt, and J. Kelm. ¹H NMR relaxation studies of cured natural rubbers with different carbon black fillers. *Rubb. Chem. Technol.*, 72(1) :1–14, 1999.
- [120] G. Leu, Y. Liu, D. D. Werstler, and D. G. Cory. NMR characterization of elastomer-carbon black interactions. *Macromolecules*, 37(18) :6883–6891, 2004.
- [121] A. Lion, C. Kardelky, and P. Haupt. On the frequency and amplitude dependence of the Payne effect : theory and experiments. *Rubb. Chem. Technol.*, 76 :533, 2005.
- [122] V. M. Litvinov and H. W. Spiess. *Makromol. Chem.*, 192 :3005, 1991.

- [123] V. M. Litvinov and H. W. Spiess. *Makromol. Chem.*, 193 :1181, 1992.
- [124] V. M. Litvinov and P. A. M. Steeman. EPDM-carbon black interactions and the reinforcement mechanisms, as studied by low-resolution ^1H NMR. *Macromolecules*, 32(25) :8476–8490, 1999.
- [125] D. Long and F. Lequeux. Heterogeneous dynamics at the glass transition in Van Der Waals liquids, in the bulk and in thin films. *Eur. Phys. J. E.*, 4 :371, 2001.
- [126] D. Long and P. Sotta. Non linear and plastic behavior of soft thermoplastic and filled elastomers studied by dissipative particle dynamics. *Macromolecules*, 2006.
- [127] D. Long and P. Sotta. Slow relaxations in gels, soft thermoplastic elastomers and filled rubbers. *soumis à Rheologica Acta*, 2006.
- [128] H. Luchow, E. Breier, and W. Gronski. Characterization of polymer adsorption on disordered filler surfaces by transversal ^1H NMR relaxation. *Rubb. Chem. Technol.*, 70 :747, 1997.
- [129] H. Luo, M. Klüppel, and H. Schneider. Study of filled SBR elastomers using NMR and mechanical measurements. *Macromolecules*, 37(21) :8000–8009, 2004.
- [130] S. Maas and W. Gronski. Deformation of filler morphology in strained carbon black loaded rubbers. A study by atomic force microscopy. *Rubb. Chem. Technol.*, 68 :652, 1995.
- [131] V. J. MacBrierty and J. C. Kenny. *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 47 :342, 1994.
- [132] P. G. Maier and D. Göritz. Molecular interpretation of Payne effect. *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 49 :18, 1996.
- [133] J. E. Mark. The constants $2C_1$ and $2C_2$ in phenomenological elasticity theory and their dependence on experimental variables. *Rubb. Chem. Technol.*, 48 :495, 1975.
- [134] J. E. Mark. *Physical Properties of Polymers Handbook*. American Institute of Physics, 1996.
- [135] J. E. Mark. Some unusual elastomers and experiments on rubberlike elasticity. *Progress in Polymer Science*, 28(8) :1205, 2003.
- [136] G. B. McKenna and L. J. Zapas. Response of a carbon black filled butyl rubber to cyclic loading. *Rubb. Chem. Tech.*, 54 :718–733, 1981.
- [137] A. I. Medalia. *J. Colloid Interface Sci.*, 24 :393, 1967.
- [138] A. I. Medalia. Morphology of aggregats. *J. Colloid Interface Sci.*, 32 :115, 1970.
- [139] A. I. Medalia. Selecting carbon blacks for dynamic properties. *Rubber World*, 168 :49, 1973.
- [140] A. I. Medalia. Effect of carbon black on dynamic properties of rubber vulcanizates. *Rubb. Chem. Technol.*, 51 :473, 1978.
- [141] A. I. Medalia. Electrical conduction in carbon black composites. *Rubb. Chem. Technol.*, 59 :432, 1986.
- [142] A. I. Medalia. *Rubb. Chem. Technol.*, 60 :45, 1987.

- [143] P. Mele, S. Marceau, D. Brown, Y. de Puydt, and N. D. Alberola. Reinforcement effects in fractal structure filled rubber. *Polymer*, 43 :5577, 2002.
- [144] F. Mellinger, M. Wilhelm, P. Belik, H. Schwind, and H. W. Spiess. Quantitative determination of dynamic heterogeneities in core-shell lattices by ^1H solid-state NMR. *Macromol. Chem. Phys.*, 200 :2454, 1999.
- [145] E. Mendes, R. Oeser, C. Hayes, F. Boué, and J. Bastide. Small-angle neutron scattering study of swollen elongated gels : Butterfly patterns. *Macromolecules*, 29 :5574, 1996.
- [146] S. Merabia. *Hétérogénéités dynamiques dans les liquides surfondus. Transition vitreuse dans les films fins. Vieillessement. Propriétés mécaniques des élastomères chargés*. PhD thesis, Université Paris-Sud, 2004.
- [147] S. Merabia and D. Long. Heterogeneous dynamics at the glass transition in Van Der Waals liquids : Determination of the characteristic scale. *Eur. Phys. J. E.*, 9 :195, 2002.
- [148] S. Merabia, P. Sotta, and D. Long. Heterogeneous nature of the dynamics and glass transition in thin polymer films. *Eur. Phys. J. E.*, 15 :189–210, 2004.
- [149] M. A. J. Michels, J. C. M. Brokken-Zijp, W. M. Groenewoud, and A. Knoester. Systematic study of percolative network formation and effective electric response in low-concentration-carbon-black/polymer composites. *Physica A*, 157(1) :529–534, 1989.
- [150] Y. Miyamoto, K. Fukao, H. Yamao, and K. Sekimoto. Memory effect on the glass transition in vulcanized rubber. *Phys. Rev. Lett.*, 88(22) :225504, 2002.
- [151] L. Monnerie, F. Laupretre, and J. L. Halary. Investigation of solid-state transitions in linear and crosslinked amorphous polymers. *Advances In Polymer Science*, 187 :35–213, 2005.
- [152] H. Montes, F. Lequeux, and J. Berriot. Influence of the glass transition temperature gradient on the nonlinear viscoelastic behavior in reinforced elastomers. *Macromolecules*, 36 :8107, 2003.
- [153] M. Mooney. A theory of large elastic deformation. *J. Appl. Phys.*, 11 :582, 1940.
- [154] M. Mooney. *J. Appl. Phys.*, 19 :434, 1948.
- [155] L. Mullins. Effect of stretching on the properties of rubber. *J. Rubb. Res.*, 16 :275, 1947.
- [156] L. Mullins. *J. Phys. Coll. Chem.*, 54 :2399, 1950.
- [157] L. Mullins. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2 :1, 1959.
- [158] L. Mullins. Softening of rubber by deformation. *Rubb. Chem. Technol.*, 42 :339, 1969.
- [159] L. Mullins and N. R. Tobin. Theoretical model for the elastic behavior of filler-reinforced vulcanized rubbers. *Rubb. Chem. Technol.*, 30 :555, 1957.
- [160] L. Mullins and N. R. Tobin. Stress softening in rubber vulcanizates. part I. Use of a strain amplification factor to describe the elastic behavior of filler-reinforced vulcanized rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, pages 2993–3009, 1965.

- [161] L. E. Nielsen and R. F. Landel. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. Marcel Dekker, New-York, 1994.
- [162] J. Oberdisse and B. Demé. Structure of latex-silica nanocomposite films : A small-angle neutron scattering study. *Macromolecules*, 35 :4397, 2002.
- [163] J. Oberdisse, Y. Rharbi, and F. Boué. Simulation of aggregate structure and SANS-spectra in filled elastomers. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 10(1) :207, 2000.
- [164] J. O'Brien, E. Ceshell, G. E. Wardell, and V. J. McBrierty. An NMR investigation of the interactions between carbon black and cis-polybutadiene. *Macromolecules*, 9 :653, 1976.
- [165] R. Oeser, B. Ewen, D. Richter, and B. Farago. Dynamic fluctuations of crosslinks in a rubber : A neutron-spin-echo study. *Phys. Rev. Lett.*, 60(11) :1041–1044, 1988.
- [166] Y-C. Ou, Z-Z. Yu, A. Vidal, and J. B. Donnet. Effect of alkylation of silica filler on rubber reinforcement. *Rubb. Chem. Technol.*, 67 :834, 1994.
- [167] E. Papirer, E. Brendle, F. Ozil, and H. Balard. Comparison of the surface properties of graphite, carbon black and fullerene samples, measured by inverse gas chromatography. *Carbon*, 37(8) :1265–1274, 1999.
- [168] E. Papirer, R. Lacroix, and J. B. Donnet. Chemical modifications and surface properties of carbon blacks. *Carbon*, 34(12) :1521–1529, 1996.
- [169] A. R. Payne. The dynamic properties of carbon black loaded natural rubber vulcanizates II. *J. Appl. Polym. Sci.*, 6 :368, 1962.
- [170] A. R. Payne. *Reinforcement of Elastomers*, chapter 3. Ed. G. Kraus, Interscience, 1965.
- [171] A. R. Payne. Low strain dynamic properties of filled rubbers. *Rubb. Chem. Technol.*, 44 :440, 1971.
- [172] P. Pincus. Excluded volume effects and stretched polymer chains. *Macromolecules*, 9(3) :386–388, 1976.
- [173] P. Pincus. Dynamics of stretched polymer chains. *Macromolecules*, 10(5) :210–213, 1977.
- [174] K. E. Polmanteer and W. Lentz. Reinforcement studies-effect of silica structure on properties and crosslink density. *Rubb. Chem. Technol.*, 48 :795, 1975.
- [175] A. Pouchalon and P. Vondracek. Semiempirical relationships between properties and loading in filled elastomers. *Rubb. Chem. Technol.*, 62 :788, 1989.
- [176] H. J. Qi and M.C. Boyce. Stress-strain behavior of thermoplastics polyurethanes. *Mechanics of Materials*, 37 :817, 2005.
- [177] Y. Rabin and R. Bruinsma. Strain effects on thermal fluctuations in soft solids : Butterfly patterns. *Europhys. Lett.*, 20(1) :79, 1992.
- [178] A. Ramzi, F. Zielinski, J. Bastide, and F. Boué. Butterfly patterns : Small-angle neutron scattering from deuterated mobile chains in a randomly cross-linked polystyrene network. *Macromolecules*, 28(10) :3570, 1995.

- [179] J. Rault. *Les polymères solides - Amorphes, élastomères, semi-cristallins*. Cépaduès Edition, 2002.
- [180] J. Rehner. *The Nature of Polymer-Filler Attachements and Their Role in Reinforcement of Elastomers*. Wiley Interscience, New York, 1965.
- [181] W. F. Reichert, D. Göritz, and E. J. Duschl. The double network, a model describing filled elastomers. *Polymer*, 34 :1216, 1993.
- [182] Y. Rharbi, B. Cabane, A. Vacher, M. Joanicot, and F. Boué. Modes of deformation in a soft/hard nanocomposite : a SANS study. *Europhys. Lett.*, 46 :472, 1999.
- [183] T. Rieker, M. Hindermann-Bischoff, and F. Ehrburger-Dolle. Small-angle X-ray scattering study of the morphology of carbon black mass fractal aggregates in polymeric composites. *Langmuir*, 16 :5588, 2000.
- [184] T. Rieker, S. Misono, and F. Ehrburger-Dolle. Small-angle X-ray scattering from carbon blacks : Crossover between the fractal and Porod regimes. *Langmuir*, 15 :914-917, 1999.
- [185] R. S. Rivlin. Large elastic deformations of isotropic materials. *Phil. Trans. of Roy. Soc. (London)*, A421 :379, 1948.
- [186] D. R. Rottach, J. G. Curro, J. Budzien, A. S. Grest, C. Svaneborg, and R. Everaers. Permanent set of cross-linking networks : Comparison of theory with molecular dynamics simulations. *Macromolecules*, 39(16) :5521-5530, 2006.
- [187] P. E. Rouse. *J. Chem. Phys.*, 21 :1273, 1953.
- [188] M. Rubinstein and S. Panuykov. *Macromolecules*, 35 :6670, 2002.
- [189] E. A. Salazar, J. G. Curro, and K. T. Gillen. *J. Appl. Polym. Sci.*, 21 :1597, 1977.
- [190] S. Schlick, Z. Gao, and G. Rossi. Swelling and transport in polyisoprene networks exposed to benzene-cyclohexane mixtures : A case study in multicomponent diffusion. *Macromolecules*, 31 :8124, 1998.
- [191] K. Schmidt-Rohr and H. W. Spiess. *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*. Academic Press, 1994.
- [192] G. A. Schwartz, S. Cerveny, A. J. Marzocca, M. Gerspacher, and L. Nikiel. Thermal aging of carbon black filled rubber compounds. I. Experimental evidence for bridging flocculation. *Polymer*, 44 :7229-7240, 2003.
- [193] T. Z. Sen, I. Bahar, B. Erman, F. Laupretre, and L. Monnerie. Local dynamics of cis-1,4-polybutadiene and cis-1,4-polyisoprene. A comparative study based on cooperative kinematics theory and NMR experiments. *Macromolecules*, 32(9) :3017-3024, 1999.
- [194] H. Serisawa, T. Nakamura, M. Ito, K. Tanaka, and A. Nomura. Effects of oxidation of carbon black on the properties of carbon black-natural rubber system. *Polymer Journal*, 15 :201, 1983.
- [195] W. Sietz, D. Goritz, and F. H. Muller. *Colloid Polym. Sci.*, 262 :854, 1974.
- [196] H. M. Smallwood. *J. Appl. Phys. Rev.*, 53, 1944.

- [197] K. A. Smith, M. Vladkov, and J. L. Barrat. Polymer melt near a solid surface : A molecular dynamics study of chain conformations and desorption dynamics. *Macromolecules*, 38(2) :571–580, 2005.
- [198] C. M. Sorensen, C. Oh, P. W. Schmidt, and T. P. Rieker. Scaling description of the structure factor of fractal soot composites. *Phys. Rev. E*, 58(4) :4666, 1998.
- [199] P. Sotta. Local order and induced orientation in PDMS model network, studied by ²H NMR. *Macromolecules*, 31 :3872, 1998.
- [200] P. Sotta and B. Deloche. Uniaxiality induced in a strained polydimethylsiloxane network. *Macromolecules*, 23 :1999, 1990.
- [201] P. Sotta and B. Deloche. Long-time dynamics in poly(dimethylsiloxane) networks studied by deuterium nuclear magnetic resonance. *J. Chem. Phys.*, 100 :4591, 1994.
- [202] P. Sotta, B. Deloche, J. Herz, A. Lapp, D. Durand, and J.C. Rabadeux. Evidence for short-range orientational couplings between chain segments in strained rubbers : a deuterium magnetic resonance investigation. *Macromolecules*, 20 :2769, 1987.
- [203] P. Sotta, C. Fülber, and H.W. Spiess. Effect of residual dipolar interactions on the NMR relaxation in cross-linked elastomers. *Macromolecules*, 29 :6222, 1996.
- [204] P. Sotta, P.G. Higgs, M. Depner, and B. Deloche. Monte-carlo simulations of the orientational order in a strained polymer network : Effect of density. *Macromolecules*, 28 :7208, 1995.
- [205] P. Sotta and D. Long. The crossover from 2D to 3D percolation. Theory and numerical simulations. *Eur. Phys. J. E.*, 11 :375–388, 2003.
- [206] P. Sotta, S. Valic, B. Deloche, D. Maring, and H. W. Spiess. Effect of the diamagnetic susceptibility in NMR measurements in diblock copolymers. *Acta Polymerica*, 50 :205–213, 1999.
- [207] H. W. Spiess. Advanced solid-state nuclear magnetic resonance for polymer science. *J. Pol. Sci. A-Polymer Chemistry*, 42(20) :5031–5044, 2004.
- [208] S. S. Sternstein and A. Jun-Zhu. Reinforcement mechanism of nanofilled polymer melts as elucidated by nonlinear behavior. *Macromolecules*, 35 :7262, 2002.
- [209] E. Straube, V. Urban, W. Pyckhout-Hintzen, and D. Richter. Small-angle neutron scattering investigation of topological constraints and tube deformation in networks. *Phys. Rev. Lett.*, 74(22) :4464–4467, 1995.
- [210] G. R. Strobl. *The Physics of Polymers*. Springer-Verlag, Berlin, 1977.
- [211] L. C. E. Struik. Physical aging in amorphous polymers and others materials. *Elsevier Scientific Publishing*, 1978.
- [212] L. C. E. Struik. The accuracy of some formulae for the interconversion of creep and stress-relaxation data. *Rheologica Acta*, 26(1) :7–13, 1987.
- [213] L. C. E. Struik. The mechanical and physical ageing of semicrystalline polymers : I. *Polymer*, 28(9) :1521–1533, 1987.

- [214] L. C. E. Struik. The mechanical behaviour and physical ageing of semicrystalline polymers : II. *Polymer*, 28(9) :1534–1542, 1987.
- [215] L. C. E. Struik. Volume relaxation and secondary transitions in amorphous polymers. *Polymer*, 28(11) :1869–1875, 1987.
- [216] J. F. Tassin, P. Thirion, and L. Monnerie. Nonlinear viscoelasticity of entangled polymer chains. II. Comparison of the slip-link model with stress measurements at constant rate of elongation on narrow-distribution polystyrenes. *J. Pol. Sci. B-Polymer Physics*, 21(10) :2109–2121, 1983.
- [217] P. Thirion and R. Chasset. *Rev. Gen. Caoutch.*, 41 :271, 1964.
- [218] P. Thirion and R. Chasset. *Rev. Gen. Caoutch.*, 44 :1041, 1967.
- [219] P. Thirion and R. Chasset. *Chim. Ind. (Paris)*, 97 :618, 1967.
- [220] P. Thirion and T. Weil. Assessment of the sliding link model of chain entanglement in polymer networks. *Polymer*, 25(5) :609–614, 1984.
- [221] A. G. Thomas. *J. Polym. Sci.*, 18 :177, 1955.
- [222] S. Trabelsi, P. A. Albouy, and J. Rault. Crystallisation and melting processes in vulcanized stretched natural rubber. *Macromolecules*, 36 :7624, 2002.
- [223] S. Trabelsi, P. A. Albouy, and J. Rault. Stress-induced crystallisation around a crack tip in natural rubber. *Macromolecules*, 35 :10054, 2002.
- [224] S. Trabelsi, P. A. Albouy, and J. Rault. Effective local deformation in stretched filled rubber. *Macromolecules*, 36(24) :9093–9099, 2003.
- [225] L. R. G. Treloar. *The Physics of Rubber Elasticity*. Oxford, England, 1975.
- [226] A. Tressaud, T. Shirasaki, G. Nanse, and E. Papirer. Surface modifications of carbon black in CF₄ radiofrequency plasmas. *Third international conference on carbon black*, Octobre 2000.
- [227] N. Tricas, E. Vidal-Escales, S. Borros, and M. Gerspacher. Influence of carbon black amorphous phase content on rubber filled compounds. *Composites Science and Technology*, 63 :1155–1159, 2003.
- [228] G. Tsagaropoulo and A. Eisenberg. Dynamic mechanical study of the factors affecting the two glass transition behavior of filled polymers. Similarities and differences with random ionomers. *Macromolecules*, 28(18) :6067–6077, 1995.
- [229] K. Tsutsumi, K. Ban, K. Shibata, S. Okazaki, and M. Kogoma. Wettability and adhesion characteristics of plasma-treated carbon fibers. *J. Adhesion*, 57 :45–53, 1996.
- [230] V. Urban, A. Botti, W. Pyckhout-Hintzen, D. Richter, and E. Straube. Composites reinforcement by rods : a SAS study. *Appl. Phys. A : Materials Science and Processing*, 74 :S510, 2002.
- [231] C. Van der Poel. *Rheol. Acta.*, 1 :202, 1958.
- [232] A. Vidal, E. Papirer, W. M. Jiao, and J. B. Donnet. Modification of silica surface by grafting alkyl chain. I. Characterization of silica surfaces by inverse gas-solid chromatography at zero surface coverage. *Chromatographia*, 23 :121, 1987.

- [233] A. Voet. Dynamic mechanical properties and electrical resistance of carbon black filled vulcanized at minor and major extensions. *Colloq. Int. CNRS. Obernai*, page 247, 1975.
- [234] K. Vuillaume. *Interactions élastomères/charges : mécanismes de déplacement des molécules adsorbées et coadsorbées*. PhD thesis, Université de Haute Alsace, 2001.
- [235] K. Vuillaume, A. Haidar, and A. Vidal. Adsorption of monodisperse polybutadienes on carbon black, 3 - Displacement of pre-adsorbed molecules by the same polymer. Conformational and molecular weight effects. *E-Polymers Art.*, (068), 2005.
- [236] G. Waldrop and G. Kraus. Nuclear magnetic resonance study of the interaction of SBR with carbon black. *Rubb. Chem. Technol.*, 42 :1155, 1969.
- [237] M. Wang. *Rubb. Chem. Technol.*, 71 :521, 1998.
- [238] M. Wang, S. Wolff, and E. H. Tan. Filler-elastomer interactions. Part VII, study on bound rubber. *Rubb. Chem. Technol.*, 64 :163, 1991.
- [239] M. Wang, S. Wolff, and E. H. Tan. *Rubb. Chem. Technol.*, 66 :178, 1993.
- [240] W. Wang and S. Chen. Hyperelasticity, viscoelasticity, and nonlocal elasticity govern dynamic fracture in rubber. *Phys. Rev. Lett.*, 95(14) :144301, 2005.
- [241] I. M. Ward. *Mechanical Properties of Solid Polymers*. John Wiley and Sons : New York, 2nd ed. edition, 1983.
- [242] S. Westermann, W. Pyckhout-Hintzen, D. Richter, E. Straube, S. Egelhaaf, and R. May. On the length scale dependence of microscopic strain by SANS. *Macromolecules*, 34(7) :2186, 2001.
- [243] T. Witten, M. Rubinstein, and R. Colby. Reinforcement of rubber by fractal aggregates. *J. de Phys. II France*, 3 :367, 1993.
- [244] J. P. Wittmer, A. Tanguy, J. L. Barrat, and L. Lewis. *Europhys. Lett.*, 57 :423, 2002.
- [245] S. Wolff. *Rubb. Chem. Technol.*, 69 :325, 1996.
- [246] S. Wolff and J. Donnet. *Rubb. Chem. Technol.*, 63 :32, 1990.
- [247] S. Wolff and M. Wang. *Rubb. Chem. Technol.*, 65 :329, 1992.
- [248] S. Wolff, M. Wang, and E. H. Tan. Surface energy of fillers and its effects on rubber reinforcement I. *Kautsch. Gummi. Kunst.*, 47 :780, 1994.
- [249] J. K. Wolterink, M. A. C. Stuart, and G. T. Barkema. Desorption of polymers : role of the stagnant layer. *Molecular Physics*, 104(4) :639–645, 2006.
- [250] F. Yatsuyanagi, H. Kaidou, and M. Ito. Relationship between viscoelastic properties and characteristics of filler-gel in filled system. *Rubb. Chem. Technol.*, 4 :657, 1999.
- [251] F. Yatsuyanagi, N. Suzuki, M. Ito, and H. Kaidou. Effects of secondary structure of fillers on the mechanical properties of silica filled rubber systems. *Polymer*, 42 :9523, 2001.
- [252] W. C. J. Zuiderduin, C. Westzaan, J. Huétink, and R. J. Gaymans. Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles. *Polymer*, 44(1) :261–275, 2003.

Table des figures

1.1	(a) : Courbes typiques de contrainte-déformation ; (b) : Courbes typiques de mécanique, module élastique en fonction de la température ; (c) : Renforcement en fonction de la température.	19
1.2	Schéma de variation du module viscoélastique G' en fonction du temps, pour un polymère de grande masse moléculaire.	24
1.3	Relaxation d'une chaîne selon le modèle de ROUSE.	28
1.4	Modèle d'EDWARDS.	29
1.5	Relations empiriques et modèles de représentation module élastique - concentration en particules sphériques.	34
1.6	Comportement du polymère au voisinage des charges : (a) Couche vitreuse entourant une charge monodisperse ; (b) Même couche autour d'une charge fractale ; (c) Polymère occlus ; (d) Polymère piégé.	38
1.7	Variation du module élastique G' d'un polymère en fonction de la température.	39
1.8	Principe d'équivalence temps-température.	39
1.9	(a) Variation du module G' en fonction de la distance à la surface de la particule solide. (b) Variation de la température en fonction de la distance à cette même surface.	41
1.10	Variation du module élastique G' d'un polymère en fonction de la distance entre charges.	42
1.11	Renforcement en fonction de la température pour un élastomère renforcé par des particules de silice.	43
1.12	Influence de la charge sur le module d'un échantillon soumis à une déformation dynamique d'amplitude croissante.	44
1.13	Effet PAYNE.	45
1.14	Représentation de l'influence du taux de charges sur l'effet Payne.	46
1.15	Dépendance en température de G' pour des élastomères renforcés et non renforcés.	47
1.16	Mécanisme de renforcement mettant en évidence : (a) le glissement et (b) la rupture des chaînes polymères.	47
1.17	Courbes représentatives de l'effet MULLINS.	49

1.18 Mécanisme de l'effet MullinsMULLINS impliquant le glissement des segments de chaînes adsorbées sur la surface des charges sous l'effet de la déformation.	51
1.19 Mise en évidence de la plasticité.	52
2.1 Composite noir de carbone N326 - résine polyépoxyde, microscopie confocale en réflexion.	56
2.2 Représentation schématique de la structure fractale des agrégats de noir de carbone. (a) Dimensions et (b) structures fractales de masse et de surface.	56
2.3 Agrégats de noir de carbone.	57
2.4 Détermination de la distribution en taille d'agrégats par sédimentation centrifuge DCP.	58
2.5 Détermination de la porosité d'agrégats par des expériences de porosité au mercure.	58
2.6 Groupements chimiques présents à la surface des agrégats de noir de carbone.	59
2.7 Isoprène et polyisoprène.	60
2.8 (a) Éprouvette de traction. (b) Dispositif utilisé lors des expériences de RMN ² H.	61
2.9 Angle θ entre le champ B_0 et la liaison proton-proton.	67
2.10 Distinction entre état liquide et état solide - largeur de raie.	71
2.11 Angles caractéristiques du système.	72
2.12 Spectromètre de RMN utilisé durant ma thèse.	73
2.13 Schéma d'un spectromètre de RMN.	74
2.14 Principe d'une expérience de RMN.	75
2.15 Dispositif d'excitation et de détection.	76
2.16 Étirement local d'une chaîne polymère et chaîne de KUHN.	77
2.17 Orientation moyenne le long du vecteur bout à bout.	77
2.18 Géométrie du système.	78
2.19 Principe d'une expérience de RMN ¹ H de filtre dipolaire.	80
2.20 Un exemple d'expérience de filtre dipolaire.	81
2.21 Même expérience de filtres dipolaires qu'à la figure (2.20).	82
2.22 Spectre de RMN ² H d'un échantillon renforcé à 50 pce de N358.	83
2.23 Courbe RMN ² H $\Delta\nu$ vs. $(\lambda^2 - \lambda^{-1})$ d'un échantillon non renforcé.	83
2.24 Spectres de diffraction de rayons X d'échantillons de polyisoprène non renforcé non étiré et étiré à $\lambda = 6$	85
2.25 Mesure de l'intensité de la tache de Bragg (200) en fonction du nombre de pixels.	86
2.26 Représentation schématique de la diffusion aux petits angles par des agrégats, des particules élémentaires et des structures atomiques.	87
2.27 Photographie de la machine de traction utilisée pour effectuer les expériences de mécanique.	90

2.28	Cycles mécaniques de contrainte-déformation pour différents échantillons renforcés et non renforcé.	91
2.29	Expérience de contrainte puis relaxation et les deux composantes de relaxation σ_∞ et $\Delta\sigma$	92
2.30	Expérience de cycle et relaxation de la plasticité : de la force à déformation imposée.	92
2.31	Relaxation de la plasticité.	93
3.1	Gonflement à l'équilibre dans du cyclohexane en fonction de la fraction massique en noir de carbone, pour des échantillons réticulés à 1,0 pce en soufre.	97
3.2	Gonflement à l'équilibre dans du cyclohexane en fonction du taux de réticulation en soufre.	98
3.3	Application du modèle au gonflement des échantillons renforcés par du noir N326 et N358 réticulés au soufre.	99
3.4	Module G' mesuré dans le régime linéaire (amplitude 0,1%) pour des échantillons contenant différents types de noirs de carbone.	100
3.5	Dépendance en température de la partie réelle du module élastique G' dans le régime linéaire pour des échantillons renforcés de particules de silice.	102
3.6	Module G' mesuré dans le régime linéaire (amplitude 0,1 %) de différents échantillons, en fonction de la fréquence à 25°C et 80°C. L'échantillon non renforcé est montré pour comparaison.	103
3.7	Module G' mesuré dans le régime linéaire (amplitude 0,1 %) de l'échantillon renforcé à 50 pce de N358, en fonction de la fréquence à 25 et 80°C.	104
3.8	Module G' mesuré dans le régime linéaire (amplitude 0,1 %) de l'échantillon renforcé à 50 pce de N358, en fonction de la fréquence à 25 et 80°C. La courbe à 25°C est translatée par un facteur d'échelle en fréquence pour être superposée à celle effectuée à 80°C.	105
3.9	Cycles de contrainte-déformation tracés en fonction de la nature des charges de noir de carbone.	106
3.10	Mêmes courbes que (3.9) normalisées par le σ_{v-max} du N358. Cycles de contrainte-déformation tracés en fonction de la nature des charges de noir de carbone.	107
3.11	Cycles de contrainte-déformation en fonction de la fraction en charges de noir de carbone.	108
3.12	Mêmes courbes que (3.11) normalisées par la contrainte σ_{v-max} du 50 pce de N358.	108
3.13	Cycle de contrainte-déformation en fonction du taux de réticulation pour des échantillons renforcés à 50 pce de N358.	109
3.14	Mêmes courbes que (3.13) normalisées par le σ_{v-max} du 2,5 pce.	110
3.15	Cycles de contrainte-déformation en fonction de la température.	111
3.16	Cycles de contrainte-déformation en fonction de la vitesse d'étirement.	112

3.17	Explication de l'influence de la vitesse d'étirement.	113
3.18	Relaxation de la force à la suite d'une traction à $\lambda_{\max} = 3$ pour un échantillon renforcé à 50 pce de N358 et réticulé à 1,0 pce, en fonction de la température.	114
3.19	Essais d'ajustements des courbes de relaxation à déformation imposée. Échantillon renforcé à 50 pce de N358, réticulé à 1,5 pce de soufre.	115
3.20	Relaxation de la contrainte nominale normalisée en fonction de l'amplitude maximale de la traction à température ambiante pour un échantillon renforcé à 50 pce de N358 et réticulé à 1,5 pce.	116
3.21	Relaxation de la contrainte nominale normalisée en fonction de la nature du noir de carbone à température ambiante pour des échantillons réticulés à 1,5 pce.	117
3.22	Cycles de contrainte-déformation de l'échantillon renforcé à 30 pce de N326.	118
3.23	Principe de l'expérience de rampe en température effectuée pour vérifier l'effet de traitements thermiques sur l'effet MULLINS.	118
3.24	Étude en température de la recouvrance de l'effet MULLINS pour l'échantillon renforcé à : (a) 50 pce de N326 et (b) 50 pce de N358, réticulés à 1,5 pce en soufre.	119
3.25	Étude en température de la recouvrance de l'effet MULLINS pour l'échantillon : (a) renforcé à 50 pce de N772 et (b) non renforcé.	119
3.26	Schéma représentatif des différentes déformations effectuées pour induire une « fatigue mécanique » consécutive au sein des échantillons.	120
3.27	Effet MULLINS pour un échantillon renforcé à 50 pce de N326, 1,5 pce en soufre, en fonction des déformations subies trois ans plus tôt.	121
3.28	Deux cycles de contrainte-déformation consécutifs effectués à : (a) 0,01 et 0,1 mm/s et (b) 1 et 0,1 mm/s.	122
3.29	Deuxième cycle de contrainte-déformation effectués respectivement après un premier cycle à 0,01 et 1 mm/s.	123
3.30	Cycles de contrainte-déformation effectués successivement à des déformations croissantes.	124
3.31	Protocole expérimental effectué afin de mettre en évidence l'influence du temps de relaxation.	125
3.32	Expériences réalisées d'après le protocole expérimental de la figure (3.31). On a représenté les seconds cycles effectués après différents temps t_w pour un échantillon renforcé à 50 pce de N326, réticulé à 1,5 pce en soufre.	126
3.33	Expériences réalisées d'après le protocole expérimental de la figure (3.31). On a représenté les seconds cycles effectués après différents temps t_w pour un échantillon renforcé à 50 pce de N772, réticulé à 2,5 pce en soufre.	126
3.34	Courbes de mesure de la plasticité en fonction de la nature et des fractions massiques des charges renforçantes de noir de carbone.	129
3.35	Courbes de mesure de la plasticité en fonction de la nature des charges renforçantes de noir de carbone et du taux de réticulation.	129

3.36	Relaxation de la plasticité à la suite d'un cycle de contrainte-déformation pour un échantillon non renforcé et pour des échantillons chargés en fonction de la nature du noir de carbone.	130
3.37	Relaxation de la plasticité. Échantillon renforcé à 50 pce de noir de carbone N358 et réticulé à 1,5 pce de soufre, préalablement étiré jusqu'à 300 % à température ambiante et 0,1 mm/s.	131
3.38	Relaxation de la plasticité et de la contrainte à $\lambda = 3$. Échantillon renforcé à 50 pce de noir N358 et réticulé à 1,5 pce de soufre, préalablement étiré jusqu'à 300 % à température ambiante et 0,1 mm/s.	132
3.39	Relaxation de la plasticité en fonction de la nature de l'échantillon et de la vitesse du cycle de contrainte-déformation à $\lambda_{\max} = 3$	133
3.40	Relaxation de la plasticité à la suite d'un cycle de contrainte-déformation pour des échantillon renforcés à 30 pce de N358 et 2,5 pce en fonction de l'amplitude maximale du cycle.	134
3.41	Relaxation de la plasticité à la suite d'un cycle de contrainte-déformation pour des échantillon renforcés à 50 pce de N358 et 1,5 pce en fonction de la température.	135
4.1	Pentes de RMN ² H des échantillons renforcés de noir N358.	138
4.2	Pentes de RMN ² H des échantillons renforcés de noir N326.	138
4.3	Pentes de RMN ² H des échantillons renforcés de noir N772.	139
4.4	Spectres RMN ² H d'échantillons gonflés par 2 % de dodécane-d ₂₆ à température ambiante.	141
4.5	Signal RMN ² H et évolution du doublet en fonction de la déformation et de la température pour un échantillon non renforcé.	142
4.6	Évolution du doublet de RMN ² H en fonction de la température pour un échantillon non chargé et un renforcé.	142
4.7	Évolution du doublet de RMN ² H du dodécane en fonction de la température pour des échantillons de PDMS entropiques.	143
4.8	Séquence de RMN écho solide.	144
4.9	Signal de relaxation du polyisoprène pur à T_g et mise en évidence du profil gaussien du signal.	145
4.10	Signal de relaxation RMN en fonction de la température dans la matrice pure.	146
4.11	Relaxation RMN des échantillons à la suite d'une séquence écho solide.	147
4.12	Relaxation RMN des échantillons à la suite d'une séquence écho solide.	147
4.13	Spectre RMN ¹ H du polyisoprène non chargé et renforcé par du noir de carbone N358.	148
4.14	Évolution de la largeur à mi-hauteur du pic principal en fonction de fraction massique de noir de carbone présent dans le polymère.	149
4.15	Expériences de filtre dipolaire. Échantillon non renforcé en fonction de la température.	150
4.16	Expériences de filtre dipolaire. Échantillon renforcé à 50 pce de N358 en fonction de la température.	151

4.17	Expériences de filtre dipolaire. Échantillon renforcé à 50 pce de N358 et non renforcé, à 270 et 292 K.	152
4.18	Graphe représentant l'évolution du temps de relaxation $\tau_{1/2}$ en fonction de la température pour un échantillon non chargé et un renforcé de 50 pce de N358.	153
4.19	Mécanisme de ramollissement des contraintes d'un échantillon cristallisé.	154
4.20	Cycle de contrainte-déformation à $\lambda_{\max} = 6,5$ d'un échantillon non renforcé.	155
4.21	(a) Spectre de diffraction de rayons X d'un échantillon de polyisoprène non renforcé, non étiré et (b) étiré à $\lambda = 6$	155
4.22	Spectre de diffraction de rayons X d'un échantillon de polyisoprène renforcé à 50 pce de N358.	156
4.23	Mesure de l'intensité de la tache de Bragg (200) en fonction du nombre de pixels.	157
4.24	Intensité de rayons X diffractée en fonction de l'élongation ($\lambda^2 - \lambda^{-1}$) d'élastomères non chargé et renforcés.	157
4.25	Cliché 2D de diffusion de neutrons.	159
4.26	Clichés 2D de diffusion de rayons X aux petits angles pour (a) : noir de carbone N326 pur ; (b) : noir de carbone N772 pur.	161
4.27	Profils d'intensité 2D des noirs de carbone N326 et N772 purs.	161
4.28	Clichés 2D de diffusion de rayons X aux petits angles pour des échantillons renforcés à 50 pce de N358 et N772.	162
4.29	Clichés 2D de diffusion de rayons X aux petits angles pour des échantillons renforcés à 30 pce de N326, N358 et N772.	162
4.30	Clichés 2D de diffusion de rayons X d'échantillons non étirés renforcés de noirs de carbone N326.	163
4.31	Profil de diffusion de rayons X de l'échantillon renforcé à 15 pce de N358. (a) avant la déformation tensorielle et (b) après l'application d'un tenseur pour le contour isointensité $8e+06$	164
4.32	Profils d'intensité correspondant aux clichés 2D des échantillons : (a) : renforcé à 50 pce de N358, 1,5 pce en soufre ; (b) : 50 pce de N326, 1,5 pce en soufre ; (c) : 50 pce de N772, 1,5 pce en soufre et (d) : 15 pce de N326, 1,5 pce en soufre.	165
4.33	Clichés 2D de diffusion de rayons X pour l'échantillon renforcé à 50 pce de N326.	166
4.34	Clichés 2D de diffusion de rayons X pour l'échantillon renforcé à 50 pce de N772, à des taux de déformation croissants.	166
4.35	Clichés 2D de diffusion de rayons X pour l'échantillon renforcé à 30 pce de N772.	167
4.36	Évolution de la position d'un des quatre maxima observés sur les clichés 2D de diffusion de rayons X de l'échantillon renforcé à 50 pce de N772.	167
4.37	Clichés 2D de diffusion de rayons X pour l'échantillon renforcé à 15 pce de N358, à des taux d'élongation croissants.	168
4.38	Relaxation de la contrainte d'un échantillon renforcé à 50 pce de N358, étiré à $\epsilon = 300$ %.	169

4.39	Courbe de cycles de contrainte-déformation pour l'échantillon renforcé à 30 pce de N326.	170
4.40	Clichés de diffusion de rayons X de l'échantillon renforcé à 50 pce de N358, pour différents cycles et taux de déformation.	171
4.41	Intensité du vecteur de diffusion de rayons X pour l'échantillon renforcé à 50 pce de N358, réticulé à 1,5 pce en soufre, étiré à 600 % lors des deux premières tractions.	172
4.42	Kratky Plots de l'échantillon renforcé à 50 pce de N358.	173
4.43	Cycles de contrainte-déformation et plasticité de l'échantillon renforcé à 30 pce de N326.	173
4.44	Intensité du vecteur de diffusion de rayons X pour l'échantillon renforcé à 50 pce de N358, réticulé à 1,5 pce en soufre, non étiré avant et après déformation.	174
4.45	Clichés de diffusion de rayons X pour l'échantillon renforcé à 50 pce de N326, réticulé à 2,5 pce en soufre, en fonction de l'historique de déformation de l'échantillon.	175
4.46	Clichés de diffusion de rayons X pour l'échantillon renforcé à 50 pce de N772, réticulé à 1,5 pce en soufre, en fonction de l'historique de déformation de l'échantillon.	175
5.1	Courbes de contrainte nominale mesurée à $\lambda = 2$ en fonction des pentes RMN ² H, pour l'échantillon non renforcé et les élastomères renforcés à différents taux de noir de carbone et différents taux de réticulation.	180
5.2	Expérience de RMN ² H. Doublet $\Delta\nu$ du cyclohexane deutéré tracé en fonction de $(\lambda^2 - \lambda^{-1})$	183
5.3	Courbes de contrainte-déformation des échantillons non chargé et renforcés mesurées durant des cycles mécaniques.	184
5.4	Courbes de contrainte-déformation superposées à celle de l'élastomère non renforcé par une simple translation de l'abscisse $(\lambda^2 - \lambda^{-1})$	184
5.5	Représentation schématique du concept géométrique d'amplification de contrainte.	185
5.6	Relation entre les mesures mécaniques et les expériences de RMN de l'ensemble des échantillons.	187
5.7	Expériences de rayons X <i>vs.</i> expériences de RMN d'élastomères non chargé et renforcés.	189
5.8	Résistance à la rupture. Courbes de contrainte-déformation jusqu'à la rupture de l'échantillon.	190
5.9	Représentation schématique de l'évolution spatiale du module élastique en fonction de la distance aux particules renforçantes.	191
5.10	Représentation schématique du rôle de l'interphase rigide : (a) : pas de couplage ; (b) : couplage mécanique des particules via l'interphase rigide.	192
5.11	Module G' mesuré dans le régime linéaire (amplitude 0,1 %) pour des échantillons contenant différents types de noir de carbone.	193
5.12	Couche vitreuse.	193

5.13	Seuil de percolation p_c des ponts vitreux.	194
5.14	Cycles de contrainte-déformation à $\lambda = 2$ effectués pour cinq tractions consécutives.	196
5.15	Mesure de l'écartement entre doublets de RMN ² H d'échantillons étirés à $\lambda = 2$ lors de deux tractions consécutives.	196
5.16	Traction des échantillons à $\lambda = 2$ puis relaxation durant le temps des expériences de RMN ² H. Échantillon renforcé à 50 pce de N358.	197
5.17	Clichés de diffusion de rayons X pour l'échantillon renforcé à 50 pce de N358 pour un taux de déformation de $\lambda = 6$, lors de deux déformations successives.	197
5.18	Clichés de diffusion de rayons X pour l'échantillon renforcé à 50 pce de N358, réticulé à 1,5 pce en soufre, en fonction de l'historique de déformation de l'échantillon. Mise en évidence de différences reliées à la plasticité.	199
5.19	Schéma illustrant un changement topologique local.	202
5.20	Déformation résiduelle (plasticité) tracée en fonction de la fraction en charges ϕ_{charges} , pour différentes valeurs de connectivité n	203
5.21	Courbes de mesure de la plasticité en fonction de la nature et des fractions massiques des charges renforçantes de noir de carbone.	203
5.22	(a) Déformation résiduelle <i>vs.</i> amplitude maximale de déformation γ_{max} . (b) Fraction de contraintes topologiques à la fin d'un cycle complet de cisaillement, en fonction de l'amplitude maximale de déformation γ_{max}	204
5.23	Courbes de relaxation d'échantillons non chargé et renforcés après une contrainte à $\lambda_{\text{max}} = 2$ à température ambiante.	205
5.24	(a) Rupture d'un pont vitreux. (b) Temps de rupture d'un pont vitreux.	207
5.25	Loi de WLF : temps de relaxation en fonction de la température.	208

Résumé

Les élastomères renforcés sont des matériaux nanocomposites constitués d'une matrice élastomère (un polymère réticulé à l'état caoutchoutique, *i.e.* à une température bien au dessus de T_g) renforcée par des particules minérales ou agrégats de taille nanométrique. Un des intérêts majeurs de ces systèmes est leurs propriétés mécaniques remarquables, tant du point de vue industriel que fondamental : renforcement, comportement non-linéaire, irréversibilité, très grande résistance à la rupture et au déchirement.

Les élastomères renforcés d'intérêt pratique, présentant de très bonnes propriétés de renforcement sur une large gamme de température, sont très souvent renforcés par des agrégats de noir de carbone (CB), qui présentent une structure plus ou moins étalée et ténue. Nous présentons quelques résultats expérimentaux apportant des explications sur les processus microscopiques responsables du comportement mécanique de ces systèmes. Nous nous intéressons en particulier aux effets de la structure des agrégats de noir de carbone.

En corrélant des expériences de RMN du deutérium et des mesures de force à forte élongation, nous montrons que l'énergie élastique stockée dans le système à l'échelle des chaînes polymères dépend essentiellement de la structure des agrégats de noir de carbone. Par ailleurs, le comportement du module de cisaillement dans le régime linéaire (très faible amplitude) peut être interprété comme la signature de polymères vitreux au voisinage immédiat des agrégats de noir de carbone. En effet, des expériences de RMN du proton indiquent que la mobilité de la matrice polymère est affectée en présence de particules de noir de carbone.

Le fluage (ou plasticité), *i.e.* la déformation résiduelle présente à la suite d'un cycle de déformation de grande amplitude, est un aspect important du comportement des élastomères renforcés. Son origine demeure controversée, et suscite un vif intérêt de la part des industriels. Nous présentons quelques résultats de relaxation non exponentielle du fluage aux temps longs. Le fluage peut être interprété en lien avec deux phénomènes majeurs pouvant conduire à des irréversibilités à l'échelle microscopique : la présence d'une couche rigide de polymères au voisinage immédiat des particules renforçantes, et/ou des déformations non affines du réseau de particules solides/agrégats, à une échelle qui reste à définir. La diffusion des rayons X aux très petits angles nous a permis de mettre en évidence ces déformations non affines sous l'effet de fortes contraintes à l'échelle des agrégats de noir de carbone.

Abstract

Reinforced elastomers are nanocomposite materials made of an elastomer matrix (a crosslinked polymer in the rubbery state, *i.e.* at a temperature well above T_g) filled with nanometric inorganic particles or aggregates. Great interest is focussed at the moment on their remarkable mechanical properties, on both the industrial and fundamental sides : reinforcement, non-linear behaviour, irreversibility, outstanding resistance to tear and abrasion.

Filled rubbers of practical interest, with very good reinforcement properties in a wide temperature range, are most often reinforced with carbon black (CB) aggregates, which exhibit fractal structures with various morphologies. We shall present some experimental results which give some insight into the microscopic processes which are responsible for the mechanical behaviour of these systems. Specifically, we focus on the effect of the carbon black morphology.

By correlating deuterium NMR and stress measurements at large draw ratio, we show that the elastic energy stored in the system at the scale of polymer chains depends essentially on the carbon black morphology. On the other hand, the behaviour of the shear modulus in the linear regime (very small amplitude) may be interpreted as being due to glassy polymer in between carbon black aggregates. Proton NMR indeed shows that the polymer matrix mobility is affected in the presence of carbon black fillers.

Plasticity, ie the residual deformation after a large amplitude strain cycle, is an important aspect of the behaviour of reinforced elastomers. This is a challenge in industrial applications as well. We shall present some results on the long time, non exponential relaxation of plasticity. Plasticity may be related to two phenomena that can lead to microscopic irreversibility : the presence of a rigid polymer layer in the vicinity of filler particles, and/or non-affine deformation of the network of solid particles/aggregates, at a scale that remains to be defined. SAXS allowed us to prove the existence of non affine deformations at the scale of the CB aggregates under large draw ratios.